



Département de Physique

Faculté des Sciences, Université M'hamedBougara de Boumerdès

Mémoire

Pour obtenir le diplôme de :

Master en Physique

Spécialité :

Matière Condensée

Présenté par :

NEDJAR NASSIMA

Intitulé :

Dépôt et caractérisation de nitrure de titane par pulvérisation cathodique magnétron

Soutenu publiquement le 21/06/2018, devant le jury composé de

M. Tirsatine kamel	MCB (UMBB)	Président
M. Saadi Mohamed	MCA (UMBB)	Examineur
M. Bouaouina Boudjemaa	MCB (UMBB)	Encadreur



Remerciement

Je remercie avant tout le grand Dieu tout puissant de m'avoir donné la force pour arriver là où je suis.

Au terme de cette étude, je tiens en premier lieu à remercier profondément mon promoteur Mr. Boudjema BOUAOUINA maître de conférences à la faculté des sciences de l'université M'hamed Bougerra boumerdés. Pour m'avoir encadré et guidé, pour son soutien et ses multiples coups de main, il a été pour moi un guide efficace, en particulier lors de lecture critique de mon manuscrit. Encore une fois mille mercis.

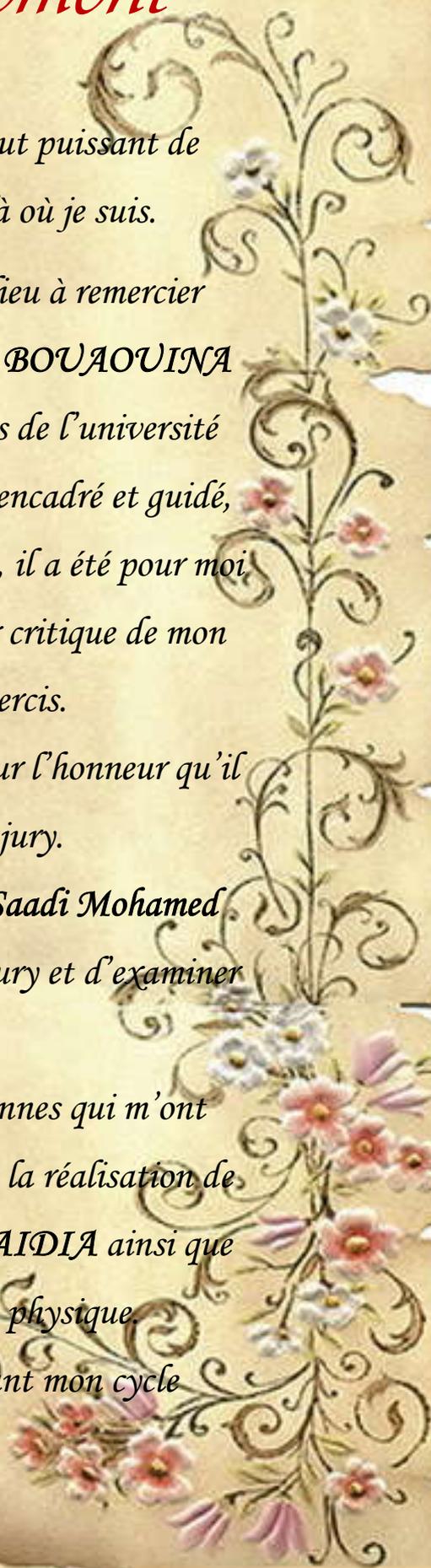
Je remercie vivement Mr. Kamel Tirsatine pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

J'exprime mes profonds remerciements à Dr. Saadi Mohamed qui a bien voulu accepter de faire partie de ce jury et d'examiner mon travail.

Je remercie chaleureusement, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Je pense aux: Mr. Sedik Elhak ABAIDIA ainsi que tous les enseignants de département de physique.

Et à la fin, à tous qui m'ont aidé durant mon cycle

d'études.



Dédicace

J'offre ce modeste travail :

*A ceux qui m'ont mis au monde, que je respect et qui
M'honorent, ma mère fouzia et mon père Nacer.*

*A mon cher frère Sofiane et chers sœurs Nour el-houda et
Naila Rihame.*

*A mes cousins et cousines : Khadidja, Moufida,
Amira, Achoïke, Sanaà, Alaà, Lotfi, Rami, Naim et Youcef.*

*A toute mes amies : Ilhem, ihcene, Karima
Zahra, Imane, Farah, Amina, Sihame elles sont nombreuses
elles se reconnaîtront Sûrement*

*A Abed Elkader qui a été toujours présent pour moi.
Ceux qui sont la source de mon inspiration et mon
courage.*

*Ceux qui m'ont encouragé et soutenu moralement et
matériellement pendant les moments les plus difficiles et
durant mes études.*

Ceux que J'aime et je respecte.

NASSIMA NEDJAR





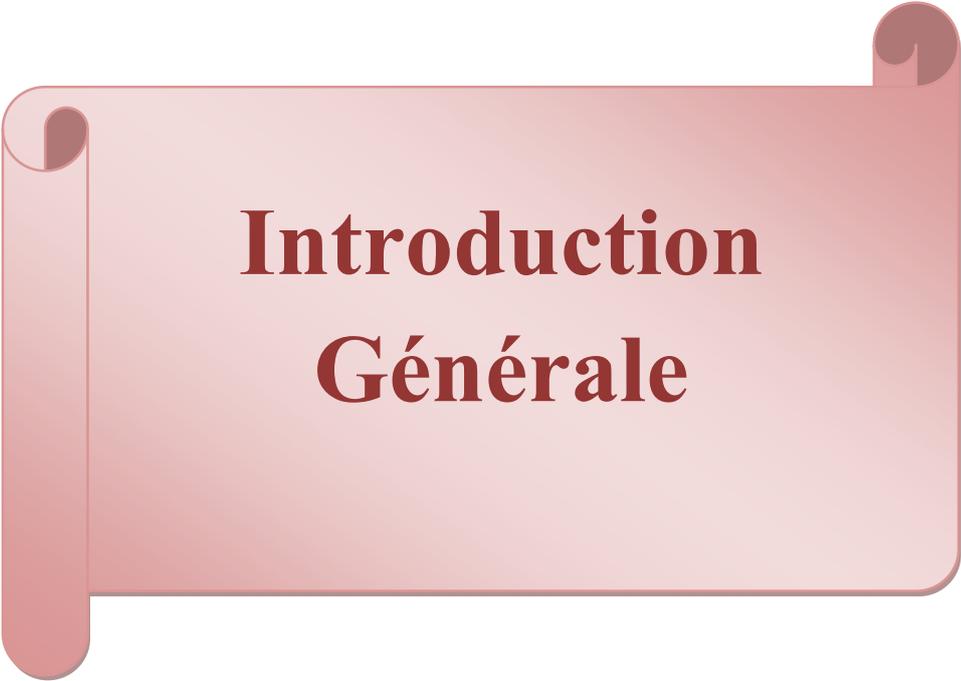
Sommaire

Sommaire

<i>Remerciement</i>	1
<i>Dédicace</i>	1
Sommaire	1
Introduction Générale.....	1
Chapitre I.....	2
Synthèse bibliographique.....	2
I.1. Matériaux utilisés :.....	3
I.1.1. Le titane :.....	3
I.1.1.1. Structure cristalline :	3
I.1.1.2. Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane:	3
I.1.2. Le nitrure de titane TiN :	4
I.1.2.1. Structure cristalline :	4
I.1.2.4. Domaine d'application :	6
I.2. Couches minces et procédé de dépôt :	7
I.2.1. Couche mince :	7
I.2.1.1. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince :	7
I.2.2. Dépôt des couches minces par PVD :	8
I.2.2.1. Définition d'un plasma :	9
I.2.3. La pulvérisation cathodique :	9
I.3. Les principales techniques de dépôt en pulvérisation :	12
I.3.1. Procédé diode DC :	12
I.3.2. Procédé radiofréquence RF	12
I.3.3. Procédé magnétron.....	13
I.3.4. Procédé réactive :.....	14
I.3.4.1. Instabilité de la pulvérisation réactive et phénomène d'hystérésis	14
I.4. Conclusion :	16
Chapitre II :	17
Techniques de caractérisation.	17
II.1. Préparation des échantillons :.....	18
II.1.1. Les substrats utilisés :	18
II.1.2. Nettoyage des substrats :	18
II.2. Procédés d'élaboration des couches minces :	19

Sommaire

II.2.1.	Description de bâti de pulvérisation magnétron :	19
II.2.2.	Le nettoyage de la cible :	20
II.2.3.	Pré-pulvérisation de la cible :	20
II.2.4.	La pulvérisation :	20
II.3.	Techniques de caractérisations :	20
II.3.1.	Caractérisation de plasma par la spectroscopie d'émission optique.....	21
II.3.1.1.	Principe de la spectroscopie d'émission optique :	21
II.3.1.2.	Le dispositif expérimental utilisé :	21
II.3.2.	Caractérisation structural et microstructural:.....	22
II.3.2.1.	Diffraction des rayons X (DRX) :	22
II.3.2.2.	Microscopie à force atomique (AFM) :	25
II.3.3.	Caractérisation mécanique :	28
II.3.3.1.	Notion de la dureté :	28
II.3.3.2.	Principe de l'essai de dureté :	28
II.3.3.3.	Essai de la micro-dureté Hv :	28
II.4.	Conclusion :	30
Chapitre III : Elaboration et Caractérisation des revêtements TiN		31
III.1.	Elaboration des dépôts :	32
III.2.	Caractérisation du plasma par la spectroscopie d'émission optique :	33
III.3.	Caractérisation des couches minces :	35
III.3.1.	Caractérisation microstructurale :	35
III.3.1.1.	Analyse par DRX :	35
III.3.1.1.1.	Identification des phases :	35
III.3.1.1.2.	Taille des cristallites et paramètre de maille :	37
III.3.2.	Caractérisation morphologique :	40
III.3.2.1.	Microscope à force atomique AFM :	40
III.3.2.1.1.	Morphologie et la rugosité des couches TiN :	40
III.3.3.	Caractérisation mécanique :	41
III.3.3.1.	Essai de dureté :	41
III.3.3.2.	Influence du débit d'azote sur la dureté Vickers du nitrure de titane :	43
III.4.	Corrélation entre les propriétés structurales et mécaniques de TiN :	44
III.5.	Conclusion :	45
Conclusion générale		47
Bibliographie		48



**Introduction
Générale**

Introduction Générale

Le traitement de surface par le dépôt des couches minces dures est la méthode la plus utilisée pour améliorer les performances et la durée de vie des pièces industrielles, tel que des outils de coupe, des pistons d'automobile, ainsi que pour différentes pièces de machines. Ces revêtements doivent allier une haute dureté mécanique, une bonne adhérence combinée à une stabilité thermique et chimique à haute température.

Les nitrures des métaux de transition possèdent des propriétés physiques intéressantes pour ce domaine, ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques. Les revêtements de types TiN ont attiré beaucoup l'attention ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques, résistantes à l'usure et aux chocs. En outre, ils sont largement utilisés dans l'optique et même utilisés comme des revêtements décoratifs.

Divers procédés permettent de produire ces revêtements. Parmi lesquels, la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus.

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.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté les propriétés structurales et mécaniques des revêtements Ti et TiN. Par la suite, nous présentons quelques notions générales sur les couches minces et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition).

Dans le deuxième chapitre la méthode d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation utilisées durant la réalisation de ce travail ont été décrites en détail.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion des résultats obtenus. L'optimisation du plasma (Ar-N₂) de notre système de dépôt conçu au sein de laboratoire et l'étude des caractéristiques structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements de nitrures de titane déposé par la pulvérisation magnétron.



**Chapitre I :
Synthèse
bibliographique.**

Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et la surface des pièces, ces matériaux offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les nitrures et les carbures des métaux de transition (Cr, Mo, Ti), qui en découlent par le dopage de l'azote ou au carbone. Le nitrure de titane a été introduit pour améliorer les performances des outils de coupe qui se distinguent par des propriétés mécaniques intéressantes et leur résistance à la corrosion.

I.1. Matériaux utilisés :

I.1.1. Le titane :

Le titane est l'un des éléments les plus légers de la série des éléments de transition de la première rangée, composé de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, et appartient au groupe 4 du tableau périodique, avec Zr et Hf. Le titane est exceptionnellement résistant à la corrosion, il dépasse souvent la résistance de l'acier inoxydable (INOX) dans la plupart des environnements [1].

I.1.1.1. Structure cristalline :

Les deux structures cristallines du titane sont communément appelées alpha et bêta. Alpha en fait se réfère à tout titane hexagonal, pur ou allié, tandis que bêta désigne tout titane cubique, pur ou allié [1].

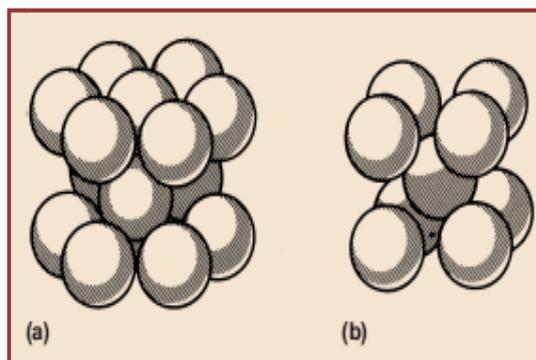


Figure I.1: Structures cristallines du titane (a) hexagonal (b) cubique centré [1].

I.1.1.2. Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane:

Le titane est un métal particulier offrant des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles telles que faible densité, excellente résistance à l'érosion et à la corrosion. Le tableau (I.1) résume certaines de ces propriétés :

Propriété	Valeur
Numéro atomique	22
Poids atomique	47.90
Rayon covalent	1.32 Å
Potentiel d'ionisation	6,8282 V
Électronégativité	1.5
Module d'Young	120 GPa
Dureté	140 HV
Résistivité électrique (à 20 ° C)	420 nΩ · m

Tableau I.1: Propriétés physiques et mécanique de titane [1].

I.1.2. Le nitrure de titane TiN :

Le nitrure de titane (TiN) est un matériau dur, réfractaire et d'une grande inertie chimique. Il présente en outre des conductibilités thermique et électrique élevées. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier. Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement de protection des outils de coupe. Ainsi que, l'ensemble de ses propriétés en fait un matériau de choix pour la conversion photothermique de l'énergie solaire à haute température. Le composé TiN existe à l'état stable et hors stœchiométrie dans une large gamme de concentrations ($0,5 < x < 1,1$). Dans cette gamme, les propriétés du composé varient d'une manière importante [2].

I.1.2.1. Structure cristalline :

TiN se cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl avec un paramètre de réseau de 0.424 nm [3]. Son groupe spatial est Fm3m (225) [3], dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I.2).

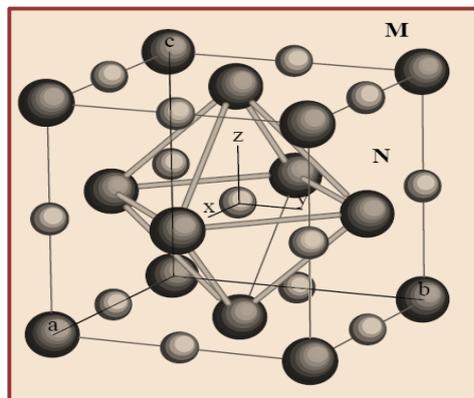


Figure I.2: Structure cristalline de type NaCl de TiN [4].

I.1.2.2. Diagramme de phase Ti-N :

Le diagramme de phase du système Ti-N est montré dans la figure (I.3), les solutions solides de titane, de basse température (Ti- α avec une structure hexagonale compacte) et de haute

température (Ti- β avec une structure cubique centré) présentent un large domaine de composition. La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine d'existence entre TiN_{0.6} et TiN_{1.1}. Sa couleur est liée à la teneur en azote TiN_x, la coloration pour x=1 de la phase stœchiométrique est **doré, argenté** quand $x < 1$ et **cuivrée** quand $x > 1$ [5].

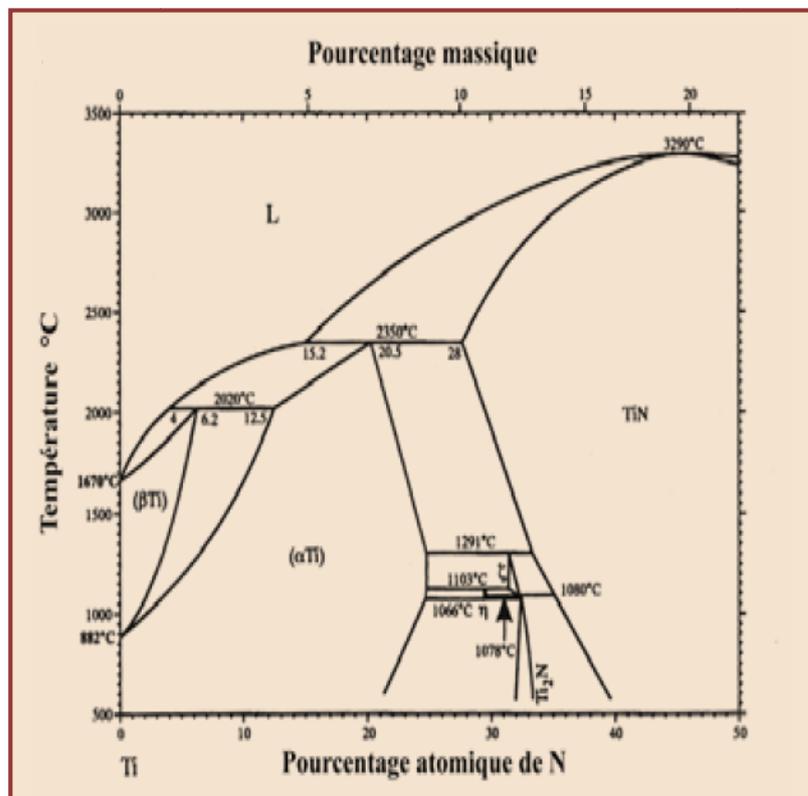


Figure I.3: Diagramme de phase de système Ti-N [6].

I.1.2.3. Propriétés mécaniques :

I.1.2.3.1. Dureté

Grâce aux liaisons covalentes, le TiN possède des propriétés mécaniques très intéressantes, en particulier sa dureté et son module de Young. La dureté d'un revêtement représente sa résistance à la pénétration d'un autre matériau. Tandis que le module de Young traduit la rigidité, c'est-à-dire la résistance à la déformation élastique d'un matériau soumis à une contrainte mécanique. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa par nano-indentation dépendent des conditions de dépôt [7].

- **Effet de la stœchiométrie sur la dureté :**

L'influence de la stœchiométrie de nitrure de titane sur la dureté a été étudiée de nombreuses fois. Schiller *et al.* [8] ont rapporté que la dureté du TiN_x atteint une valeur maximale de 30 GPa pour un rapport N/Ti de 0,6 et diminue jusqu'à 20 GPa à la composition stœchiométrique

N/Ti=1. Par contre Sundgren *et al.* [9] ont indiqué que la dureté de TiN_x s'augmente rapidement à mesure que la teneur en azote dans le revêtement est augmentée et atteint une valeur maximale de 22 GPa. Sproul [10] a indiqué que la modification du rapport N/Ti peut jouer sur la dureté de deux manières :

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

- **Effet de la texture des dépôts sur la dureté :**

La dureté des couches minces de TiN est favorisée par la texture (111). La figure (I.4) met en évidence l'évolution de la dureté en fonction de la texture. Un coefficient de texture (CT) est proposé par Chou *et al.* [11], comparant ainsi les intensités des pics de DRX (111) et (200) :

$$CT = \frac{I(111)}{I(111) + I(200)} \quad (I.1)$$

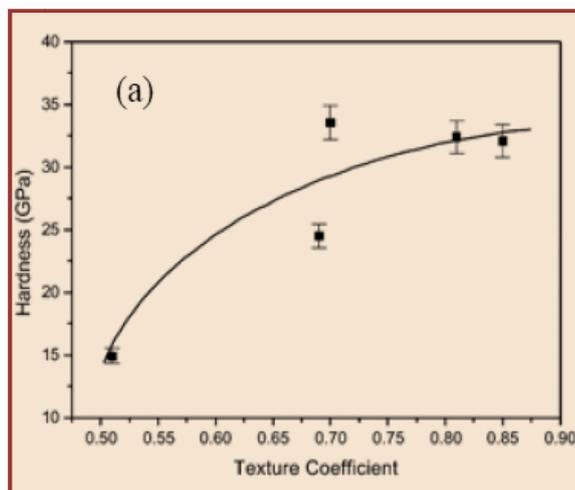


Figure I.4: Variation de la dureté du TiN avec la texture (111) [11].

I.1.2.4. Domaine d'application :

Compte tenu de ses propriétés le nitrure de titane est utilisé comme :

- Barrière métallique dans la technologie des semi-conducteurs, car non seulement il empêche le passage d'atomes métalliques dans le silicium, mais aussi il maintient une certaine conductivité électrique entre les composants séparés.
- Le nitrure de titane sert de film anti-usure pour les outils de coupe, surtout les aciers rapides et les armes. On protège ainsi les outils employés dans les procédés de séparation des matériaux, comme les forets, les poinçons et les fraiseuses.
- Le nitrure de titane possède un éclat doré ce qui nous permet de l'utiliser comme placage décoratif d'objets, bijoux comme les montres et bracelets, ou encore les couverts de cuisine.

I.2. Couches minces et procédé de dépôt :

I.2.1. Couche mince :

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions (appelée épaisseur) a été fortement réduite. Cette structure 2D entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques de la cible. 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 [12].

I.2.1.1. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince :

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits dans la figure I.5.

Au moment de l'impact sur le substrat, les atomes incidents perdent leurs énergies cinétiques limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat. Ceci n'est vrai que s'il n'y a pas une énergie extérieure apportée à ces particules par chauffage du substrat ou bombardement ionique. Comme ils sont d'abord adsorbés, ils sont connus sous le nom d'adatoms [13]. Pendant leur déplacement, les adatoms interagissent entre eux; créant ainsi des îlots appelés aussi «clusters» qui poursuivent leur déplacement en se développant et en entrant en collision les uns avec les autres [13].

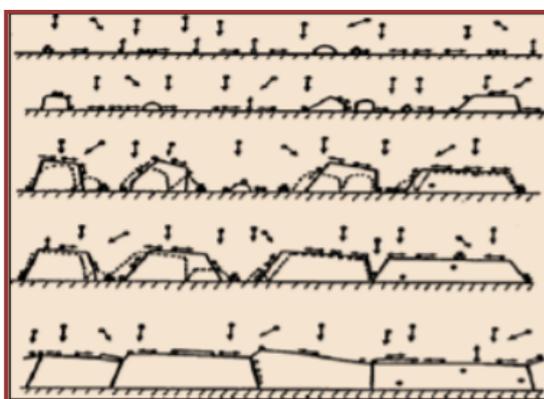


Figure I.5: Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles.

L'étape suivante du processus de formation de la couche mince s'appelle la coalescence. Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent.

Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires [14], comme étant :

- **De type îles (appelé Volmer-Weber):**

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber, des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

- **De type couche (appelé Frank-Van der Merwe):**

La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

- **De type mixte (appelé Stranski-Krastanov):**

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

La figure I.6 présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue [14].

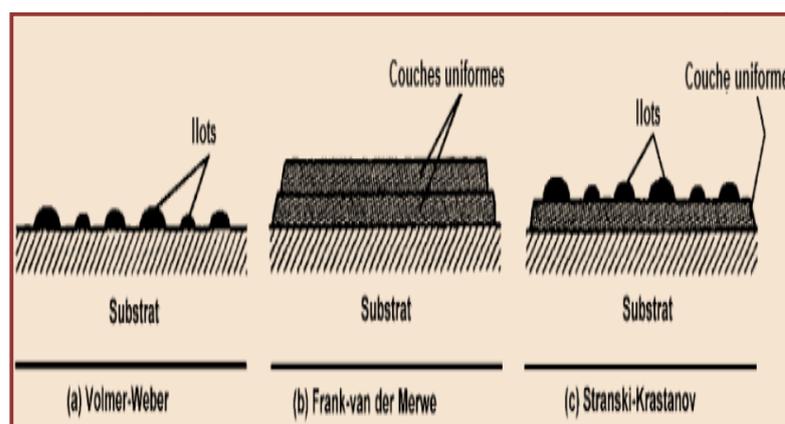


Figure I.6: Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

I.2.2. 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 [15].

I.2.2.1. 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.

I.2.3. La 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 [15].

Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la figure I.7. Le matériau à déposer, appelé la cible, est introduit dans l'enceinte sous vide. Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte-substrats. Elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

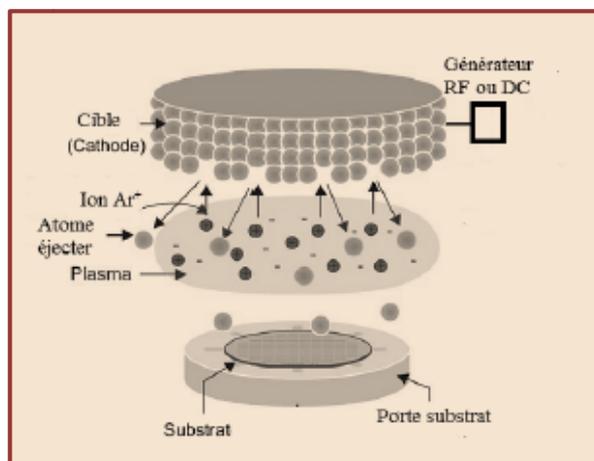


Figure I.7: Principe de pulvérisation cathodique [16].

I.2.3.1. Le mécanisme physique de pulvérisation :

L'application d'une différence de potentiel entre la cible (négatif) et une anode (les parois du réacteur, le substrat...) au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutre. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) [15]. Les ions Ar^+ créés dans la décharge sont accélérés dans la gaine cathodique et acquièrent ainsi de l'énergie qu'ils libèrent lors de leur impact à la surface de la cible. Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge (figure I.8).

La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis de la cible. En effet, ceux-ci, collisionnent les atomes du gaz résiduel (souvent de l'argon) et leur permettent de s'ioniser en majorité positivement.

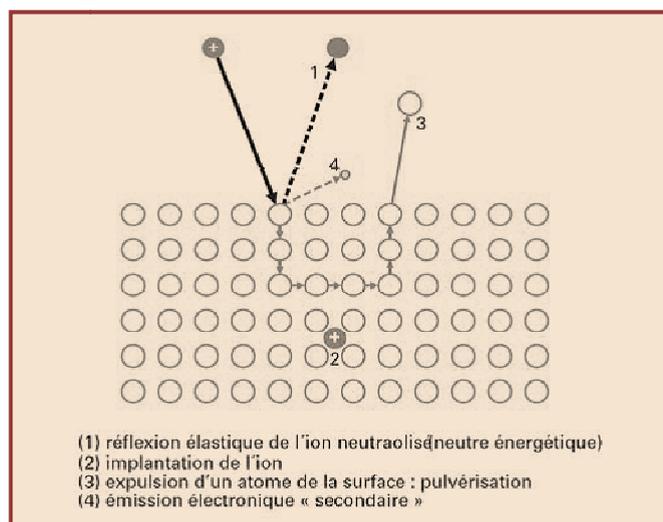


Figure I.8 : Le mécanisme physique de pulvérisation [12].

I.2.3.2. Caractéristiques du procédé de dépôt par pulvérisation :

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus physique (transfert moment de l'ion incident vers l'atome de surface lors de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, les liaisons atomiques des atomes constituant la cible, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Pour un métal avec une puissance d'environ 5 W/cm^2 et une pression dans l'enceinte autour de $1,3 \text{ Pa}$, on peut espérer obtenir une vitesse de dépôt de 2 nm/s . La température du substrat dépend essentiellement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Le substrat peut atteindre des températures de l'ordre de 300 à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Toutefois, pour certains types de dépôts, on peut être amené à chauffer le substrat [17].

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte.
- La composition des gaz résiduels.
- La puissance appliquée sur la cible.
- La tension de polarisation du porte-substrats.
- La densité de courant.
- La géométrie de l'ensemble.
- La présence ou non de champs magnétiques.

Parmi les applications types de la pulvérisation aux dépôts de couches minces, on peut citer :

- Les métallisations pour la production de semi-conducteurs,
- Les couches transparentes conductrices pour les écrans électroluminescents,
- Les résistances à couches minces.
- Les couches optiques à longue durée de vie telles que les miroirs pour gyroscopes à lasers.
- Les couches dures pour les outils.
- Les dépôts en continu sur des rouleaux de films plastiques pour des applications architecturales (contrôles thermiques, maisons solaires, ...).

I.2.3.3. Rendement de pulvérisation :

C'est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente.

Ce rendement va dépendre :

- de la nature de la cible (matériau, état de surface).
- de la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif).
- de l'énergie des ions incidents.
- de l'angle d'incidence.

Il ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné [12].

Expression du rendement de pulvérisation :

$$S = (\text{nombre d'atomes expulsés}) / (\text{nombre d'ions incidents}) \quad (I.2)$$

I.3. Les principales techniques de dépôt en pulvérisation :

I.3.1. Procédé diode DC :

Le plasma est créé par décharge électrique dans un gaz rare tel que l'argon, maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^{-2}$ à $0,13$ Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte substrat, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse. La tension appliquée est de l'ordre de -1 à -5 kV [18]. Cette technique est la plus simple. La cible est polarisée négativement par un courant continu direct. La chambre, reliée à la terre, joue le rôle d'anode. Ce qui génère une décharge électrique dans le gaz et des ions à forte énergie cinétique nécessaires à la pulvérisation. Pour ce procédé DC, la tension d'attraction des ions est continue ce qui ne permet pas de pulvériser des matériaux isolants [18].

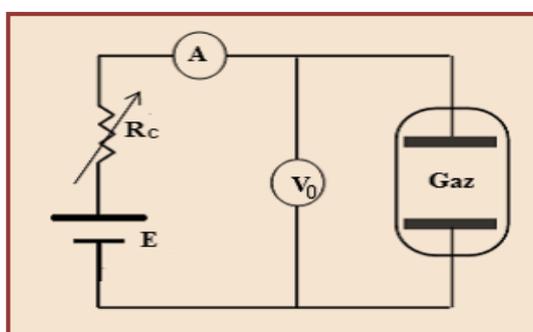


Figure I.9: Représentation schématique d'une décharge diode [19].

I.3.2. Procédé radiofréquence RF

En pulvérisation DC, il est impossible de pulvériser des matériaux non conducteurs qui ne permettent pas l'écoulement des charges ioniques. Pour tourner cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative. Pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulées sur la cible.

A haute fréquence (généralement 13,6 MHz), les ions qui ont une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'auto polarisation) alors que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel RF d'une électrode à l'autre. A l'application de la tension RF à la cathode, une tension d'auto polarisation négative se crée à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. Les électrons du plasma RF sont plus énergétiques et augmentent le taux d'ionisation. Ainsi, outre le fait de permettre de pulvériser des matériaux isolants, la pulvérisation RF augmente légèrement la vitesse de dépôt et permet de travailler à plus faible pression par rapport à la pulvérisation DC.

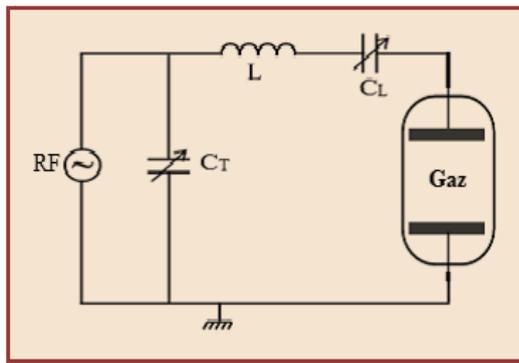


Figure I.10: Représentation schématique d'une décharge RF [19].

I.3.3. Procédé magnétron

Dans le cas d'une décharge de type diode, et pour de basses pressions, le libre parcours moyen des électrons secondaires émis par la cible est suffisamment important pour ne pas leur permettre d'ioniser efficacement les atomes du gaz. Par conséquent, ce type de décharge ne peut fonctionner qu'avec des pressions élevées. Ainsi, le transport de la vapeur pulvérisée vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif, qui sera responsable d'une faible vitesse et d'une mauvaise qualité du dépôt. De plus, ce type de configuration nécessite une tension d'amorçage assez élevée.

Pour remédier à ce problème, les cathodes magnétrons ont été développées pour piéger les électrons secondaires à leur voisinage afin d'augmenter le taux d'ionisation du gaz, et donc le rendement de pulvérisation, ce qui permet également de diminuer la tension d'amorçage et d'entretien de la décharge [20].

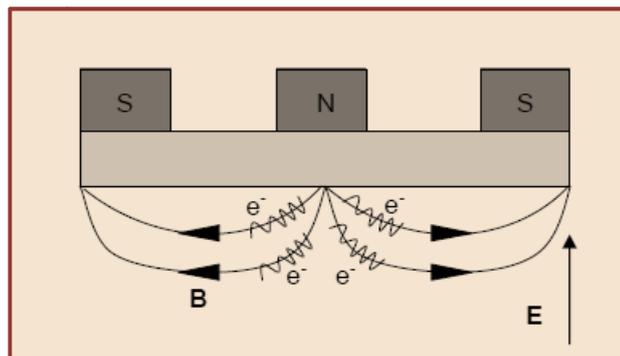


Figure I.11: Illustration de l'effet magnétron et des lignes de champ magnétique [20].

Dans le cas d'une diode normale, les ions Ar^+ se dirigent vers la cible et les électrons vont vers l'anode. Sous l'effet du champ magnétique, les électrons décrivent des trajectoires cycliques autour des lignes de champ et sont confinés au voisinage immédiat de la cible. Cela augmente la densité d'ionisation des atomes d'argon. Un plasma plus intense est obtenu avec des vitesses de dépôt plus élevées.

L'un des inconvénients de l'effet magnétron est l'usure irrégulière de la cible suivant la position de l'aimant (figure I.12). De plus, il est difficile de déposer des matériaux magnétiques car ils confinent le champ magnétique et ils font disparaître l'effet magnétron.



Figure I.12: Photo montrant une cible neuve (à droite) et une cible utilisée en pulvérisation magnétron (à gauche).

I.3.4. Procédé réactive :

C'est un procédé qui permet de déposer des composés en introduisant un gaz réactif (typiquement de l'oxygène ou de l'azote) dans le plasma qui est typiquement formé par un gaz inerte tel que l'argon (le plus commun), le xénon ou le krypton. Dans ce procédé, le gaz réactif est "activé" par le plasma et réagit chimiquement avec la surface de la cible de pulvérisation qui est ensuite pulvérisée. En contrôlant les quantités relatives des gaz inertes et réactifs, le contrôle de composition du film résultant est réalisable. Des oxydes, des nitrures, des carbures et des mélanges des trois sont généralement générés par pulvérisation réactive. [21]

I.3.4.1. Instabilité de la pulvérisation réactive et phénomène d'hystérésis

Le problème de la pulvérisation réactive est que les gaz réactifs injectés réagissent, non seulement avec la couche en croissance, mais aussi avec les parois de l'enceinte de pulvérisation, et la cible, conduisant à ce que l'on appelle l'empoisonnement de celle-ci. Berg *et al.* [22] ont réalisé des modélisations qui leur ont permis d'identifier ce phénomène. Ils ont ainsi montré qu'il dépend de la nature des gaz et de la cible utilisée. Rousselot *et al.* [23] ont également été confrontés à ce phénomène durant la pulvérisation réactive d'une cible de titane en utilisant l'oxygène et l'azote comme gaz réactifs. Pour décrire qualitativement ce phénomène, nous représentons, sur (la figure I.13), la variation de la pression totale à l'intérieur de l'enceinte en fonction du flux de gaz réactif injecté.

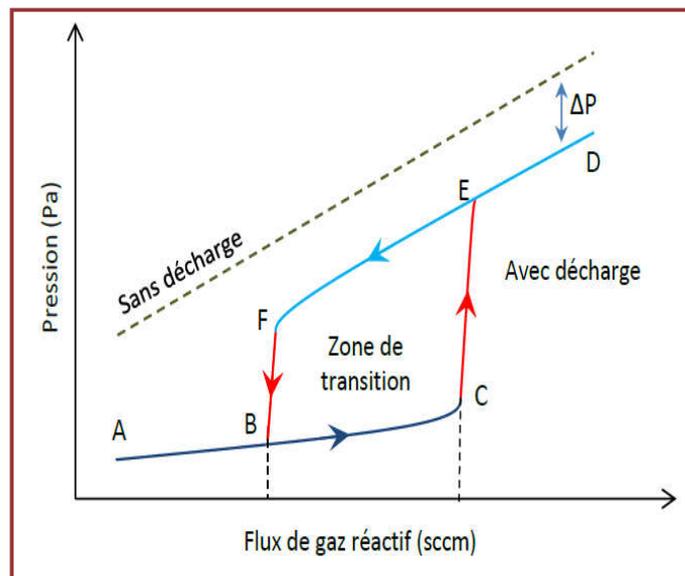


Figure I.13: Hystérésis sur la pression en fonction du flux de gaz réactif [24].

Sans l'application d'une décharge, la pression de gaz réactif varie linéairement avec le flux de ce gaz réactif injecté.

En appliquant une tension au niveau de la cathode, la variation de la pression en fonction du flux du gaz réactif décrit une hystérésis formée de différentes parties :

A→C : pour les faibles débits de gaz réactif, la majorité des espèces réactives sont piégées par des atomes pulvérisés (effet getter) pour former la couche mince. Le reste des espèces est évacué par le système de pompage. En conséquence, la pression demeure faible et la cible reste élémentaire. C'est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE).

C→E : au-delà d'une valeur critique de débit du gaz réactif (point C), la pression augmente brusquement. En effet, au-delà de celui-ci, le gaz réactif a réagi non seulement avec le film mais aussi avec la cible, formant un composé à sa surface. Les sites de réaction sont saturés limitant la consommation de gaz réactif. Ce gaz se retrouve donc davantage dans le plasma, augmentant ainsi la pression dans l'enceinte.

E→D : Le gaz injecté ne peut être consommé davantage. L'augmentation du débit injecté se traduit par une augmentation linéaire de la pression. La cible est empoisonnée. On est dans le régime de pulvérisation de composé (RPC).

D→F : en diminuant ensuite le débit du gaz réactif, la pression diminue linéairement avec ce débit mais elle reste élevée tant que la cible n'est pas totalement dépolluée. Au point F, la cible redevient élémentaire, le gaz réactif est à nouveau consommé par les espèces pulvérisées. La pression dans l'enceinte baisse.

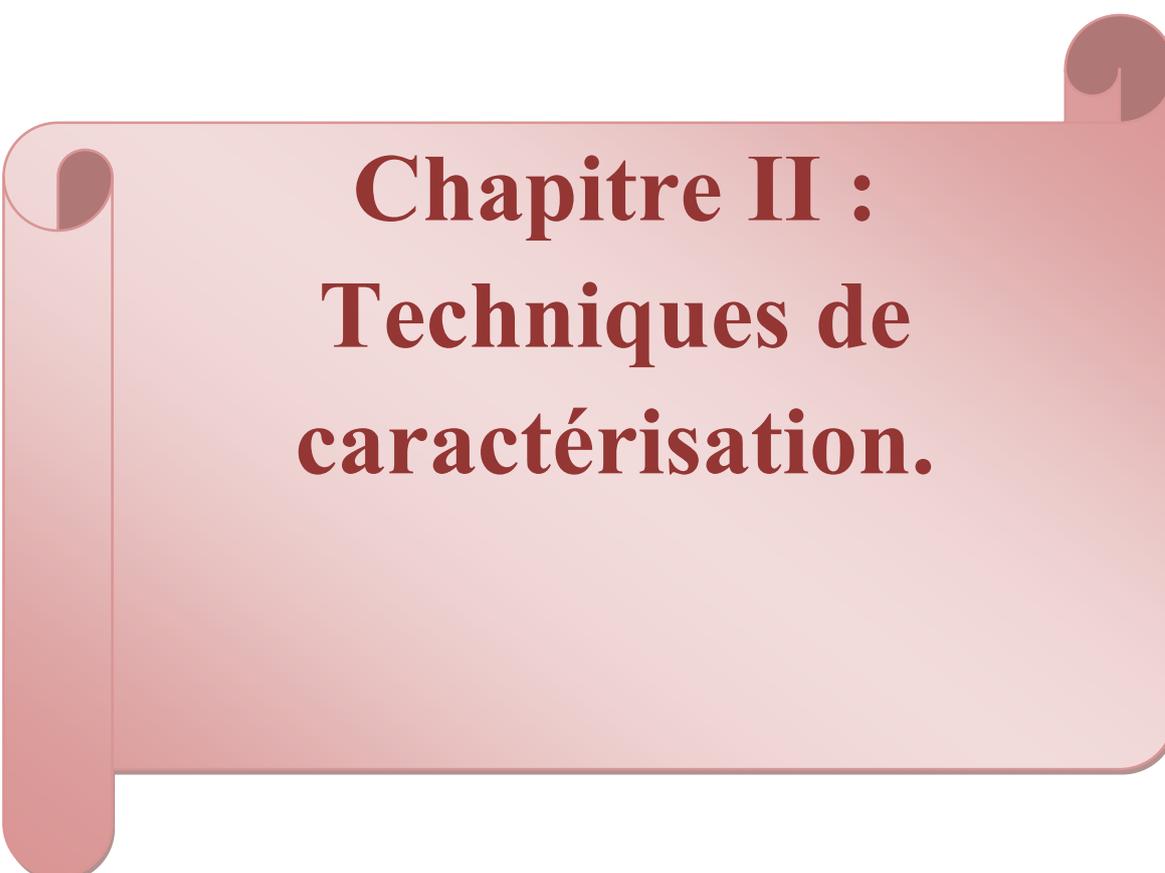
F→A : on retourne à la situation initiale avec une diminution linéaire de la pression avec le débit.

Ainsi, les parties CE et FB définissent une hystérésis dont la présence complique la maîtrise du procédé. En effet, dans cette zone, pour un débit de gaz réactif donné, il existe deux points de fonctionnement mais avec un état de surface de la cible complètement différent : cible élémentaire pour la branche BC et empoisonnée pour la branche EF.

I.4. Conclusion :

Dans la première partie une synthèse bibliographique sur les revêtements TiN a été effectuée, qui montre leurs caractéristiques structurales et mécaniques.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous avons décrit brièvement les mécanismes physico-chimiques de formation des dépôts afin de comprendre et qualifier les morphologies que peuvent présenter ces types de couches minces. 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 et la pulvérisation cathodique réactive avec une description de phénomène d'instabilité et d'hystérésis dans ce dernier procédé.



**Chapitre II :
Techniques de
caractérisation.**

Dans ce chapitre nous allons essentiellement présenter la technique expérimentale utilisée pour l'obtention des films de nitrure de titane avec une description de bâti de pulvérisation magnétron et la procédure de préparation des échantillons.

Nous allons également présenter les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées tout au long de ce travail, la spectroscopie d'émission optique pour la caractérisation du plasma et les différentes méthodes de détermination du comportement des couches étudiées tel que la diffraction des rayons X et la microscopie à force atomique et la micro-dureté Vickers.

II.1. Préparation des échantillons :

II.1.1. Les substrats utilisés :

Le choix du substrat est très important vu son influence sur la qualité des dépôts et leurs caractéristiques, lors de notre travaille nous avons utilisées des substrats de type verre et silicium.

II.1.2. Nettoyage des substrats :

La nature des substrats, ainsi que leur état de surface, affectent énormément les propriétés physiques de dépôt. Pour obtenir une bonne qualité de ce dernier, quel que soit son procédé d'élaboration, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée afin d'éliminer toutes les impuretés ou les graisses qui pourraient être présentes. Cela permet d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence et de provoquer une activation de la surface. Le nettoyage se fait par un traitement chimique des substrats.

II.1.2.1. Le nettoyage chimique :

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 . . .) :

- Bain d'acétone sous flux d'ultrasons pendant (10 min).
- Rinçage avec l'eau distillé.
- Bains de l'alcool sous flux d'ultrasons pendant (10 min).
- Rinçage avec de l'eau distillé.
- séchage par une soufflette de gaz d'azote (N_2) avant leur introduction dans la chambre de dépôt.



Figure II.14: Bain d'ultrasons.

II.2. Procédés d'élaboration des couches minces :

II.2.1. Description de bâti de pulvérisation magnétron :

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches minces de titane et de nitrure de titane et le bâti de pulvérisation cathodique magnétron (figure II.2) de notre laboratoire à l'Unité de Recherche Matériaux Procédé et Environnement Boumerdes. Il est composé de trois parties principales :

- Une chambre de dépôt cylindrique en acier inoxydable (figure II.2.a).
- Un système de pompage (figure II.2.b)
- Une alimentation électrique DC (figure II.2.c).

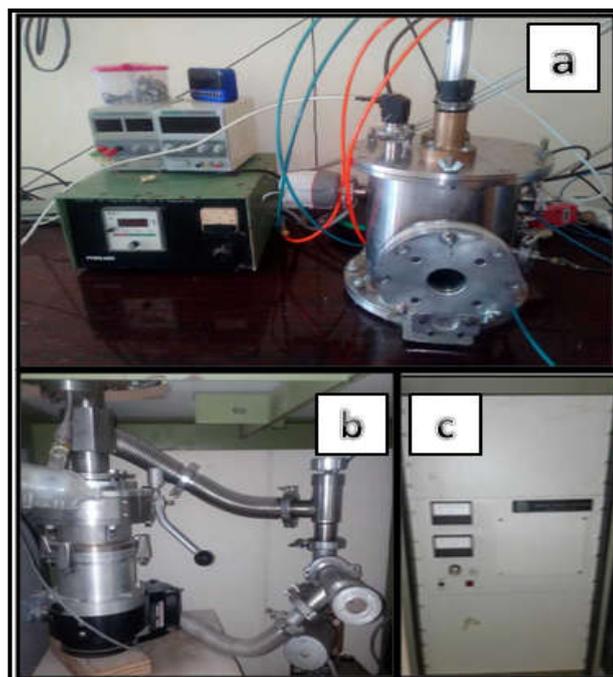


Figure II.2 : Le système de pulvérisation cathodique magnétron DC.

La chambre de dépôt est reliée à deux pompes, une pompe Alcatel assure un vide primaire de $\sim 10^{-2}$ (mbar) et une pompe Edwards 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, Deux cibles de diamètre 5cm sont liées à une alimentation RF, la puissance varie de (0-1000) Watt, les échantillons à revêtir sont placés sur un porte substrat ou la distance (cible –substrat) est variable (5-10 cm).

II.2.2. Le nettoyage de la cible :

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches nitrurées (dans le cas des dépôts de nitrures de titane) formées lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte.

II.2.3. Pré-pulvérisation de la cible :

L'opération de pré-pulvérisation consiste à mettre la cible sous les conditions de dépôt pendant un temps de 5 à 10mn, cette étape est effectuée avant chaque nouvelle pulvérisation afin de décaper la surface de la cible. La pulvérisation d'une cible formée d'espèces avec des rendements de pulvérisation différents conduit à une phase vapeur plus riche de l'un des constituants. Il en découle donc un appauvrissement de la cible en cet élément. La composition d'équilibre ne sera obtenue qu'au bout d'un certain temps lorsque la composition superficielle des espèces sera telle que le rendement de pulvérisation combiné à la constitution des espèces par unité de surface aura atteint un équilibre.

II.2.4. La pulvérisation :

La dernière étape de l'élaboration des échantillons est la pulvérisation. Cette technique de déposition met en jeu de nombreux paramètres qui interviennent sur les caractéristiques des couches. Les paramètres les plus déterminants pour notre étude et dépendant essentiellement du bâti utilisé sont (la distance entre la cathode et l'anode, pression résiduelle (de base), pression partielle, flux de gaz, puissance réfléchie, la polarisation de la cible, tension, courant, la durée).

II.3. Techniques de caractérisations :

Dans cette partie, on présente une description de différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, La spectroscopie d'émission optique, la diffraction des rayons X (DRX), le microscope à force atomique (AFM) et la micro-dureté Vickers.

II.3.1. Caractérisation de plasma par la spectroscopie d'émission optique

Parmi les différentes techniques de diagnostic du plasma, la spectroscopie d'émission optique (SEO) est la plus couramment utilisée car elle est non perturbatrice et permet souvent une détermination directe et en temps réel des espèces radiatives (neutres ou ioniques) présentes dans le plasma [25], cette technique non intrusive permet de déterminer des grandeurs caractéristiques des plasmas comme la température et la densité électronique.

II.3.1.1. Principe de la spectroscopie d'émission optique :

La spectroscopie d'émission optique consiste à analyser l'intensité des rayonnements émis lors de la désexcitation radiative des espèces présentes dans le plasma. Cette méthode permet de connaître la nature de ces espèces (ions, molécules, radicaux).

Les radiations électromagnétiques (UV, lumière visible, infrarouge) émises par un plasma proviennent de la désexcitation radiative d'espèces excitées. L'excitation résulte généralement d'une collision électronique qui peut s'accompagner ou non d'une dissociation pour les molécules (excitation dissociative). L'espèce excitée se désexcite alors vers un état d'énergie plus faible, éventuellement l'état fondamental, en émettant une radiation, qui est la raie d'émission caractéristique de la transition. En effet, la désexcitation d'une espèce excitée X^* dans un plasma produit un photon d'énergie $h\nu$, soit à la longueur d'onde $\lambda = c / \nu$, selon le processus :



L'ensemble des photons émis par toutes espèces radiatives présentes constitue alors le spectre d'émission optique et l'ensemble des raies d'émission des atomes est donné dans des tables où sont portées toutes les caractéristiques comme l'énergie seuil, l'intensité relative des raies, les niveaux quantiques des états excités où la probabilité de transition. Les longueurs d'ondes de désexcitation étant connues pour une espèce X donnée, les spectres recueillis permettent alors d'identifier les espèces radiatives présentes [26].

II.3.1.2. Le dispositif expérimental utilisé :

Le banc de caractérisation par spectroscopie d'émission optique utilisé pour l'analyse de la phase gazeuse de plasmas est constitué de quatre éléments principaux : un câble optique qui assure le transport du faisceau lumineux vers le monochromateur, le monochromateur et la caméra CCD [26]. La fibre optique est placée dans la chambre de dépôt à travers un hublot en verre et liée au spectromètre équipé par un système d'acquisition des données de marque (PlasCalc 2000 spectrometer).

II.3.2. Caractérisation structural et microstructural:

II.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Un matériau est en général un poly cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction des indices de Miller h,k,l (figure II.3)[27], Cette distance est mesurable par diffraction des rayons X.

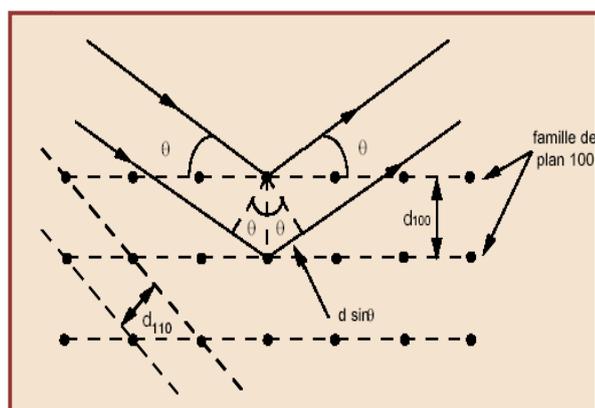


Figure II.3: Principe de la diffraction des rayons X par un empilement de plan (hkl) [27].

La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes, ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau. La distance inter réticulaire des plans $\{hkl\}$, sur lesquels est effectuée la mesure, est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg [27] donnée par l'équation :

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Où n est un nombre entier représentant l'ordre de la diffraction, λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident, 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.

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des paramètres peut être fixé, le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X [28] :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant et méthodes des poudres.

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. Le diffractomètre peut se configurer en 2 mode :

- **La configuration normale $\theta/2\theta$:**

C'est une configuration utilisée pour les échantillons en poudres et les matériaux massifs [25]. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec la vitesse double $\omega' = 2\omega$.

Le montage est dit à focalisation approchée de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. En outre, pour étudier la texture dans les films en couche mince cette géométrie est recommandée, car seuls les plans orientés parallèlement à la surface du substrat sont observés [28].

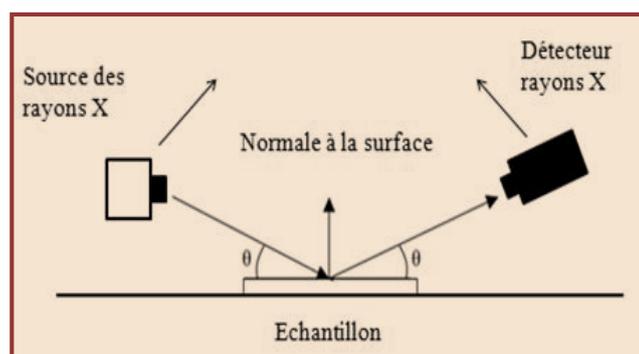


Figure II.4: Configuration $\theta/2\theta$ [25].

- **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, le goniomètre reste fixe à un angle adapté ($\theta = 1-10^\circ$) [22], 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.

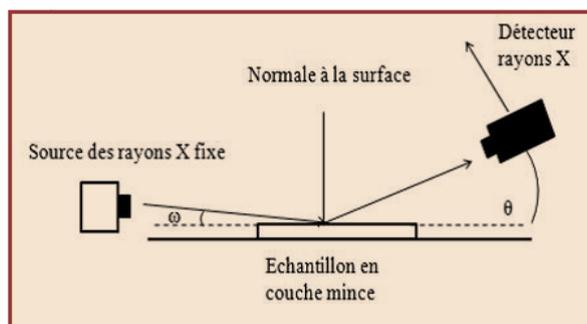


Figure II.5: Configuration en faible incidence rasante [28].

La diffraction des rayons X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau (II.1) rassemble quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres la détermination : des phases présentes, des contraintes résiduelles, de paramètre de maille, et la taille des grains.

Position des pics de diffraction (2θ).	- Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique, - Composition d'une solution solide.
décalage de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$).	- Contraintes résiduelles.
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction (ΔI).	- Texture cristallographique, mesure d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction.	- Taille de grain (cristalline), - Microdéformation (taux d'écroutissage).

Tableau II.1: Récapitulatif des paramètres de diffraction X.

II.3.2.1.1. Détermination de la taille des cristallites :

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.

Chapitre II : Techniques de caractérisation.

La taille des cristallites des différents échantillons est déterminée à partir des spectres de diffraction des rayons X, elle est calculée en utilisant la formule de Scherrer.

$$D = \frac{k\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (II.3)$$

Où :

- D est la taille des cristallites en (nm).
- λ : est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ du cuivre).
- k : est un facteur de correction dont la valeur communément utilisée est 0,89.
- $FWHM = \Delta 2\theta$ (radian) : est la largeur a mi-hauteur de la rive de diffraction.
- θ_{hkl} : est la position du pic de diffraction considérée.

II.3.2.1.2. Le dispositif expérimental utilisé:

Le diffractomètre utilisé dans le cadre de notre travail est de type Philips X'Pert. La source de rayons X est un tube muni d'une anode en cuivre qui correspond à une longueur d'onde $K\alpha = 1.54056\text{\AA}$. Ce tube est alimenté par une tension de 45 kV et un courant de 45 mA. L'appareil est équipé d'un goniomètre Bragg-Brentano permettant un balayage en 2θ de 0° à 110° . Le spectre est réalisé en effectuant un balayage sur un intervalle allant de 5° à 90° avec un pas de 0.04° et un temps de 0.4 seconde/pas.



Figure II.6: Le diffractomètre Phillips X'pert.

II.3.2.2. 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.

II.3.2.2.1. Principe

Le principe de fonctionnement de l'AFM, est de mesurer soigneusement les différentes forces d'interaction (attraction ou répulsion) entre une pointe très fine (idéalement un seul atome au sommet) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...) [18].

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 [19].

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).

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.

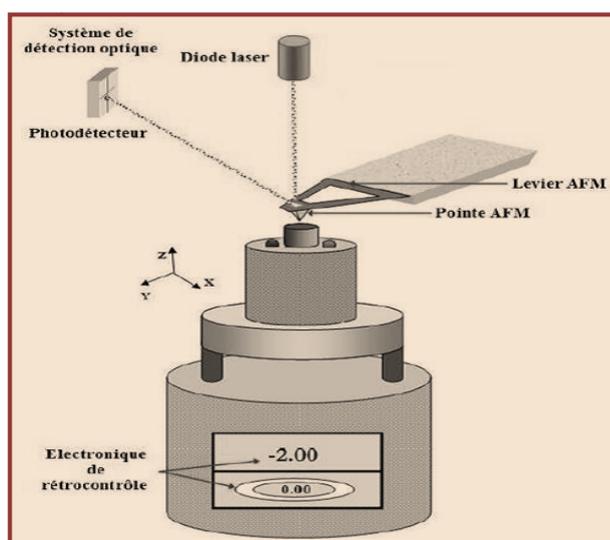


Figure II.7: Représentation des différents éléments constituant l'AFM [29].

L'un des avantages de l'AFM est qu'elle permet d'étudier des surfaces aussi bien conductrices qu'isolantes et de travailler dans l'air, en atmosphère contrôlée ou même en solution.

De plus, elle permet d'enregistrer des rugosités extrêmement faibles ou au contraire importantes (quelques nm) [29].

Citons maintenant en bref les différents modes de fonctionnement de l'AFM

- **Le mode contact**

Dans le mode contact, le levier muni de la pointe détectrice appuie sur l'échantillon en analyse. 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.

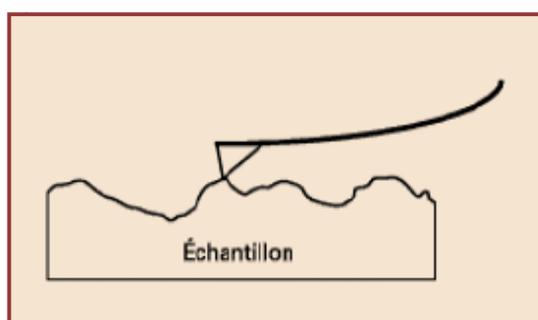


Figure II.8 : Illustration de mode contact [30].

- **Les modes résonants (Tapping)**

Dans ce mode, le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée d'une centaine de kilohertz (kHz) et a une amplitude fixe. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction (type van der Waals) de courte portée sur le levier et la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon.

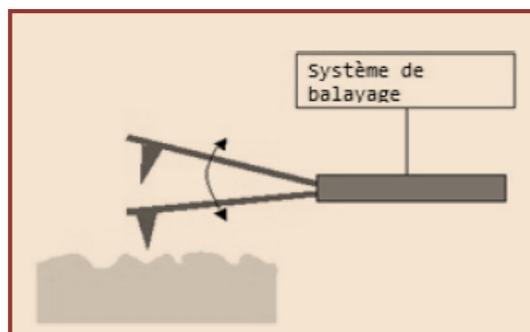


Figure II.9: Illustration de mode tapping [31].

Dans ce travail les analyses AFM de nos couches ont été réalisées à l'université de Sétif au niveau du laboratoire « Optique et mécanique de précision » à l'aide d'un microscope de type HERZAN (figure II.10).



Figure II.10: Microscope à force atomique de type HERZAN.

II.3.3. Caractérisation mécanique :

II.3.3.1. Notion de la dureté :

Nous pouvons définir de façon intuitive la dureté comme la résistance d'un corps à la déformation plastique locale provoquée par la pénétration d'un autre corps plus dur [32].

La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration [33].

II.3.3.2. Principe de l'essai de dureté :

L'essai de dureté a pour but de déterminer la dureté superficielle des métaux. Il consiste à enfoncer un pénétrateur, dont les formes et les dimensions varient en fonction du type d'essai, dans le métal à tester. La charge est constante et on mesure la surface ou la profondeur de l'empreinte laissée dans le matériau, aujourd'hui la dureté est mesurée grâce à l'empreinte que laisse un pénétrateur dans un matériau sous une force donnée.

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

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

II.3.3.3. Essai de la micro-dureté Hv :

Cette méthode a le même principe de la méthode statique, mais avec une charge appliquée à l'indenteur inférieure à (1kg), et la taille de l'empreinte laissée par la pointe sur la surface peut varier de quelques centaines de micromètres. Elle permet de résoudre de nombreux problèmes tels

Chapitre II : Techniques de caractérisation.

que: la mesure de la dureté des couches minces, évaluation de l'écroissage local, exploration d'alliages à phases multiples, etc [34,35].

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

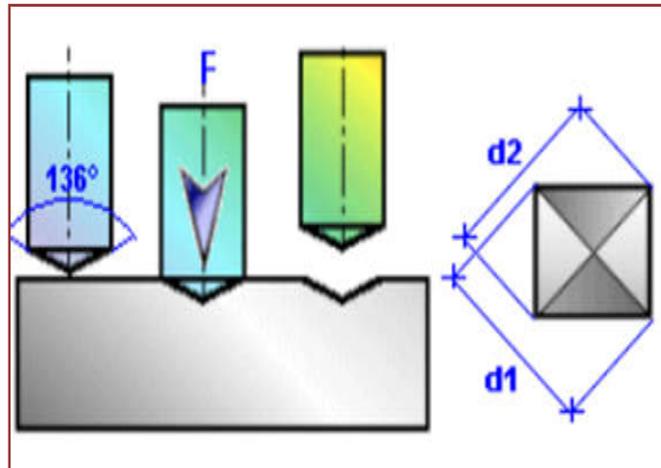


Figure II.11: principe de l'essai Vickers

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

$$H_v = \frac{F \sin(136)}{D^2} \quad (\text{II.4}) \quad \text{Avec} \quad D = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (\text{II.5})$$

Où F est la charge appliquée en kgf et D , la diagonale de l'empreinte en millimètres.

La micro-dureté H_v a été estimée l'aide d'un micro-duromètre de type AFFRI de notre laboratoire à l'Unité de Recherche Matériaux Procédé et Environnement Boumerdes.



Figure II.12: Microduromètre AFFRI

II.4. Conclusion :

Le dépôt de couches minces par méthodes PVD est un procédé qui appartient à la famille des traitements de surface sous vide. Il est destiné à améliorer les différentes caractéristiques des matériaux de base. L'optimisation des conditions opératoires est nécessaire pour obtenir des couches pouvant être utilisées en industrie. Dans ce chapitre une description détaillée des différentes techniques employées pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces a été faite.



**Chapitre III :
Elaboration et
Caractérisation des
revêtements TiN**

Ce chapitre consiste à étudier les caractérisations microstructurales, morphologiques et mécaniques des couches de nitrures de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en faisant varier la quantité de gaz réactif. Dans la première partie nous présentons la procédure et les conditions d'élaborations des couches TiN, en suite nous passons à la caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique. Dans la deuxième partie on va se baser sur l'interprétation des résultats des différentes techniques de caractérisations de nos revêtements. On va corréler ces résultats par la suite les uns aux autres pour pouvoir comparer dans la performance des dépôts de nitrures de titane.

III.1. Elaboration des dépôts :

Dans notre travail nous avons réalisé deux types de dépôt :

- Un dépôt de titane.
- Une série de dépôt de nitrure de titane sur deux types de substrats différents.

Ces films ont été déposés à température ambiante par pulvérisation cathodique magnétron DC sur des substrats de verre et du silicium. La cible utilisée est du titane avec une pureté de 99,999%. La distance inter-électrode est de 6,5 cm, la pression de base est 1.3×10^{-7} mbar. A cette pression, la chambre était purgé avec de l'argon et de l'azote, la pression de travail pendant le dépôt est de 1.5×10^{-2} mbar. Avant chaque dépôt, la cible en titane a été nettoyée par pré-pulvérisation pendant 2 minutes dans une atmosphère d'argon.

Les tableaux suivants illustrent les conditions de dépôt de Ti et TiN :

Echantillon (substrat de verre et de silicium)	Pré-pulvérisation	dépôt Ti
Tension (v)	120	120
Courant (A)	0.13	0.13
Pression (mbar)	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Flux de gaz d'argon (sccm)	15	15
Durée (min)	2	20

Tableau III.1: Condition d'élaboration de dépôt de titane

Echantillon (substrat de verre et de silicium)	Pré-pulvérisation	TiN1	TiN2	TiN3
Tension (v)	120	180	180	180
Courant (A)	0,13	0.95	0.95	0.95
Pression (mbar)	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$
Flux de gaz d'argon (sccm)	15	14	12.7	11
Flux de gaz d'azote (sccm)	0	1	2.3	4
N ₂ %	0%	6%	15%	25%
Durée	2	20	20	20

Tableau III.2: Conditions d'élaboration de dépôt de nitrure de titane.

III.2. Caractérisation du plasma 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. Nous avons pu identifier l'ensemble des raies présentes dans le spectre d'émission optique du plasma d'argon et argon+ azote, en nous basant sur les assignations des longueurs d'ondes détectées aux éléments présents dans le gaz grâce aux travaux de la littérature et la base de donnée (atomic spectra database NIST) [36]. L'ensemble des raies considérées est regroupé dans le tableau III.3 :

Elément	Longueur d'onde (nm)	Probabilité de transition (s ⁻¹) g _k A _{ki}	Energie (ev) E _i - E _k
Ar I	763.51	2.45e+07	11.58 - 13.17
	750.38	4.45e+07	11.83 - 13.48
	738.39	8.47e+06	11.62 - 13.30
Ar II	675.65	2.0e+06	17.77 - 19.60
	419.98	2.0e+06	21.43 - 24.38
	357.60	2.57e+08	19.55 - 23.01
Ti I	653.64	2.10e+06	3.34 - 5.23
	630.37	6.51e+05	1.44 - 3.41
	591.85	1.3e+06	1.05 - 3.16
N III	650.536	6.55e+06	38.64 - 40.55
	336.73	1.27e+08	36.67 - 39.52
	308.784	5.55e+05	39.80 - 43.82

Tableau III.3: Raie d'émission d'Ar, Ti et N

Après l'obtention de la totalité du spectre d'émission, nous avons choisi la gamme de [300-800 nm] pour repérer et identifier les raies les plus intenses et non saturées. Les spectres sont représentés dans la figure (III.1).

Nous remarquons, d'après le spectre global de plasma d'argon, que les raies les plus intenses sont celles relatives à la désexcitation de :

- L'argon pour les raies : 763.51nm ; 750.38nm ; 738.39nm.
- Ainsi que de titane aux différentes longueurs d'ondes: 653.64 nm; 630.37nm; 591.85 nm.

Nous remarquons également l'apparition de nouvelles raies intenses dans le spectre de plasma (argon+ azote) qui n'étaient pas dans le spectre de plasma d'argon ce qui nous permet de dire que ce sont des raies correspondant à la désexcitation des atomes d'azote :

- Les raies: 650.536nm; 336.73nm; 308.784 nm.

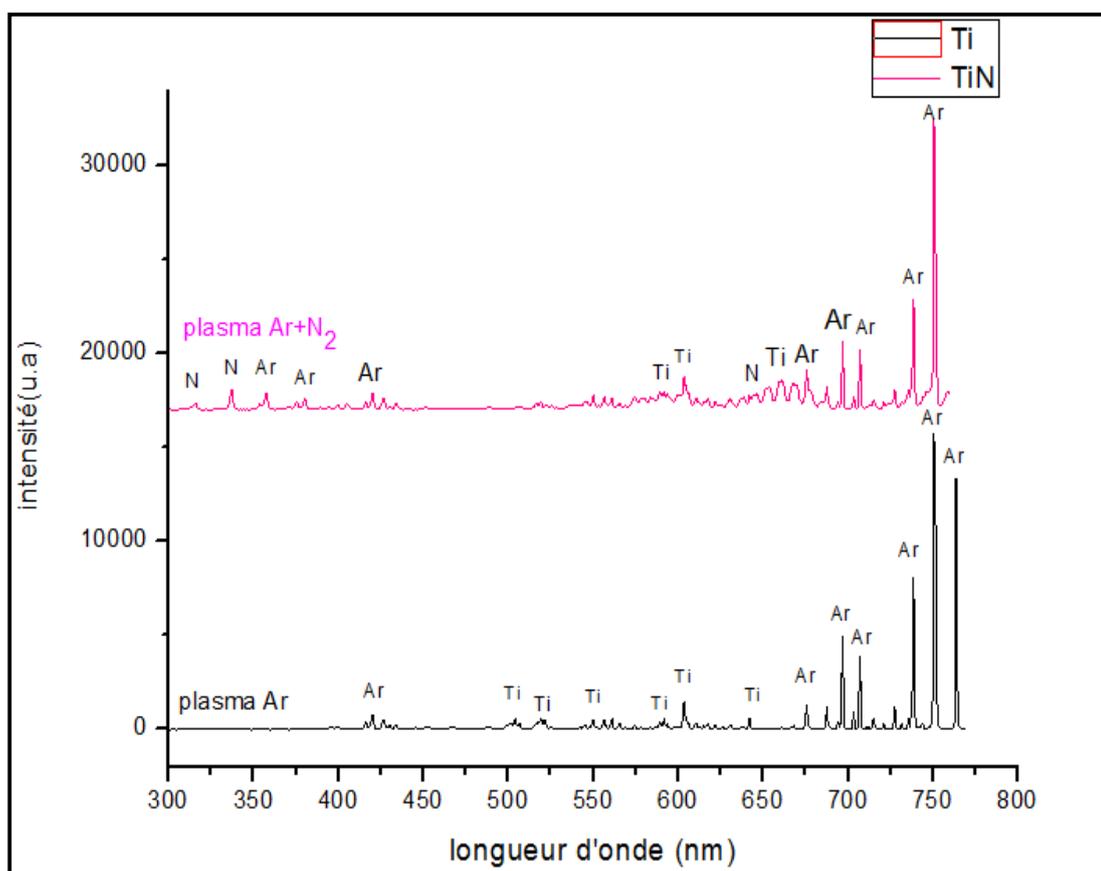


Figure III.1: Raies d'émission de la pulvérisation de la cible Ti dans un plasma (argon) et (argon +azote).

III.3. Caractérisation des couches minces :

III.3.1. Caractérisation microstructurale :

Cette partie sera consacrée à l'étude de la caractérisation structurale des couches minces de TiN déposées sur des substrats de verre et de silicium à différentes pourcentages d'azote.

III.3.1.1. Analyse par DRX :

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 $\omega = 5^\circ$ (faible pénétration des rayons X dans les revêtements).

III.3.1.1.1. Identification des phases :

Les figures (III.2 et III.3) montrent les spectres de diffraction des rayons X des revêtements de Ti et de TiN à 6%, 15% et 25% de concentration d'azote dans le plasma sur des substrats de verre figure (III.2) et de silicium figure (III.3). 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.

Pour les films déposés sur le verre et en absence d'azote on observe la présence d'un seul pic à ($2\theta=38,44^\circ$) qui correspond a la position de plan cristallin (002) de Ti hexagonal avec les paramètres de maille ($a=b=2,95\text{\AA}$) et($c=4,68\text{\AA}$) tel que donné sur la référence (00-044-1294) [36]. Tandis que les diffractogrammes des dépôts à 6%, 15% et 25% montrent la présence de cinq pics à des angles de diffraction de $2\theta=36,66^\circ$; $42,59^\circ$; $61,8^\circ$; $74,07^\circ$ et $77,96^\circ$. Ces pics correspondent respectivement à la position des plans cristallins (111), (200),(220), (311) et (222) de la phase cubique à face centré TiN avec un paramètre de maille de $4,140\text{\AA}$, tel que donné sur la référence (00-0 38- 1420) [37].Ces films présentent une forte orientation (200) est une orientation relativement faible (111) pour les différentes concentrations d'azote.

Pour les films déposés sur le silicium on remarque la présence de cinq pics de la phase TiN ce qui ont déjà mentionné précédemment en plus de l'apparition de deux nouveaux pics à $2\theta=56.74^\circ$ et $2\theta=58.97^\circ$ qui est correspond à la phase Ti_2N des plans (105) et (123) tel que donné sur la référence [00-023-1455] [38].Ces films présentent une forte orientation (111) et une orientation faible(200) lorsque la concentration d'azote est de 6% ce qui suggéré une forte texture (111) dans les films, quant la concentration de N_2 augmente de (6% à 25%) l'orientation (111) devient plus faible et l'orientation (200) devient dominante ce qui suggéré une forte texture (200) dans les films figure (III.3).

Les pics de diffraction sont légèrement décaler vers les grands angles en conséquence de l'existence des contraintes de tension.

Dans les films de TiN et lorsque la concentration d'azote augmente on observe un décalage des pics de diffraction vers les petits angles qui pourrait être expliqué par l'augmentation progressive des atomes d'azote dans les sites interstitiels octaédriques et par conséquent provoquent une distorsion du réseau et la distance inter-réticulaire d augmente.

Ces résultats indiquent que la microstructure des revêtements TiN dépend de la composition chimique et la nature de substrat utilisé.

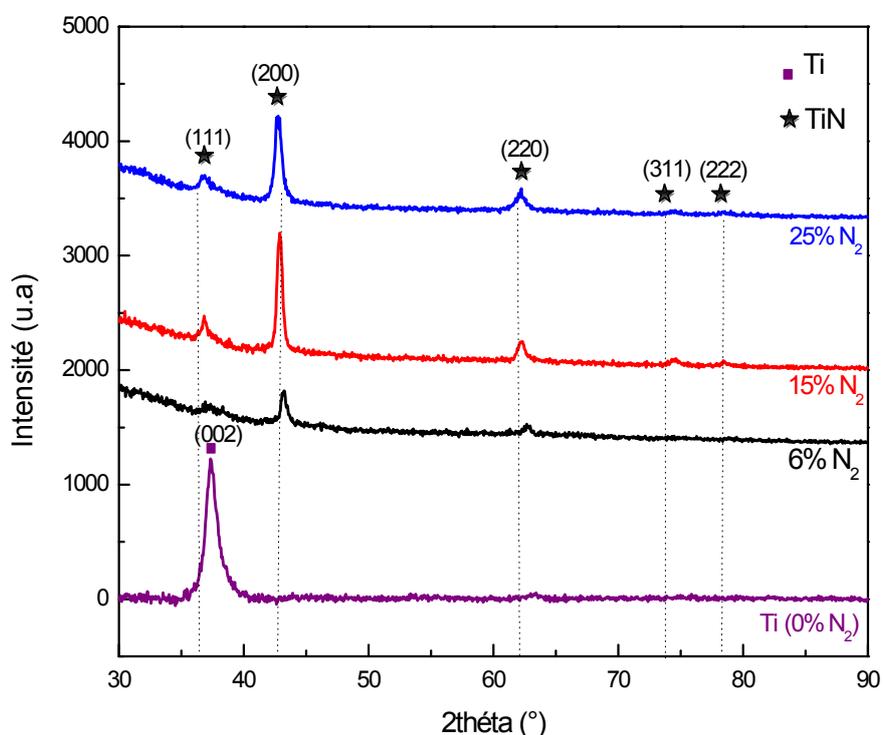


Figure III.2: Diffractogrammes des films de titane et nitrure de titane déposé sur le verre pour différents débits d'azote.

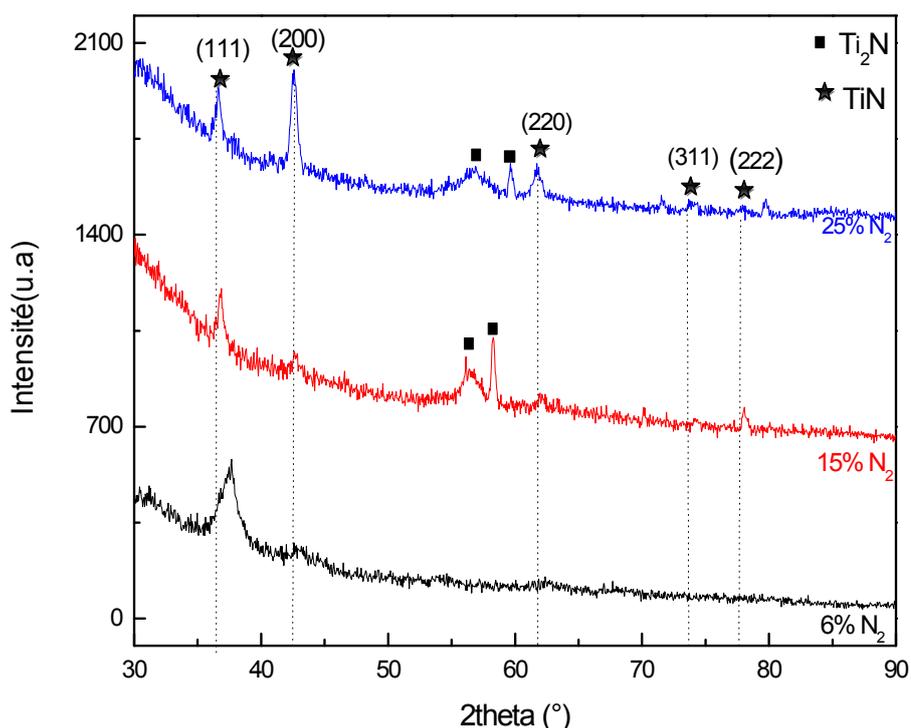


Figure III.3: Diffractogrammes des films de nitrure de titane déposé sur le silicium pour différents débit d'azote.

III.3.1.1.2. Taille des cristallites et paramètre de maille :

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 des grains D à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM ou $(\Delta 2\theta)$ du pic. Le pic choisi correspond au plan (200) pour les revêtements déposés sur le verre et le plan (111) pour les revêtements déposés sur le silicium, il s'agit du pic le plus intense.

Pour la largeur a mi-hauteur du pic de diffraction ainsi que pour l'angle de diffraction θ , ces derniers sont directement mesurés à partir des spectres de diffraction des films. La longueur d'onde λ est égale à 1.5406\AA correspond à la longueur d'onde des raies $K_{\alpha 1}$ du cuivre utilisé comme anticathode source de rayons X dans le présent travail. L'expression de Scherrer comme indiquée dans le chapitre II est la suivante :

$$D = \frac{0.89 \times \lambda}{(\Delta 2\theta) \times \cos(\theta)} \quad (\text{III. 1})$$

Le paramètre de maille pour la structure cubique est donné par la formule suivante :

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

Le tableau (III.4) regroupe les mesures des largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction, la taille des cristallites et le paramètre de maille des revêtements TiN :

Dépôt déposé sur	Concentration d'azote (%)	Plan diffractant (h k l)	$2\theta(^{\circ})$	FWHM (rad)	d_{hkl} (nm)	D (nm)	a (nm)
Verre	6	(200)	43.14	0.010	0.2094	18.78	0.4188
	15		42.85	0.007	0.2091	26.71	0.4189
	25		42.74	0.005	0.2115	30.31	0.4320
Silicium	6	(111)	36.64	0.0144	0.2397	10.12	0.4151
	15		36.51	0.0111	0.2441	12.46	0.4227
	25		36.66	0.0136	0.2451	10.17	0.4245

Tableau III.4: Paramètre de maille, taille des cristallites en fonction de concentration d'azote.

Les pics principaux qui représente les plans (200) et (111) pour les dépôts sur verre et silicium respectivement sont les plus intenses Effectivement, les cristallites de la phase TiN de ses orientations cristallines ont la plus grande taille.

A partir de ces résultats on a tracé les courbes de variation de taille des cristallites et paramètre de maille des films TiN en fonction de concentration de gaz d'azote dans le plasma.

On remarque que la taille des cristallites des couches TiN déposées sur le verre augmente lorsque la concentration d'azote augmente dans le plasma. Alors que, pour les couches déposées sur le silicium la taille des cristallites des films TiN a augmenté de 10 nm à 12 nm lorsque la concentration d'azote est passée de 6% à 15%, puis elle se décroît brusquement à 25% d'azote.

La diminution de la taille des cristallites due que l'augmentation de débit de N_2 affaiblit le bombardement ionique de l'argon, qui réduit la mobilité des atomes déposés, et entraîne par conséquent la diminution des taille des cristallites [39].

En outre on remarque que dans tous les conditions le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de concentration d'azote due à l'insertion des atomes N aux sites interstitielles de la structure.

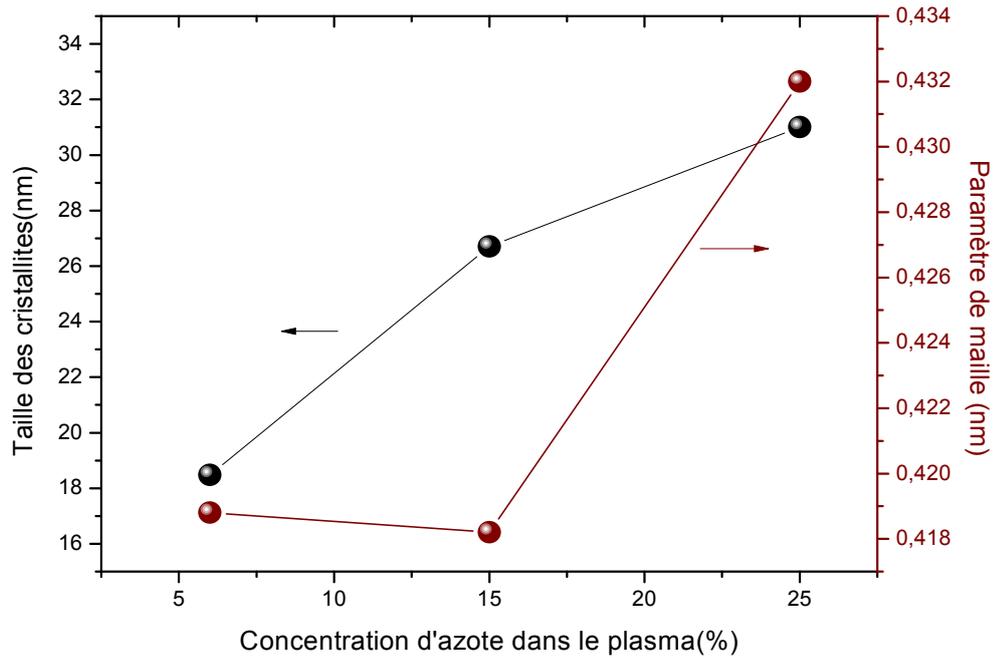


Figure III.4: Taille des cristallites et paramètre de maille des films TiN déposés sur du verre.

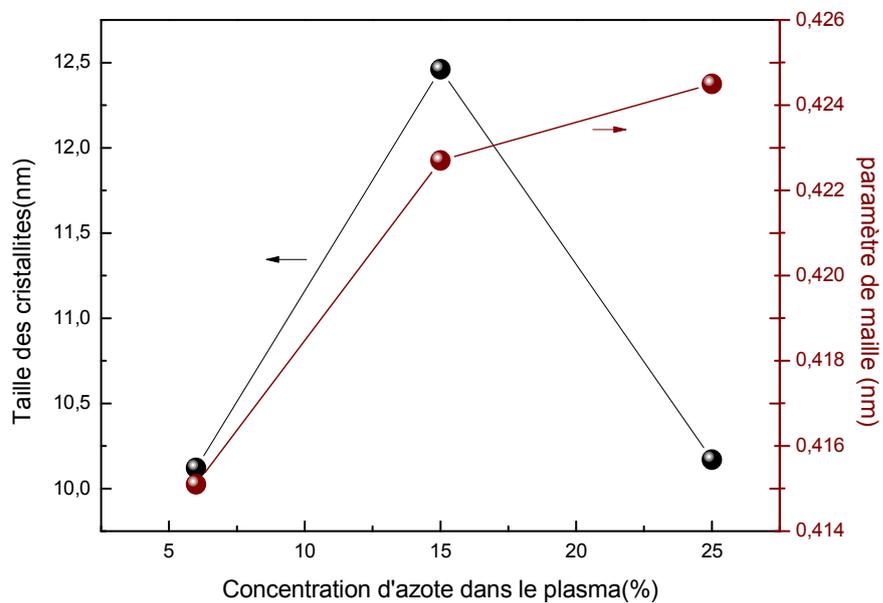


Figure III.5: Taille des cristallites et paramètre de maille des films TiN déposés sur le silicium.

III.3.2. Caractérisation morphologique :

III.3.2.1. Microscope à force atomique AFM :

III.3.2.1.1. Morphologie et la rugosité des couches TiN :

La figure (III.6) montre l'état superficiel typique de titane pur (III.6.a) et du nitrure de titane (III.6.b et III.6.c) déposé sur le silicium. L'échelle verticale (en hauteur) de différents points est indiquée sur la barre à droite de l'image.

Nous observons que la taille des îlots et la rugosité de surface dépendent de la composition chimique des revêtements. En effet, nous observons que la forme de l'état de la surface de film de titane est différente de celles de nitrure de titane, où la couche de titane présente une distribution inhomogène des grains de taille micrométrique répartis sur une surface rugueuse. Alors que la topographie de surface des dépôts TiN est composée de nombreux petits dômes (îlots) de taille nanométrique plus en plus homogènes répartis sur une surface moins rugueuse (lisse). La morphologie de nos échantillons peut être expliquée par est le changement de mode de croissance, d'une croissance bidimensionnelle (2D) ou de type (Frank-vander Merwe) pour le film de titane à une croissance tridimensionnelle (3D) ou (de type Volmer-weder) pour les films de nitrure de titane.

La rugosité (rms) de la surface de nos revêtements est de 6 nm pour le film de titane et de 4 nm et 5 nm pour TiN à 15% et 25% d'azote respectivement. Ces résultats confirment nos observations sur la nature de la surface de nos revêtements, ou le film de titane montre la plus grande valeur de rugosité (6 nm), tandis que les films de nitrure de titane avec une surface lisse ont des valeurs plus petites (4 nm et 5 nm). Cette diminution de rugosité entraîne une réduction de coefficient de frottement et par conséquent le phénomène d'usure.

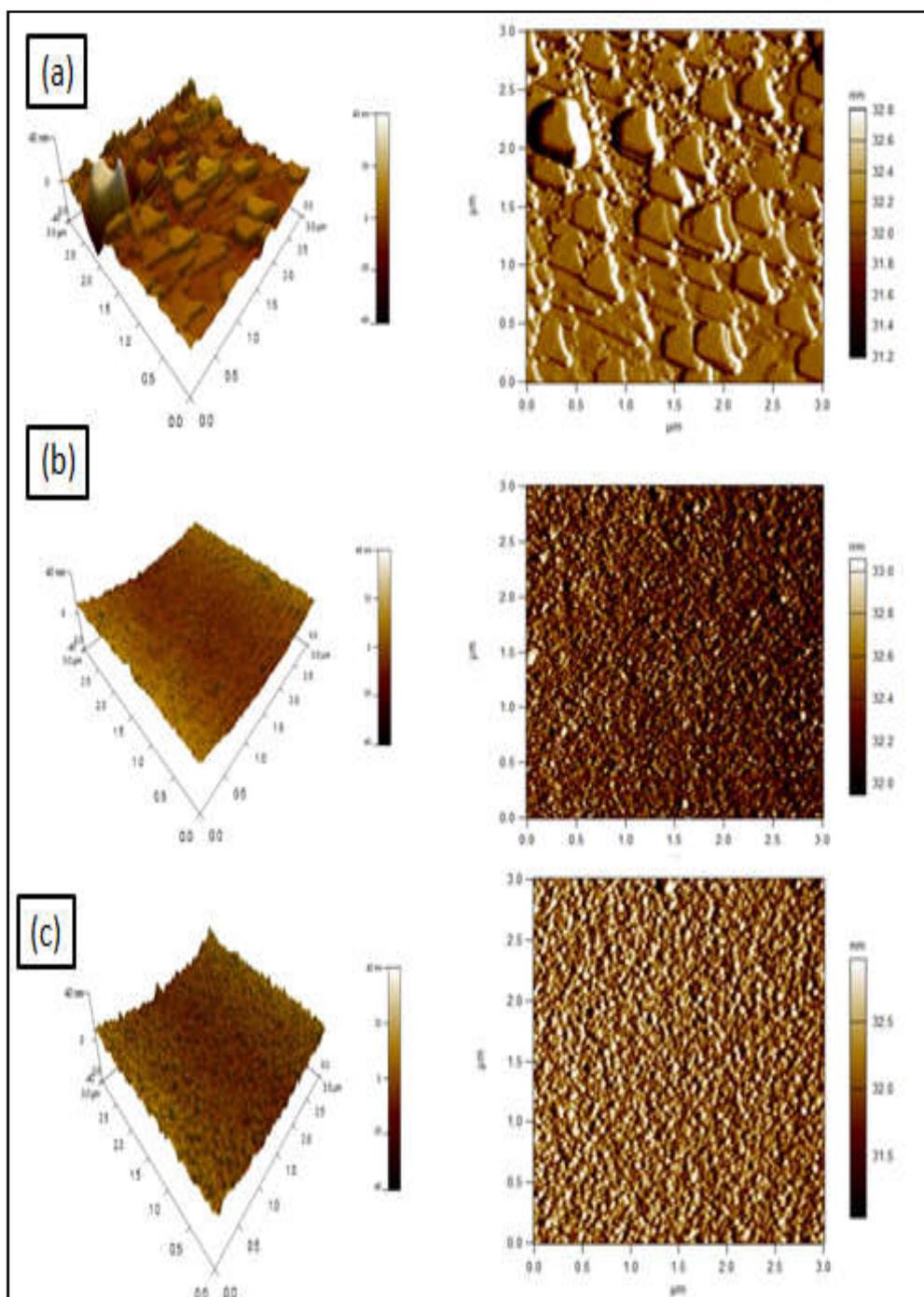


Figure III.6: Images AFM 2D et 3D de la topographie de surface de revêtements Ti-N élaborés par pulvérisation magnétron DC à différente concentration d'azote dans le plasma (a) 0%, 15%(b) et (c) 25%.

III.3.3. Caractérisation mécanique :

III.3.3.1. Essai de dureté :

La dureté Vickers a été mesurée avec un testeur Micro-Vickers de type AFFRI décrit dans le chapitre II. La charge appliquée est de 100 g, l'empreinte a été observée avec une caméra et enregistré à l'aide d'un logiciel Atlas pour la mesure de la dureté.

Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

La figure (III.7) montre quelques images des essais de dureté Vickers sur trois films de nitrure de titane à différentes concentration d'azote. D'après ses tests, la valeur de la dureté est de 1195 HV, 1134 HV et 1080 HV pour les échantillons TiN1 (6% N₂), TiN2 (15%N₂) et TiN3 (25% N₂), respectivement. Plusieurs travaux sur le nitrure de titane ont été trouvés dans la littérature, exemple Ito et al [40], Nukata [41] et Yutaka Tamura [42] ont rapporté que la dureté du nitrure de titane était de 1170 HV, 1370 HV 1300HV respectivement. Cette légère différence entre les valeurs de la dureté correspond à la technique d'élaboration utilisée par chaque chercheur et la nature de substrat.

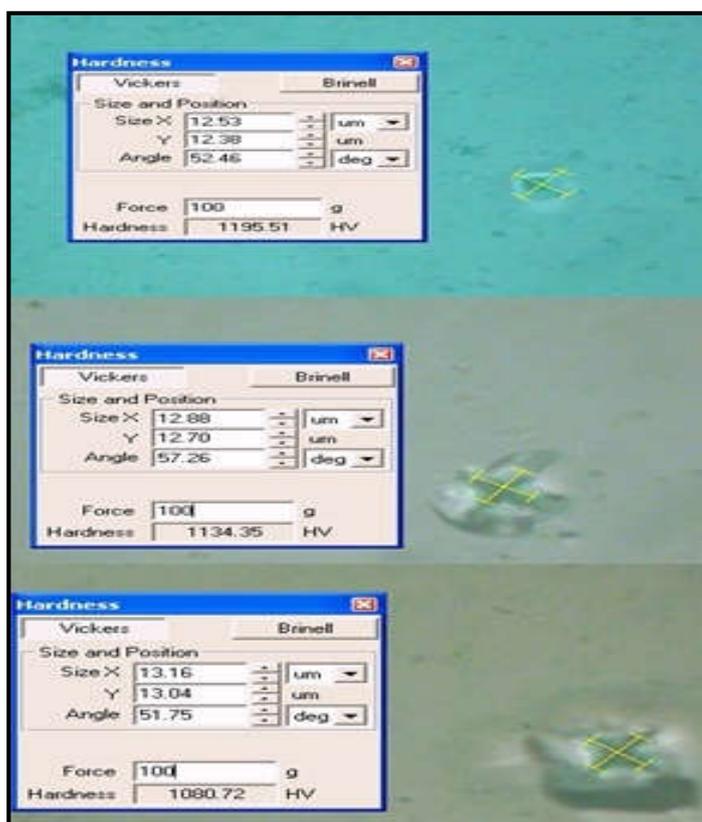


Figure III.7: Dureté Vickers de nitrure de titane avec une charge de 100g

Yutaka Tamura[42] a rapporté aussi que la dureté de titane était de 146 HV, la figure (III.8) représente une comparaison entre la dureté Vickers de titane et de nitrure titane déposés à 6% d'azote. On remarque que le nitrure de titane avait une valeur environ 10 fois plus élevée que le titane.

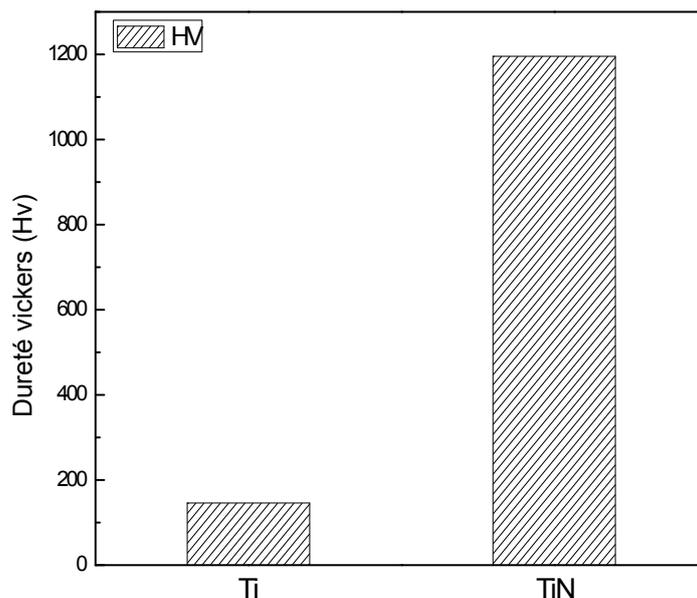


Figure III.8: Comparaison entre la dureté de titane et de nitrure de titane.

III.3.3.2. Influence du débit d'azote sur la dureté Vickers du nitrure de titane :

La figure (III.9) montre la dépendance à la concentration d'azote de la dureté Vickers, nous pouvons voir que le film produit à 6% d'azote a eu la plus grande valeur de la dureté qui correspond à 1119HV, cette valeur maximale peut être expliquée par le changement de la nature de liaison atomique (métallique de Ti à une liaison mixte de TiN). On remarque aussi une diminution de la dureté Vickers avec l'augmentation de la concentration d'azote, cette diminution est expliquée par le changement de la stœchiométrie des films TiN ainsi les liaisons atomiques.

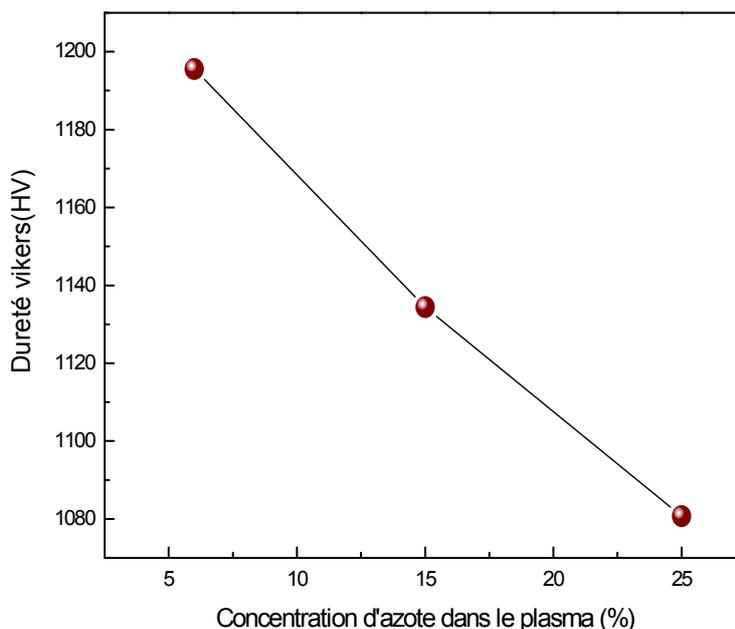


Figure III.9: Dureté Vickers en fonction de débit d'azote.

III.4. Corrélation entre les propriétés structurales et mécaniques de TiN :

Dans cette partie on s'intéresse à l'évolution des propriétés mécaniques (dureté) des couches en fonction leurs propriétés structurales. Afin de trouvé une corrélation entre les propriétés mécaniques et structurales. Nous avons tracés le graphe de variation de la dureté et la taille des cristallites en fonction de concentration d'azote dans le plasma.

La figure (III.10) montre que la dureté de nitrure de titane dépend de la taille des cristallites, on observe que la dureté diminue lorsque la taille des cristallites calculée par la méthode de Scherrer est augmentée. Cependant, plus les cristallites sont petits, plus il y a de joints de grains, et donc plus le mouvement des dislocations est entravé. Ceci est connu comme l'effet de Hall-Petch défini par la relation [43] :

$$H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{D}} \quad (\text{III. 3})$$

Où H_0 est la dureté intrinsèque du monocristal, k une constante et D la taille des cristallites.

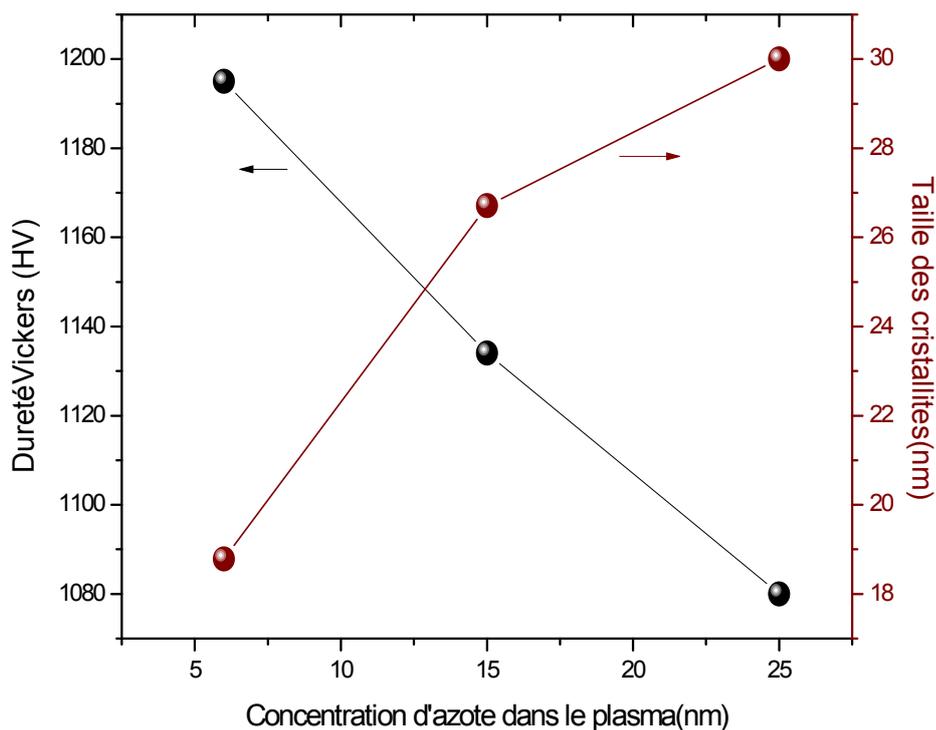


Figure III.10: Dureté et taille des cristallites en fonction de concentration d'azote

III.5. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de débit de gaz réactif (azote) sur les différentes propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements de nitrures de titane. Nous avons montré que les différentes propriétés des revêtements sont sensiblement affectées par la concentration d'azote dans le plasma et le substrat utilisé.

Ce travail a permis de révéler les points suivants :

- L'analyse microstructurale DRX montre l'orientation préférentielle (111) de la phase TiN pour les dépôts déposés sur le silicium et (200) pour les films déposés sur le verre.
- La topographie de la surface dépend de la composition chimique des revêtements TiN.
- Le revêtement TiN déposés à 6% d'azote est caractérisé par une dureté plus élevés que celles déposés à 15 et 25%.
- La dureté de nitrure de titane dépend de la taille des cristallites où elle est maximale pour la plus petite taille.



**Conclusion
Générale**

Conclusion générale

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

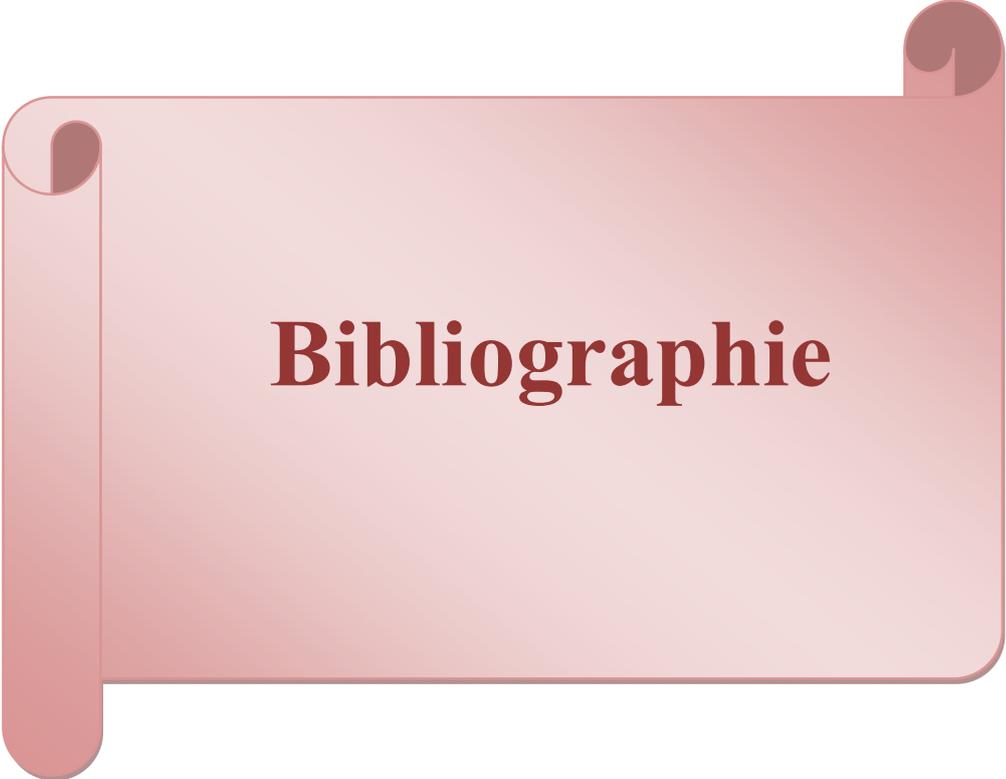
En premiers lieu, une caractérisation de plasma a été faite par la spectroscopie d'émission optique, et des couches de TiN ont été étudiées en fonction des conditions de dépôts. On a étudié l'influence de l'azote dans le plasma sur les propriétés mécaniques et structurales et morphologiques.

Les analyses des couches par diffraction des rayons X indiquent que les revêtements déposés sur le verre possèdent une orientation préférentielle dans la direction cristallographique $\langle 200 \rangle$ pour les différentes concentrations d'azote, tandis que celles déposés sur le silicium possèdent une orientation préférentielle dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$ et qui devient $\langle 200 \rangle$ à 25% d'azote, ces analyses ont montré aussi que l'augmentation de l'azote à 15% et 25% conduit à l'apparition d'une nouvelle phase Ti_2N cubique lorsque on utilise le substrat de silicium. Par la suite une étude qui a reposée sur la variation de taille des grains montre que ces derniers diminuent lorsque la concentration d'azote augmente car il affaiblit l'énergie des atomes pulvérisés donc réduit la mobilité des atomes déposés et entraîne par conséquent la diminution des taille des cristallites.

Les analyses morphologiques par AFM indiquent un mode de croissance bidimensionnelle avec une distribution inhomogène des grains pour les couches de titane pur et une croissance tridimensionnelle avec une distribution homogène des îlots pour les couches TiN.

Dans le cadre d'étude les propriétés mécanique de TiN la micro-dureté de notre revêtements a été mesurée, cette analyse a montrée que la dureté de TiN diminue lorsque la teneur de l'azote augmente.

Pour compléter cette étude, il serait bon de corréler les résultats des propriétés structurales avec les propriétés mécaniques de nitrure de titane, cette étude montre que la dureté Vickers de nitrure de titane dépend de la taille des cristallites de ces derniers est cela a était confirmer par la loi de Hall-Petch.



Bibliographie

Bibliographie

- [1]Leyens.C, Peter.M. (2003). titanium and titanium alloys,fondamentales applications.
- [2]Lafait.J, J_M.Behaghel,Serge.B,Rivory.J. (1981). journal de physique,tome 42.
- [3]Mattew.J, Danachier.Jr. (2000). titanium,A technical guide,second edition.
- [4]Mendibide.Ch. (2003). thèse de doctorat. l'institut national des sciences appliquées,lyon.
- [5]Artrou.M. (2002). thèse de doctorat. université bordeaux.
- [6]Okomoto.H. (2000). Desk hand book phase diagrams for alloys. ASM international.
- [7]Gahlin.R,Bromark.M,Hedenvist.S,Hagmark.S,Hakansson.G. (1995). surface and cotings technology,vol 76.
- [8]Schiller.S, Heisig.U, Beister.G, Steinfelder.K, Strümpfel.J, Korndörfer.C, Sieber.W. (1984).Thin Solid Films. vol118.
- [9] Sundgren.J-E, Johansson.B.-O,Hentzell. H.T.G, Karlsson S-E. (1983).Thin Solid Films , vol 105.
- [10] Sproul, W. (1996). surface and coatings technology vol 81 .
- [11] Chou.W-J, Yu.G-P,Huang J-H. (2002). Surface and Coatings Technology, vol 149.
- [12]Pimault.M. (2006). cours technique de dépôt,master MATEC-CEDER.
- [13]Donald.M Matex. (1998). handbook of physical vapoor desposition PVD.
- [14]Petrova,Barna.P B,Hultman.L,Green J.E. (2003). journal of vacuum science and technology,vol 21.
- [15]Rohde.S.L. (1994). Sputter deposition in ASM handbook,vol 5.
- [16]Tavsanaglu.T. (2009). thèse de doctorat. université technique d'istanbul.
- [17]Tlili.B. (2016). thèse de doctorat. l'écol national d'ingénieurs de tunis.
- [18]Benlatreche.Y. (2005). mémoire de magister. université mentouri constantine.
- [19]Bouaouina.B. (2017). thèse de doctorat. université boumerdés.
- [20]Chengi.J. (2011). thèse de doctorat. université paris sud.
- [21]Hollandes.E, Campbell.Ds. (1968). journal of materiels science,vol 3.
- [22]Berg.S,Nyberg.T. (2005). thin solid films,vol 476.
- [23]Rousselot.C,Martin.N. (2001). surface and cotings technology,vol206.
- [24]Zoubian.F. (2013). thèse de doctorat. université blaiese pascal.
- [25] Lattreche, M. (1993). thèse de doctorat. l'Université Paul Sabatter de ,Toulouse.

Bibliographie

- [26] Bounaka, F. (2008). mémoire de magister. université mentouri ,constantine.
- [27] Bragg, W. H. (1934). The universe of light Macmillan,New York.
- [28] Peng, J. (2006). thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.
- [29] Ghislaine, C. (2000). imagerie de surface de polymère :microscope à force atomique.
- [30] C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, J. Machet. (1996). surface and coatings technology.
- [31] Mauro, C. (2005). appl of AFM for surface characterization.
- [32]Rezokhanlou, R. (1993). the hardness test. direction des études et des recherches,département étude des matiréaux,france .
- [33] Dominique, F. (1998). essais mécaniques des métaux ,essai de durté. technique de l'ingénieur.
- [34]Robert, L. (1997). thèse de doctorat. université de franche comté .
- [35] K.L.Dahm,W.G.Ferguson,R.Murakami ,P.A.Dearnley. (1994). carbon cotings. surface engirneeig vol.10 .
- [36] W. Martin, "Nist atomic spectra database <http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main.asd>, 2003.
- [37]Sailer.R, McCarthy.G. (1993). North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA: ICDD Grant-in-Aid.
- [38]Lobier, Marcon., C. R. (1969). seances acad .Sci. paris .
- [39] Arshi.N,Lu.J,Joo.Y.K.,Lee.C.G,Yoon.J.H.,Ahmed.F. (2012). Mater.chem,phys.
- [40]Ito.A,Taterchi.T,Aoyagij,Honma.J. (1991). biomater soc,vol 236,japanese .
- [41]Nukata.K,Shika.I. (1995). Osaka odomtoll soc,vol 31,japanese.
- [42]Yutaka.T,Atsuro.Y,Fumio.W,motohiro.Uo,Takao.K. (2002). the japanese institute of metals,vol43.
- [43]Jang.JCS ,Katch.CC.(1990) .metallurgica et materiala.

