

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

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté de Technologie**

**Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**Azibi Mourad**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT Science en :**

**Filière : Science et Génie des Matériaux**

**Option : Physique et mécanique des matériaux**

**TITRE : Etude des propriétés mécaniques et électrochimiques des revêtements à base de nitrures de zirconium élaborés par pulvérisation magnétron.**

**Devant le jury composé de :**

Mr Zerizer Abdellatif	Pr	UMBB	Président
Mr Aknouche Hamid	Pr	UMBB	Directeur
Mme Saoula Nadia	D.R	CDTA	Co- Directeur
Mr Bilek Ali	Pr	UMMTO	Examineur
Mr Abaidia Seddik El Hak	Pr	UMBB	Examineur
Mr Hassani Salim	D.R	CDTA	Examineur

*Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance :*

*A mon cher père et ma chère mère : Said et Baya*

*A mon épouse : Imane*

*A mon frère et mes sœurs : Hamid, Ghania, Rabia et Kahina*

*A mon oncle : Slimane*

*A mes Grands-mères : Saadia et Djouher*

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Plasmas & Applications, de la Division des Milieux Ionisés et Lasers, du Centre des Développement Technologies avancées (CDTA) de Baba Hassen (Alger).

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements au Dr. SAOULA Nadia directeur de recherche au laboratoire Plasmas & Applications, du CDTA, qui a dirigé ce travail efficacement et pour m'avoir accueilli dans son équipe. Je lui dois beaucoup pour la confiance et la considération qu'elle m'a toujours octroyée.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Monsieur AKNOUCHE Hamid pour son encadrement, ses conseils avisés, et ses corrections. Je remercie Monsieur Zerizer Abdellatif d'avoir accepté de présider mon jury de ma thèse.

Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce document, je remercie le Professeur Bilek Ali ; Professeur Abaidia Seddik El Hak et Docteur Hassani Salim Directeur de recherche d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je suis très reconnaissant aux techniciens et chercheurs du Laboratoire Plasma & Applications. Je remercie également toute l'équipe de caractérisation du CDTA pour leur aide inconditionnelle concernant les analyses de diffraction des rayons X, de spectroscopie Raman, de nanoindentation et de microscopie à balayage. Je remercie également M. Mohamed Redha Khelladi du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures, Université Ferhat Abbas-Sétif pour son aide concernant les analyses d'AFM.

Merci à mes amis de toujours pour leurs encouragements et leur soutien, notamment Abdelkader, Noureddine, Brahim et Fethi. Merci à tous mes amis qui m'ont soutenu durant mon cursus.

Merci à ma grande famille, mon oncle et mes tantes pour leur soutien, leurs encouragements et leur compréhension.

Merci à ma petite famille. Mon père et ma mère, merci pour votre soutien, votre patience et vos encouragements. Merci à ma femme Imane, pour la patience et le soutien dont elle a fait preuve pendant toute la durée de cette thèse, Merci à mes sœurs Ghania, Rabia et Kahina et mon frère Hamid. Je vous remercie d'être mon plus grand soutien tout le long de ma vie.

## المخلص

يتعلق العمل المقدم في هذه الرسالة بدراسة الخواص الهيكلية والميكانيكية والكهروكيميائية لطلاءات نيتريد الزركونيوم المترسبة على الفولاذ المقاوم للصدأ AISI 316L و السيليكون أحادي البلورية (100) عن طريق رش المغنطرون بالترددات الراديوية بنسب نيتروجين مختلفة  $[N_2 / (Ar + N_2)]$  (0 ، 12 ، 16 ، 20 و 25٪) واستقطاب الركيزة (0 ، -50 و -100 فولت).

المسح المجهرى للإلكترون، الفحص المجهرى للقوة الذرية، حيود الأشعة السينية (XRD) ورامان (Raman) تستخدم لدراسة التشكل السطحي والبنية الدقيقة للأغشية الناتجة. يتم تقييم الخصائص الميكانيكية والكهروكيميائية لجميع الطلاءات ومقارنتها مع AISI 316L غير المطلي لاستكشاف فعالية تعديل السطح. تظهر تحليلات XRD و Raman أن جميع الأفلام بلورية. تؤدي الزيادة في محتوى النيتروجين إلى تحول المرحلة السداسية لـ  $\alpha$ -Zr إلى مكعب c-Zr ، ثم إلى مراحل مختلطة من  $\alpha$ -Zr و مكعب c-ZrN مركزية الوجوه بينما ترسب أفلام Zr-N مع نيتروجين ثابت أظهر المستوى والجهد التحيز السالب للركيزة من 0-100 فولت بنية c-ZrN بنسج يتراوح من (200) إلى (111).

جميع الأفلام أكثر صلابة بكثير من الركيزة AISI 316L غير المطلية بقيم صلابة نانوية تتراوح من 26.3 إلى 39.3 جيجا باسكال.

باستخدام طريقة الاستقطاب الديناميكي الفعال، تمت دراسة سلوك التآكل للأغشية في محلول هانك. تظهر المقارنة بين الركائز غير المطلية والمغلقة انخفاضًا في كثافة تيار التآكل لجميع العينات المطلية. أظهرت أفلام c-Zr أقل تيار تآكل وأعلى مقاومة للاستقطاب مقارنة بطبقات أخرى؛ ترجع هذه النتائج إلى انخفاض كثافة الخلل في نظام طلاء c-Zr الناتج عن ارتفاع تبلور الفيلم. في أنظمة الطلاء القائمة على c-ZrN ، لوحظ أن كثافة تيار التآكل تتغير مع النسيج على جانب واحد ومع الحجم البلوري على الجانب الآخر. تؤثر هاتان المعلمتان على جودة الطلاء بالإضافة إلى وجود عيوب في هذه الأفلام.

**الكلمات المفتاحية:** الطلاءات، الأغشية الرقيقة، الرش المغنطروني، ZrN، الميكانيكا، التآكل.

## Résumé

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'étude des propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques des revêtements de nitrure de zirconium déposés sur de l'acier inoxydable AISI 316L et du silicium monocristallin (100) par pulvérisation magnétron radiofréquence à différents taux d'azote  $[N_2/(Ar+N_2)]\%$  (0, 12, 16, 20 et 25%) et de la polarisation du substrat (0, -50 et -100V).

Le microscope électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la diffraction des rayons X (XRD) et Raman sont utilisés pour étudier la morphologie de surface et la microstructure des couches obtenues. Les propriétés mécaniques et électrochimiques de tous les revêtements sont évaluées et comparées à l'AISI 316L non revêtu pour explorer l'efficacité de la modification de surface. Les analyses XRD et Raman montrent que tous les couches sont cristallines. L'augmentation de la teneur en azote conduit à une transformation de la phase hexagonale de  $\alpha$ -Zr en c-Zr cubique, puis en phases mixtes de  $\alpha$ -Zr et de c-ZrN cubique à faces centrées alors que les couches Zr-N déposées avec un taux d'azote fixe et une tension de polarisation de substrat négative de 0-100 V présentaient une structure c-ZrN avec une texture qui varie de (200) à (111).

Toutes les couches sont considérablement plus dures que le substrat AISI 316L non revêtu avec des valeurs de nanodureté allant de 26.3 à 39.3 GPa.

En utilisant la méthode de polarisation potentiodynamique, le comportement à la corrosion des couches a été étudié dans la solution de Hank. La comparaison entre les substrats non revêtus et revêtus montre une diminution de la densité de courant de corrosion pour tous les échantillons revêtus. Les couches c-Zr ont présenté un courant de corrosion le plus faible et la résistance de polarisation la plus élevée par rapport aux autres revêtements ; ces résultats sont dus à la densité de défauts plus faible du système de revêtement c-Zr résultant de la plus haute cristallinité de la couche. Dans les systèmes de revêtement à base de c-ZrN, il a été observé que la densité de courant de corrosion change avec la texture d'un côté et avec la taille des cristallites d'un autre côté. Ces deux paramètres affectent la qualité du revêtement ainsi la présence de défauts dans ces couches.

**Mots clés** : revêtements, couches minces, pulvérisation magnétron, ZrN, mécanique, corrosion

## **Abstract**

The work presented in this thesis concerns the study of the structural, mechanical and electrochemical properties of zirconium nitride coatings deposited on AISI 316L stainless steel and monocrystalline silicon (100) by radiofrequency magnetron sputtering at different nitrogen percentage [ N<sub>2</sub> / (Ar + N<sub>2</sub>)]% (0, 12, 16, 20 and 25%) and the substrate polarization (0, -50 and -100V).

Scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction (XRD) and Raman are used to study the surface morphology and microstructure of the resulting films. The mechanical and electrochemical properties of all coatings are evaluated and compared to uncoated AISI 316L to explore the effectiveness of the surface modification. XRD and Raman analyzes show that all films are crystalline. The increase in the nitrogen content leads to a transformation of the hexagonal phase of  $\alpha$ -Zr into cubic c-Zr, then into mixed phases of  $\alpha$ -Zr and face-centered cubic c-ZrN whereas Zr-N films deposited with a fixed nitrogen level and a negative substrate bias voltage of 0-100 V exhibited a c-ZrN structure with a texture varying from (200) to (111).

All films are considerably harder than the uncoated AISI 316L substrate with a nanohardness values ranging from 26.3 to 39.3 GPa.

Using the potentiodynamic polarization method, the corrosion behavior of films was studied in Hank's solution. Comparison between uncoated and coated substrates shows a decrease in corrosion current density for all coated samples. The c-Zr films exhibited the lowest corrosion current and the highest polarization resistance compared to other coatings; these results are due to the lower defect density of the c-Zr coating system resulting from the higher crystallinity of the film. In c-ZrN based coating systems, it was noticed that the corrosion current density changes with texture on one side and with crystallite size on the other side. These two parameters affect the quality of the coating as well as the presence of defects in these films.

**Key words:** coatings, thin films, magnetron sputtering, ZrN, mechanics, corrosion.

**SOMMAIRE**

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux.....	IV
Liste des abréviations et symboles.....	V
INTRODUCTION GENERALE .....	1
Références .....	5

**CHAPITRE I : NITRURES DE ZIRCONIUM**

I.1- SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
I.2- LE ZIRCONIUM.....	8
I.3- LE NITRURE DE ZIRCONIUM.....	9
I.3.1- Diagrammes de phases de Zr-N.....	9
I.3.2- Propriétés physico-chimiques de Zr-N.....	11
I.4- ÉTUDE THÉORIQUE DES PROPRIÉTÉS DES PHASES DE Z-N.....	14
I.4.1- Stabilité des phases de Zr-N .....	14
I.4.2- Propriétés électroniques.....	18
I.4.2.1- Structure de bande.....	18
I.4.2.2- Densité d'état électronique .....	20
Références .....	22

**CHAPITRE II : TECHNIQUES DE DÉPÔT DE COUCHES MINCES**

II.1- INTRODUCTION.....	28
II.2- LA PULVÉRISATION CATHODIQUE.....	29
II.2.1- Principe.....	29
II.2.2- Types de pulvérisation cathodique .....	31
II.2.2.1- Pulvérisation DC.....	31
II.2.2.2- Pulvérisation RF .....	32
II.2.2.3- Pulvérisation par faisceau ionique.....	33
II.2.3- Dépôt assisté par faisceau d'ions.....	34
II.2.4- Pulvérisation magnétron .....	34
II.2.5- Pulvérisation réactive .....	36
Références .....	37

**CHAPITRE III : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

III.1- PRÉPARATION DES COUCHES Zr-N .....	38
III.1.1- Équipement de dépôt.....	38
III.1.1.1- Système de pompage.....	39
III.1.1.2- Une armoire électrique.....	39
III.1.2- Méthode et procédures expérimentales.....	39

---

III.2- CARACTERISTIQUES DU PLASMA ET METHODES D'ANALYSES DES COUCHES	42
III.2.1- Caractérisation électrique de la décharge – tension d'auto-polarisation	42
III.2.2- Microscope électronique à balayage MEB	43
III.2.3- Microscope à force atomique AFM	43
III.2.4- Analyse par diffraction des rayons X	45
III.2.5- La spectroscopie Raman	47
III.2.6- Mesures des propriétés mécaniques	49
III.2.7- Mesures des propriétés électrochimiques	52
III.2.7.1- Techniques d'étude de la corrosion	52
III.2.7.2- Mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP)	53
III.2.7.3- Techniques de polarisation	53
Références	56
CHAPITRE IV : RESULTAS ET DISCUSSION	
IV.1- ETUDE ELECTRIQUE DE LA DECHARGE	58
IV.2- ETUDE DE LA VITESSE DE DEPOT	61
IV.2.1- Vitesse de dépôt en fonction du taux de gaz réactif	61
IV.2.2- Vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat	63
IV.3- MORPHOLOGIE DE NITRURE DE ZIRCONIUM	64
IV.4- STRUCTURE DES COUCHES Zr-N	72
IV.4.1- Effet du taux d'azote	72
IV.4.2- Effet de la polarisation du substrat	74
IV.5- ETUDE DE LA DURETE	86
IV.5.1- Effet de taux d'azote sur la dureté du Zr-N	87
IV.5.2- Effet de la polarisation sur la dureté du Zr-N	88
IV.6- ETUDE DE LA CORROSION	95
Référence	101
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	106



**Liste des figures**

Figure I.1 : Diagramme de phases Zr-N d'après Domagala et al. [32].....	10
Figure I.2 : Structure cristalline de c-ZrN, c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	13
Figure I.3 : Structure de bandes de (A) c-ZrN, (B) c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (C) o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	18
Figure I.4 : Densité d'états totale et partielle de (A) c-ZrN, (B) c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , (C) o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	19
Figure II.1 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces [1].....	28
Figure II.2 : Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique et principaux mécanismes issus de l'interaction de l'ion incident à la surface de la cible. [6].....	30
Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental.....	38
Figure III.2 : Echantillons d'acier AISI 316L après revêtement.....	41
Figure III.3 : Principe d'un système de pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) [3].....	42
Figure III.4 : Schéma de principe du microscope AFM montrant la détection de la déflexion du levier par faisceau laser réfléchi vers un détecteur quatre-quadrants [8].....	44
Figure III.5 : Processus de diffusion Rayleigh et Raman [18].....	48
Figure III.6 : (A) Courbe charge-déplacement typique et (B) modèle de déformation d'un échantillon élastique-plastique pendant et après l'indentation [20].....	50
Figure III.7 : Courbe de polarisation schématisée montrant l'extrapolation de Tafel.....	54
Figure IV.1 : Variation de l'autopolarisation V <sub>DC</sub> en fonction de la pression totale d'une décharge d'argon et d'azote. (75% Ar, 25% N <sub>2</sub> ).....	59
Figure IV.2 : Variation de l'autopolarisation V <sub>DC</sub> en fonction de la puissance d'une décharge d'argon et d'azote. (75% Ar, 25% N <sub>2</sub> ).....	59
Figure IV.3 : Pression totale en fonction du débit d'azote d'une décharge RF d'une cible de zirconium sous une puissance de 250 W.....	60
Figure IV.4 : Vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux.....	62
Figure IV.5 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation dans le mélange argon- Azote (84%- 16%).....	64
Figure IV.6 : Morphologies des dépôts de Zr-N à des pourcentages d'azote différents.....	65-66
Figure IV.7 : Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Thornton [11].....	67

Figure IV.8 : Morphologies des dépôts de ZrN à des polarisations du substrat différentes avec un pourcentage d'azote de 16%.....	68
Figure IV. 9 : Images AFM 2D et 3D des couches de Zr-N réalisées sous différents taux d'azote...	70
Figure IV. 10 : Images AFM 2D et 3D des couches de Zr-N réalisées sans et avec polarisation du substrat. ....	71
Figure IV.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de Zr-N en fonction du taux d'azote.....	73
Figure IV.12 : Diagrammes de diffraction des rayons X de Zr-N en fonction de la polarisation dans le mélange argon-azote (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	74
Figure IV.13 : Variation de la position du pic caractéristique de ZrN : (A) en fonction du taux d'azote et (B) en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	75
Figure IV.14 : Variation du paramètre de maille : (A) en fonction du taux d'azote et (B) en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	76
Figure IV.15 : Coefficient de texture en fonction : (A) du taux d'azote et (B) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	77
Figure IV.16 : Variation de la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallite par unité de surface (N) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) en fonction : (à gauche) du taux d'azote et (à droite) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	81
Figure IV.17 : Spectre Raman de Zr-N en fonction du taux d'azote.....	84
Figure IV.18 : Spectre Raman des trois couches de ZrN obtenues à différentes polarisations du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	85
Figure IV.19 : Courbe force-déplacement des couches de Zr-N en fonction de du taux d'azote.....	87
Figure IV.20 : Courbe force-déplacement des couches de Zr-N en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	90
Figure IV.21 : Variation de la dureté et de la taille des cristallites des couches de Zr-N en fonction de : (A) du taux d'azote et (B) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N <sub>2</sub> ).....	93
Figure IV.22 : Variation de la dureté (H) et le module de Young des revêtements Zr-N déposés en fonction du taux d'azote et de la polarisation du substrat.....	95

Figure IV.23 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de Zr-N sous différents taux d'azote dans la solution de Hank.....	96
Figure IV.24 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de Zr-N sous différentes polarisation du substrat (0V, -50V, -100V) dans la solution de Hank.....	96
Figure IV.25 : Efficacité de protection et résistance de polarisation de l'acier AISI 316L avec et sans revêtement (dans les conditions de dépôt de taux d'azote et de la polarisation du substrat) dans la solution de Hank.....	100

**Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Propriétés physique de zirconium.....	9
Tableau I.2 : Résumé des phases d'équilibre du système ZrN.....	11
Tableau I.3 : Paramètres de maille et les enthalpies de formation $H^{0K}$ (KJ/mol) calculés de c-ZrN, c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> comparés aux résultats expérimentaux.....	16
Tableau I.4 : Constantes élastiques (Cij), le module d'élasticité isostatique (B) et le module de Young (E) calculés des composés c-ZrN, c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à 0 GPa (les valeurs sont en GPa).....	17
Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L.....	39
Tableau III.2 : Paramètre de dépôt des couches de Zr-N.....	41
Tableau IV.1 : Variation de la taille des cristallites (L), épaisseur (t) et la macro-contrainte ( $\sigma$ ) des couches de Zr-N déposés sous différents taux d'azote et de polarisation du substrat.....	82
Tableau IV.2 : Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) et la symétrie des modes de vibration Raman de c-ZrN obtenues après déconvolution des spectres Raman.....	86
Tableau IV.3 : Dureté (H), module de Young (E), les rapports H/E* et H <sup>3</sup> /E* <sup>2</sup> des couches de Zr-N déposées sous différents taux d'azote et de polarisation.....	89
Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques des tests de polarisation potentiodynamique obtenue à partir de la méthode Tafel de l'acier AISI 316L avec et sans revêtement (dans les conditions de dépôt de taux d'azote et de la polarisation du substrat) dans la solution de Hank .....	97

Liste des abréviations et symboles

<b>ZrN</b> : Nitrure de zirconium	<b><math>d_{hkl}</math></b> : Distance interréticulaire
<b>CDTA</b> : Centre de Développement des Technologies Avancées	<b>T.C (hkl)</b> : Coefficients de texture
<b>CASTEP</b> : Cambridge Serial Total Energy Package	<b><math>\delta</math></b> : Densité de dislocation
<b>RFMS</b> : Pulvérisation Magnétron Radiofréquence	<b>N</b> : Nombre de cristallites par unité de surface
<b>LH-DAC</b> : Cellule à Enclumes de Diamant et chauffage Laser	<b><math>\epsilon</math></b> : Micro-déformation
<b>ALD</b> : Dépôt de couches atomiques	<b><math>\sigma</math></b> : Macro-contrainte
<b>DC</b> : Courant continu	<b><math>\epsilon'</math></b> : Macro-déformation
<b>AC</b> : Courant alternatif	<b>L</b> : Taille moyenne des cristallites
<b>ASTM</b> : Société Américaine pour les Essais et les Matériaux	<b>t</b> : Epaisseur des revêtements.
<b>EBPVD</b> : Dépôt physique en phase vapeur par faisceau d'électrons	<b>H</b> : Dureté
<b>hcp</b> : Structure cristalline hexagonale compacte	<b>E</b> : Module de Young
<b>c</b> : Structure cubique	<b>RMS</b> : Rugosité quadratique moyenne
<b>CVD</b> : Dépôts chimiques en phase vapeur	<b>FWHM</b> : Largeur totale à mi-hauteur du pic
<b>PECVD</b> : CVD améliorée par plasma	<b>Rp</b> : Résistance de polarisation
<b>PVD</b> : Dépôt physique en phase vapeur	<b><math>i_{corr}</math></b> : Courant de corrosion
<b>RF</b> : Radiofréquence	<b>E<sub>corr</sub></b> : Potentiel de corrosion
<b>AISI 316L</b> : Institut Américain du Fer et de l'Acier 316L	<b>Ba</b> : Pente anodique de Tafel
<b>AFM</b> : Microscope à force atomique	<b>Bc</b> : Pente cathodiques de Tafel
<b>MEB</b> : Microscopie Electronique à Balayage	<b>P</b> : Porosité
<b>DRX</b> : Diffraction des rayons X	<b>Pe</b> : Efficacité de protection
<b>SE</b> : Electrons secondaires	<b>BSE</b> : Electrons rétrodiffusés

# **-INTRODUCTION GENERALE-**

## INTRODUCTION GENERALE

La métallurgie est l'un des domaines de recherche qui influencent directement le développement industriel dans le monde. Cela concerne toutes les industries : chimique, automobile, pétrolière, médicale, construction et alimentaire. C'est pour cette raison que la communauté scientifique est constamment à la recherche de moyens de produire de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés mécaniques, thermiques et propriétés de résistance à la corrosion, ce dernier étant un domaine qui fait l'objet de recherches constantes et croissantes et développement au niveau industriel. Selon le domaine d'application, les matériaux doivent résister à la corrosion environnementale pendant leur durée de service. Un exemple bien connu est le cas des implants, où le matériau doit non seulement avoir des propriétés mécaniques nécessaires pour remplacer une pièce osseuse ou pour favoriser la croissance des cellules osseuses, mais aussi doit être inoffensif dans un environnement physiologique en service in vivo.

Sachant que la détérioration d'un matériau se produit en raison de l'action de l'environnement sur celui-ci ou de l'interaction avec les substances auxquelles il doit résister lors de sa mise en service, mais en plus, la pièce que forme le matériau doit résister aux contraintes mécaniques, la corrosion sous contrainte étant la plus grave, car elle conduit à la rupture de la pièce. Par conséquent, il est nécessaire de développer des matériaux métalliques ou céramiques protecteurs qui améliorent les propriétés mécaniques de la matrice et qui, au contact de l'atmosphère, produisent des oxydes protecteurs qui agissent comme une barrière au contact direct avec l'environnement corrosif et isoler le matériau de l'interaction avec l'atmosphère. Les oxydes sont des matériaux céramiques hautement inertes dans les environnements acides, alcalins et neutres. Cependant, ces couches protectrices in situ, du fait des conditions d'utilisation, sont fragiles et se dégradent facilement, soit par sollicitation mécanique, soit par corrosion, exposant la matrice métallique à la dégradation.

De ce fait, le développement de l'industrie des revêtements et des couches minces va de pair avec celui de l'industrie métallurgique.

En sélectionnant des méthodes de revêtement et des matériaux de revêtement appropriés, nous pouvons simultanément prolonger la durée de service du matériau et augmenter la valeur commerciale des produits.

Les techniques de fabrication sont disponibles dans une grande variété en raison de l'énorme diversité des applications et des besoins dans différents domaines. Ces processus consistent en de nombreux paramètres donnant lieu à de nombreux résultats différents sous forme de microstructure, d'efficacité, d'adéquation et de durabilité du matériau. Cependant, les techniques de fabrication sont utiles dans des applications spécifiques selon la fonctionnalité souhaitée parmi lesquelles la protection contre la corrosion et l'usure sont les plus importantes [1].

Les propriétés mécaniques des matériaux diminuent par le processus de corrosion tandis que les produits de corrosion sont libérés sous différentes formes qui peuvent provoquer un environnement corrosif plus extrême ou des effets secondaires nocifs dans différentes applications [2]. Les matériaux de revêtement ont des mécanismes de dépôt différents qui doivent être étudiés pour la révélation de leurs avantages et inconvénients pour l'application souhaitée.

Il existe de nombreux procédés disponibles, mais seuls quelques-uns sont parmi les plus efficaces et applicables, notamment le dépôt physique en phase vapeur (PVD), le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), l'oxydation par micro-arc (MAO), le sol-gel, la projection thermique. Chacune de ces techniques convient à différentes applications car elles offrent différentes méthodes de dépôt, différents matériaux, différentes épaisseurs et densités. En conséquence, la stabilité mécanique, les propriétés de corrosion, la biocompatibilité (pour les applications biomédicales) et l'amélioration du comportement du matériau pour un type de revêtement spécifique doivent être soigneusement prises en compte [3]. Bien que les procédés de revêtement soient appliqués pour fournir les avantages mentionnés ci-dessus, ils souffrent d'inconvénients qui dégradent leur fiabilité. Parmi ces effets négatifs, les effets thermiques négatifs (par exemple, distorsion, fissure, délaminage, etc.), et les propriétés des matériaux de revêtement (par exemple, point de fusion, disponibilité sous différentes formes de feuilles/poudres/tiges, biocompatibilité, etc.) sont les plus cruciaux à considérer.

La sélection des matériaux est le paramètre clé pour avoir un revêtement réussi car ils fournissent tous les objectifs de protection. De nombreux matériaux différents, notamment des métaux, des céramiques et des polymères, peuvent être utilisés pour former une couche protectrice [4]. Cependant, la diversité des procédés de revêtement et des propriétés des matériaux peut entraîner des difficultés dans le choix de la meilleure composition de la couche



déposée. Parmi les matériaux de revêtement, les nitrures de métaux de transition du groupe IV<sub>B</sub> et en particulier le revêtement de TiN ont été largement utilisés dans les outils de coupe et comme revêtements résistants à l'usure, en raison de leurs excellentes propriétés telles qu'une dureté et une résistance élevées, des points de fusion élevés, une excellente conductivité thermique et une bonne stabilité chimique [5].

Récemment, le ZrN a commencé à attirer plus d'attention non seulement en raison de sa couleur dorée, mais aussi de ses avantages de performance significatives par rapport aux couches de TiN lors des tests de perçage et de corrosion [6-8].

Le but de ce travail est d'étudier certaines propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques des couches de nitrure de zirconium (Zr-N). Des couches de Zr-N ont été déposées dans un système de pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence (RFMS) à l'aide d'une cible de zirconium. Des couches de différentes compositions ont été déposées sur des substrats d'acier inoxydable AISI 316L et de silicium en modifiant le rapport gazeux N<sub>2</sub>/Ar et la polarisation du substrat pendant la pulvérisation. Les couches ont été ensuite caractérisées par diverses techniques, notamment la diffraction par rayon X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), nanoindentation et test électrochimique. Ce manuscrit est présenté en quatre chapitres en plus de l'introduction générale et la conclusion générale et perspectives :

Le chapitre I est divisé en deux parties ; une qui concerne une revue de la littérature sur les travaux effectués par divers chercheurs sur le matériau étudié : nitrure de zirconium, et la seconde partie concerne une étude théorique que nous avons entreprise en utilisant un code de calcul *ab initio* CASTEP (abréviation de Cambridge Serial Total Energy Package) [9] pour étudier la stabilité des phases de Zr-N et leurs propriétés électroniques.

Dans le chapitre II nous décrivons les différentes techniques de pulvérisation cathodique. Certaines bases de pulvérisation sont présentées et diverses dispositions de dépôt par pulvérisation sont révélées.

Le chapitre III décrit le dispositif expérimental utilisé dans le présent travail pour obtenir et caractériser des couches de Zr-N et fournit des détails sur les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le chapitre IV est dédié à la présentation des résultats de l'étude des couches de Zr-N élaborés par RFMS réalisés à partir d'une cible métallique de Zr et du mélange gazeux Ar+N<sub>2</sub>. Nous présentons d'abord les caractéristiques des plasmas obtenus. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse corrélée des performances des couches minces de Zr-N. Nous analysons l'effet du taux d'azote dans la phase gazeuse et la polarisation du substrat sur les propriétés des couches.

Nous terminerons enfin par une conclusion générale qui résume les résultats les plus importants obtenus dans ce travail.

## Références

- [1] A. Dehghanghadikolaei, B. Mohammadian, N. Namdari, and B. Fotovvati, "Abrasive machining techniques for biomedical device applications," *J. Mater. Sci*, vol. 5, pp. 1-11, 2018.
- [2] C. D. Klaassen, *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons* vol. 1236: McGraw-Hill New York, 2013.
- [3] M. Thakare, J. Wharton, R. Wood, and C. Menger, "Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion–corrosion of WC-based hardmetals," *Wear*, vol. 263, pp. 125-136, 2007.
- [4] J. T. DeMasi-Marcin and D. K. Gupta, "Protective coatings in the gas turbine engine," *Surface and Coatings Technology*, vol. 68, pp. 1-9, 1994.
- [5] H. Holleck, "Material selection for hard coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and films*, vol. 4, pp. 2661-2669, 1986.
- [6] G. Lopez and M. Staia, "High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 2092-2099, 2005.
- [7] W.-J. Chou, G.-P. Yu, and J.-H. Huang, "Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate," *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 59-67, 2003.
- [8] C. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, and S. Ramos, "Mechanical characterisation of TiN/ZrN multi-layered coatings," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 92, pp. 177-183, 1999.
- [9] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, *et al.*, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.

**-CHAPITRE I-**  
**NITRURES DE ZIRCONIUM.**

## I.1-SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Les propriétés mécaniques et électrochimiques d'une couche mince développée sont influencées par la structure cristalline, l'épitaxie et la liaison de la structure cristalline [1]. Les défauts de réseau dans les cristallites contribuent également à ces propriétés.

La microstructure et les propriétés de la couche de ZrN varient avec différents techniques de dépôt et paramètres de traitement [2-4].

Russel [5] a étudié les propriétés mécaniques des revêtements ZrN et TiN déposés par CVD et il a observé un coefficient de frottement significativement plus faible pour les revêtements ZrN par rapport aux revêtements TiN, ce qui indique une amélioration des performances dans les applications d'usinage.

Huang et al. et Chou et al. [6, 7] ont étudié l'effet de la polarisation du substrat sur la structure et les propriétés des couches de ZrN déposés à 430 C [6] et 350 C [7], respectivement.

Ils ont noté qu'à une polarisation du substrat allant de -50V à -90V, la couche de ZrN a une dureté élevée, une faible résistivité électrique et un facteur de compactage élevé.

Les revêtements de ZrN se sont avérés plus résistants à la corrosion que le TiN [8, 9]. L'une des raisons est le point de fusion plus élevé du ZrN par rapport au TiN, entraînant moins de défauts pour le ZrN [4]. En raison du  $N^{3-}$  sur la surface du revêtement de ZrN [10, 11], Brown et al. [10] ont également suggéré que l'azote soit remplacé par de l'oxygène, formant une couche d'oxyde de zirconium en surface. Cette couche a une forte résistance à la corrosion et il est responsable de la résistance contre la corrosion alors que le TiN agit comme un revêtement inerte. Milosev et al., [11] ont étudié le mécanisme d'oxydation électrochimique et thermique des revêtements durs de ZrN. Ils ont rapporté que la polarisation électrochimique contribue à la formation d'un mélange d'oxynitride et d'oxyde. A des potentiels plus positifs, la formation progressive d'oxydes est suivie d'un dégagement d'azote moléculaire, qui reste partiellement piégé dans la couche d'oxyde formée.

L'oxydation des revêtements de nitride dur est un processus important pour la modification des propriétés électrochimiques à des températures élevées. L'oxydation à des températures allant jusqu'à 450 °C des couches de ZrN entraîne la formation de couches d'oxynitride. Une quantité de N reste piégée dans la partie supérieure de la couche formée et

c'est seulement lorsque la température augmente que l'azote est entièrement libéré et une couche d'oxyde pur est formée [11]. Larijani et al., [12] ont étudié l'effet de la texture sur les propriétés électrochimiques des revêtements ZrN et ils ont conclu que la résistance à la corrosion augmentait lorsque l'orientation préférentielle du revêtement est suivant le plan (111). Cette protection est liée à la structure compacte de la couche ZrN (111) avec une énergie de surface plus faible ainsi une stabilité chimique améliorée.

Les bicouches ZrN/Zr sont un autre moyen d'améliorer le comportement à la corrosion ; car le revêtement à deux couches évitera la propagation du trou d'épingle au substrat métallique à travers la surface du revêtement ce qui réduira la zone d'exposition et améliorera ainsi la résistance à la corrosion [13-16].

Peu d'études de corrosion de contact (fretting-corrosion) ont été réalisées sur des systèmes revêtus de ZrN. Tsai et al. [17] ont démontré que le dépôt d'un revêtement ZrN sur l'alliage CoCrMo peut grandement améliorer sa résistance à la corrosion de contact, atténuant ainsi les réactions tissulaires locales défavorables dans les implants métalliques de la hanche. En effet, les résultats ont montré une réduction de plus de dix fois de la perte de volume et une réduction de 90 % de la libération d'ions Co lors des tests de corrosion de contact.

Hendry et Pilliar [18] ont obtenu des résultats similaires, démontrant que les revêtements TiN et ZrN sur l'alliage Ti6Al4V augmentaient la résistance à la corrosion de contact. De plus, Bai et al. [19] ont montré que la multicouche ZrN/Zr/a-C sur Ti6Al4V a de bonnes propriétés bio-tribologiques en présence de sérum bovin fœtal (FBS) et une résistance élevée à la corrosion dans un liquide physiologique simulé (solution de Hank), ce qui implique que ZrN est approprié pour protéger l'alliage Ti6Al4V.

La haute qualité cristalline de la couche, qui a un effet sur la résistance à la corrosion, est l'une des caractéristiques les plus importantes des revêtements. Cependant, les voies de traitement de ces matériaux peuvent conduire à des teneurs variables en impuretés telles que l'oxygène dans la matrice de ZrN. Le matériau peut également présenter des lacunes sur le site d'azote dans le réseau cristallin. La présence de ces défauts ponctuels affecte inévitablement les propriétés thermiques et mécaniques du matériau.

La résistance à la corrosion des revêtements peut être améliorée en utilisant la procédure de dépôt appropriée et en modifiant les paramètres de dépôt [6, 20-23] et les procédés PVD sont

largement utilisés pour le dépôt de revêtement de ZrN avec une meilleure résistance à la corrosion que les autres méthodes. Cependant, il n'y a pas d'étude sur l'effet du pourcentage d'azote sur le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable AISI 316L revêtu de Zr-N par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence dans la solution de Hank. Par conséquent, le comportement électrochimique et mécanique des couches de Zr-N déposées sur l'acier inoxydable AISI 316L a été étudié dans cette étude. Les revêtements ont été déposés par pulvérisation magnétron radiofréquence sous divers pourcentages d'azote et de polarisation du substrat.

## **I.2-LE ZIRCONIUM**

Le zirconium est un métal brillant, dur et ductile, ayant l'apparence de l'acier inoxydable, sous forme de plaquettes ou de paillettes par contre sous sa forme de poudre, la couleur est bleu-noire.

Le zirconium métallique est aujourd'hui couramment utilisé comme gaine de combustible nucléaire dans les réacteurs nucléaires à eau légère [24]. Le métal Zr présente un point de fusion à 1845°C [25] et il est allotropique. À température ambiante, le zirconium a une structure hexagonale compacte (HCP), connue sous le nom de phase  $\alpha$  (groupe spatial  $P6_3/mmc$ ) et il est anisotrope. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à 865 °C, les atomes de Zr se réorganiser pour former une structure cubique centrée (BCC), appelée phase  $\beta$  (groupe spatial  $Im\bar{3}m$ ) qui est stable de 865°C jusqu'au point de fusion à 1845°C [26]. Ces deux phases ont des propriétés mécaniques différentes. La grande solubilité de l'azote dans le zirconium a été mentionnée en 1938 par Fast[27]. L'azote joue un rôle important en raison d'une grande affinité chimique avec le zirconium et d'une solubilité substantielle dans les deux phases allotropique du zirconium [28].

Certaines propriétés physiques importantes du zirconium sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Propriétés physique de zirconium

Masse atomique relative	91.224
Rayon atomique	15.90 nm (dans la maille métallique)
Rayon ionique (Zr <sup>4+</sup> )	7.5nm
Electronégativité	1.22
Potentiel standard M/M0 <sub>2</sub>	1.53 V
Température de fusion	1852 ± 2 °C
Température d'ébullition	3850°C
Densité $\alpha$ -phase	6.50 g/cm <sup>3</sup>
$\beta$ -phase	6.05 g/cm <sup>3</sup>
Chaleur spécifique à 25°C	0.285 Jg <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup>
Potentiel d'ionisation	674.1 kJ.mol <sup>-1</sup>
	1268 kJ.mol <sup>-1</sup>
	2217kJ.mol <sup>-1</sup>
	3313 kJ.mol <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 25 °C	21.1 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	à 100°C 20A Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	à 300 °C 18.7 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

### I.3- LE NITRURE DE ZIRCONIUM

#### I.3.1-Diagrammes de phases de Zr-N

Le diagramme de phase du système binaire Zr-N a été étudié par de nombreux chercheurs. Gribaudo et al. [29] ont évalué le binaire Zr-N à 101,325 Pa. Les modèles interstitiels à deux sous-réseaux ont été utilisés pour décrire les solutions terminales ( $\alpha$ -Zr) et ( $\beta$ -Zr) et la solution composée ZrN<sub>y</sub> respectivement.



Ogawa [30] a estimé les paramètres de stabilité du réseau des mononitrides dans les phases ( $\beta$ -Zr) et ( $\alpha$ -Zr) et évalué la partie riche en Zr du diagramme de phase Zr-N. En utilisant la méthode des contraintes thermodynamiques, Wang et Olander [31] ont étudié les fonctions thermodynamiques du système Zr-N sur une plage de températures de 1500 à 3670 K et ont révélé la relation entre la chaleur de formation du nitrure de zirconium  $ZrN_y$  et le rapport N/Zr. Il a été conclu que la partie riche en Zr du diagramme de phase binaire Zr-N était bien établie.

À l'aide d'analyses métallographiques, de rayons X et de fusion naissante, Domagala et al.[32] ont étudié la diffusion de l'azote dans les phases ( $\alpha$ -Zr), ( $\beta$ -Zr) et  $ZrN_y$  et ils ont déterminé les températures et les compositions pour les réactions péritectiques. Les limites de phase L/L + ( $\alpha$ -Zr), L/L + ( $\beta$ -Zr) et L/L +  $ZrN_y$ , et la région à deux phases ( $\alpha$ -Zr) + ( $\beta$ -Zr) ont également été analysées comme montré sur la figure II.1.

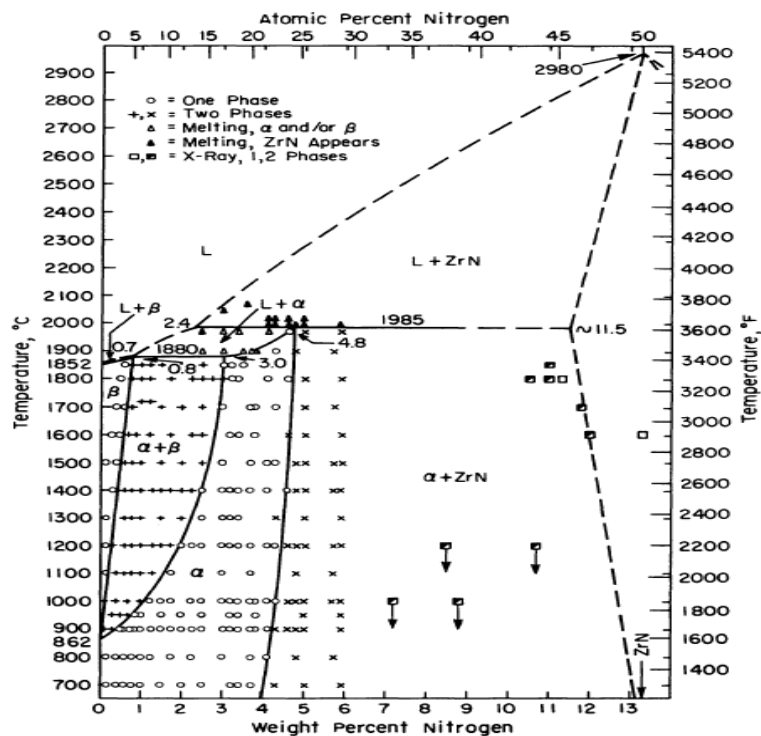


Figure I.1: Diagramme de phases de Zr-N d'après Domagala et al. [32]

La limite de solubilité peut être augmentée par l'utilisation d'un processus de croissance hors équilibre tel que la pulvérisation cathodique magnétron à basse température [33]. En fait,

le réseau de zirconium peut être contraint d'accepter plus d'atomes d'azote en raison de la mobilité entravée des particules déposées.

Les données cristallographiques pour les phases du système Zr-N réalisé par le procédé PVD sont résumées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 Résumé des phases du système Zr-N réalisé par le procédé PVD**

Phase	Composition (at% N)	Groupe d'espace
$\alpha$ Zr	< 22.5[34, 35]	P6 <sub>3</sub> /mmc
c-ZrN	22.5 - 59.5[34, 35]	Fm $\bar{3}$ m
o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	60 - 66.5[34, 35]	Pna2 <sub>1</sub>
Zr-N Amorphe	> 66.5[36]	-

### I.3.2- Propriétés physico-chimique de Zr-N

Le nitrure de zirconium sous-stœchiométrique est un conducteur électrique dont le défaut prédominant serait les lacunes d'azote [34, 35, 37-39].

Le nitrure de zirconium de stœchiométrie 1:1 (c-ZrN) cristallise dans la structure NaCl (Fm $\bar{3}$ m) avec un paramètre de maille de  $a = 4,63 \text{ \AA}$  [40]. La structure est compacte, les atomes Zr occupent les sites d'un cube à face centrée (fcc) alors que les atomes N remplissant tous les sites octaédriques, due à la taille relativement petite des atomes de N par rapport à Zr (0,74 Å contre 1,6 Å).

Le c-ZrN est caractérisé par une couleur jaune dorée [41], et possède une conductivité électrique élevée[42]. Il se caractérise également par une dureté élevée [43]. Le nitrure de zirconium est un composé qui s'oxyde dans l'air à des températures supérieures à 800°C [44].

Les différentes propriétés de ce composé permettent son utilisation dans de nombreux domaines industriels tels que les revêtements d'objets (tribologie), la décoration (dépôt de couches dorées), les barrières de diffusion ou encore les couches de protection anticorrosion et anti-abrasion [45]. Ce composé possède également des propriétés optiques remarquables [46].

Le nitrure de zirconium sur-stœchiométrique ( $Zr_3N_4$  de structure orthorhombique) est caractérisé par une couleur brun-rouge [47]. Ce composé est un isolant électrique dont les défauts prédominants sont des lacunes de zirconium ou des ions d'azote en position interstitielle [34, 48]. Ses paramètres de maille sont  $a = 9,73 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,28 \text{ \AA}$  [49].

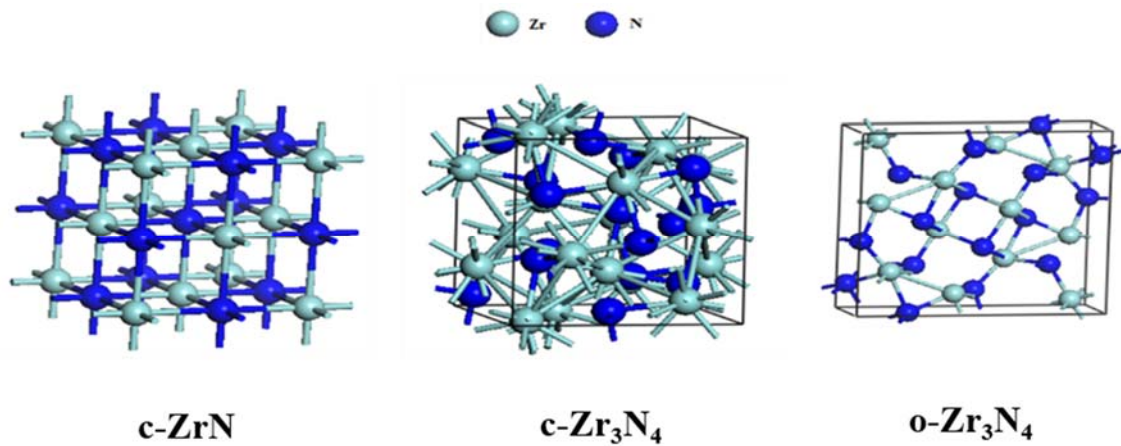
Lerch et al.[49] ont décrit le nitrure de zirconium o- $Zr_3N_4$  comme un composé métastable. L'étude du comportement du  $Zr_3N_4$  à haute température par DRX in situ montre qu'il se décompose de manière irréversible dans une atmosphère d'azote à partir de  $800^\circ\text{C}$  en un mélange de nitrure de zirconium ZrN (de stœchiométrie 1:1) et d'azote gazeux. Ces auteurs ont également démontré une expansion linéaire des paramètres de maille a, b et c de o- $Zr_3N_4$  avec des températures allant jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . D'autres études [50-52] ont synthétisé le composé de structure cubique  $Zr_3N_4$  (c- $Zr_3N_4$ ) en utilisant des techniques de dépôt physique en phase vapeur avec un arc cathodique ou avec une cellule à enclume de diamant chauffée au Laser (LH-DAC). La technique LH-DAC permet de synthétiser des matériaux à des conditions de température et de pression élevées. Lors de la réaction entre l'azote gazeux et la poudre de nitrure de zirconium cubique (ZrN) à une température de  $2230^\circ\text{C}$  sous des pressions supérieures à 15 GPa, le composé obtenu est le c- $Zr_3N_4$  et il est stable [51]. Ce composé cristallise dans une structure cubique avec un paramètre de maille  $a = 6,74 \text{ \AA}$ [51].

Selon Chhowalla et Unalan [50], la transition de phase o- $Zr_3N_4 \rightarrow$  c- $Zr_3N_4$  se produit à partir d'une valeur de contrainte supérieure à 9 GPa.

Le composé c- $Zr_3N_4$  a une dureté de 36 GPa ( $H_V$ ) supérieure à celle du c-ZrN et o- $Zr_3N_4$  [50]. Lowther [53] a démontré que la variation de la quantité d'azote modifiait les propriétés élastiques et la dureté du nitrure de zirconium c- $Zr_3N_4$  mais n'avait aucune influence sur sa structure cristallographique.

En revanche, le c-ZrN ou le o- $Zr_3N_4$  sont des matériaux rigides [45, 50] avec des propriétés mécaniques (module de Young élevé) et thermiques similaires mais des densités différentes.

La figure I.2 montre la structure cristalline de c-ZrN, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:



**Figure I.2 : Structure cristalline de c-ZrN, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

La formation thermodynamique de Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et ZrN<sub>y</sub> a été étudiée théoriquement dans les travaux fondateurs de Kroll[54, 55] et Balasubramanian et al. [56], respectivement. L'enthalpie de formation de différentes phases de Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (c-ZrN avec lacunes cationiques, o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> cubique, et le spinelle de type  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[57]) sous différentes pressions a été rapporté par Kroll[54, 55]. A des basses pressions, la phase préférable est la phase orthorhombique, tandis que pour des pressions supérieures à 6 GPa la phase cubique de type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> est la plus favorable ; enfin, la phase cubique (c-ZrN) défectueuse avec lacunes cationiques n'est pas du tout favorable pour cette composition. Dans la plupart des travaux expérimentaux [58-62], les couches de cette composition (N/Zr=4/3 environ) sont amorphes ou nanocristallins rendant ambiguë la distinction entre le o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et le c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ; l'exception majeure est le travail de Chhowalla et al. [50], où la phase c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est clairement identifiée. Dans toutes les phases Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le Zr existe dans un état totalement oxydé qui entraîne l'élimination des électrons de conduction 4d qui existent dans la phase c-ZrN partiellement oxydée et conductrice. Cela a été démontré théoriquement en utilisant des méthodes ab initio par plusieurs auteurs [63-66], et cela a été confirmé par la transparence optique et la résistivité élevée de diverses couches [50, 58-61, 67, 68].

## I.4-ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES DES PHASES DE Zr-N

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de mécanique quantique (QM) utilisée en chimie et en physique pour calculer la structure électronique des atomes, des molécules et des solides. Elle est très populaire en physique computationnelle du solide depuis les années 1970.

Les méthodes ab initio qui reposent sur la DFT permettent de modéliser les matériaux de manière fiable et quantitative et de traiter des systèmes de taille importante. Elles autorisent de ce fait la comparaison avec les résultats expérimentaux.

Dans cette partie, nous examinons théoriquement la stabilité des phases et les propriétés électroniques de Zr-N en utilisant un calcul ab initio. Tous les calculs ont été réalisés avec le code de calcul CASTEP [69].

### I.4.1-Stabilité des phases de Zr-N :

Les constantes élastiques des solides établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et donnent d'importantes informations concernant la nature des forces opérant dans les solides. En particulier, ils fournissent des informations sur la stabilité et rigidité des matériaux. Il est bien connu que le premier ordre et les dérivées du second ordre du potentiel donnent les forces et les constantes élastiques.

Les constantes élastiques des systèmes cristallins peuvent être calculées en utilisant un développement de Taylor de l'énergie totale  $E(V, \varepsilon)$  [70-72], est écrit comme

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ \sum_i \tau_i \varepsilon_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \xi_i \varepsilon_j \xi_j \right] \quad (1)$$

Avec  $E(V_0, \varepsilon)$  est l'énergie du système non contraint de volume d'équilibre  $V_0$ ,  $\tau_i$  est un élément du tenseur des contraintes,  $\xi_i$  est un facteur pour prendre en compte l'indice de Voigt et  $C_{ij}$  représente les constantes élastiques. Les constantes élastiques linéaires forment une matrice symétrique  $6 \times 6$ , ayant 27 composantes différentes. Ces composants se réduiront à trois éléments  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour une symétrie de la structure cubique [73].

Les conditions de stabilité de Born [74] pour les constantes élastiques des structures cubique et orthorhombique sont mentionnées ci-dessous :

Cubiques :  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ .

Orthorhombique :  $C_{11} > 0$ ,  $C_{22} > 0$ ,  $C_{33} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{55} > 0$ ,  $C_{66} > 0$ ,  $C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0$ ,  $C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0$ ,  $C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0$ ,  $C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0$ .

Nos calculs ont été effectués avec la méthode ab initio en utilisant les pseudo-potentiels à onde plane (PWPP) implémentée dans le programme de simulation CASTEP [69]. Ceci est basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [75, 76]. L'approximation du gradient généralisé (GGA), utilisant le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof [77], a été utilisée pour l'énergie potentielle d'échange et de corrélation.

L'énergie potentielle de Coulomb causée par l'interaction électron-ion est décrite en utilisant un schéma ultra-doux, dans lequel les orbitales de Zr ( $4d^2 5s^2$ ) et N ( $2s^2 2p^3$ ) sont traités comme des électrons de valence. L'énergie de coupure pour l'expansion de l'onde plane est de 380 eV et l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été réalisé en utilisant l'ensemble  $6 \times 6 \times 6$ ,  $4 \times 4 \times 4$  et  $8 \times 3 \times 2$  du maillage Monkhorst-Pack [78] pour les phases c-ZrN, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> respectivement.

Les paramètres de maille d'équilibre sont calculés à partir de l'optimisation structurale, en utilisant la technique de minimisation Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), qui fournit un moyen de trouver la structure d'énergie la plus basse, avec les seuils de convergence suivants: changement d'énergie par atome inférieur à  $2 \times 10^{-5}$  eV, force résiduelle inférieure à 0,01 eV/Å, le déplacement d'atomes lors de l'optimisation de la géométrie inférieure à 0,002 Å, et la contrainte maximale à moins de 0,02 GPa.

Les enthalpies théoriques de formation  $H^{0K}$  des composés ZrN, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à 0K ont été aussi calculées comme la différence entre les énergies totales du composé et de ses constituants ( $\alpha$ -Zr et N<sub>2</sub>) :

$$H^{0K} = E^{\text{Total}} (\text{Zr-N}) - E^{\text{Total}} [\alpha\text{-Zr (métal)}] + E^{\text{Total}} [\text{N}_2 (\text{g})]$$

Où  $E^{\text{total}}$  est l'énergie totale calculée du Zr-N, du Zr métallique et de N<sub>2</sub> gazeux.

Les paramètres de maille et les enthalpies théoriques de formation  $H^{0K}$  calculés et comparés aux résultats expérimentaux des trois phases sont répertoriés dans le tableau I.3 et les

constantes élastiques, le module d'élasticité isostatique (B) et le module de Young (E) sont rapportés dans le tableau I.4.

**Table I.3 : Paramètres de maille et les enthalpies de formation  $H^{0K}$  (KJ/mol) calculés de c-ZrN, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comparés aux résultats expérimentaux**

Phase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	H <sup>0K</sup> (KJ/mol)
c-ZrN	4.55	-	-	-380.65
Exp.	4.63 [40]	-	-	-369.03 [79]
c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	6.69	-	-	-1127.91
Exp.	6.74 [80]	-	-	-
o-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9.75	10.73	3.25	-1120.48
Exp.	9.73 [49]	10.82 [49]	3.28 [49]	-

Tous les paramètres de maille sont en bon accord avec les observations antérieures différentes des valeurs expérimentales de moins de 2 %. Le H<sup>0K</sup> de c-ZrN calculés est en bon accord avec le résultat expérimental. Dans ce travail,  $\Delta H^{0K}$  est défini comme  $H^{0K}(\text{o-Zr}_3\text{N}_4) - H^{0K}(\text{c-Zr}_3\text{N}_4)$  et il est indicateur de la stabilité de phase dans Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Un  $\Delta H^{0K}$  positif implique que c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est énergétiquement favorable que c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les calculs DFT montrent que dans le Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est plus stable que le o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Tableau I.4 : Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), le module d'élasticité isostatique ( $B$ ) et le module de Young ( $E$ ) calculés des composés  $c\text{-ZrN}$ ,  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  à 0 GPa (les valeurs sont en GPa)**

Phase	$c\text{-ZrN}$	$c\text{-Zr}_3\text{N}_4$	$o\text{-Zr}_3\text{N}_4$
$C_{11}$	$445.1 \pm 3.9$	$338.4 \pm 3.8$	$391.3 \pm 1.9$
$C_{22}$	-	-	$214.7 \pm 0.9$
$C_{33}$	-	-	$428.5 \pm 0.9$
$C_{44}$	$136.9 \pm 1.1$	$103.4 \pm 0.6$	$92.9 \pm 0.2$
$C_{55}$	-	-	$42.1 \pm 0.8$
$C_{66}$	-	-	$114.3 \pm 1.8$
$C_{12}$	$133.1 \pm 1.1$	$101.2 \pm 1.6$	$127.2 \pm 0.8$
$C_{13}$			$111.2 \pm 0.8$
$C_{23}$			$121.9 \pm 0.6$
$B$	$237.0 \pm 1.5$	$180.2 \pm 1.6$	$178.7 \pm 0.4$
$E$	$383.7$	$291.9$	$311.6$ $154.7$ $354.5$

Les trois phases  $c\text{-ZrN}$ ,  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ , et  $o\text{-Zr}_3\text{N}_4$  satisfont les critères stabilité de Born montrant leur stabilité de phase sous zéro pression.



À partir des constantes élastiques calculées, nous remarquons que c-ZrN détient les plus grandes valeurs  $C_{11}$ ,  $C_{22}$  et  $C_{33}$  par rapport à c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ce qui indique la très haute compressibilité le long des directions de l'axe. Le module de l'élasticité isostatique (B) et le module de Young (E) qui représente la résistance à la rupture et la rigidité des matériaux respectivement, ont été obtenus à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [81] et sont indiqués dans le tableau II.4. Les valeurs B et E calculées des nitrures de zirconium ont montré que c-ZrN a le plus grand module d'élasticité isostatique que les deux autres phases (voir tableau I.4)

### I.4.2-Propriétés électroniques

Nous avons étudié les structures de bandes électroniques et la densité d'états des trois structures sous zéro pression.

#### I.4.2.1- Structure de bande

La figure I.3 montre les structures de bandes calculées le long des directions de haute symétrie dans la zone Brillouin.

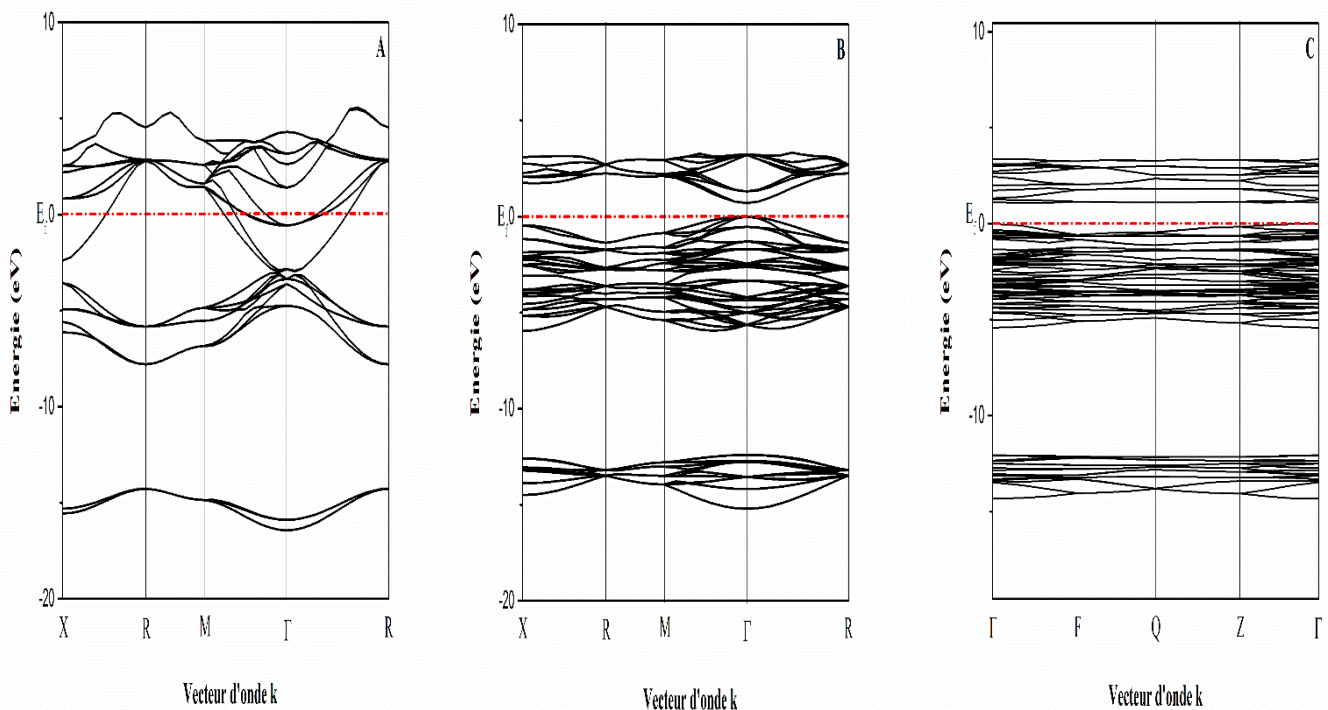


Figure I.3 : Structure de bandes de (A) c-ZrN, (B) c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (C) o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

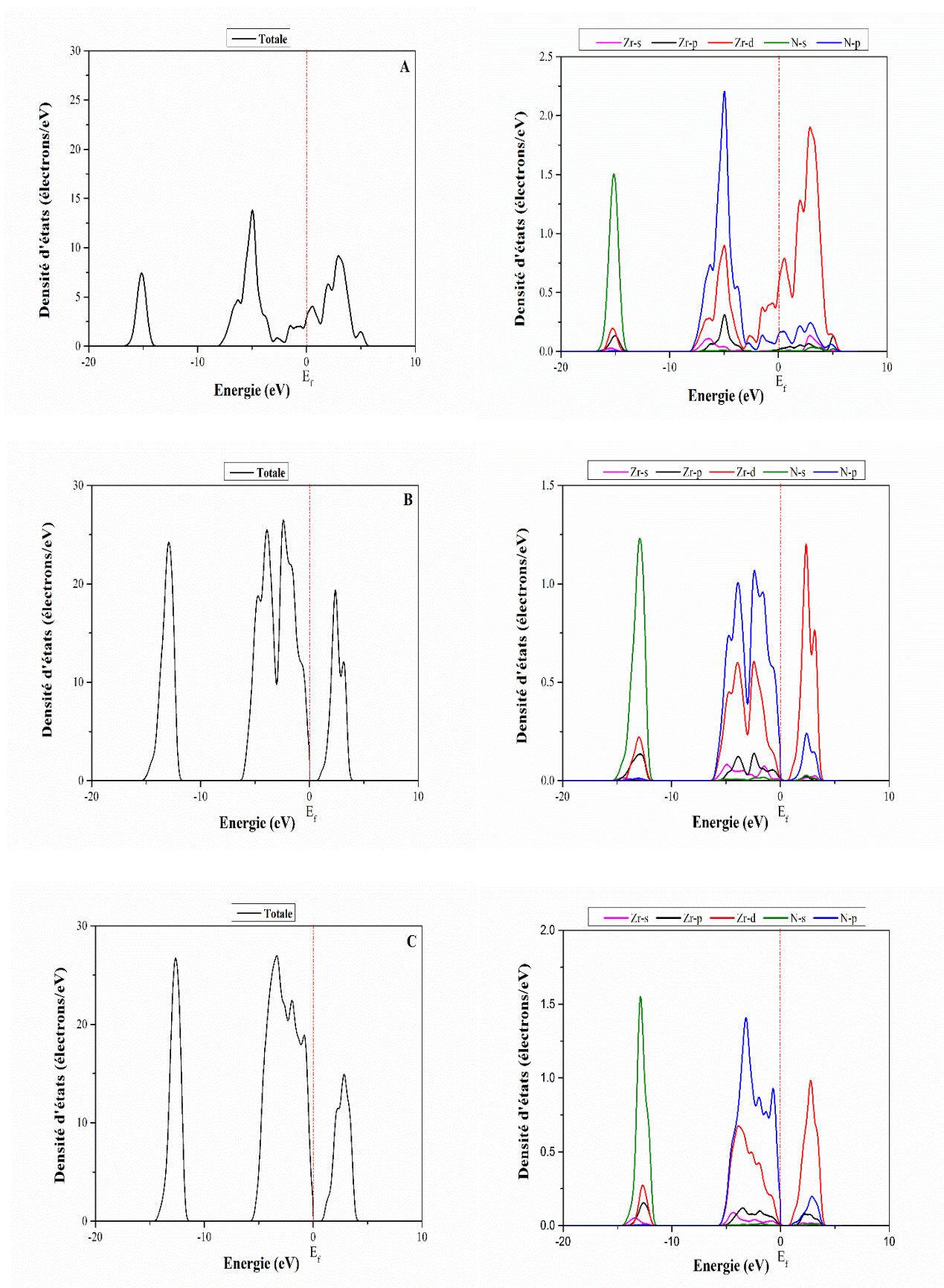


Figure 1.4 : Densité d'états totale et partielle de (A) c-ZrN, (B) c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, (C) o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Il convient de mentionner que l'approximation GGA dans le calcul DFT ne peut pas donner de résultats fiables pour l'écart énergétique car elle ne prend pas en compte l'effet de corrélation des électrons en orbite 3d et 4f dans certains systèmes fortement corrélés.

La structure de bande est constituée d'une bande de valence située au-dessous du niveau de Fermi ( $E_f$ ) (traits horizontaux en pointillés) et une bande de conduction située au-dessus de ce niveau. Notre structure de bande calculée de ZrN est cohérente avec les calculs antérieurs [82]. On voit bien que la bande de conduction traverse le niveau de Fermi et donc pas de gap énergétique, ce qui confirme le comportement métallique de ce matériau.

Concernant la structure de bande de  $Zr_3N_4$ , les deux phases de  $Zr_3N_4$  présentent un espace séparant les bandes de valence et de conduction, la bande interdite, ainsi le  $Zr_3N_4$  est un semi-conducteur. Le minimum de bande de conduction et le maximum de bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et sa bande interdite calculée (0,67 eV) est cohérente avec les résultats théoriques précédents [83].

Pour les trois phases, les électrons peuvent facilement gagner de l'énergie à température ambiante et sauter vers la bande de conduction pour conduire l'électricité.

#### **I.4.2.2- Densité d'état électronique**

Pour trouver les origines des structures de bande, la densité d'état totale et partielle ont été calculées comme le montre la figure I.4. Commençons tout d'abord par les structures de  $Zr_3N_4$ . Dans le DOS de c- $Zr_3N_4$  et o- $Zr_3N_4$  présenté sur la figure I.4 (b et c), trois régions principales peuvent être décrites avec trois types de chevauchements d'orbitales moléculaires : non liante, liante et anti-liante [84].

Premièrement, un pic assez pointu à environ 13 eV apparaît et il est principalement de caractère N (2s) bien qu'avec un certain caractère Zr (4d). Ce pic pointu reflète le caractère localisé des niveaux à base de N (2s) non-liants ; d'autre part, de -6 eV à 4 eV, une structure très large avec deux pics principaux bien définis provient du mélange des orbitales Zr (4d) et N (2p). Le pic inférieur correspond aux états de liaison, et les contreparties anti-liantes apparaissent justes au-dessus du niveau de Fermi. Ces pics de liaison et d'anti-liaison présentent un mélange clair des états métal 4d et azote 2p, bien que ce dernier ait un caractère Zr(4d) plus fort.

De la même manière que pour  $Zr_3N_4$ , les phases DOS de c-ZrN peuvent être décomposées en trois régions d'énergie bien séparées comme le montrent la figure I.4 (a), mais ici aucun espace ne sépare les bandes de valence et de conduction : (1) une bande de valence la plus basse profonde dominée par les orbitales 2s des atomes d'azote et est non liante; (2) bande hybride résulte d'une forte hybridation des états 4d des atomes de zirconium avec les états 2p des atomes d'azote; (3) une bande de Zr(4d) d'énergie plus élevée partiellement remplie, responsable de la métallicité.

## Références

- [1] S. Zhang, H. Xie, X. Zeng, and P. Hing, "Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an X-ray diffraction method," *Surface and Coatings Technology*, vol. 122, pp. 219-224, 1999.
- [2] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, and T. Hata, "Material properties of ZrN film on silicon prepared by low-energy ion-assisted deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 66, pp. 318-322, 1994.
- [3] A. Perry, J. Schaffer, J. Brunner, and W. Sproul, "A study of the picostructure of sputtered ZrN films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, pp. 188-193, 1991.
- [4] P. Johnson and H. Randhawa, "Zirconium nitride films prepared by cathodic arc plasma deposition process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 33, pp. 53-62, 1987.
- [5] W. Russell, "Experimental design approach to development of a CVD ZrN coating," *Le Journal de Physique IV*, vol. 5, pp. C5-127-C5-134, 1995.
- [6] J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, and G.-P. Yu, "Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 14-21, 2003.
- [7] W.-J. Chou, G.-P. Yu, and J.-H. Huang, "Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si (100)," *Thin Solid Films*, vol. 405, pp. 162-169, 2002.
- [8] R. Hübler, A. Cozza, T. Marcondes, R. Souza, and F. Fiori, "Wear and corrosion protection of 316-L femoral implants by deposition of thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142, pp. 1078-1083, 2001.
- [9] L. Van Leaven, M. Alias, and R. Brown, "Corrosion behavior of ion plated and implated films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 53, pp. 25-34, 1992.
- [10] R. Brown, M. Alias, and R. Fontana, "Effect of composition and thickness on corrosion behavior of TiN and ZrN thin films," *Surface and coatings technology*, vol. 62, pp. 467-473, 1993.
- [11] I. Milošev, H.-H. Strehblow, and B. Navinšek, "Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation," *Thin solid films*, vol. 303, pp. 246-254, 1997.
- [12] M. Larijani, M. Elmi, M. Yari, M. Ghoranneviss, P. Balashabadi, and A. Shokouhy, "Nitrogen effect on corrosion resistance of ion beam sputtered nanocrystalline zirconium nitride films," *Surface & coatings technology*, vol. 17, pp. 2591-2594, 2009.
- [13] W.-J. Chou, G.-P. Yu, and J.-H. Huang, "Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate," *Surface and Coatings Technology*, vol. 167, pp. 59-67, 2003.
- [14] Y. Xin, C. Liu, K. Huo, G. Tang, X. Tian, and P. K. Chu, "Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy," *Surface and Coatings technology*, vol. 203, pp. 2554-2557, 2009.
- [15] U. Wiiala, I. Penttinen, A. Korhonen, J. Aromaa, and E. Ristolainen, "Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN," *Surface and Coatings Technology*, vol. 41, pp. 191-204, 1990.
- [16] B. Subramanian, V. Swaminathan, and M. Jayachandran, "Microstructural, tribological and electrochemical corrosion studies on reactive DC magnetron sputtered zirconium nitride films with Zr interlayer on steel," *Metals and Materials International*, vol. 18, pp. 957-964, 2012.

- [17] C.-E. Tsai, J. Hung, Y. Hu, D.-Y. Wang, R. M. Pilliar, and R. Wang, "Improving fretting corrosion resistance of CoCrMo alloy with TiSiN and ZrN coatings for orthopedic applications," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 114, p. 104233, 2021.
- [18] J. A. Hendry and R. M. Pilliar, "The fretting corrosion resistance of PVD surface-modified orthopedic implant alloys," *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, vol. 58, pp. 156-166, 2001.
- [19] W. Bai, L. Li, R. Li, C. Gu, X. Wang, G. Jin, *et al.*, "Deposition and characterization of a ZrN/Zr/aC multilayer: Implication on bio-tribological and corrosion behaviors," *Surface and Coatings Technology*, vol. 324, pp. 509-517, 2017.
- [20] A. Kavitha, R. Kannan, and S. Loganathan, "Effect of Substrate Bias Voltage on the Physical Properties of Zirconium Nitride (ZrN) Films Deposited by Mid Frequency Reactive Magnetron Sputtering," *International Journal of Nanoscience*, vol. 13, p. 1450015, 2014.
- [21] D. Roman, J. Bernardi, C. L. de Amorim, F. S. de Souza, A. Spinelli, C. Giacomelli, *et al.*, "Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 130, pp. 147-153, 2011.
- [22] S. R. Kiahosseini and M. M. Larijani, "Effects of nitrogen gas ratio on the structural and corrosion properties of ZrN thin films grown on biodegradable magnesium alloy by ion-beam sputtering," *Applied Physics A*, vol. 123, p. 759, 2017.
- [23] M. Azibi, N. Saoula, and H. Aknouche, "The influence of substrate bias voltage on the electrochemical properties of ZrN thin films deposited by radio-frequency magnetron sputtering: Biomedical application," *Journal of Electrical Engineering*, vol. 70, pp. 112-116, 2019.
- [24] A. T. Motta, A. Couet, and R. J. Comstock, "Corrosion of zirconium alloys used for nuclear fuel cladding," *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, pp. 311-343, 2015.
- [25] R. David, "CRC Handbook of Chemistry and Physics Lide (National Institute of Standards and Technology)," *Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition (J. Am. Chem. Soc.)*, vol. 128, 2006.
- [26] B. Lustman and F. Kerze, *The metallurgy of zirconium* vol. 4: McGraw-Hill, 1955.
- [27] J. Fast, "Extremely High Solubility of Nitrogen and Oxygen in Several Metals; Studies on Zirconium and Titanium," *Metallwirtschaft*, vol. 17, p. 641, 1938.
- [28] M. Mallett, E. Baroody, H. Nelson, and C. Papp, "The Diffusion and Solubility of Nitrogen in Beta Zirconium," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 100, p. 103, 1953.
- [29] L. Griboaldo, D. Arias, and J. Abriata, "The N-Zr (nitrogen-zirconium) system," *Journal of phase equilibria*, vol. 15, 1994.
- [30] T. Ogawa, "Structural stability and thermodynamic properties of Zr · N alloys," *Journal of alloys and compounds*, vol. 203, pp. 221-227, 1994.
- [31] W.-E. Wang and D. R. Olander, "Computational thermodynamics of the Zr · N system," *Journal of alloys and compounds*, vol. 224, pp. 153-158, 1995.
- [32] R. Domagala, D. McPherson, and M. Hansen, "System zirconium-nitrogen," *JOM*, vol. 8, pp. 98-105, 1956.

- [33] H. Holleck, "Metastable coatings—Prediction of composition and structure," *Surface and coatings technology*, vol. 36, pp. 151-159, 1988.
- [34] H. M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, and J.-C. Parlebas, "Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides," *Applied Surface Science*, vol. 200, pp. 231-238, 2002.
- [35] R. Lamni, E. Martinez, S. Springer, R. Sanjinés, P. Schmid, and F. Lévy, "Optical and electronic properties of magnetron sputtered ZrN<sub>x</sub> thin films," *Thin Solid Films*, vol. 447, pp. 316-321, 2004.
- [36] L. Wang, J. Qi, Y. Cao, K. Zhang, Y. Zhang, J. Hao, *et al.*, "N-rich Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolayers-dependent superhard effect and fracture behavior in TiAlN/Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanomultilayer films," *Ceramics International*, 2020.
- [37] J. Dauchot, S. Edart, M. Wautelet, and M. Hecq, "Synthesis of zirconium nitride films monitored by in situ soft X-ray spectrometry," *Vacuum*, vol. 46, pp. 927-930, 1995.
- [38] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, J. Perriere, and J. Frigério, "Ion beam assisted deposition of zirconium nitrides for modulated optical index structures," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 147, pp. 378-382, 1999.
- [39] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, P. Guérin, and J. Perriere, "Zirconium nitrides deposited by dual ion beam sputtering: physical properties and growth modelling," *Applied surface science*, vol. 150, pp. 115-124, 1999.
- [40] K. Becker and F. Ebert, "Die Kristallstruktur einiger binärer Carbide und Nitride," *Zeitschrift fuer Physik*, vol. 31, pp. 268-272, 1925.
- [41] G. Matenoglou, L. Koutsokeras, and P. Patsalas, "Plasma energy and work function of conducting transition metal nitrides for electronic applications," *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 152108, 2009.
- [42] Y. Zhu, M. Ikeda, Y. Murakami, A. Tsukazaki, T. Fukumura, and M. Kawasaki, "Low-temperature growth of highly crystalline superconducting ZrN thin film on c-GaN layer by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, p. L1000, 2007.
- [43] R. Collongues, J. Gilles, A. Lejus, M. Perez, and D. Michel, "Recherches sur les oxynitrures métalliques," *Materials Research Bulletin*, vol. 2, pp. 837-848, 1967.
- [44] K. Strafford, "A comparison of the high temperature nitridation and oxidation behaviour of metals," *Corrosion Science*, vol. 19, pp. 49-62, 1979.
- [45] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Apps*: William Andrew, 1996.
- [46] C. Mitterer, P. Mayrhofer, W. Waldhauser, E. Kelesoglu, and P. Losbichler, "The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN<sub>x</sub> and ZrN<sub>x</sub> coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 108, pp. 230-235, 1998.
- [47] C.-P. Liu and H.-G. Yang, "Systematic study of the evolution of texture and electrical properties of ZrN<sub>x</sub> thin films by reactive DC magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 444, pp. 111-119, 2003.
- [48] W. Ching, S.-D. Mo, I. Tanaka, and M. Yoshiya, "Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides," *Physical Review B*, vol. 63, p. 064102, 2001.
- [49] M. Lerch, E. Füglein, and J. Wrba, "Synthesis, crystal structure, and high temperature behavior of Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 622, pp. 367-372, 1996.

- [50] M. Chhowalla and H. E. Unalan, "Thin films of hard cubic Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stabilized by stress," *Nature materials*, vol. 4, pp. 317-322, 2005.
- [51] A. Zerr, R. Riedel, T. Sekine, J. E. Lowther, W.-Y. Ching, and I. Tanaka, "Recent advances in new hard high-pressure nitrides," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 2933-2948, 2006.
- [52] D. Dzivenko, "High-pressure synthesis, structure and properties of cubic zirconium (IV)-and hafnium (IV) nitrides," Technische Universität, 2009.
- [53] J. Lowther, "Influence of nitrogen stoichiometry on properties of low-compressibility advanced nitrides," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 358, pp. 72-76, 2005.
- [54] P. Kroll, T. Schröter, and M. Peters, "Prediction of novel phases of tantalum (V) nitride and tungsten (VI) nitride that can be synthesized under high pressure and high temperature," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, pp. 4249-4254, 2005.
- [55] P. Kroll, "Hafnium nitride with thorium phosphide structure: Physical properties and an assessment of the Hf-N, Zr-N, and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures," *Physical review letters*, vol. 90, p. 125501, 2003.
- [56] K. Balasubramanian, S. V. Khare, and D. Gall, "Energetics of point defects in rocksalt structure transition metal nitrides: Thermodynamic reasons for deviations from stoichiometry," *Acta Materialia*, vol. 159, pp. 77-88, 2018.
- [57] E. Horvath-Bordon, R. Riedel, A. Zerr, P. F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, *et al.*, "High-pressure chemistry of nitride-based materials," *Chemical Society Reviews*, vol. 35, pp. 987-1014, 2006.
- [58] P. Prieto, F. Yubero, E. Elizalde, and J. Sanz, "Dielectric properties of Zr, ZrN, Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and ZrO<sub>2</sub> determined by quantitative analysis of electron energy loss spectra," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 14, pp. 3181-3188, 1996.
- [59] A. Straboni, L. Pichon, and T. Girardeau, "Production of stable and metastable phases of zirconium nitrides by NH<sub>3</sub> plasma nitridation and by double ion beam sputtering of zirconium films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 125, pp. 100-105, 2000.
- [60] S. Camelio, T. Girardeau, L. Pichon, A. Straboni, C. Fayoux, and P. Guérin, "Transformation of the semi-transparent into the metallic phase of zirconium nitride compounds by implantation at controlled temperature: the evolution of the optical properties," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 2, p. 442, 2000.
- [61] B. Johansson, H. Hentzell, J. Harper, and J. Cuomo, "Higher nitrides of hafnium, zirconium, and titanium synthesized by dual ion beam deposition," *Journal of Materials Research*, vol. 1, pp. 442-451, 1986.
- [62] D. Yee, J. Cuomo, M. Frisch, and D. Smith, "Reactive radio frequency sputter deposition of higher nitrides of titanium, zirconium, and hafnium," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, pp. 381-387, 1986.
- [63] W. Ching, Y.-N. Xu, and L. Ouyang, "Electronic and dielectric properties of insulating Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>," *Physical Review B*, vol. 66, p. 235106, 2002.
- [64] Q. X. Guo, W. K. Kwan, X. L. Cheng, and H. Zhang, "First-principles study of the structural and electronic properties of the cubic Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under high pressure," *physica status solidi (b)*, vol. 247, pp. 67-71, 2010.



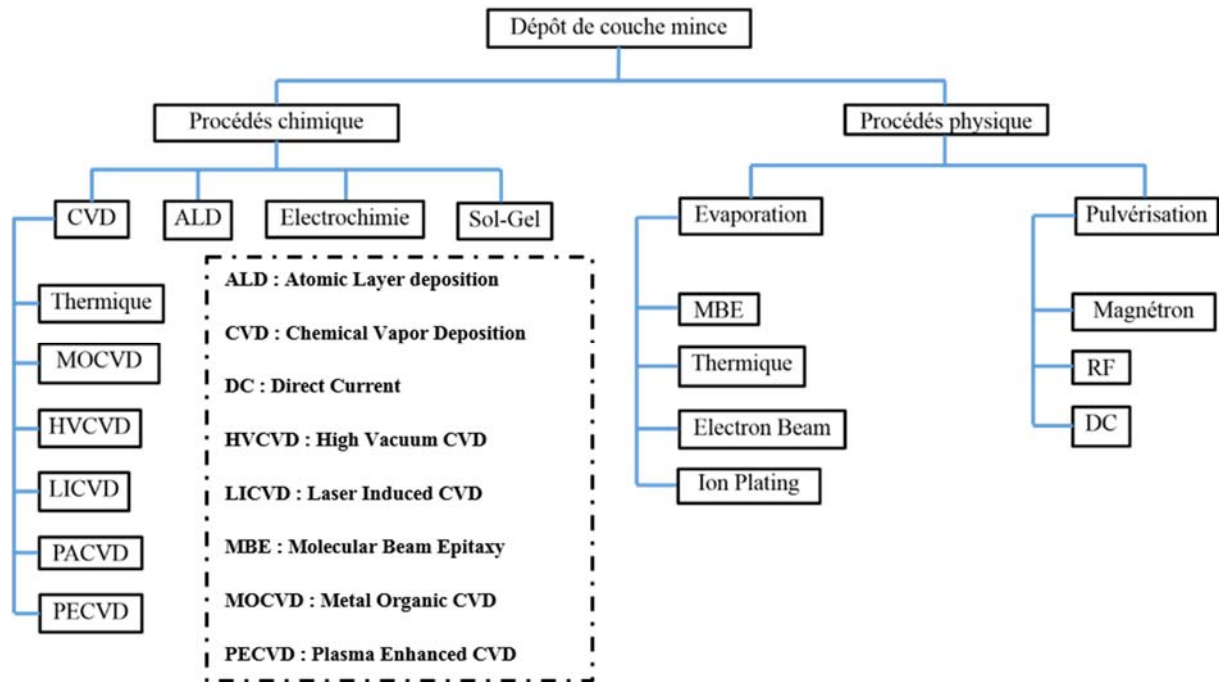
- [65] T. Chihi, M. Fatmi, B. Ghebouli, and M. Guemmaz, "Theoretical prediction of the structural, elastic, electronic and optical properties of Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compounds," *Solid state sciences*, vol. 13, pp. 1414-1419, 2011.
- [66] Y. Ji and X. Yuan, "Elastic Properties and Electronic Properties of MxNy (M= Ti, Zr) from First Principles Calculations," *Materials*, vol. 11, p. 1640, 2018.
- [67] H. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber, A. Mosser, and J. Parlebas, "Optical properties of non-stoichiometric sputtered zirconium nitride films," *Applied surface science*, vol. 211, pp. 146-155, 2003.
- [68] B. Abdallah, M. Naddaf, and M. A-Kharroub, "Structural, mechanical, electrical and wetting properties of ZrNx films deposited by Ar/N<sub>2</sub> vacuum arc discharge: Effect of nitrogen partial pressure," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 298, pp. 55-60, 2013.
- [69] M. Segall, P. J. Lindan, M. a. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. Clark, *et al.*, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of physics: condensed matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.
- [70] S. Tian, "Physical properties of materials," *Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, Beijing*, pp. 211-218, 2004.
- [71] L. Fast, J. Wills, B. Johansson, and O. Eriksson, "Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory," *Physical Review B*, vol. 51, p. 17431, 1995.
- [72] Q.-J. Liu, Z.-T. Liu, L.-P. Feng, and H. Tian, "First-principles study of structural, elastic, electronic and optical properties of rutile GeO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -quartz GeO<sub>2</sub>," *Solid state sciences*, vol. 12, pp. 1748-1755, 2010.
- [73] W. Alton and A. Barlow, "Acoustic-Wave Propagation in Tetragonal Crystals and Measurements of the Elastic Constants of Calcium Molybdate," *Journal of Applied Physics*, vol. 38, pp. 3817-3820, 1967.
- [74] F. Mouhat and F.-X. Coudert, "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems," *Physical review B*, vol. 90, p. 224104, 2014.
- [75] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [76] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [77] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [78] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical review B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [79] E. Gal'braikh, O. Kulik, A. Kuznetsov, M. Lyutaya, and M. Morozova, "Enthalpy of formation of the nitrogen solid solution in  $\alpha$ -zirconium and of zirconium nitride in their homogeneity regions," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 9, pp. 748-751, 1970.
- [80] A. Zerr, G. Miehe, and R. Riedel, "Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th 3 P 4 structure," *Nature materials*, vol. 2, pp. 185-189, 2003.
- [81] W. Zhou, L. Liu, B. Li, P. Wu, and Q. Song, "Structural, elastic and electronic properties of intermetallics in the Pt-Sn system: A density functional investigation," *Computational Materials Science*, vol. 46, pp. 921-931, 2009.

- [82] J. Kim, S.-H. Jhi, and K. Ryeol Lee, "Color of TiN and ZrN from first-principles calculations," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 083501, 2011.
- [83] D. Bazhanov, A. Knizhnik, A. Safonov, A. Bagatur'Yants, M. Stoker, and A. Korkin, "Structure and electronic properties of zirconium and hafnium nitrides and oxynitrides," *Journal of applied physics*, vol. 97, p. 044108, 2005.
- [84] R. Hoffmann, *Solids and surfaces: a chemist's view of bonding in extended structures*: John Wiley & Sons, 2021.

**-CHAPITRE II-**  
**TECHNIQUES DE DÉPÔT DE COUCHES**  
**MINCES**

## II.1- INTRODUCTION

Le dépôt de couche mince est effectué par diverses méthodes. La figure II.1 montre la classification des techniques de dépôt de couches minces :



*Figure II.1 : Techniques et procédés de dépôt de couches minces[1]*

Le dépôt de couche mince est généralement classé en dépôt physique en phase vapeur (PVD) et dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le processus CVD est un procédé de dépôt de composés volatils d'un matériau sur un substrat ; produire un solide non volatil qui dépose ses atomes ou molécules sur un substrat convenablement placé [2]. Alors que le processus PVD implique un transfert contrôlable d'atomes ou de molécules d'une source au substrat. Le procédé PVD présente certains avantages par rapport au CVD, notamment :

- Capacité à déposer des couches minces de bonne qualité à basse température de processus sans chauffage du substrat
- Élimine les gaz et produits chimiques dangereux, qui contribuent à assurer la sécurité.

L'évaporation et la pulvérisation cathodique sont les deux principales méthodes de dépôt physique en phase vapeur.

L'évaporation est un processus par lequel les atomes sont retirés de la source par l'énergie thermique, où lors de la pulvérisation cathodique, les atomes ou les molécules qui forment une couche sont éjectés du matériau cible en le bombardant par des ions énergétiques.

L'évaporation est la technique de dépôt en couche mince la plus simple. Ce procédé présente certains avantages tels qu'un taux de dépôt élevé, une simplicité et une facilité d'utilisation. L'évaporation sous vide est utilisée pour les couches minces dans la fabrication de certains circuits et dispositifs électroniques, pour l'application de revêtements optiques et pour le développement de technologies telles que les supraconducteurs à haute température [3]. Il s'agit d'un procédé thermique à basse énergie. La pulvérisation cathodique est une technique PVD importante décrite en détail dans le chapitre suivant.

## **II.2-LA PULVERISATION CATHODIQUE**

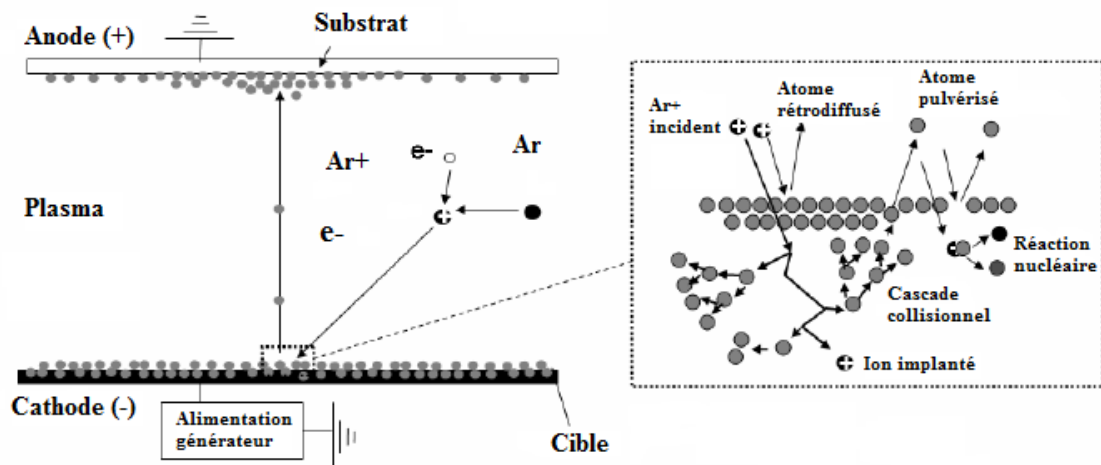
### **II.2.1-Principe**

La pulvérisation cathodique est un procédé où les atomes qui forment la couche sur un substrat sont obtenus par bombardement de la cible par des ions énergétiques dans un gaz rare partiellement ionisé (plasma) composé d'ions et d'électrons. Ces ions sont produits dans la chambre en appliquant une haute tension entre les électrodes à basse pression. Les ions provenant des décharges de gaz rares éjectent ou pulvérisent des atomes du matériau cible. Les propriétés des couches fabriquées par ce procédé dépendent du gaz réactif utilisé, du matériau cible, de la puissance appliquée, de la pression du gaz et de la géométrie du système.

La pulvérisation cathodique est largement utilisée pour des éléments tels que le titane, le tantale, le niobium, etc. car tous ceux-ci ont un point de fusion élevé. Il est également utilisé pour le métal comme l'aluminium, qui est utilisé pour les interconnexions dans la fabrication de dispositifs à semi-conducteurs [4]. La pulvérisation cathodique est une technique qui utilise le plasma, c'est pourquoi une brève description du plasma est donnée ci-dessous.

Le plasma est un gaz ionisé contenant un nombre égal d'ions positifs et d'électrons négatifs. La présence de particules chargées rend le plasma conducteur. Ces particules chargées sont produites en plaçant une haute tension aux bornes des électrodes, en présence de gaz dans

une plage de vide moyen ( $< 1$  Torr). Dans le plasma, il y a un changement constant d'énergie, et de quantité de mouvement entre les particules. La vitesse des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions en raison de leur masse plus faible (la masse du proton est de 1837 fois la masse de l'électron). Lorsqu'un objet est placé à l'intérieur du plasma, il développe une charge négative car la densité de courant électronique dans le plasma est supérieure à celle des ions. Ce processus de construction de charge négative se poursuit jusqu'à ce que le potentiel négatif sur l'objet commence à repousser les électrons entrants. Ce potentiel est égal au "potentiel plasma", un potentiel du plasma, qui est plus positif que le potentiel de l'objet, et du récipient qu'il creuse. Le potentiel de contact dans le plasma diminue jusqu'à zéro de façon exponentielle, ainsi le plasma au-delà d'une distance est essentiellement protégé des effets des charges externes. Cette distance est appelée longueur de Debye[5]. Le plasma est caractérisé par des décharges lumineuses dues à excitation des atomes et molécules de gaz suivi d'une excitation radiative avec émission de particules dans le spectre visible et UV. Une exception à cela est les espaces sombres cathodiques où peu d'électrons sont présents, donc peu de collisions électron-atome, par conséquent peu d'excitation des électrons alors une faible luminosité.



**Figure II.2 : Schéma du principe général de la pulvérisation cathodique et principaux mécanismes issus de l'interaction de l'ion incident à la surface de la cible. [6]**

Le mécanisme de la pulvérisation est expliqué à l'aide de la figure I.2. Les ions énergétiques en cas d'incident sur la surface cible conduisent à divers phénomènes différents.

L'ion peut frapper la cible et être réfléchi sous la forme d'un atome neutre ou d'un ion.

Ce phénomène conduit également à la génération d'électrons secondaires, qui sont éjectés par un électron, un ion, un photon ou un atome neutre. Les électrons secondaires ont généralement une énergie inférieure à celle des particules incidentes aidant à maintenir la décharge luminescente.

L'ion incident peut entraîner un réarrangement structural du matériau cible, la génération de lacunes, des interstitiels et des changements dans les niveaux de charge électrique. L'ion incident peut être enfoui dans le matériau cible. Ce phénomène est appelé "implantation ionique" qui est appliqué pour le dopage des plaquettes de silicium pour fabriquer des dispositifs intégrés.

Enfin, cela peut conduire à des pulvérisations ; où cet ion éjecte les atomes du matériau cible, qui peuvent se déposer sur le substrat.

Les atomes de pulvérisation venant au substrat ont une énergie de quelques eV (supérieure à l'évaporation). Le substrat est bombardé d'électrons énergétiques, de particules neutres et de photons.

## **II.2.2-Types de pulvérisation cathodique**

La pulvérisation peut être réalisée par des méthodes de pulvérisation à diode, magnétron, RF (abréviation de radio frequency) ou DC (abréviation de Direct current).

### **II.2.2.1-Pulvérisation DC**

Dans le processus de pulvérisation cathodique, les ions gazeux du plasma sont accélérés vers la cible constituée du matériau à déposer sur le substrat. La pulvérisation cathodique DC se compose de deux électrodes ; une cathode et une anode placées dans une chambre à vide. Dans cette technique de pulvérisation particulière, une tension négative est appliquée à la cathode (électrode cible) tandis que l'anode (porte substrat) est généralement mise à la terre, électriquement flottante ou polarisée [3]. Le gaz d'argon est généralement utilisé comme gaz de pulvérisation (des gaz nobles sont utilisés car ils ne réagissent pas avec le matériau de la cible) et il est introduit dans la chambre à une pression aussi élevée que 1 torr initialement et plus tard après la stabilisation de la décharge luminescente, la pression peut être maintenue à quelques 100 mTorr.

Les ions positifs de la décharge frappent la plaque cathodique et éjectent des atomes neutres ou ionisé. Ces atomes circulent dans le plasma et frappent le substrat et se déposent. Le nombre d'atomes ou de molécules pulvérisés par la cible dépend des ions qui frappent sa surface. La pulvérisation cathodique DC est généralement utilisée pour les matériaux conducteurs.

### **II.2.2.2-Pulvérisation RF**

La pulvérisation DC a été utilisée pour déposer des matériaux conducteurs là où une tension négative a été appliquée à la cible. Il est apparu un besoin de déposer des couches minces isolantes ou des couches en matériau non conducteur. C'est là que la pulvérisation RF est entrée en scène, bien que cette technique soit maintenant utilisée même pour les matériaux conducteurs.

Outre son utilisation pour les couches isolantes, la pulvérisation RF présente des avantages supplémentaires, tels que :

1. Il est plus efficace pour maintenir la décharge et favoriser l'ionisation.
2. Aux fréquences plus élevées auxquelles il est généralement utilisé (>1 MHz), la pression peut être diminuée.
3. Pour une pression donnée, l'impédance de la décharge diminue avec l'augmentation fréquence, donc plus de courant peut être tiré à travers la décharge à une tension donnée [7].

Ce processus utilise un courant alternatif (AC), qui neutralise l'accumulation de charge sur la plaque isolante. Lorsqu'un potentiel négatif est appliqué à la cible, elle est bombardée par des ions positifs et puisque la cible est isolante, la charge positive continue de s'accumuler sur la cible jusqu'à ce qu'elle repousse tout autre bombardement positif. Plus tard au cours de la moitié positive du cycle, il est bombardé par des électrons et neutralise ainsi la cible. Des fréquences de 1 MHz ou plus sont nécessaires pour produire une décharge continue. Pour le passage du courant alternatif à ces fréquences, la cible isolante est équivalente à un diélectrique d'un condensateur série.

La fréquence RF standard pour l'industrie attribuée par les autorités de communication internationales est de 13,56 MHz, de sorte qu'elle n'interfère pas avec la communication. L'impédance du plasma RF doit être adaptée à l'impédance standard de 50  $\Omega$  du générateur RF.



L'impédance du plasma change avec les conditions du procédé (l'impédance du plasma dépend grandement de la surface de la plaque, de l'espacement, du type de gaz, de la pression et de la température.). Par conséquent, un réseau d'adaptation d'impédance est nécessaire pour que l'impédance à l'intérieur de la chambre apparaisse comme  $50 \Omega$  pour le générateur RF. Ceci est fait pour minimiser les pertes en puissance.

### **II.2.2.3-Pulvérisation par faisceau ionique**

La pulvérisation cathodique par faisceau d'ions est une technique de dépôt de couche mince où les ions, qui aident à la formation de couche, sont générés à l'extérieur par une source de faisceau d'ions utilisant un gaz noble. Le substrat est placé dans un environnement sans champ à vide poussé.

Le rendement de pulvérisation en atomes et en molécules est inférieur à celui de l'évaporation, mais le matériau de dépôt a une énergie cinétique plus élevée que l'évaporation, ce qui contribue à une meilleure nucléation de la couche. Cette nucléation améliore les propriétés de la couche comme l'adhérence, une contrainte mécanique plus faible, une densité de tassement élevée. [8].

Les différents avantages de cette technique sont :

1. Les matériaux isolants peuvent être pulvérisés sans les charger. Le contrôle du processus est considérablement amélioré avec la capacité de contrôler l'angle d'incidence et le courant de faisceau.
2. Le processus nécessite une faible pression de la chambre ( $10^{-4}$  Torr qui limite la contamination due au gaz minimisés.
3. Les substrats sont isolés de la décharge luminescente afin de minimiser le chauffage indésirable du substrat.
4. Les substrats ne font pas partie du système électrique, donc le contrôle des paramètres de processus comme le chauffage, le refroidissement est plus facile.

### **II.2.3-Dépôt assisté par faisceau d'ions**

La technique assistée par faisceau d'ions est une technique de dépôt physique en phase vapeur assisté par implantation ionique.

La nature du procédé permet le dépôt de revêtements ayant une large gamme de compositions métallurgiques, et avec un degré élevé de contrôle de la nanostructure [9]. Cette technique permet le dépôt de divers matériaux optiques, diélectriques et semi-conducteurs. Cette technique est similaire à la pulvérisation cathodique par faisceau d'ions sauf qu'ici, au lieu d'utiliser un faisceau d'ions de gaz noble, le faisceau de matériau à déposer est utilisé [7]. Le processus permet le dépôt d'une large gamme de revêtements avec un niveau élevé de contrôle du processus, ce qui contribue à une meilleure croissance de la couche. Ce procédé de dépôt peut être réalisé également par évaporation ou pulvérisation cathodique.

Les techniques de dépôt de couche mince à basse température peuvent conduire à une faible croissance de la couche.

Cette technique peut être appliquée par pulvérisation cathodique, évaporation ou placage ionique pour obtenir une meilleure qualité de couche. Le bombardement ionique énergétique affecte grandement l'adhérence de la couche, la morphologie, le stress, une croissance plus uniforme et une composition contrôlable. La disposition des instruments est similaire à celle de la pulvérisation cathodique par faisceau d'ions avec un substrat placé à la place de la cible et le faisceau d'ions est directement dirigé sur le substrat.

Cette technique est classée en deux types en fonction du type d'espèce réactive.

Le premier type est une technique réactive dans laquelle le plasma contient des atomes d'azote ou d'oxygène activés qui réagissent avec le substrat pour former des composés, par exemple dans la production de nitrures et d'oxydes. Dans la technique non réactive, l'énergie de dépôt assisté par faisceau d'ions est un paramètre qui doit être pris en considération. Ici, l'énergie ionique et la densité de flux des ions sont considérées.

### **II.2.4-Pulvérisation magnétron**

Il existe trois types de sources de pulvérisation : les diodes, les triodes et le magnétron. Ceux-ci peuvent être alimentés en RF ou en courant continu.

La technique de pulvérisation la plus simple utilise la source « diode » faisant appel à deux électrodes, une anode et une cathode, séparées par une distance de quelques centimètres seulement. Les sources de diodes sont les moins chères et les sources de pulvérisation les moins complexes disponibles, mais ces sources présentent certains inconvénients tels qu'elles n'utilisent pas efficacement les électrons générés pour maintenir le plasma, d'autre part les taux de dépôt sont plus élevés dans la pulvérisation magnétron que la pulvérisation par diode [3].

Dans une simple pulvérisation à courant continu, des électrons sont perdus en raison de la recombinaison avec les parois et d'autres ions dans la chambre, ce qui entraîne une diminution de la décharge luminescente. Pour développer ce système, des magnétrons ont été introduits. Les magnétrons augmentent la longueur du trajet des électrons avant qu'ils ne soient collectés à l'anode ou se recombinent avec les parois de la chambre. Cela permet également aux électrons de provoquer une plus grande ionisation du gaz. Cela permet également de prolonger le plasma dans la chambre[7]. Le principe de ces magnétrons est expliqué comme suit.

La particule chargée  $q$  de masse  $m$  et de vitesse  $v$  lorsqu'elle est placée dans le champ magnétique  $B$  subit une force  $F$  perpendiculaire à la fois à son mouvement et à la direction du champ magnétique  $B$ .

Cette force  $F$  est connue sous le nom de force de Lorentz et est donnée par l'équation :

$$F = q (v \times B) \quad (1)$$

Et en même temps, cette particule de charge  $q$  subit également un mouvement dû à la force centrifuge  $F_c$ . Cette force est donnée par l'équation 2

$$F_c = mv^2/r \quad (2)$$

A partir de l'équation 1 et 2 :

$$r = mv/qB \quad (3)$$

La charge des électrons et des ions est la même, mais leur différence de masse produit une différence dans le rayon de leur mouvement. Selon l'équation 3, les rayons sont directement proportionnels à la masse, donc le rayon de l'ion est presque 1837 fois celui de l'électron.

L'objectif principal de l'utilisation du champ magnétique à proximité de la cible sur le magnétron est de maintenir les électrons à proximité de la cible. Les électrons génèrent plus d'ions par son impact sur la cible. En raison d'une densité de plasma plus élevée près de la cible, la vitesse de dépôt augmente. Les inconvénients de ces sources sont qu'elles sont plus complexes et plus coûteuses qu'une simple source à diode et qu'elles conduisent également à une consommation inégale du matériau cible [3].

Les magnétrons sont également utilisés dans la pulvérisation cathodique RF bien qu'ils ne soient pas aussi efficaces que dans le cas de la pulvérisation cathodique à courant continu en raison du champ électrique fluctuant et du confinement moindre des électrons [7].

### **II.2.5-Pulvérisation réactive**

Dans la pulvérisation cathodique réactive, des couches minces de composés sont déposées sur des substrats par pulvérisation cathodique à partir de cibles solides en présence d'un gaz réactif, généralement mélangé avec le gaz inerte (Ar).

Il en résulte un composé de gaz réactif et du matériau cible. Les composés les plus couramment pulvérisés par pulvérisation cathodique réactive sont les suivants [10] :

1. Les oxydes (oxygène) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$
2. Le nitrure (azote ou ammoniaque) :  $\text{TaN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$
3. Les carbures (méthane, acétylène, propane) :  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$
4. Les sulfures ( $\text{H}_2\text{S}$ ) :  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$
5. Les oxycarbure et les oxynitrure de Ti, Ta, Al et Si.

## Références

- [1] A. Mennad, "Les techniques de dépôt de couches minces et leurs applications," *Journal of Renewable Energies*, vol. 18, pp. 713-719, 2015.
- [2] M. Ohring, S. Zarrabian, and A. Grogan, "The materials science of thin films," *Applied Optics*, vol. 31, p. 7162, 1992.
- [3] A. Elshabini, A. Elshabini-Riad, F. D. Barlow, and F. D. Barlow, *Thin film technology handbook*: McGraw Hill Professional, 1998.
- [4] C. Joshi, "Characterization and corrosion of BCC-tantalum coating deposited on aluminum and steel substrate by DC magnetron sputtering," 2003.
- [5] D. Bryant, "Debye length in a kappa-distribution plasma," *Journal of plasma physics*, vol. 56, pp. 87-93, 1996.
- [6] A. Ennajdaoui, "Optimisation des conditions de synthèse par CVD plasma de membranes conductrices de protons pour piles à combustible," 2009.
- [7] B. Chapman, "Glow discharge processes: sputtering and plasma etching," *Wiley, New York, 1980, 406 c.*
- [8] C. Cole, "Broadband antireflection coatings for spaceflight optics," University of Reading, 1995.
- [9] A. H. Deutchman and R. J. Partyka, "Ion beam enhanced deposition: ion beam enhanced deposition is capable of depositing a wide range of coatings with a high degree of precision and uniformity," *Advanced materials & processes*, vol. 161, pp. 33-36, 2003.
- [10] J. Logan, "Control of RF sputtered film properties through substrate tuning," *IBM Journal of Research and Development*, vol. 14, pp. 172-175, 1970.

**-CHAPITRE III-**

**DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET  
TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

### III.1- PREPARATION DES COUCHES Zr-N

Dans ce travail, les couches de Zr-N ont été déposées par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence.

#### III.1.1- Équipement de dépôt

Toutes les couches sont préparées dans un système de pulvérisation magnétron conçu et réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) représenté sur la figure III.1.

L'équipement de dépôt est composé d'une chambre cylindrique en acier inoxydable d'un diamètre d'environ 230 mm et d'une hauteur de 250 mm, d'un système de pompage et d'une armoire électrique. L'équipement est alimenté par de l'eau de refroidissement.



*Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental*

### III.1.1.1- Système de pompage

Le système de pompage est composé de deux pompes à vide (primaire et secondaire) montées en cascades : Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes de type heraeus D40B (LEYBOLD, débit : 40 m<sup>3</sup>/h) qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 1 mTorr. Le vide secondaire est assuré, quant à lui, par une pompe à diffusion de type Edwards qui peut atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mTorr. Deux jauges munies de deux contrôleurs sont utilisées pour mesurer la pression primaire et secondaire.

### III.1.1.2- Une armoire électrique

Composée de deux générateurs électriques : le générateur radiofréquence (RF) de type ARF 601 (SAIREM, 13.56 MHz), qui alimentera la cible à pulvériser et le générateur continu DC de type Harrison 6443 (Hewlett-Packard) qui polarisera le substrat. Les parois de l'enceinte sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode.

L'installation comprend aussi deux bouteilles de gaz comprimés, argon et azote, connectées à l'enceinte de dépôt. La régulation de leur débit est assurée en amont par un contrôleur de débit massique de type MKS1259C, tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques de type MKS247C.

### III.1.2- Méthode et procédures expérimentales

Des substrats en acier inoxydable AISI 316L sous forme de disques d'une hauteur de 1 cm et d'un diamètre de 1,6 cm sont utilisés. La composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L est représentée sur le tableau 1

**Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 316L**

Mo	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	Fe
%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids	%poids
2.68	0.029	0.44	1.18	8.37	18.57	0.025	0.01	68.696

Outre les substrats en acier, des substrats en silicium monocristallin (100) ont été utilisés pour estimer l'épaisseur des couches obtenues.



Les faces de travail des substrats en acier ont été polies mécaniquement avant le dépôt jusqu'à ce que leurs surfaces soient lisses et miroitantes (rugosité moyenne 20 nm). Après cela, ils ont été nettoyés aux ultrasons pendant 10 minutes dans un bain d'acétone, rincés à l'alcool et séchés à l'air.

Dans la chambre de dépôt, tous les substrats ont été montés au centre du porte-substrat fixe (diamètre 100 mm) à une distance de 30 mm de la cible.

La cathode de pulvérisation est une cible de zirconium pur (99,99 %at) de diamètre 76,2 mm et une épaisseur de 6,35 mm et elle est refroidie d'une façon continue avec de l'eau.

La chambre de pulvérisation est évacuée à  $1 \times 10^{-2}$  mTorr avant d'introduire les gaz. Les couches ont été déposées dans une atmosphère mixte argon-azote pur (pureté 99,9 %, Linde Gas Company) sous une pression de travail fixe de 25 mTorr.

Afin d'étudier l'effet de l'azote sur le revêtement Zr-N, différents pourcentages d'azote dans le mélange gazeux Ar-N<sub>2</sub> [N<sub>2</sub>/(Ar+N<sub>2</sub>) %] (0, 5%, 12%, 16%, 20% et 25%) ont été ajuster tandis que la polarisation du substrat était maintenue à 0 V et les couches obtenues sont nommés respectivement S<sub>0</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>12</sub>, S<sub>16</sub>, S<sub>20</sub> et S<sub>25</sub>

Pour étudier l'effet de la polarisation du substrat, deux tensions de polarisation (-50 V et -100 V) ont été appliquées tandis que le taux d'azote a été maintenu à 16%. Les couches obtenues sont nommés respectivement S<sub>16-50</sub>, S<sub>16-100</sub>

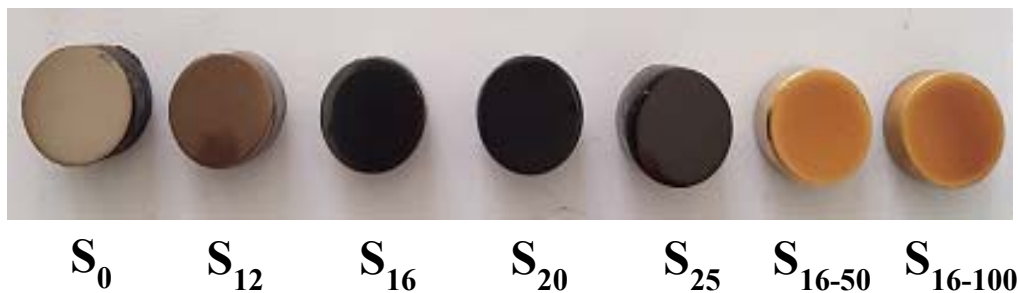
Les échantillons d'acier après le dépôt des couches minces de Zr-N sont représentés sur la figure III.2.

Il est à noter qu'une couche intermédiaire était nécessaire avant le dépôt des couches Zr-N afin d'améliorer l'adhérence des couches Zr-N aux substrats [1]. Dans nos expériences, avant le dépôt de chaque couche, une couche de zirconium a été déposée pendant 10 min sous paramètres constants (distance Cible-Substrat : 30 mm, pression de travail : 25 mTorr, puissance : 250 W ; temps de dépôt : 10 min , substrat de polarisation : 0 V).

Les paramètres de dépôt de Zr-N sont répertoriés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 : Paramètre de dépôt des couches de Zr-N**

La cible	Zirconium pur (99.9 %at)
Distance cible-substrat	30 mm
Pression de base	$10^{-3}$ mTorr
Débit d'argon	16 Sccm
Taux d'azote [ $N_2/(Ar+N_2)$ %]	0, 5, 12, 16, 20 et 25
Pression de travail	25 mTorr
Puissance de pulvérisation	250 W
Temps de dépôt	50 min
Polarisation du substrat	0V, -50V et -100V
Température du substrat	Non chauffé

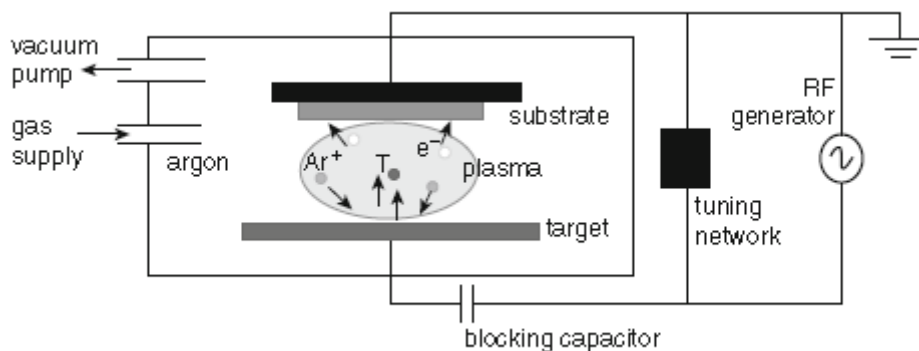
**Figure III.2 : Echantillons d'acier AISI 316L après revêtement.**

## III.2- CARACTERISTIQUES DU PLASMA ET METHODES D'ANALYSES DES COUCHES.

### III.2.1- Caractérisation électrique de la décharge – tension d'auto-polarisation

Il est courant que l'alimentation d'un générateur RF soit couplée par un condensateur dans le système de pulvérisation comme le montre la figure III.3. Dans ce type de connexion, une auto-polarisation continue négative est induite sur la cathode (cible) et sur un substrat non mis à la terre (anode). En général, la tension d'auto-polarisation sur la cible est négative à plusieurs kilovolts, tandis que la tension de polarisation sur le substrat varie de -20 V à -50 V selon l'espèce gazeuse et la température électronique[2]. En raison de leur faible mobilité, les ions lourds et positifs, tels que les ions  $Ar^+$ , ne peuvent pas être en phase avec l'alimentation r.f ; ainsi, avec une polarisation nulle, la pulvérisation ne peut pas avoir lieu. C'est la tension continue d'auto-polarisation sur la cible qui permet de maintenir le plasma r.f dans un gaz de travail Ar ambient. L'amplitude de la polarisation sur le substrat a un impact important sur la formation de couches minces. Il influence la composition de la couche, la dureté, la structure, la morphologie de la surface ainsi que d'autres caractéristiques importantes.

Les valeurs de la tension d'auto-polarisation sont mesurées à l'aide d'un filtre passe-bas branché en série à un voltmètre, afin de ne tenir compte que de la partie continue de la tension appliquée à l'électrode.



**Figure III.3 : Principe d'un système de pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)[3]**

### **III.2.2- Microscope électronique à balayage MEB**

La microscopie électronique utilise l'interaction d'un faisceau d'électrons énergétiques avec une surface solide pour analyser la texture, la composition chimique et la structure cristalline de l'échantillon. Le faisceau d'électrons incidents frappant une surface et produit plusieurs types de signaux à partir de la surface : des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des rayonnements X, des électrons Auger et luminescence cathodique. La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise généralement des électrons secondaires (SE) et des électrons rétrodiffusés (BSE). L'imagerie SE est le mode de fonctionnement du MEB le plus utilisé. Les SE sont émis par l'échantillon lui-même et ont généralement une énergie de 0-50 eV [4]. En raison de leur faible énergie, les SE ne peuvent être libérés que d'une fine couche de surface (3-10 nm). Les SE transportent les informations de topographie. Les meilleurs MEB en mode d'imagerie SE peuvent atteindre une résolution inférieure au nanomètre[5].

Un MEB typique est composé d'une source d'électrons, d'une optique électronique, d'un porte-échantillon et d'un ou plusieurs détecteurs de signal. L'ensemble de la chambre MEB est maintenu sous vide afin de préserver la source d'électrons et l'optique électronique. Cela entraîne des restrictions sur l'échantillon mesuré. L'échantillon doit être chimiquement stable sous vide (de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa)[6]. De plus, les échantillons isolants doivent être recouverts d'une fine couche conductrice telle que du carbone, de l'or, du platine, de l'osmium, de l'iridium ou du tungstène.

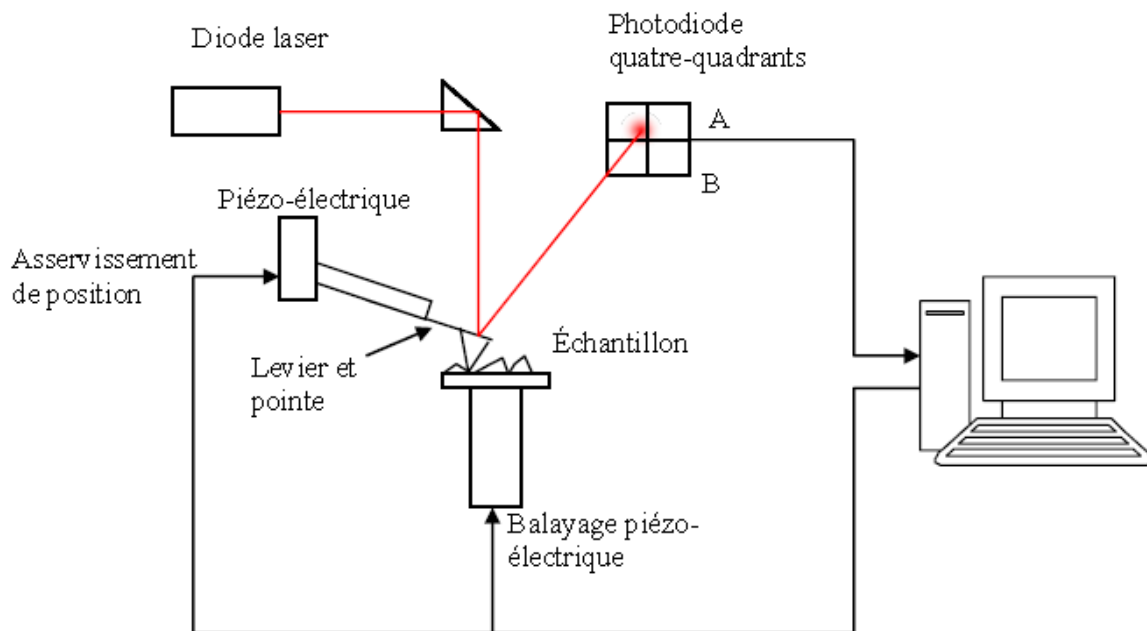
Dans cette étude, la morphologie de surface des couches a été observée en utilisant la microscopie électronique à balayage de type stylet JSM-6360LV en utilisant une tension d'accélération de 20 kV et 25 kV.

### **III.2.3- Microscope à force atomique AFM**

Le microscope à force atomique (AFM) introduit par Binnig et al. en 1986 [7] fournit des informations topographiques illustratives sur la surface de presque tout type de matériau dans le champ de vision de  $100 \times 100 \mu\text{m}$  jusqu'au niveau atomique.

Le principe du microscope AFM est illustré sur la figure III.4 [8]. L'échantillon est scanné par un petit levier (cantilever) tenant une pointe acérée. La longueur typique du levier peut varier entre 100 et 300  $\mu\text{m}$  et sa largeur d'environ 30  $\mu\text{m}$ . À l'extrémité du levier se trouve une

pointe pyramidale d'environ 15  $\mu\text{m}$  de haut, avec un angle au sommet d'environ  $25^\circ$ . Une telle microsonde capte des forces attractives ou répulsives d'origine différente (atomique, électrostatique, magnétique) de l'ordre de  $10^{-9} - 10^{-5}$  N provoquant sa déviation. La déviation est le plus souvent détectée par le faisceau laser réfléchi depuis l'arrière du levier sur un détecteur sensible à la position. Pendant la mesure, l'échantillon ou le levier est déplacé dans le plan X-Y par des actionneurs piézoélectriques. L'image entière est ensuite créée dans l'ordinateur en assemblant des balayages linéaires.



**Figure III.4 : Schéma de principe du microscope AFM montrant la détection de la déflexion du levier par faisceau laser réfléchi vers un détecteur quatre-quadrants.[8]**

La mesure AFM la plus simple est la mesure en mode de contact basée sur les forces de répulsion lorsque le cantilever et l'échantillon sont en contact direct. La mesure AFM peut également être effectuée en mode sans contact ou semi-contact (taroudage) en utilisant une détection plus avancée des forces d'interaction.

À des fins d'évaluation, les images topographiques AFM sont généralement traitées pour fournir certaines caractéristiques numériques de la surface. Le plus souvent, la rugosité RMS standard (Root Mean Square) [9]

L'appareillage utilisé dans cette étude est un microscope à force atomique de type MFP-3D d'Asylum Research a été utilisé pour reconstituer des topographies 2D et 3D en mode contact.

Les valeurs de rugosité RMS ont été calculées à partir d'une image AFM d'une zone de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ .

#### **III.2.4- Analyse par diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive pour la détermination de phase des matières cristallines. De plus, les propriétés structurales telles que la taille des grains, la texture du revêtement ou les contraintes résiduelles dans le revêtement peuvent être analysées.

Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la dimension de réseau du matériau, un diagramme de diffraction caractéristique d'un matériau est généré [10]. La corrélation de l'espacement du réseau  $d_{hkl}$ , où h, k et l représentent les indices de Miller, avec la longueur d'onde du rayon X du rayonnement utilisé et l'angle de diffraction est appelée loi de Bragg et peut s'écrire sous la forme :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta) \quad (1)$$

Par comparaison des diagrammes de diffraction obtenus avec ceux des étalons [11], les phases existantes peuvent être identifiées [12].

Dans notre travail, l'analyse a été effectuée avec un diffractomètre BrukerAx D8 Advance en utilisant la configuration d'incidence rasante. L'analyse a été réalisée sous la température ambiante avec un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$ ) dans la plage  $2\theta$  de  $20^\circ$ – $80^\circ$ .

La configuration par incidence rasante permet un meilleur éclairage par rayons X des cristallites proches de la surface dans des échantillons polycristallins, par rapport à la configuration Bragg/Brentano. Tous les spectres DRX sont analysés après l'acquisition des données avec le programme informatique HighScore plus utilisant la base de données du Centre international de données de diffraction (ICDD) [11].

Outre l'identification de la phase, le diagramme de diffraction obtenu comprend également des informations supplémentaires sur l'élargissement instrumental ainsi que sur la structure cristalline de l'échantillon. Après élimination de la contribution de l'élargissement instrumental, la taille des grains et la déformation inhomogène peuvent être déterminées par analyse d'élargissement de pic.

Une évaluation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction des couches permet d'estimer la taille des cristallites en utilisant la formule de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \sin\theta} \quad (2)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la FWHM de l'intensité maximale en radian, L est la taille des cristallites

Il est bien connu que la micro-contrainte parmi les cristallites pourrait contribuer également à l'élargissement du pic. Afin de considérer cet effet, la micro-déformation ( $\epsilon$ ) a été déterminée en utilisant la méthode Williamson-Hall [13], en utilisant la formule suivante :

$$\beta \cos\theta = \frac{K\lambda}{L} + \epsilon \sin\theta \quad (3)$$

Les autres propriétés structurales, telles que la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallites par unité de surface (N) et la macro-contrainte ( $\sigma$ ) ont été calculées en appliquant les formules ci-dessous: [14, 15]

$$\delta = \frac{1}{L^2} \quad (4)$$

$$N = \frac{t}{L^3} \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{\epsilon'}{2} E \quad (6)$$

Où t est l'épaisseur de la couche, L est la taille des cristallites,  $\epsilon'$  est la macro-déformation et E est le module de Young.

La macro-déformation des particules est donnée par :

$$\varepsilon' = \frac{\Delta d}{d} = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (7)$$

Où,  $d$  est la distance interplanaire obtenue expérimentalement et  $d_0$  est la distance interplanaire du matériau étalon.

Les coefficients de texture ( $T.C_{(hkl)}$ ) des couches de Zr-N déposées sur des substrats en acier inoxydable sont calculées à partir des pics DRX correspondants en utilisant la formule suivante [16].

$$T.C_{(hkl)} = \frac{I_{hkl}}{\sum_{i=1}^n I_{hkl}} \quad (8)$$

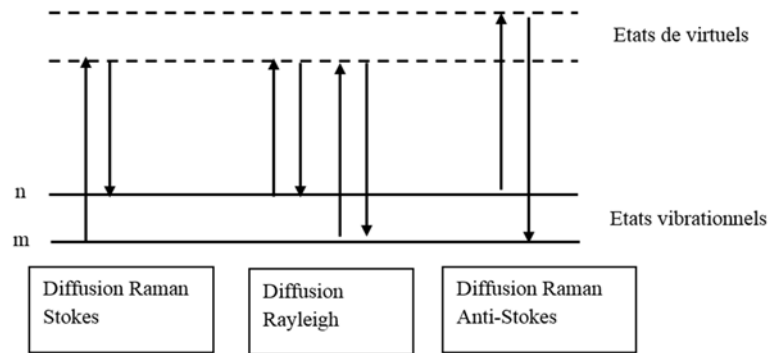
Où  $I_{hkl}$  sont les intensités des raies  $(hkl)$  déterminées par les diffractogrammes des couches,  $n$  est le nombre de pic diffractés.

### III.2.5- La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un instrument influent pour caractériser les structures moléculaires. Cette technique essentielle de caractérisation non destructive est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par l'échantillon considéré [17]. Dans cette technique, l'échantillon est irradié par un Laser avec un rayonnement monochromatique et l'échantillon étudié absorbe le photon de la source. Lors de la libération des photons, les fréquences sont décalées vers le haut ou vers le bas par rapport aux fréquences d'origine [17]. Ce décalage de fréquences fournit l'information structurale de l'échantillon. Le spectre Raman résultant est le tracé de l'intensité de la lumière dispersée en fonction du décalage des fréquences (longueur d'onde<sup>-1</sup>).

Les processus de diffusion Raman de base sont illustrés sur la figure III.5. La figure III.5 montre comment le photon induit une transition d'un état vibrationnel fondamental à un état virtuel pour une vibration [18].





**Figure III.5 : Processus de diffusion Rayleigh et Raman [18]**

Les états virtuels ne sont pas les états réels de la molécule et il est défini par l'énergie du laser entrant. Avant l'interaction avec la lumière, la plupart des molécules sont généralement susceptibles d'être dans l'état vibrationnel fondamental (marqué m). Un processus de diffusion élastique (par exemple, la diffusion Rayleigh) se produit lorsque le quantum de lumière  $h\nu_0$  frappe la molécule. Les lignes Raman sont appelées lignes de Stokes et lignes anti-Stokes déterminées par les états vibrationnels initiaux et finaux. Les raies de Stokes sont produites par des quanta de plus faible énergie et leurs intensités sont plus élevées que les raies anti-Stokes [19]. Les flèches vers le haut de la figure III.5 indiquent la faible énergie tandis que les flèches vers le bas indiquent l'énergie diffusée, cependant, les deux ont des énergies considérablement plus grandes que l'énergie de vibration. Le spectre Raman est essentiellement une empreinte digitale de l'échantillon. Il fournit des informations sur la liaison interatomique et intermoléculaire, la contrainte mécanique régnant dans un solide, la composition de la substance à plusieurs composants et le degré de cristallinité d'un solide [17].

Dans notre étude, les spectres Raman ont été obtenus à l'aide d'un dispositif de type LabRAM HR Evolution (HoribaJobin-Yvon) dans une configuration de rétrodiffusion.

L'excitation a été réalisée avec la raie 633 nm d'un laser He-Ne. Les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un temps d'exposition constant de 60 s avec l'ouverture du trou maintenue constante à 300  $\mu\text{m}$ . Une lentille x100 a été utilisée pour focaliser le faisceau laser sur la surface de l'échantillon et pour collecter la diffusion. Chaque échantillon a été mesuré trois fois à différents endroits et les spectres moyens représentaient le signal des spectres Raman dans chaque cas.

Le spectre Raman original a été déconvolué en d'autres pics gaussiens au moyen d'une méthode d'ajustement des pics avec des fonctions de somme gaussiennes après application d'une soustraction de fond linéaire.

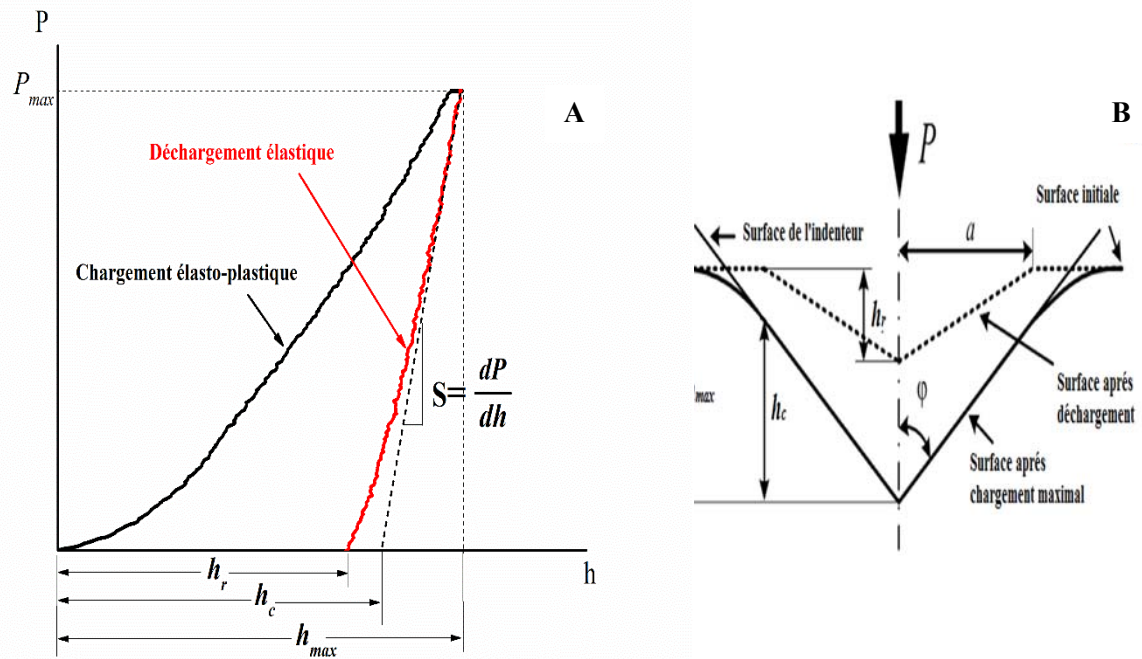
### III.2.6- Mesures des propriétés mécaniques

Les essais mécaniques à petite échelle décrivent la résistance des matériaux à la charge appliquée à des tailles nanométriques ou micrométriques. Une méthode quasi-statique est le mode de test standard en nanoindentation [20]. Une technique récemment développée à savoir la mesure de rigidité continue (CSM) [20], offre une amélioration significative des tests de nanoindentation.

Le CSM permet la mesure de la rigidité de contact à n'importe quel point le long de la courbe de chargement et pas seulement au point de déchargement comme dans la mesure conventionnelle.

La méthode de nanoindentation peut être utilisée pour extraire les valeurs de dureté ( $H$ ) et de module d'élasticité ( $E$ ) pour les matériaux de petit volume.

La procédure se déroule dans la séquence de chargement élasto-plastique et de déchargement élastique (Figure III.6(A)). La charge appliquée passe de zéro à un point maximum puis revient à zéro. La figure 1 montre une courbe charge-déplacement typique et le schéma de déformation d'un échantillon pendant et après l'indentation. Sur la figure III.6(A),  $h_{max}$  représente le déplacement à la charge maximale,  $P_{max}$ .  $h_c$  est la profondeur de contact et est définie comme la profondeur du pénétrateur en contact avec l'échantillon sous charge.  $h_r$  est la finale déplacement après déchargement complet.  $S = \frac{dP}{dh}$  est la rigidité initiale de contact au déchargement.



**Figure III.6 : (A) Courbe charge-déplacement typique et (B) modèle de déformation d'un échantillon élastique-plastique pendant et après l'indentation [20]**

La dureté de nanoindentation est définie comme la charge d'indentation divisée par la surface de contact projetée de l'indentation. C'est la pression moyenne qu'un matériau peut supporter sous charge. A partir de la courbe charge-déplacement, la dureté peut être obtenue à la charge maximale comme

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (9)$$

Où  $A$  est la surface de contact projetée. La mesure de la surface de contact projetée à partir d'une courbe charge-déplacement nécessite la profondeur de contact,  $h_c$ , qui sera discutée plus tard.

Le module d'élasticité de l'échantillon indenté peut être déduit de la rigidité de contact de décharge initiale,  $= \frac{dP}{dh}$ , c'est-à-dire la pente de la partie initiale de la courbe de décharge. Sur la base des relations développées par Sneddon [21] pour l'indentation d'un demi-espace élastique par tout poinçon pouvant être décrit comme un solide de révolution d'une fonction lisse, une relation indépendante de la géométrie impliquant la rigidité de contact, la surface de contact et le module d'élasticité peut être dérivé comme suit

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi}} E_r \quad (10)$$

Où  $\beta$  est une constante qui dépend de la géométrie du pénétrateur ( $\beta = 1,034$  pour un pénétrateur de Berkovich) [22] et  $E_r$  est le module élastique réduit, ce qui explique le fait que la déformation élastique se produit à la fois dans l'échantillon et dans le pénétrateur.  $E_r$  est donné par

$$E_r = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (11)$$

Où  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module d'élasticité et le coefficient de Poisson de l'échantillon, et  $E_i$  et  $\nu_i$  sont les mêmes quantités pour le pénétrateur. Pour le diamant,  $E_i = 1141$  GPa et  $\nu_i = 0,07$  [22, 23].

Pour calculer le module d'élasticité,  $E$ , à partir des équations (10) et (11), la rigidité de contact et la surface de contact projetée doivent être déterminées à partir de la courbe charge-déplacement. Oliver et Pharr [22] ont trouvé que la courbe de déchargement n'est généralement pas linéaire comme suggéré par Doerner et Nix [24], mais est mieux décrite par une loi de puissance :

$$P = B(h-h_r)^m \quad (12)$$

Où  $B$  et  $m$  sont des paramètres d'ajustement déterminés empiriquement. La rigidité de déchargement,  $S$ , est alors établie en différenciant l'équation. (12) à la profondeur maximale de pénétration,  $h = h_{max}$  (Equation (13))

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h_{max}} = Bm(h_{max}-h_r)^{m-1} \quad (13)$$

Pour un pénétrateur de géométrie connue, la surface de contact projetée est fonction de la profondeur de contact. La fonction de surface pour un pénétrateur de Berkovich parfait est donnée par

$$A_0 = 24.56h_0^2 \quad (14)$$

### **III.2.7- Mesures des propriétés électrochimiques**

#### **III.2.7.1- Techniques d'étude de la corrosion**

La corrosion étant un processus électrochimique, il s'ensuit que les techniques électrochimiques et l'instrumentation électrochimique peuvent être utilisées pour étudier le processus de corrosion. En effet, un certain nombre de techniques électrochimiques ont été développées au fil des années notamment pour la mesure des processus de corrosion [25]. Les raisons de la popularité des techniques électrochimiques pour l'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux sont basées sur les caractéristiques suivantes :

- Ils sont rapides. La corrosion est un processus lent. Les mesures de perte de poids en temps réel nécessitent des jours, voire des semaines, pour effectuer une mesure fiable du taux de corrosion. Les techniques électrochimiques permettent de mesurer la vitesse de corrosion en minutes ou en heures.
- Ils sont sensibles et peuvent mesurer des taux de corrosion très faibles.
- Ils sont précis
- Ils sont polyvalents. Les techniques électrochimiques peuvent être utilisées pour étudier un large éventail de phénomènes liés à la corrosion. Le taux de corrosion uniforme peut être mesuré. La tendance d'un métal à présenter une corrosion localisée (piqûres ou crevasses) peut être mesurée. Le comportement de passivation d'un système corrosif peut être étudié. La corrosion galvanique peut être quantifiée.

Afin d'évaluer le comportement à la corrosion de nos échantillons, les tests électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat de type PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, NJ, USA). Ce montage est composé d'une cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes ; la contre-électrode (CE), l'électrode de référence (RE) et l'électrode de travail (WE). La contre-électrode est une électrode qui sert à fermer le circuit de courant dans la cellule électrochimique. Il est généralement constitué d'un matériau inerte, qui est le carbone dans notre cas, et ne participe généralement pas à la réaction électrochimique. L'électrode de référence (au calomel saturé) est une électrode qui a un potentiel d'électrode stable et bien connu et elle est utilisée comme point de référence dans la cellule électrochimique pour le contrôle et la mesure du potentiel. L'électrode de travail est l'électrode d'un système électrochimique sur laquelle se produit la réaction d'intérêt. Par conséquent, les échantillons revêtus agissent comme WE dans cette configuration.

Tous les tests électrochimiques ont été réalisés en milieu corrosif, à 37°C. La superficie exposée des échantillons non revêtus et revêtus était de 1 cm<sup>2</sup>. L'électrolyte choisi était une solution qui simulera un milieu physiologique, à savoir la solution de Hank [26], avec la composition chimique suivante :

NaCl 8 g.L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0.0475 g.L<sup>-1</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 0.35 g.L<sup>-1</sup>, KCl 0.4 g.L<sup>-1</sup>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.06 g.L<sup>-1</sup>, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.10 g.L<sup>-1</sup>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.10 g.L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub> 0.18 g.L<sup>-1</sup>, glucose 1 g.L<sup>-1</sup>.

### **III.2.7.2- Mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP)**

Le potentiel de circuit ouvert, communément appelé  $E_{oc}$ , est le potentiel dans une électrode de travail par rapport à l'électrode de référence lorsqu'il n'y a pas de courant ou de potentiel existant dans la cellule. Lorsque  $E_{oc}$  atteint une valeur stable, la technique de polarisation est appliquée aux échantillons pour évaluer la réponse électrochimique des matériaux testés.

### **III.2.7.3- Techniques de polarisation**

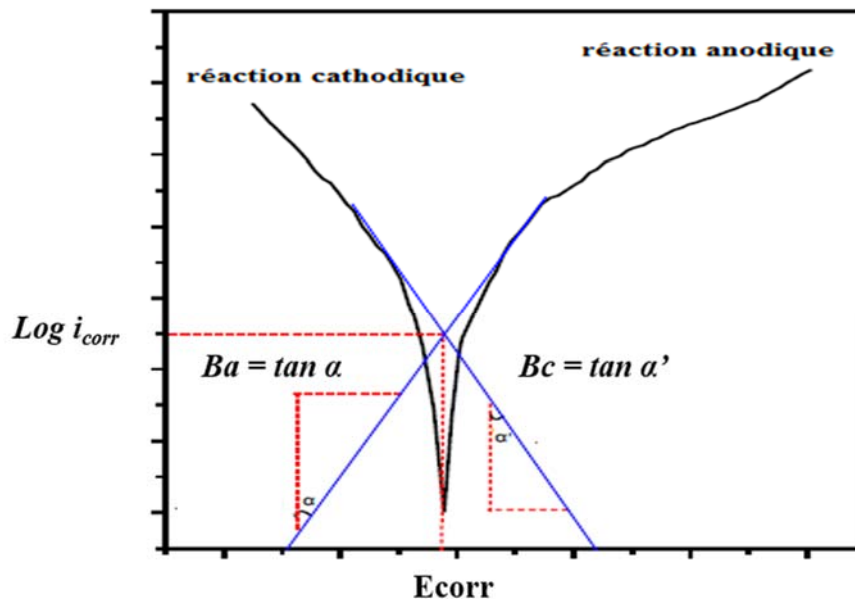
Les méthodes de polarisation impliquent de changer le potentiel de circuit ouvert,  $E_{oc}$ , (potentiel d'équilibre auquel il n'y a pas de courant) de l'électrode de travail et de surveiller le courant qui est produit en fonction du temps ou du potentiel.

La polarisation potentiodynamique est une technique où le potentiel de l'électrode est modifié à un taux sélectionné par application d'un courant à travers l'électrolyte. C'est probablement la méthode de test de polarisation la plus couramment utilisée pour mesurer la résistance à la corrosion. Les mesures des relations courant-potential dans des conditions soigneusement contrôlées peuvent fournir des informations sur les taux de corrosion, les revêtements et les couches, la passivité, les tendances aux piqûres et d'autres données importantes [27, 28].

Le potentiel de l'échantillon est balayé lentement dans le sens positif et agit donc comme une anode de sorte qu'il se corrode ou forme une couche d'oxyde passive sur la surface de l'échantillon. Ces mesures sont utilisées pour déterminer les caractéristiques de corrosion d'échantillons métalliques dans des environnements aqueux. L'investigation telle que les tendances de passivation de l'échantillon testé est facilement réalisée avec cette technique.

Expérimentalement, on mesure les caractéristiques de polarisation en traçant la réponse du courant en fonction du potentiel appliqué. Étant donné que le courant mesuré peut varier sur plusieurs ordres de grandeur, la fonction de courant logarithmique est généralement tracée en fonction du potentiel sur un graphique semi-logarithmique. Ce tracé est appelé tracé de polarisation potentiodynamique.

Les différentes régions qui peuvent être identifiées dans un tracé de polarisation potentiodynamique sont illustrées sur la figure III.7.



**Figure III.7 : Courbe de polarisation schématique montrant l'extrapolation de Tafel**

La méthode d'extrapolation Tafel utilise les données obtenues à partir des mesures de polarisation cathodique et anodique pour calculer la densité de courant de corrosion, la résistance de polarisation et la vitesse de corrosion [29]. Pour déterminer ces facteurs à partir de telles mesures de polarisation, la région de Tafel est extrapolée au potentiel de corrosion. Pour une réaction électrochimique sous contrôle d'activation, les courbes de polarisation présentent un comportement linéaire dans les tracés  $E$  Vs  $\log(i)$  appelés comportement de Tafel [30].

Les valeurs  $E_{corr}$  et  $i_{corr}$  peuvent être directement déterminées à partir du point de croisement, comme le montre la figure III.7. Au potentiel de corrosion, la vitesse de réduction cathodique est égale à la vitesse de réaction anodique (corrosion métallique). Les constantes de Tafel ( $Ba$  et  $Bc$ ) sont calculées à partir des pentes anodique et cathodique.

Pour des potentiels proches du potentiel de corrosion, la relation suivante peut être établie entre la densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  et la résistance de polarisation  $R_p$  [31]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{B_a B_c}{(B_a + B_c) i_{corr}} \quad (15)$$

Où  $\Delta E$ ,  $\Delta I$  sont les résultats différentiels de  $E$  et  $I$  près de la région de polarisation linéaire, et  $B_a$ ,  $B_c$  sont les pentes de Tafel de la courbe de polarisation anodique et cathodique, respectivement, et  $i_{corr}$  est le courant de corrosion.

La vitesse de corrosion (C.R) est liée à la densité de courant de corrosion,  $i_{corr}$ , suivant l'équation (16) [32]:

$$C. R = 0.13 \times i_{corr} \frac{EW}{\rho} \quad (16)$$

Où  $i_{corr}$  en  $\mu A/cm^2$ ,  $\rho$  et  $EW$  sont respectivement la densité et le poids équivalent de l'échantillon.

De plus, l'efficacité protectrice de la couche (Pe) a été calculée à partir de la courbe de polarisation à l'aide de l'équation suivante [33] :

$$Pe = \left[ 1 - \left( \frac{i_{corr \text{ couche}}}{i_{corr \text{ substrat}}} \right) \right] \times 100 \quad (17)$$



## Références

- [1] H. Zegtouf, N. Saoula, M. Azibi, L. Bait, N. Madaoui, M. R. Khelladi, *et al.*, "Influence of substrate bias voltage on structure, mechanical and corrosion properties of ZrO<sub>2</sub> thin films deposited by Reactive Magnetron Sputter Deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 393, p. 125821, 2020.
- [2] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*: William Andrew, 1994.
- [3] A. Iles and N. Pamme, "Sputtering for film Deposition," in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, D. Li, Ed., ed New York, NY: Springer New York, 2015, pp. 3068-3075.
- [4] S. Amelinckx, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, and G. van Tendeloo, *Electron microscopy: principles and fundamentals*: John Wiley & Sons, 2008.
- [5] A. E. Vladár, M. T. Postek, and B. Ming, "On the sub-nanometer resolution of scanning electron and helium ion microscopes," *Microscopy Today*, vol. 17, pp. 6-13, 2009.
- [6] S. Swapp, "Scanning electron microscopy (SEM)," *Geochemical instrumentation and analysis*, 2012.
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical review letters*, vol. 56, p. 930, 1986.
- [8] Q. Nguyen, "Mise au point d'un spectromètre à l'échelle nanoscopique et son application," Ecole Polytechnique X, 2008.
- [9] K. R. Bray and G. N. Parsons, "Surface transport kinetics in low-temperature silicon deposition determined from topography evolution," *Physical Review B*, vol. 65, p. 035311, 2001.
- [10] E. Lifshin, *X-ray Characterization of Materials*: John Wiley & Sons, 2008.
- [11] X. Sagamore, "Short Courses & Workshops," *Small*, 2009.
- [12] B. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA 1978," ed: Chap.
- [13] G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta metallurgica*, vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [14] G. Williamson and R. Smallman, "III. Dislocation densities in some annealed and cold-worked metals from measurements on the X-ray debye-scherrer spectrum," *Philosophical magazine*, vol. 1, pp. 34-46, 1956.
- [15] M. Dhanam, R. R. Prabhu, and P. Manoj, "Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films," *Materials chemistry and Physics*, vol. 107, pp. 289-296, 2008.
- [16] B. G. Priyadarshini, S. Aich, and M. Chakraborty, "Structural and morphological investigations on DC-magnetron-sputtered nickel films deposited on Si (100)," *Journal of materials science*, vol. 46, pp. 2860-2873, 2011.
- [17] E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials, 2 Volume Set*, 2003.
- [18] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*: John Wiley & Sons, 2019.
- [19] P. Larkin, *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*: Elsevier, 2017.
- [20] X. Li and B. Bhushan, "A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications," *Materials characterization*, vol. 48, pp. 11-36, 2002.

- [21] I. N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile," *International journal of engineering science*, vol. 3, pp. 47-57, 1965.
- [22] W. C. Oliver and 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.
- [23] D. Tabor, *The hardness of metals*: Oxford university press, 2000.
- [24] M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials research*, vol. 1, pp. 601-609, 1986.
- [25] I. Sekine, "Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods," *Progress in organic coatings*, vol. 31, pp. 73-80, 1997.
- [26] Z. Cui, H. C. Man, and X. Yang, "The corrosion and nickel release behavior of laser surface-melted NiTi shape memory alloy in Hanks' solution," *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, pp. 347-353, 2005.
- [27] S. Ahn, J. Yoo, Y. Choi, J. Kim, and J. Han, "Corrosion behavior of PVD-grown WC-(Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>) N films in a 3.5% NaCl solution," *Surface and Coatings Technology*, vol. 162, pp. 212-221, 2003.
- [28] E. C. Prada, V. T. Costa, P. H. Fernández, G. Ceccone, and M. M. Silván, "Interface between cement paste and thin TiN film for corrosion resistance enhancement; structural, morphological and electrochemical properties," *Construction and Building Materials*, vol. 80, pp. 48-55, 2015.
- [29] K. Natarajan, "Lecture 10: polarization techniques—corrosion rate determination," *Advances in Corrosion Engineering*, 2014.
- [30] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and," *Applications, 2nd ed.*(Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005), 2005.
- [31] M. Stern and A. L. Geary, "Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves," *Journal of the electrochemical society*, vol. 104, p. 56, 1957.
- [32] S. Dean Jr, W. France Jr, and S. Ketcham, "Electrochemical methods," *Paper from "Handbook on Corrosion Testing and Evaluation"*. 1971. John Wiley and Sons, Inc., New York. 171-215., 1971.
- [33] N. Madaoui, L. Bait, K. Kheyar, and N. Saoula, "Effect of argon-oxygen mixing gas during magnetron sputtering on TiO<sub>2</sub> coatings," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2017, 2017.

## **-CHAPITRE IV-**

# **RESULTATS ET DISCUSSION**

Dans ce chapitre nous présenterons les différents résultats obtenus lors de l'étude des revêtements de Zr-N déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Nous exposerons, tout d'abord, les résultats de la caractérisation du réacteur plasma (étude électrique et la vitesse de dépôt). Ensuite, nous présenterons les résultats relatifs aux caractéristiques des couches obtenues de Zr-N tels que la morphologie et la microstructure. Nous présenterons aussi l'effet des paramètres de dépôts (taux du gaz réactif et la tension de la polarisation négative du substrat) sur les deux propriétés mécanique et électrochimique.

#### IV.1- ETUDE ELECTRIQUE DE LA DECHARGE

Pour étudier et connaître la cinétique de la décharge au cours du dépôt, nous avons choisi de suivre la variation de la tension d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ) en fonction des paramètres de dépôt (puissance, pression et taux d'azote). Cette tension d'autopolarisation est la conséquence d'une polarisation de l'électrode à une tension continue qui résulte d'une application d'une tension alternative RF entre deux électrodes. Lors de la première alternance, un flux d'électrons arrive sur la surface de l'électrode car les ions, contrairement aux électrons, sont trop lourds pour suivre les variations du champ électrique. Pendant l'alternance négative suivante, les ions sont attirés vers cette électrode mais en quantité moindre du fait de leur faible mobilité. Il en résulte une accumulation de charges négatives sur cette électrode. Un équilibre entre le flux électronique et le flux ionique sur la durée d'une période s'établit au cours des alternances suivantes.

Les variations de cette tension d'autopolarisation ( $V_{DC}$ ) en fonction de la puissance de polarisation RF et de la pression totale dans le mélange argon-azote sont représentées dans les figures IV.1 et IV.2.

Nous notons que la valeur de  $V_{DC}$  augmente presque linéairement avec l'augmentation de la puissance de polarisation RF pour les différentes pressions totales de la chambre de pulvérisation.

Nous noterons la reproductibilité de la même manipulation à différentes pressions totales qui nous confirme l'allure suivie par la courbe  $V_{DC}$  en fonction de la pression totale, et ceci en accord avec les résultats trouvés par N. Saoula dans son travail de thèse [1]

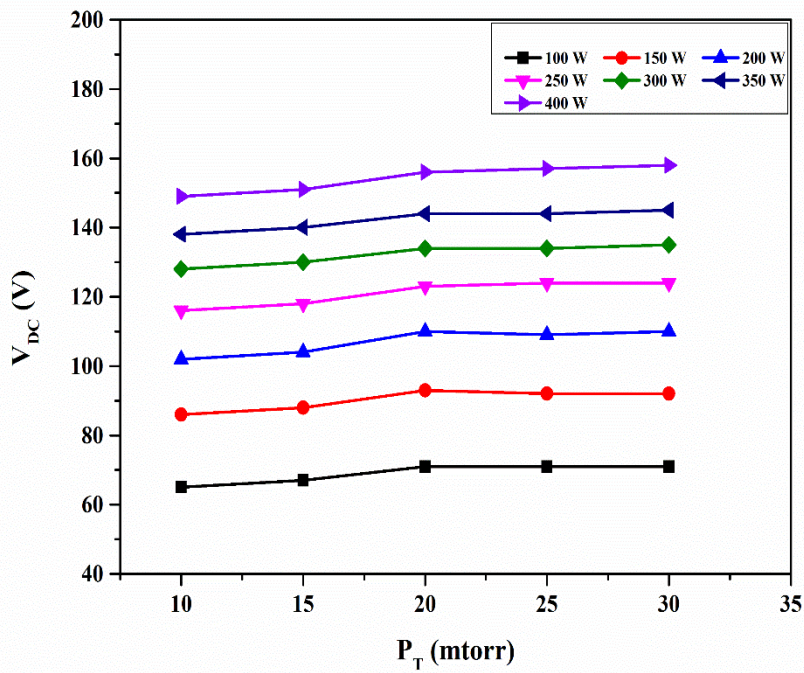


Figure IV.1 : Variation de l'autopolarisation  $V_{DC}$  en fonction de la pression totale d'une décharge d'argon et d'azote. (75% Ar, 25%  $N_2$ )

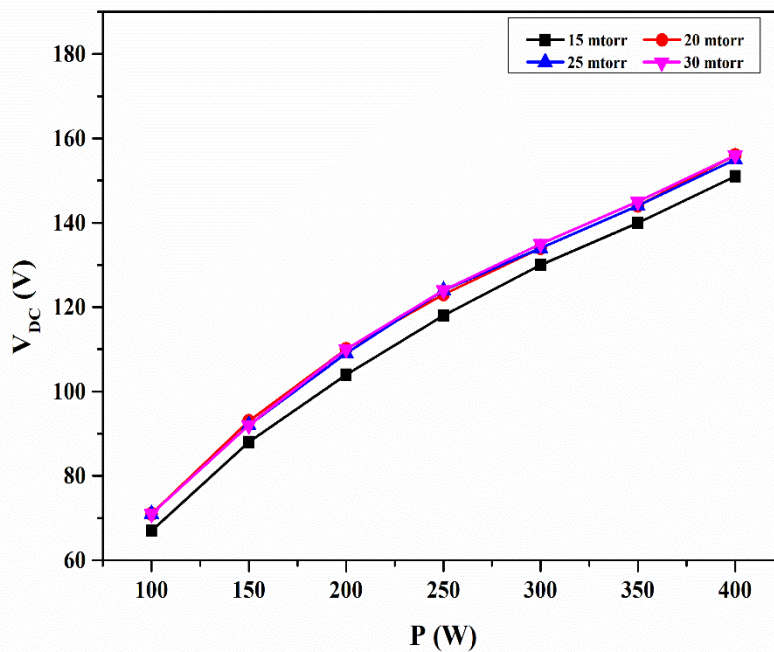
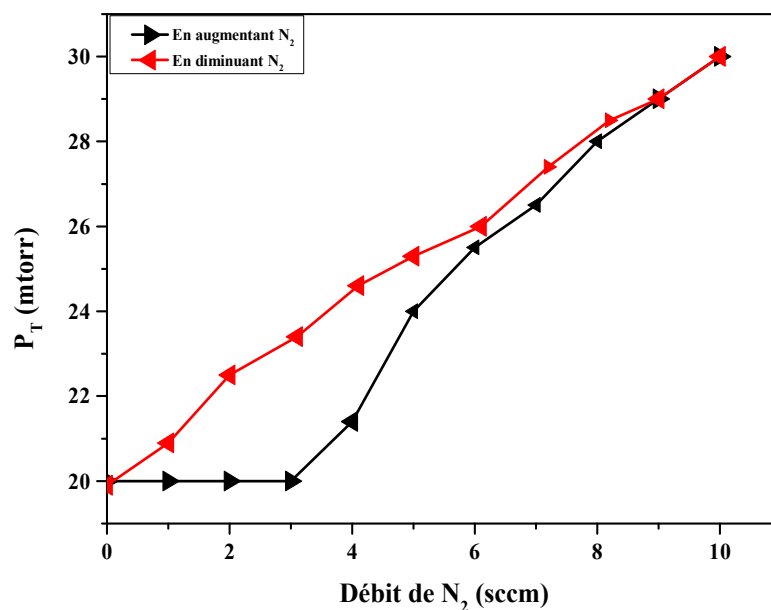


Figure IV.2 : Variation de l'autopolarisation  $V_{DC}$  en fonction de la puissance d'une décharge d'argon et d'azote. (75% Ar, 25%  $N_2$ )

Ceci est dû à l'augmentation de la densité électronique dans le plasma qui entraîne une augmentation de la densité d'ions d'argon  $\text{Ar}^+$  qui à leurs tours engendreront un nombre plus importants d'électrons secondaires en pulvérisant la cible.

La pression totale n'affecte pas beaucoup la valeur de  $V_{\text{DC}}$  contrairement à la puissance d'après Rossnagel et al [2], cette tension d'autopolarisation  $V_{\text{DC}}$  dépend du taux de formation d'ions qui est lié à la densité du gaz, et non à la pression du gaz, qui n'est pas affectée par les atomes énergétiques pulvérisés.



**Figure IV.3 : Pression totale en fonction du débit d'azote d'une décharge RF d'une cible de zirconium sous une puissance de 250 W.**

Pour la pulvérisation cathodique réactive, un test d'hystérésis doit toujours être effectué avant la pulvérisation cathodique afin de déterminer le débit critique de gaz réactif. Le débit critique de gaz réactif indique la région de transition entre les états métalliques et composé de la cible. De nombreux chercheurs ont observé les phénomènes d'hystérésis dans la pulvérisation cathodique réactive [3].

La réponse d'hystérésis à la pression de la chambre à la suite de modifications du débit d'azote gazeux dans le mélange gazeux Ar- $\text{N}_2$  est illustrée sur la figure IV.3. Nous avons observé que lorsque le débit d'azote augmentait jusqu'à 3 Sccm, le changement de la pression dans la chambre était négligeable. Une fois que le débit dépasse 3 Sccm, la pression de la

chambre a commencé à augmenter rapidement. A des débits supérieurs à 6 Sccm, la relation entre le débit et la pression de la chambre était approximativement linéaire jusqu'à une valeur de 10 Sccm. Lorsque le débit du gaz réactif diminuait, la pression de la chambre ne reprenait pas le même chemin qu'elle suivait en montant. Le changement de la pression était moins important à la descente qu'à la montée. Par conséquent, une boucle d'hystérésis s'est formée.

Le changement négligeable de la pression de la chambre observé sur la figure IV.3 lorsque le débit d'azote est passé de 0 à 3 Sccm peut être expliqué en considérant la consommation de gaz réactif par les ions zirconium pulvérisés. Il semblerait qu'une consommation presque complète d'azote s'est produite jusqu'à ce que le débit atteigne environ 3 Sccm, au-dessus de ce débit, une augmentation rapide de la pression de la chambre a été observée avec l'augmentation du débit. Ce dernier peut être attribué à l'équilibre entre l'offre et la consommation du gaz réactif. L'augmentation du débit au-delà de cet équilibre (3 Sccm) a produit un excès de gaz réactif qui a entraîné une augmentation de la pression de la chambre. La forte augmentation de la pression de la chambre suggère que la présence d'un excès d'azote a entraîné la formation d'une couche composée de Zr-N sur la surface de la cible en zirconium. Il était probable qu'à ce stade, le nettoyage de la surface de la cathode par la pulvérisation ne pouvait plus suivre l'empoisonnement de la surface par la couche de composé et le résultat était une augmentation rapide de la pression de la chambre avec l'augmentation du débit de gaz. Il semblerait d'après la courbe d'hystérésis de la figure IV.3 que la formation de la couche de composé a atteint un maximum à un débit supérieur à 6 Sccm de sorte que toute augmentation supplémentaire du débit d'azote a entraîné une augmentation directe de la pression de la chambre.

## **IV.2- ETUDE DE LA VITESSE DE DEPOT**

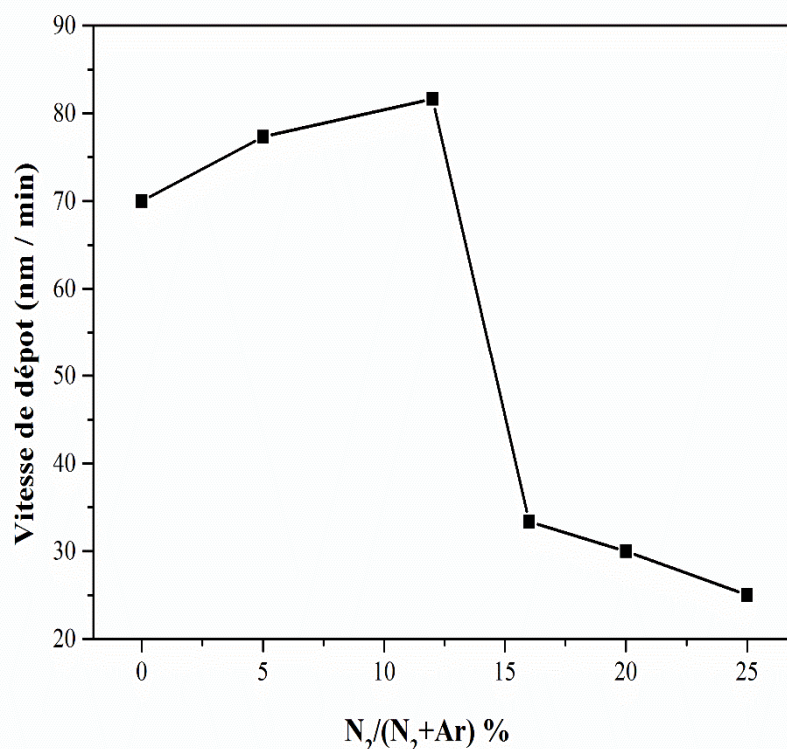
Les images MEB des coupes transversales des différents échantillons ont été utilisées pour déterminer les épaisseurs des dépôts et calculer la vitesse de dépôt. L'épaisseur des couches Zr-N est regroupée dans le tableau IV.1.

Les variations de la vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le mélange argon-azote et en fonction de la polarisation du substrat sont représentées dans les figures IV.4 et IV.5.

### **IV.2.1- Vitesse de dépôt en fonction du taux de gaz réactif**

Nous notons que lorsque le taux d'azote passe de 0 à 12%, la vitesse de dépôt augmente légèrement jusqu'à 80 nm/min (figure IV.4). Une augmentation supplémentaire du pourcentage

d'azote conduit à une diminution de la vitesse de dépôt à 18 nm/min. Cette tendance est bien connue et peut être attribuée à un empoisonnement de la cible lors de la pulvérisation réactive. Premièrement, comme rapporté par Todi *et al.* [4], lorsque le taux d'écoulement d'azote est faible, le zirconium pulvérisé depuis la cible forme une couche de ZrN sur le substrat et l'épaisseur de cette couche augmente au fur et à mesure que l'azote dans le mélange gazeux augmente. Lors de cette étape, la vitesse de formation d'une couche de ZrN à la surface de la cible est inférieure à la vitesse d'élimination par les ions argon maintenant ainsi une vitesse de pulvérisation cathodique constante du zirconium. Cependant, lorsque le taux d'azote augmente au-dessus de 12%, le taux d'élimination diminue en dessous du taux de formation, entraînant la formation d'une couche de Zr-N stable dans la surface de la cible et une réduction globale de l'épaisseur de Zr-N sur le substrat. En fait, le phénomène d'empoisonnement donne lieu à deux effets : (1) limiter la vitesse d'arrivée des atomes de Zr sur le substrat et (2) diminuer l'accélération des ions  $\text{Ar}^+$  vers la cible, diminuant ainsi le rendement de pulvérisation [5, 6] Lewis *et al.* [7] ont observé un comportement similaire pour les revêtements de TiN.



**Figure IV.4 : Vitesse de dépôt en fonction du taux d'azote dans le mélange gazeux.**



### IV.2.2- Vitesse de dépôt en fonction de la polarisation du substrat

La vitesse de dépôt diminue en augmentant la polarisation du substrat de 0 à -100V (figure IV.5). Cette observation peut être attribuée principalement à la densification des couches ainsi qu'à la re-pulvérisation des adatoms de la couche déposées en raison du bombardement énergétique des ions  $Ar^+$  [8]. De plus, dans le cas d'une pulvérisation cathodique réactive, la présence d'un gaz réactif à la surface de la cathode et du substrat entraîne de fortes interactions du gaz réactif non seulement avec le matériau de condensation mais également avec la surface de la cathode entraînant le phénomène d'empoisonnement de la cible.

Il est bien connu que les paramètres les plus importants qui affectent l'énergie ionique sont la polarisation du substrat et la pression de dépôt. Bubenzer et al. [9] ont proposé que l'énergie des ions puisse être déterminée par la tension de polarisation et la pression de dépôt en utilisant la relation suivante :

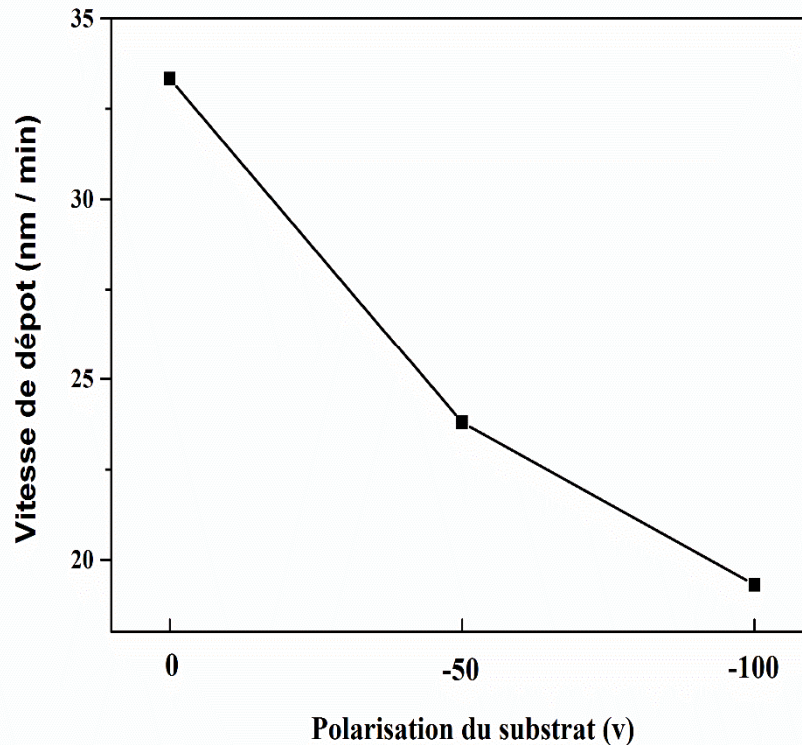
$$E = \frac{K \cdot V_b}{P \cdot m}$$

Où K est une constante,  $V_b$  la tension de polarisation du substrat, P la pression de dépôt et m est un coefficient.

Comme les autres paramètres restent constants pour tous les échantillons, l'énergie ionique sera proportionnelle à la polarisation négative du substrat. Lorsque les ions frappent la surface de la couche, les ions en interaction produisent des phonons, des lacunes et des atomes percutés (Knock-on Atom). Avec l'augmentation de la polarisation du substrat, les atomes d'entraînement peuvent pénétrer plus profondément dans la sous-surface de la couche, où ils sont piégés sous forme d'interstitiels, de préférence dans des lacunes. Les lacunes près de la surface produites par le bombardement d'ions sont partiellement comblées par des ions nouvellement arrivés, ce qui entraîne une amélioration de la densité de tassement. Pendant ce temps, l'augmentation de la polarisation du substrat peut augmenter l'effet de rétrodiffusion des ions entrants. En conséquence, ces deux facteurs peuvent contribuer à la diminution du taux de dépôt.

Il a été démontré que lorsque l'énergie cinétique dépasse le seuil de pulvérisation physique, qui est typique de quelques dizaines d'eV, une nouvelle pulvérisation des couches

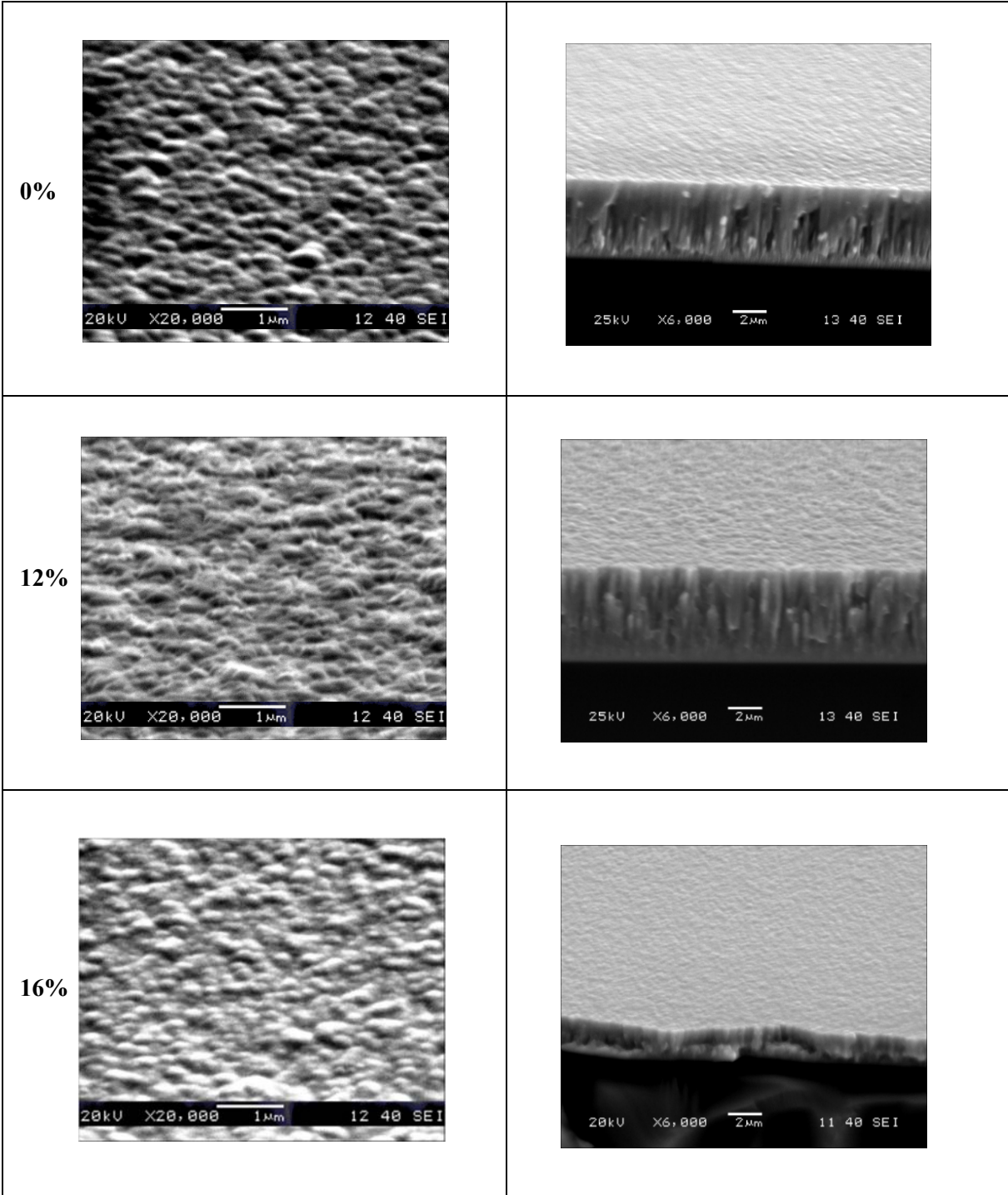
déposées se produit [10]. Ce qui entraîne une diminution du taux de dépôt sous une polarisation plus élevée du substrat.

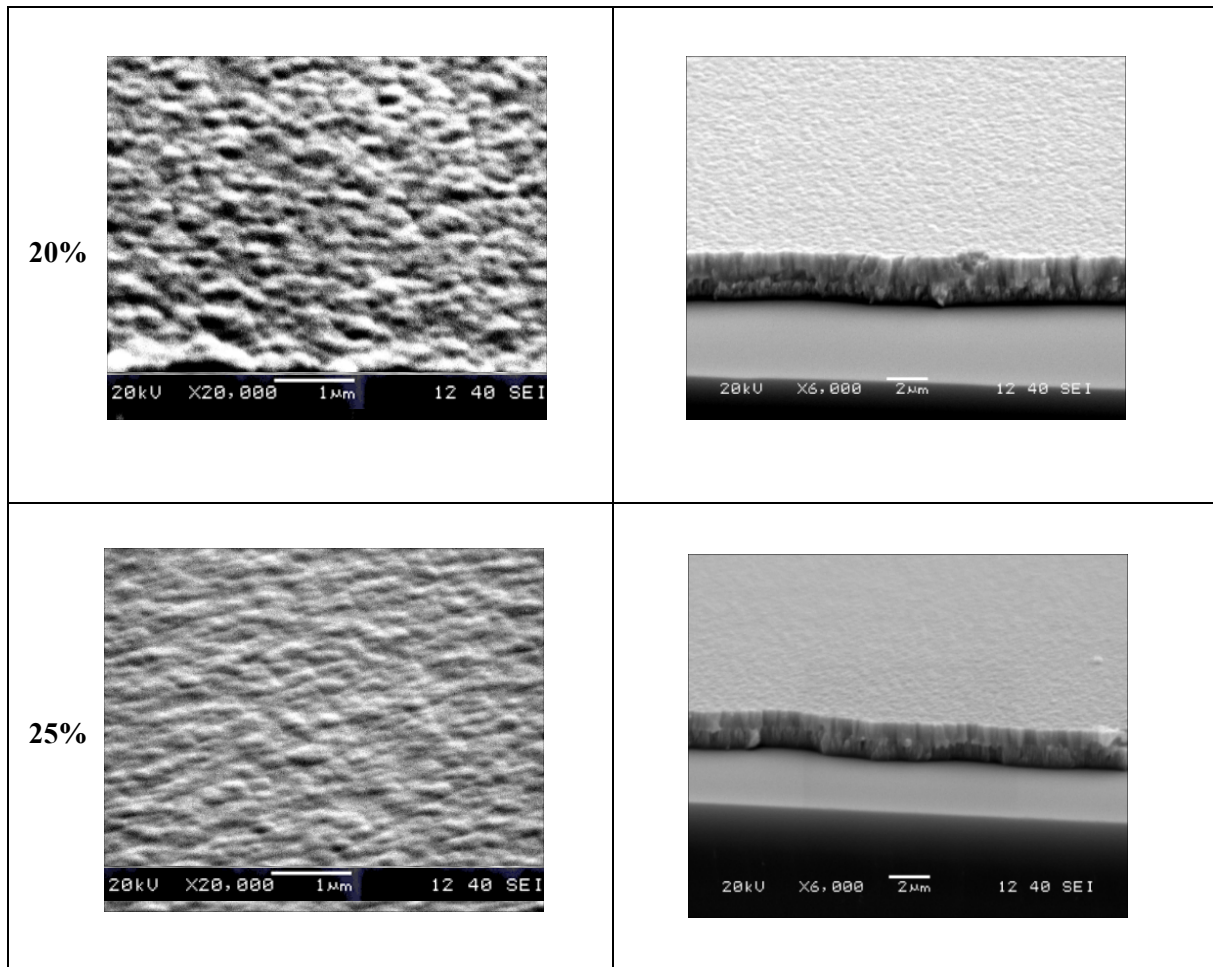


*Figure IV.5 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation dans le mélange argon-Azote (84%- 16%)*

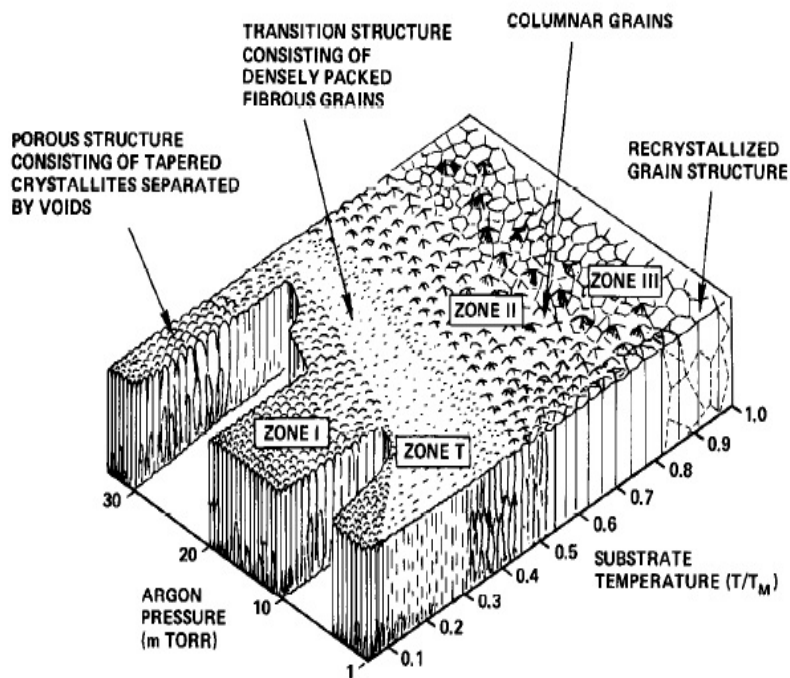
### IV.3- MORPHOLOGIE DE NITRURE DE ZIRCONIUM

La morphologie de la surface des couches de Zr-N déposées en fonction du pourcentage d'azote est illustrée dans la figure IV.6. Les micrographies MEB montrent que les couches de Zr-N ont la structure colonnaire typique avec des sommets en dôme correspond à la zone I du diagramme de morphologie du revêtement de Thornton [11] (Figure IV.7). Ce résultat est prévisible pour les couches déposées par le procédé PVD. En particulier, ils sont plus compacts que prévu dans la prédiction de Thornton, qui est liée à la mobilité balistique améliorée, plutôt qu'à la mobilité thermique, des atomes de dépôt plus énergétiques, ce qui crée un lissage de la surface et inhibe la formation de vides [12]. Toutes les couches de Zr-N élaborées avec PVD présentent ce même comportement morphologique du type en colonne comme déjà décrit dans d'autres études [13-16].



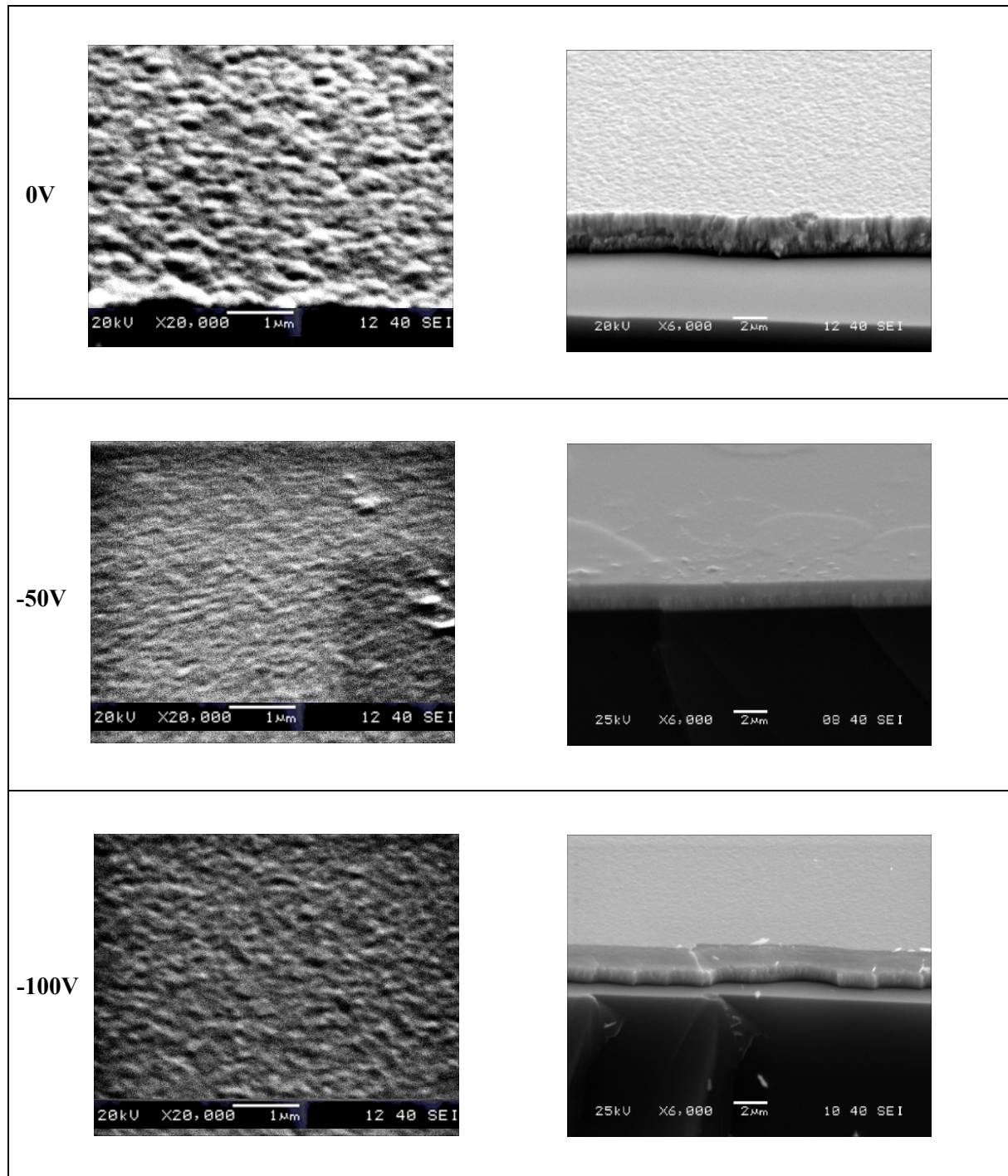


*Figure IV.6 : Morphologies des dépôts de Zr-N à des pourcentages d'azote différents*



**Figure IV.7 : Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Thornton [11]**

Tandis que les couches déposées à des polarisations négatives (-50V) présentent des colonnes plus denses et plus fines avec des frontières suffisamment denses et difficiles à résoudre (Figure IV.8), correspondant à la Zone T. Lorsque la polarisation négative est augmentée à -100 V, la structure en section transversale passe d'une structure colonnaire à une structure dense, correspondant à la zone III. Cette transition structurelle suit le diagramme de Thornton révisé par Messier et al. [17] prenant en compte l'évolution de la structure induite par le bombardement ionique. Les effets causés par l'augmentation du bombardement ionique avec une polarisation négative élevée, à savoir (1) l'augmentation de la densité de nucléation en formant des sites de nucléation (défauts), (2) l'augmentation de la mobilité de surface des adatoms, et (3) la diminution de la formation de vides interfaciaux, sont responsables du développement de la structure et de la formation de structures colonnaires plus fines et plus denses induisant [18].



*Figure IV.8 : Morphologies des dépôts de ZrN à des polarisations du substrat différentes avec un pourcentage d'azote de 16%.*

Les images AFM 2D et 3D de dimensions (5 x 5  $\mu\text{m}$ ) des couches Zr-N déposées en fonction du taux d'azote sont illustrées dans la figure IV.9. A partir des images AFM, nous avons estimé la rugosité des surfaces des couches exprimée avec le paramètre RMS (Root Mean Square) et ces valeurs sont représentées sur la figure IV.9.

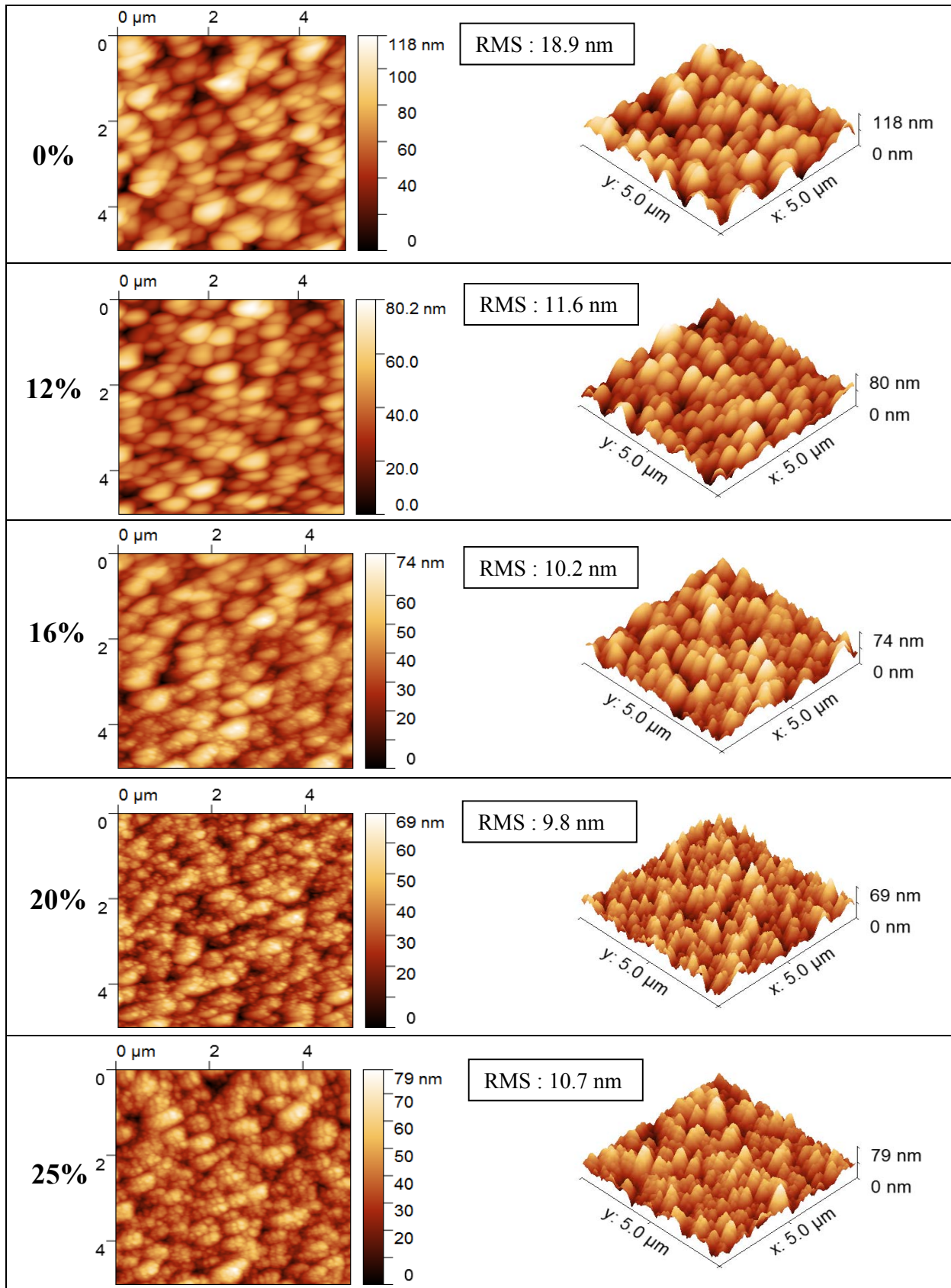
La rugosité la plus élevée, de l'ordre de 18.9 nm, a été obtenue pour l'échantillon déposé en absence d'azote ( $S_0$ ).

A un taux d'azote de 12% ( $S_{12}$ ), une diminution de rugosité à une valeur de 11,6 nm est observée. En augmentant le taux d'azote, la rugosité n'a pas donné de changement significatif par rapport à celle de l'échantillon  $S_{12}$ .

Les images AFM 2D et 3D des couches ZrN déposées ainsi que les valeurs de la rugosité RMS en fonction de la polarisation du substrat sont illustrées dans la figure IV.10. Nous pouvons observer que la morphologie de surface des couches de Zr-N dépend fortement de la polarisation du substrat.

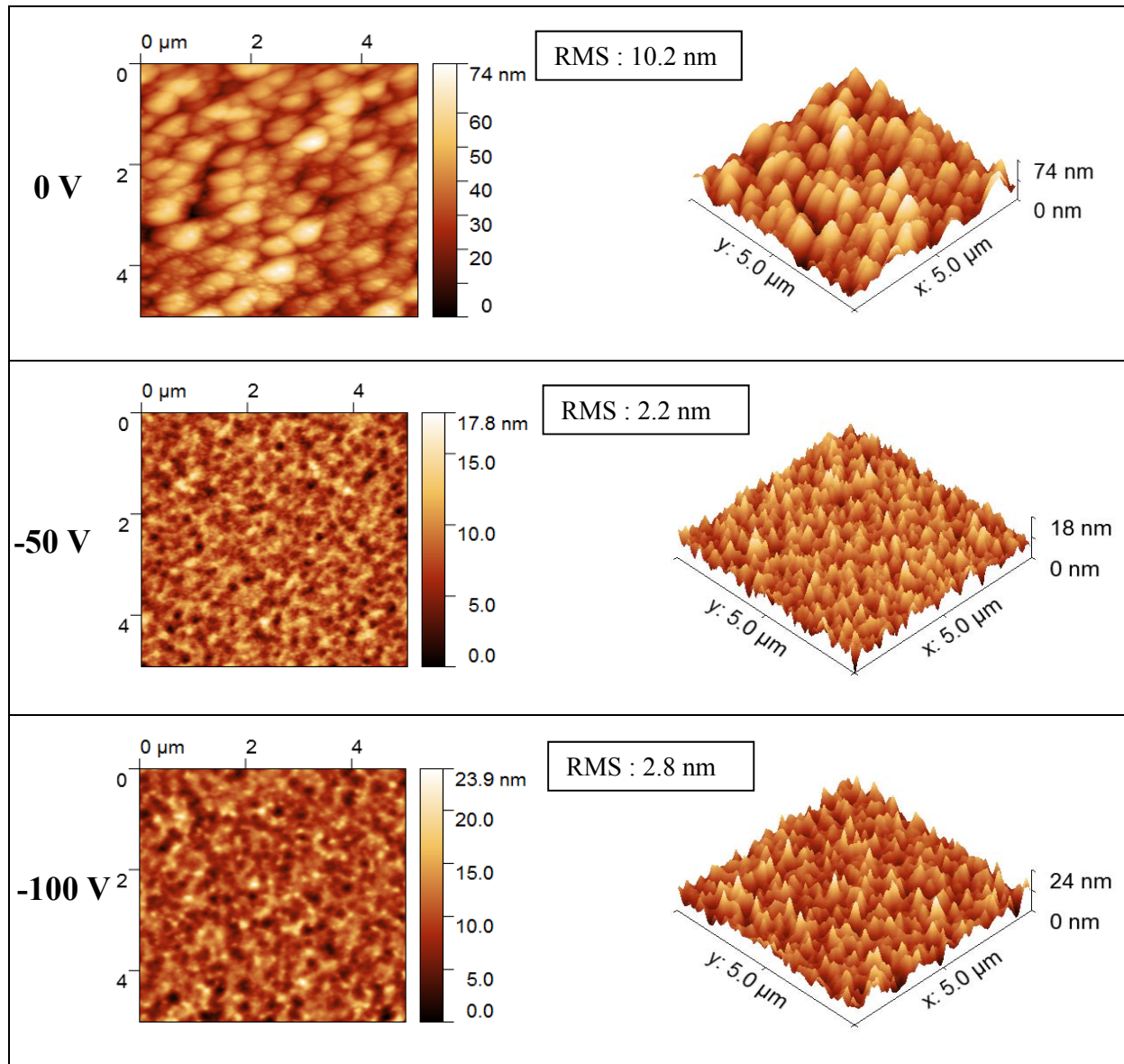
Les couches déposées à une polarisation du substrat de 0V présentent des amas de grande taille comme indiqué sur la figure IV.10. Avec l'augmentation supplémentaire de la polarisation du substrat, la taille des amas devient plus petite, ce qui entraîne une diminution de la rugosité de la surface.

La diminution de la rugosité de surface avec une augmentation de la polarisation du substrat appliqué peut être attribuée à l'augmentation du flux et de l'énergie des ions qui a conduit à la mobilité atomique et à la densification du revêtement [19]. De plus, cette diminution de la rugosité peut être également due à la réduction des défauts de surface [20].



*Figure IV. 9 : Images AFM 2D et 3D des couches de Zr-N réalisées sous différents taux d'azote*





*Figure IV. 10 : Images AFM 2D et 3D des couches de Zr-N réalisées sans et avec polarisation du substrat.*

## IV.4- STRUCTURE DES COUCHES Zr-N

### IV.4.1- Effet du taux d'azote

La structure et la cristallinité des couches de Zr-N obtenues ont été étudiées par diffraction des rayons X.

La figure IV.11 montre le diagramme de diffraction des rayons X de différentes couches déposées en fonction du taux d'azote. Nous voyons bien que le taux d'azote dans le mélange gazeux a un effet sur la nature des couches obtenues.

Pour les couches déposées avec des taux d'azote de 0 et 5% (S<sub>0</sub> et S<sub>5</sub>), nous observons la formation de zirconium de structure hexagonale ( $\alpha$ -Zr) selon le fichier (JCPDS 00-005-0665). À 12% (S<sub>12</sub>), le XRD a montré un seul pic observé à  $2\theta = 34,25^\circ$  qui correspond au plan (111) de la structure cubique de zirconium (c-Zr) [21] selon le fichier (JCPDS 01-088-2329). En augmentant le taux d'azote à 16% et 20% (S<sub>16</sub> et S<sub>20</sub>), nous notons la disparition de la phase de zirconium en faveur de la phase de ZrN avec un ensemble de pics (111), (200), (220) et (311) attribuée à la structure cfc (c-ZrN) selon le fichier (JCPDS 01-074-1217). Cependant, nous obtenons un mélange de  $\alpha$ -Zr et de c-ZrN pour le taux d'azote maximal de 25% (S<sub>25</sub>).

L'apparition du  $\alpha$ -Zr à 12% peut être due à la faible épaisseur de la couche de ZrN résultant de la diminution de la vitesse de dépôt lors de l'augmentation du taux d'azote. De plus, certaines réflexions apparaissent engendrées par la diffraction des émissions de Cu K $\beta$ .

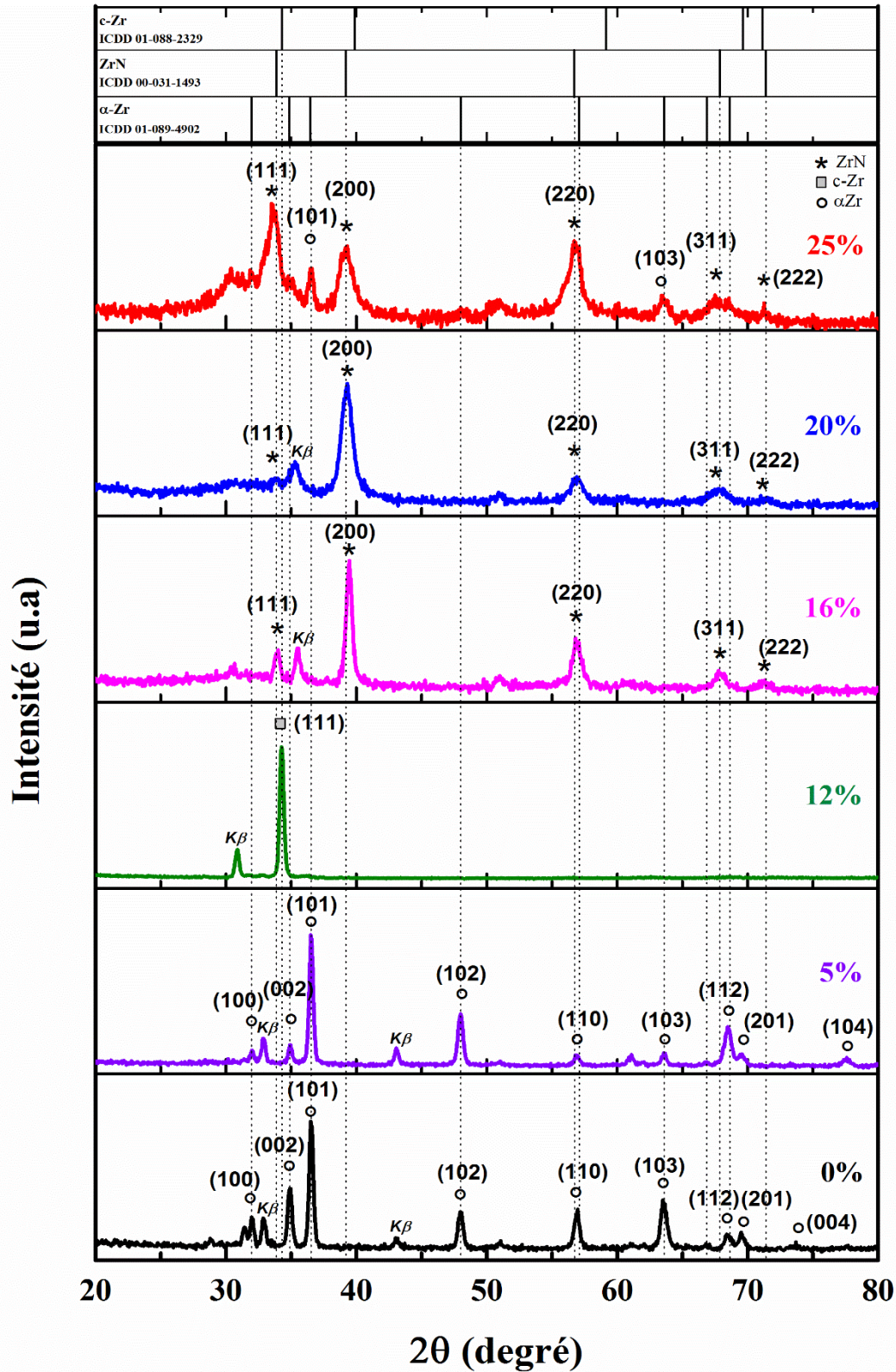


Figure IV.11 : Diagrammes de diffraction des rayons X de Zr-N en fonction du taux d'azote.

#### IV.4.2- Effet de la polarisation du substrat

Les diffractogrammes des couches déposées en fonction de la polarisation du substrat sont représentés dans la figure IV.12. Toutes les couches sont cristallines et constituées de c-ZrN. Pour la couche déposée sans polarisation du substrat, l'intensité de pic de diffraction (200) est la plus élevée. Alors que les couches déposées à -50V et -100V ont montré une disparition presque complète du pic (200) en faveur du pic (111) qui devient le plus intense. Niu et al. [22] ont également rapporté une tendance de variation similaire des couches déposées par arc cathodique fonction de polarisation du substrat. Nous observons également que les pics sont plus larges par rapport à ceux des couches déposées sans polarisation.

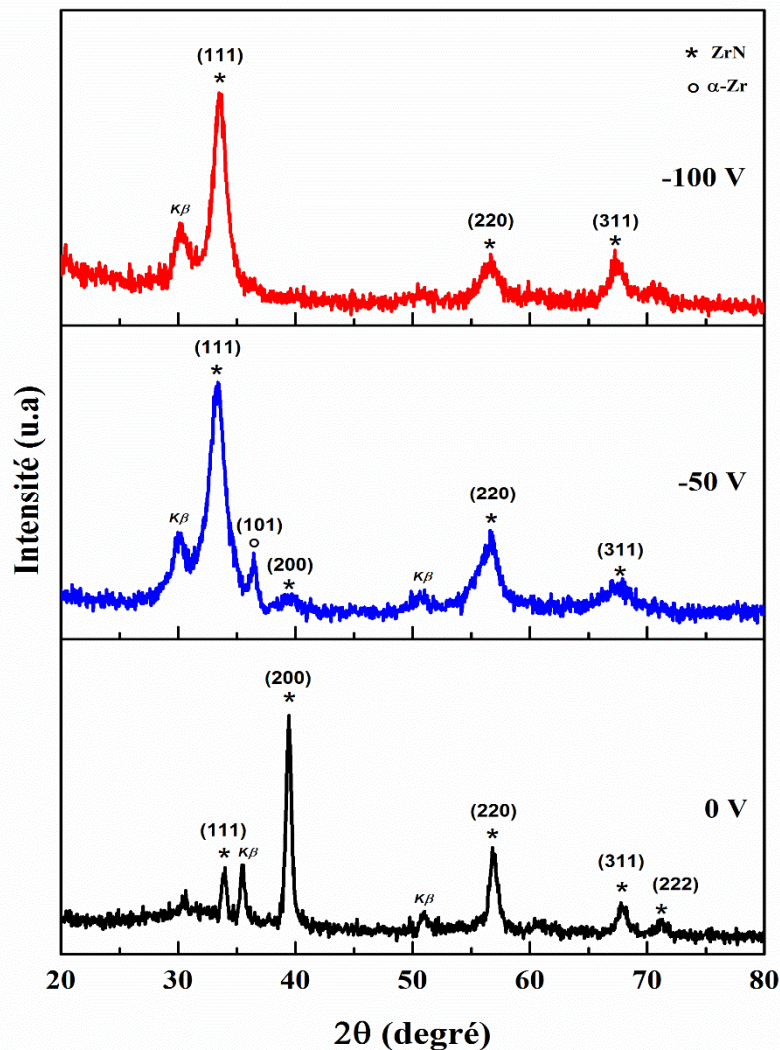
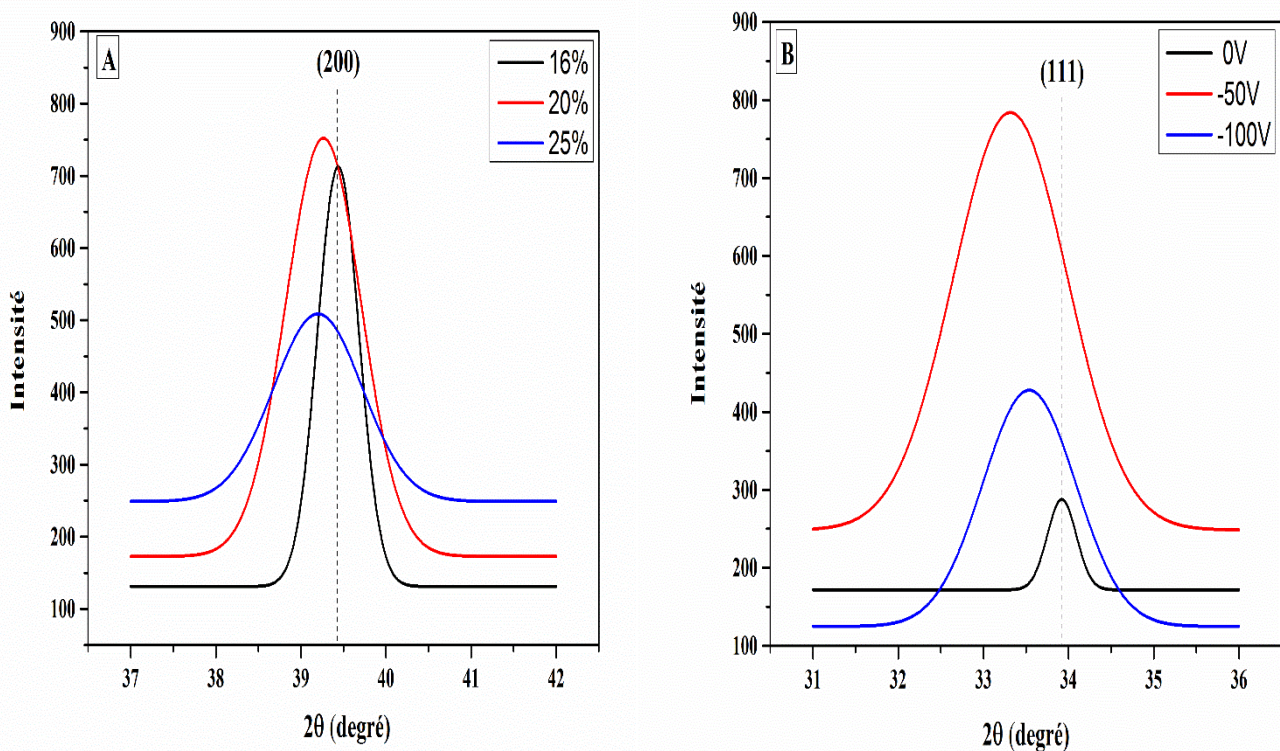


Figure IV.12 : Diagrammes de diffraction des rayons X de Zr-N en fonction de la polarisation dans le mélange argon-azote (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>)

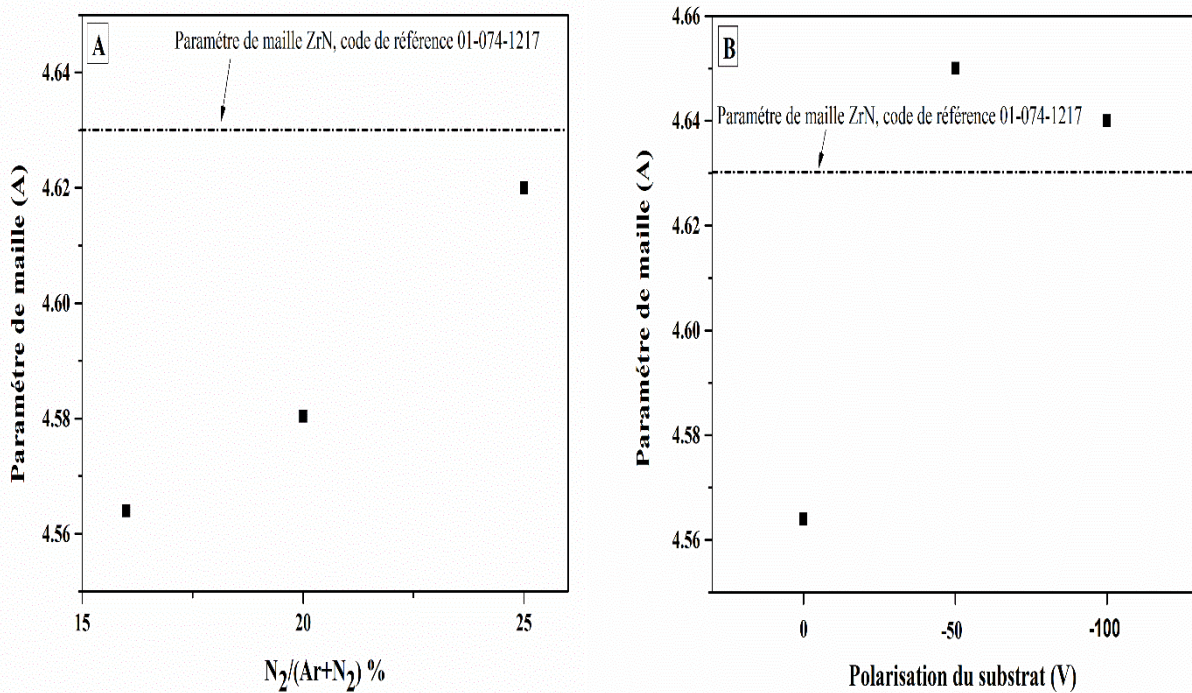
La figure IV.13 montre l'influence du taux d'azote et la polarisation du substrat sur la position et la forme des pics des revêtements ZrN. Il est assez clair que pour les couches sous un taux d'azote élevé d'une part et sous la polarisation du substrat d'autre part, les valeurs  $2\theta$  observées sont inférieures aux valeurs de  $2\theta$  standard.

Ce décalage en  $2\theta$  pourrait être attribué à des contraintes dans les revêtements. Des contraintes de compression sont couramment observées dans les revêtements durs déposés par pulvérisation physique en phase vapeur (PVD) [23-25]. La contrainte de compression dans les revêtements PVD a été liée aux défauts ponctuels induits par le bombardement d'ions  $Ar^+$  [24]. Le bombardement ionique est nécessaire pour obtenir une microstructure non colonnaire et dense, une taille de cristallite réduite et une adhérence améliorée des revêtements.



**Figure IV.13 : Variation de la position du pic caractéristique de ZrN : (A) en fonction du taux d'azote et (B) en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>)**

À partir de la figure IV.13, on peut également voir que la largeur du pic de l'orientation préférentielle augmente avec l'augmentation du taux d'azote d'une part et avec l'augmentation de la polarisation négative d'autre part, ce qui peut éventuellement être attribué à deux effets physiques : une taille de grain plus fine et une microdéformation accrue.



**Figure IV.14 : Variation du paramètre de maille : (A) en fonction du taux d'azote et (B) en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>).**

Le tracé du paramètre de maille de ZrN en fonction de taux d'azote et de la polarisation du substrat est illustré dans la figure IV.14. Il est montré que les paramètres de maille se dilatent lorsque le taux d'azote et la polarisation du substrat augmentent. Sous un débit d'azote élevé, les atomes d'azote remplissent les lacunes dans les sites du réseau N. Ce comportement provoque l'expansion du paramètre de maille.

Le paramètre de maille présente une forte dépendance vis-à-vis de la polarisation du substrat. Les valeurs des paramètres de maille des revêtements déposés augmentent avec l'augmentation de la polarisation. L'augmentation du paramètre de maille avec la polarisation est très probablement le résultat d'une contrainte de compression. Les ions de bombardement d'une énergie cinétique suffisante éliminent les atomes faiblement liés de leur position sur le réseau à la suite d'une cascade de collisions atomiques. En raison du réarrangement des atomes du réseau, une contrainte interne est induite dans les revêtements.

Les paramètres de maille sous un taux d'azote de 25% et sous une polarisation de -100 V étaient approximativement égaux au paramètre de maille standard de ZrN.

Les coefficients de texture  $TC_{(hkl)}$  des couches de c-ZrN en fonction du taux d'azote et de polarisation du substrat sont représentés dans la figure IV.16.

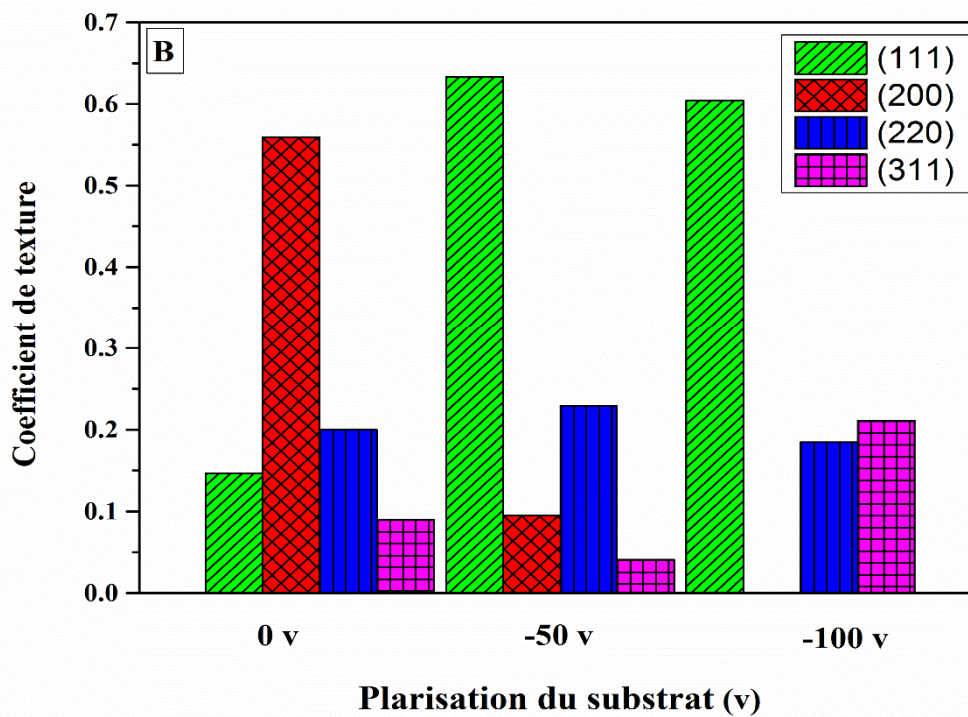
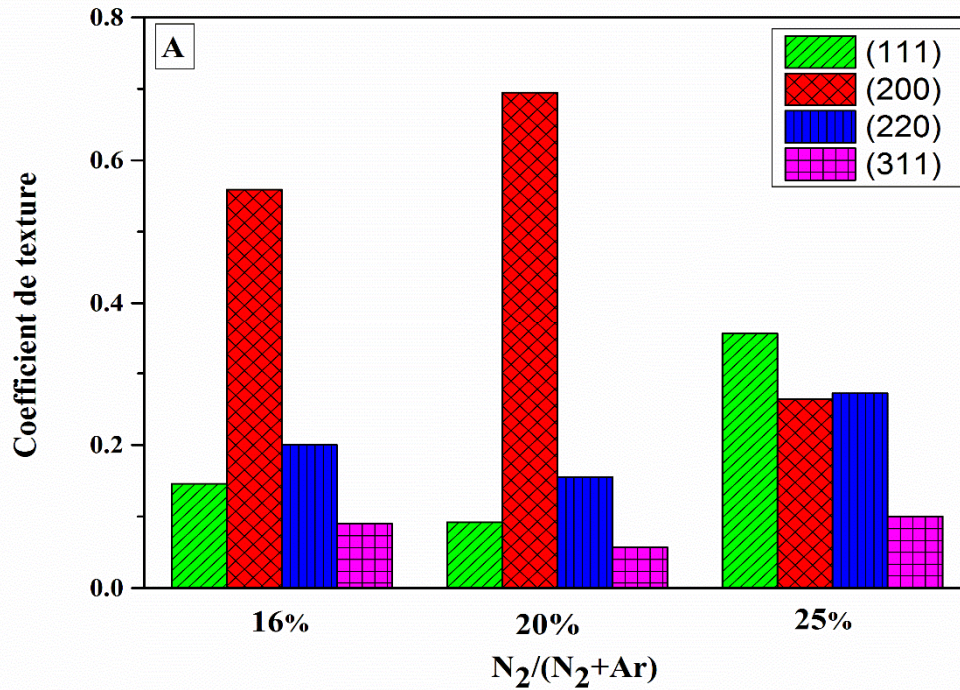


Figure IV.16 : Coefficient de texture en fonction : (A) du taux d'azote et (B) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16%  $N_2$ )

On constate que le coefficient de texture  $TC_{(002)}$  est supérieur à  $TC_{(220)}$  et  $TC_{(111)}$  pour les couches de c-ZrN déposées avec un taux d'azote de 16% et 20%. Ceci suggère une augmentation du nombre de cristallites le long de ce plan [26] alors que pour un pourcentage d'azote de 25%, la valeur la plus élevée de  $TC_{(hkl)}$  a été changée en faveur du plan (111). Auger et al.[27] ont également rapporté des résultats similaires, ils ont constaté que le plan (111) est favorisé en cas de forte densité d'azote dans le mélange gazeux. Les revêtements développés avec polarisation ont une texture dominante (111).

Les chercheurs suggèrent que l'orientation préférentielle est déterminée par la compétition entre l'énergie de surface libre et l'énergie de contrainte [28, 29].

Il est clair que les changements observés dans les textures cristallographiques sont influencés par la tension de polarisation du substrat.

La compétition entre l'énergie de surface et l'énergie de déformation pendant la croissance de la couche pourrait contribuer à ces changements d'orientation préférentielle. Avec une augmentation de la tension de polarisation, la relaxation des contraintes peut réduire l'énergie de déformation dans une plus grande mesure que l'augmentation de l'énergie de surface due aux changements de texture. Lorsque cela se produit, un point de transition effectif se produit auquel la texture change.

Il est bien connu que l'anisotropie du module d'élasticité favorisera la croissance de cristallites orientées à faible énergie de déformation au détriment des cristallites possédant une énergie de déformation plus élevée [30]. Ainsi, il est possible qu'au fur et à mesure que la tension de polarisation augmente, l'orientation privilégiée soit proche d'une orientation avec un module élastique plus élevé pour réduire la contrainte résiduelle ; et donc (111) devient l'orientation préférentielle.

Les valeurs de la taille des cristallites de différentes couches sont regroupées dans le tableau IV.1.

Pour un taux d'azote de 0 et 5%, la taille des cristallites de la couche est de 25 nm. A 12%, la structure c-Zr s'est formée avec une taille de cristallite de 26 nm. Cependant, lorsque la valeur du taux d'azote augmente de 16% à 25%, la formation de c-ZrN est détectée et la taille des cristallites diminue de 17 à 10 nm, ce qui est en bon accord avec celui indiqué par Huang et al.[31]



L'augmentation du débit d'azote a diminué la taille moyenne des cristallites. La taille des cristallites a diminué parce que les adatoms déposés sont devenus moins mobiles, ce qui a entraîné une diminution de la diffusion. D'autre part, en raison de la diminution du rendement de pulvérisation sous un taux  $N_2$  élevé, l'énergie des atomes pulvérisés a diminué.

Comme rapporté par Chawla et al. [32], la formation de nanograins dans les couches minces des nitrures reflète l'influence de plusieurs facteurs tels que l'énergie ionique, le flux ionique, les traces d'impuretés et les textures. L'augmentation du débit d'azote dans le mélange Ar- $N_2$  a entraîné une diminution du taux de pulvérisation des atomes de Zr, diminuant par la suite la concentration d'atomes de Zr à la surface du substrat et la taille des grains.

La taille des cristallites diminue avec l'augmentation de la polarisation négative qui peut également s'expliquer par le mécanisme de renucléation mentionné par Abadias *et al.* [33].

La génération élevée de défauts avec l'augmentation de l'énergie des particules de bombardement proportionnelle à la polarisation négative appliquée conduira à un nombre accru de sites de nucléation préférentiels résultant des cristallites plus fines. Une diminution similaire de la taille des cristallites avec une polarisation négative croissante a été rapportée dans le cas des revêtements TiC pulvérisés par magnétron [34].

La variation de la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallites par unité de surface (N) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) en fonction du taux d'azote et de la polarisation du substrat (84% Ar, 16%  $N_2$ ) sont présentés dans la figure IV.17.

La densité de dislocation et la microdéformation reflètent la dislocation du réseau dans les couches, et une diminution de ces deux paramètres montre la formation de couches de bonne qualité [21] .

En fonction du taux d'azote, les valeurs de la densité de dislocation ( $\delta$ ) et de la microdéformation ( $\epsilon$ ) les plus élevées ont été observées pour l'échantillon S<sub>25</sub>, ce qui indique une qualité de couche médiocre impliquant une quantité élevée de défauts dans ces structures. Alors que les échantillons S<sub>0</sub> et S<sub>12</sub> présentent une densité de dislocation et une microdéformation plus faibles, ce qui indique que ces couches ont une meilleure qualité par rapport aux autres couches.

Le taux d'azote croissant introduit plus d'atomes d'azote dans la chambre, qui pourraient réagir avec les ions Zr. D'autre part, l'énergie des ions Zr ne diminue pas sensiblement en raison

de la collision avec des particules gazeuses, et par conséquent les ions Zr peuvent produire des défauts atomiques dans la couche lorsqu'ils heurtent la surface du substrat. L'augmentation des défauts entraînerait l'augmentation de la contrainte résiduelle.

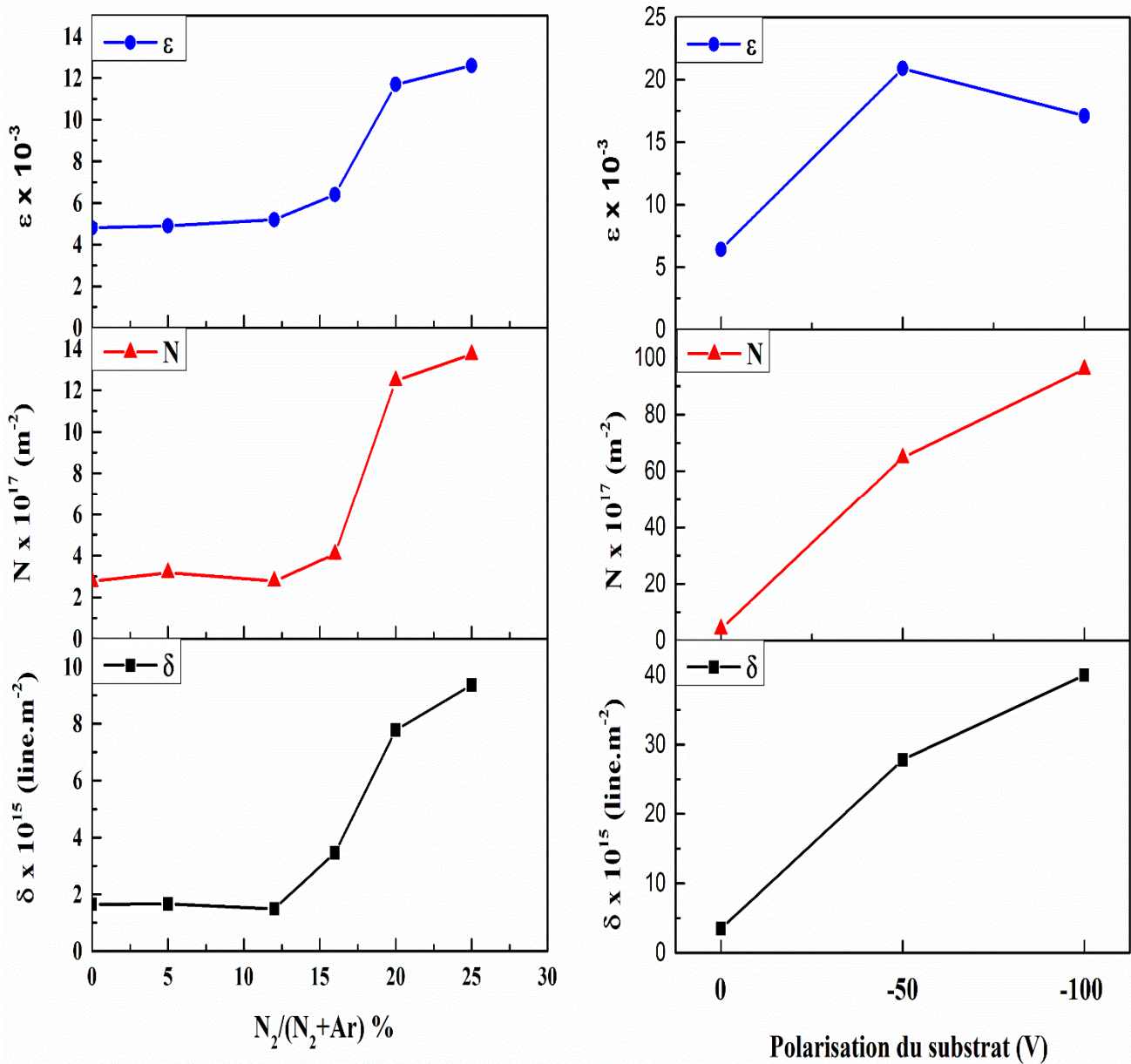
L'effet de la polarisation du substrat sur la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallite par unité de surface (N) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) est illustré dans la figure IV.17. La densité de dislocation ( $\delta$ ) et la microdéformation ( $\epsilon$ ) augmentent avec l'augmentation de la polarisation du substrat.

Une augmentation de la polarisation du substrat entraîne une augmentation du bombardement ionique et le nombre de défauts (dislocations et défauts ponctuels) du réseau associé à la microdéformation augmente également [35]. Perry et al. [36] et Valvoda et al. [37] dans leur étude ont conclu que cette augmentation de la déformation avec la polarisation est due à une distorsion et un désordre croissants du réseau.

De plus, le plus grand nombre de cristallites par unité de surface (N) a été observé pour les échantillons S<sub>20</sub>, S<sub>25</sub> et S<sub>16-100</sub> (Figure IV.17).

Généralement, la déviation des paramètres de maille par rapport à leurs valeurs globales ainsi que l'élargissement des pics sont responsables de la présence de micro et macrocontraintes développées. Cela peut induire des causes graves telles qu'un écart par rapport à la stœchiométrie idéale, la présence d'une contrainte mécanique résiduelle, etc. La micro-contrainte provoque un élargissement du pic de diffraction, tandis que la macro-contrainte provoque son déplacement.

Si la macro-contrainte ( $\sigma$ ) est positive, ce qui indique que la contrainte résiduelle est de traction et si elle est négative, alors, indiquant la génération de contrainte résiduelle de compression dans la surface. Dans le cas présent, la valeur négative de la macro-contrainte ( $\sigma$ ) pour les échantillons S<sub>16</sub>, S<sub>20</sub> et S<sub>25</sub> (tableau IV.1) indique la présence d'une contrainte de compression résiduelle alors que les échantillons S<sub>16-50</sub> et S<sub>16-100</sub> présentent une contrainte résiduelle de traction vue la valeur positive de  $\sigma$ .



**Figure IV.17 :** Variation de la densité de dislocation ( $\delta$ ), le nombre de cristallite par unité de surface ( $N$ ) et la microdéformation ( $\varepsilon$ ) en fonction : (à gauche) du taux d'azote et (à droite) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16%  $N_2$ ).

**Tableau IV.1 : Variation de la taille des cristallites ( $L$ ), épaisseur ( $t$ ) et la macro-contrainte ( $\sigma$ ) des couches de Zr-N déposées sous différents taux d'azote et de polarisation du substrat.**

Echantillon	N <sub>2</sub> /(N <sub>2</sub> +Ar) %	Polarisation (V)	Structure	t (μm)	L (nm)	σ (GPa)
S <sub>0</sub>	0	0	α-Zr	4.1	24.6 ±0.3	
S <sub>12</sub>	12	0	c-Zr	4.9	26.0±0.3	
S <sub>16</sub>	16	0	c-ZrN	2	17.0±0.2	-2.093±0.12
S <sub>20</sub>	20	0	c-ZrN	1.8	11.3±0.1	-1.64±0.01
S <sub>25</sub>	25	0	Zr c-ZrN	1.5	10.3±0.1	-0.32±0.007
S <sub>16-50</sub>	16	-50	c-ZrN	1.4	6	0.698±0.008
S <sub>16-100</sub>	16	-100	c-ZrN	1.2	5	0.37±0.007

La spectroscopie Raman a également été utilisée afin de fournir des informations plus significatives sur la structure des couches de ZrN. Les cristaux de ZrN appartiennent au système cubique et ont une structure identique à celle du chlorure de sodium. Dans une structure NaCl parfaite, chaque ion se trouve sur un site de symétrie d'inversion. Par conséquent, il est impossible d'observer le spectre Raman du premier ordre selon la règle de sélection. Cependant, la présence de défauts, même dans la stœchiométrie ZrN, ce qui est cohérent avec la présence de N lacunes,<sup>[38]</sup> brise la symétrie du cristal et la règle de sélection, et les spectres Raman du premier ordre selon les bandes  $\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{2g}$  ont été observées [39].

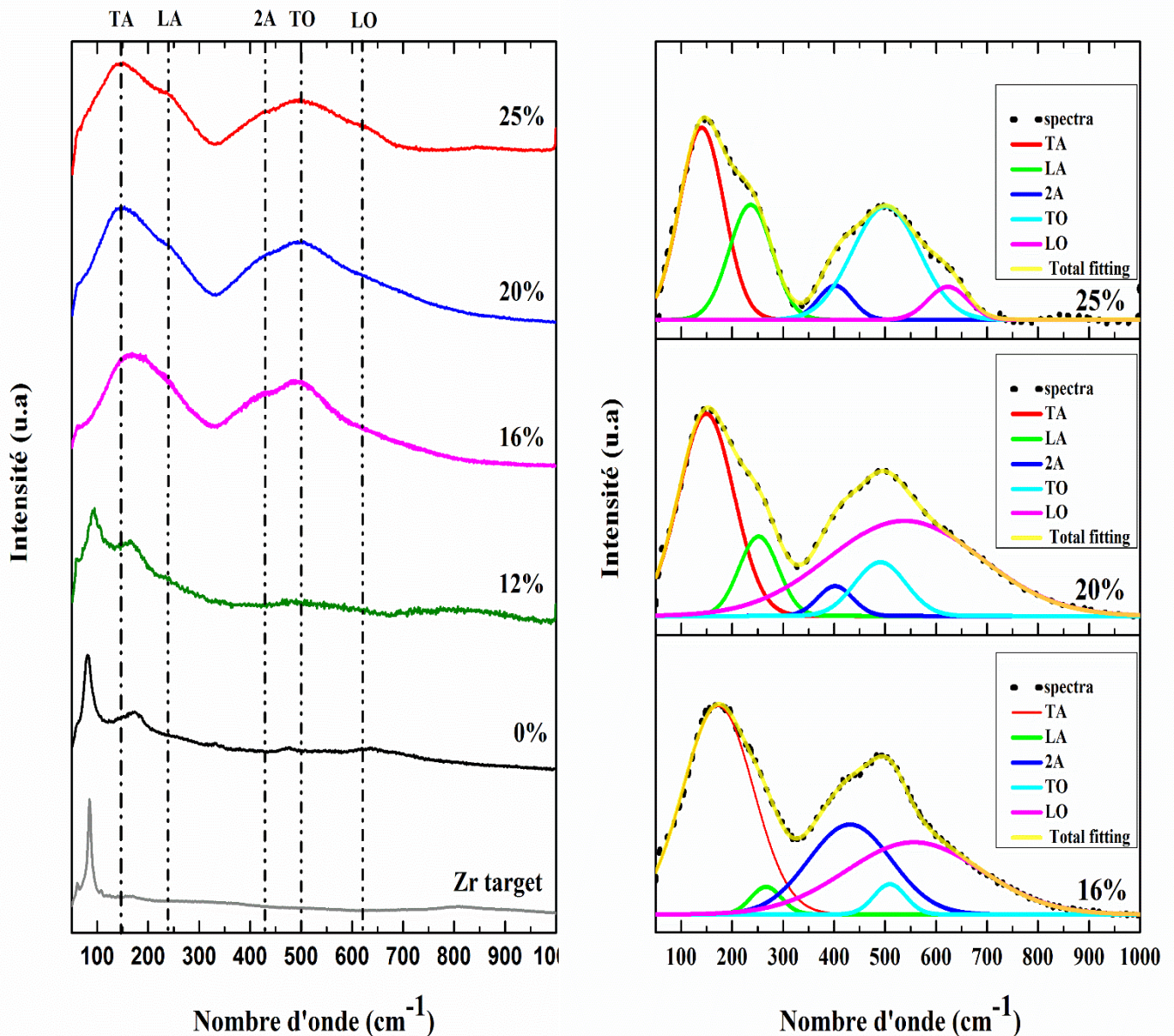
Les spectres Raman des revêtements Zr-N déposés en fonction du taux d'azote sont représentés sur la figure IV.17 dans la plage comprise entre 100 et 1000 cm<sup>-1</sup>. La diffusion dans la gamme des basses fréquences (100-300 cm<sup>-1</sup>) correspondant aux modes acoustiques

transversal TA (Transverse Acoustic) et longitudinal LA (Longitudinal Acoustic),[40] attribuée au désordre des phonons simples et des processus du second ordre et peut être associés aux vibrations du métal lourd (Zr). Dans la région des hautes fréquences ( $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ), le mode optique transversal (TO) [40], est observé et principalement associé à un ion plus léger non métallique (N) [39].

Il est bien connu que le décalage Raman vers une fréquence plus élevée correspond à une augmentation de la contrainte résiduelle de compression [41]. Dans les spectres Raman des échantillons S<sub>16</sub>, S<sub>20</sub> et S<sub>25</sub>, nous observons un décalage vers les basses fréquences lorsque le taux d'azote augmente, ce qui indique une diminution de la contrainte de compression. Ces résultats confirment l'évolution de la macro-contrainte estimée à partir des données de diffraction (Tableau IV.1).

Nous avons calculé le rapport des intensités de la bande TA et de la bande TO à partir de la surface (hauteur) du pic convoluté et les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2. Nous constatons que le rapport  $I_{TA}/I_{TO}$  diminue avec l'augmentation du taux d'azote. L'une des raisons de ce comportement est probablement que dans les échantillons présentant de fortes déficiences en N, la diffusion optique sera faible en raison d'un nombre réduit d'atomes de N vibrants.[42]

De plus, il y a un élargissement et une diminution de l'intensité des bandes lors de l'augmentation du taux d'azote, indiquant une tendance à l'amorphisation due à la diminution des tailles des cristallites, ce qui favorise le désordre structural.

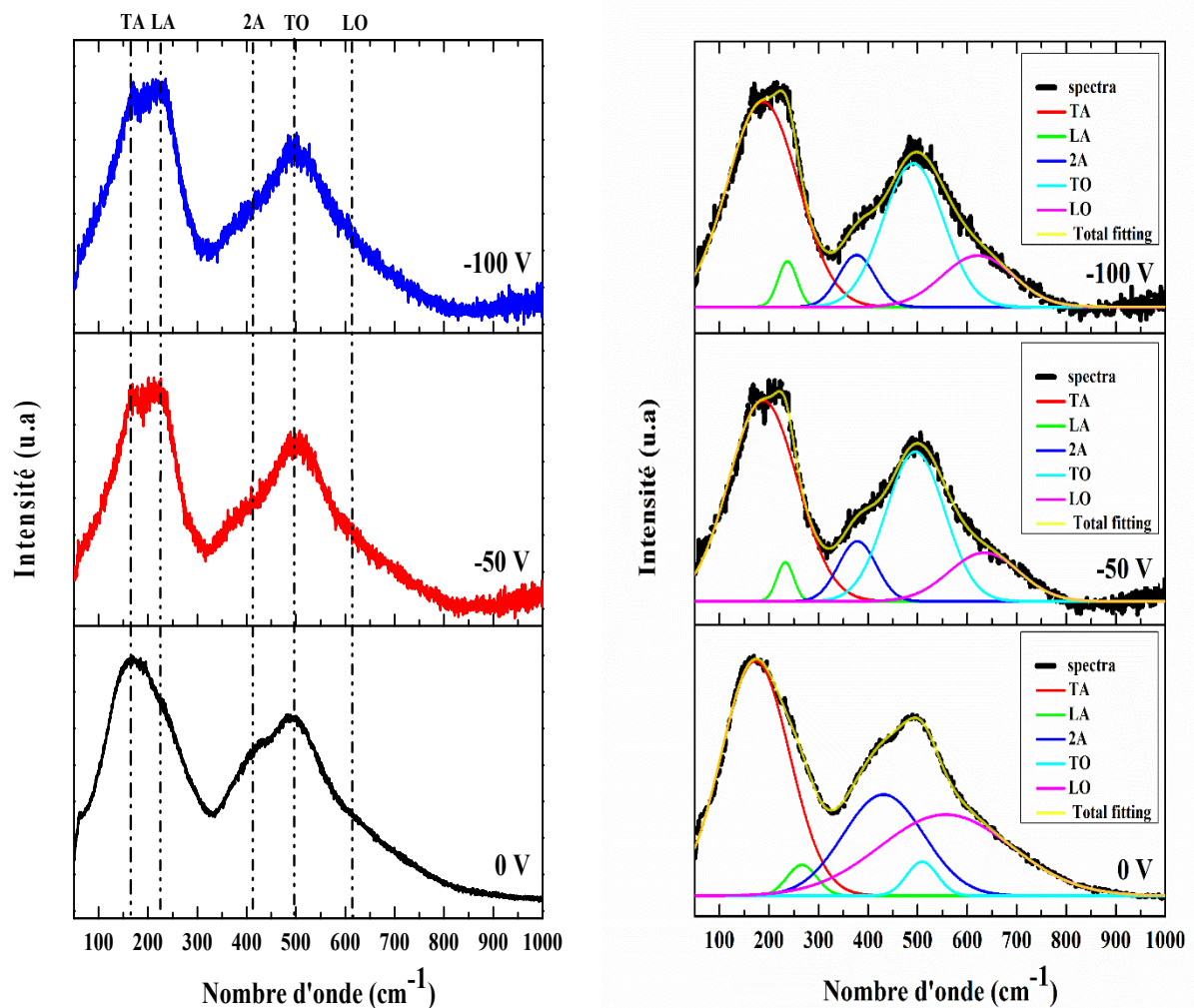


*Figure IV.17 : Spectre Raman de Zr-N en fonction du taux d'azote*

Les spectres Raman des revêtements Zr-N déposés sous différentes tensions de polarisation sont représentés sur la figure IV.18. Dans ces conditions, il y a un décalage clair de la position de la bande de phonons optiques vers des fréquences plus basses, indiquant qu'une diminution de la contrainte de compression dans le réseau des revêtements s'est produite avec une augmentation de la tension de polarisation. Il y a également un changement significatif dans la largeur de la bande avec l'augmentation de la tension de polarisation. L'augmentation de la largeur avec le la polarisation du substrat peut s'expliquer par une diminution de la taille des cristallites. Ces changements impliquent des variations substantielles dans le réseau avec une

plus grande prépondérance des défauts de réseau présents aux tensions de polarisation plus élevées.

Harish et al. [43] ont utilisé la spectroscopie Raman pour caractériser et étudier l'état de contrainte des revêtements de TiN dopé avec de l'aluminium. Ils ont observé qu'un décalage de la position de la bande des phonons optiques s'est produit avec l'augmentation de la teneur en Al dans le revêtement TiN, confirmant ainsi que l'incorporation d'Al dans le TiN conduit à une contrainte de compression ainsi une diminution du paramètre de maille.



*Figure IV.18 : Spectre Raman des trois couches de ZrN obtenues à différentes polarisations du substrat (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>)*

**Tableau IV.2 : Fréquences ( $\text{cm}^{-1}$ ) et la symétrie des modes de vibration Raman de c-ZrN obtenues après déconvolution des spectres Raman.**

Echantillon	TA	LA	2A	TO	LO	I <sub>TA</sub>	I <sub>TO</sub>	I <sub>TA</sub> /I <sub>TO</sub>
S <sub>16</sub>	172.6	236.3	402.0	510.5	556.9	1605.6	236.5	6.78
S <sub>20</sub>	149.4	252.1	402.0	490.7	538.3	4980.1	1310.1	3.80
S <sub>25</sub>	140.4	431.3	431.3	501.5	623.1	2961.6	1763.0	1.68
S <sub>16-50</sub>	190	232.7	378.2	497.2	640.1	148.6	122.8	1.21
S <sub>16-100</sub>	188.1	237.4	378.1	492.3	625.9	137.7	108.5	1.27
Réf. [39]	173	241	424	473	580	-	-	-
Réf. [44]	160	260	325	460	560	-	-	-

#### IV.5- ETUDE DE LA DURETE

L'évaluation de la dureté (H), le module d'Young effectif ( $E^*$ ) et de la restitution élastique ( $We$ ) à partir des courbes de chargement/déchargement mesurées par un nanoindenteur instrumenté est une méthodologie standard utilisée pour la caractérisation des matériaux de revêtement. Les courbes de chargement / déchargement des différentes couches sont illustrées dans les figures IV.19 et IV.20. L'aire entre la courbe de chargement et de déchargement représente l'énergie dissipée dans le revêtement en raison de la déformation plastique, et l'aire sous la courbe de déchargement représente l'énergie élastique pour la déformation.



#### IV.5.1- Effet de taux d'azote sur la dureté du Zr-N

La réponse mécanique des revêtements de ZrN déposés à différents taux d'azote et de polarisation du substrat est indiquée dans le tableau IV.3

Comme prévu, la zone entre la courbe de chargement et de déchargement et la profondeur maximale de la pénétration du pénétrateur en diamant dans la couche diminuent avec l'augmentation de la dureté de la couche.

Toutes les couches sont beaucoup plus dures que le substrat AISI 316L non revêtu (6,4 GPa). La dureté et le module de Young des couches Zr-N augmentent de 7,5 GPa et 163,9 GPa à 32,2 GPa et 305,5 GPa, respectivement, avec l'augmentation du taux d'azote de 0 à 20%. L'augmentation du taux d'azote à 25% entraîne une légère diminution de la dureté et du module de Young à des valeurs de 31,6 GPa et 301,2 GPa, respectivement.

La dureté la plus élevée a été obtenue pour la couche déposée avec un taux d'azote de 20%. Cette valeur maximale correspond à la valeur de rugosité la plus faible. Les surfaces plus lisses ont tendance à présenter une dureté plus élevée que les plus rugueuses.[45, 46]

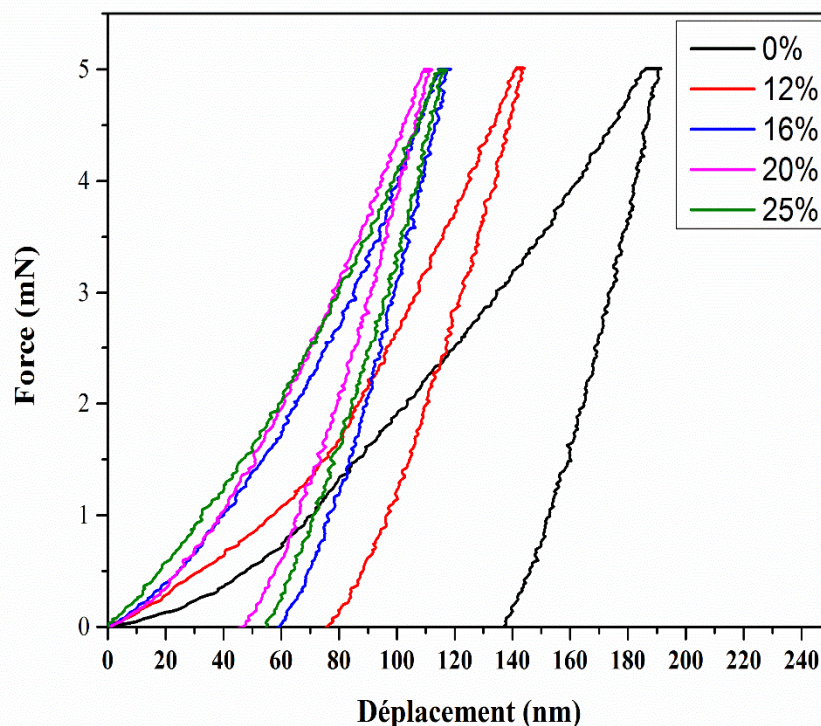


Figure IV.20 : Courbe force-déplacement des couches de Zr-N en fonction de du taux d'azote.

#### IV.5.2- Effet de la polarisation sur la dureté du Zr-N

En fonction de la polarisation du substrat, les valeurs de la dureté (H) et de module élastique (E) augmentent avec la polarisation du substrat. Un H maximum de  $\sim 39.3$  GPa et un  $E^*$  de  $\sim 321.4$  GPa sont obtenus à une polarisation de  $-100$  V. L'augmentation des valeurs de H et  $E^*$  est attribuée à l'effet combiné de la microstructure (orientation préférentielle, taille des cristallites, croissance non colonnaire) et de la contrainte résiduelle induite par la polarisation, donnant une densité plus élevée avec une porosité plus faible des couches à cause du bombardement ionique.

Il a été démontré [47-49] qu'une dureté élevée n'est pas nécessairement une exigence primordiale des revêtements tribologiques. En effet la restitution élastique élevée  $We (> 75\%)$ , ductilité nominale ( $E < 200$  GPa), haute ténacité avec une dureté élevée H (30 à 40 GPa) joue un rôle important pour adapter les propriétés mécaniques des revêtements pour les applications tribologiques. Oberle [50] a introduit un paramètre appelé indice de plasticité ( $H/E^*$ ) qui est cité comme une mesure précieuse pour déterminer la déformation élastique à la rupture en contact de surface. La valeur plus élevée du rapport  $H/E^*$  est une indication forte de la résistance du revêtement aux dommages causés par l'usure [50].

La résistance plastique  $H^3/E^{*2}$  est un autre paramètre important dans l'étude des corrélations entre les comportements mécaniques et tribologiques des couches minces qui est proportionnel à la résistance du revêtement à la déformation plastique [51]. Cela signifie essentiellement que plus la résistance à la déformation plastique est élevée, plus le rapport  $H^3/E^{*2}$  est élevé. En général donc, un faible  $E^*$  devient souhaitable, car il permet de répartir la charge donnée sur une zone plus large. Cet argument (bien que valable) est en contradiction avec la théorie conventionnelle de la mécanique de la rupture linéaire-élastique, qui suppose un module élevé (pour empêcher la croissance des fissures) pour les matériaux durs [48].

Similaire à la variation de la dureté, les rapports  $H/E^*$  et  $H^3/E^{*2}$  ont augmenté de 0,045 et 0,015 GPa aux valeurs les plus élevées de 0,1 et 0,34 GPa, respectivement, avec une augmentation du pourcentage d'azote de 0 à 20%, puis presque constant pour un taux d'azote de 25% (tableau IV. 3).

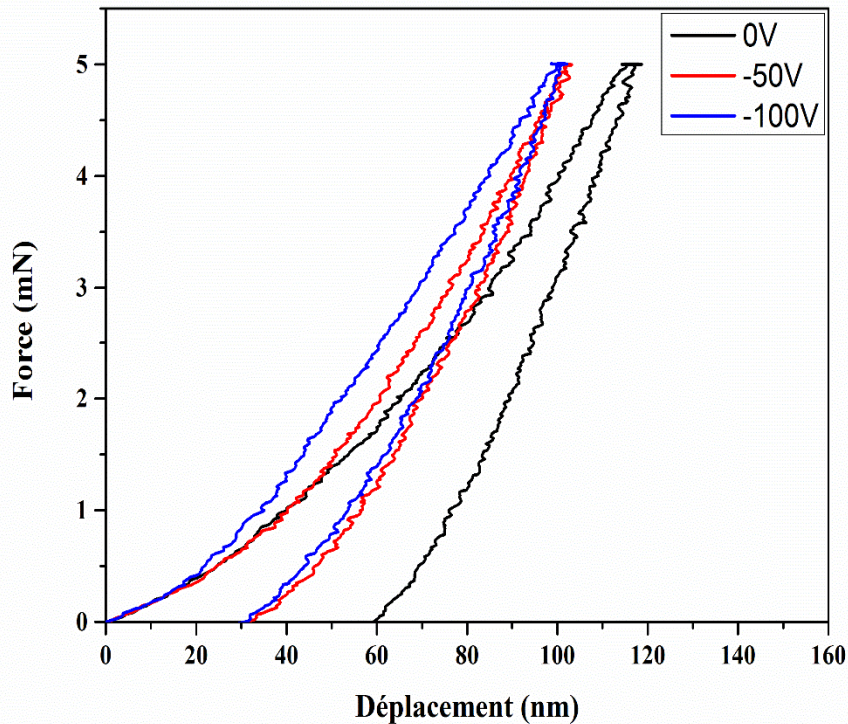
En fonction de la polarisation du substrat, la variation de  $H/E^*$  et  $H^3/E^{*2}$  augmentent de 0.09 et 0.21 GPa aux valeurs les plus élevées de 0.12 et 0.58 GPa, respectivement, pour des

polarisations de 0 à -100 V, indiquant que la polarisation négative a amélioré la résistance à l'usure et les performances mécaniques globales des couches.

Des études antérieures ont rapporté qu'avec l'augmentation de la polarisation négative, cela entraîne une augmentation de la densité des revêtements. Patsalas et al.[52] ont observé que la densité de TiN augmentait de 4,3 g/cm<sup>3</sup> à 5,6 g/cm<sup>3</sup> avec la polarisation. Dans nos couches de ZrN, des structures plus denses avec une polarisation négative croissant et des grains équiaxes sont également observées, comme discuté dans la section IV-2. Cela devrait améliorer la dureté du revêtement ZrN déposé à une polarisation négative.

**Tableau IV.3 : Dureté (H), module de Young (E), les rapports  $H/E^*$  et  $H^3/E^{*2}$  des couches de Zr-N déposées sous différents taux d'azote et de polarisation**

Echantillon	H (GPa)	E* (GPa)	We (%)	$H^3/E^2$ (GPa)	$H/E^*$
S <sub>0</sub>	7.5	163.9	29.5	0.015	0.045
S <sub>12</sub>	18.1	218.0	53.4	0.124	0.083
S <sub>16</sub>	26.3	293.7	52.3	0.210	0.089
S <sub>20</sub>	32.2	305.5	61.8	0.357	0.105
S <sub>25</sub>	31.6	301.2	53.7	0.347	0.105
S <sub>16-50</sub>	37.1	319.8	73.8	0.499	0.116
Réf. [53]	29	421.3	-	0.137	0.073



*Figure IV.20 : Courbe force-déplacement des couches de Zr-N en fonction de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>).*

Une étude précédente [21] a rapporté que la texture est un facteur dominant pour influencer la dureté de la couche en raison du renforcement géométrique basé sur la théorie de la dislocation.

Pour les revêtements de nitrure de structure NaCl, les facteurs de Schmid sont 0, 0,25, 0,5 pour charge appliquée sur les plans (111), (220) et (200), respectivement [54]. En conséquence, le plan (111) est censé être plus dur que les autres plans en raison de son facteur de Schmid le plus bas. Sur la base du renforcement géométrique ci-dessus, la dureté du revêtement dur à structure NaCl devrait augmenter avec l'augmentation du coefficient de texture de (111). Tung et al. [55] ont étudié le comportement de la dureté des couches TiN et ils ont découvert que l'orientation préférentielle pouvait affecter la dureté de la couche. La dureté a augmenté lorsque l'orientation préférentielle était suivant le plan (111).

Un autre facteur important influençant la dureté est la contrainte résiduelle. Cet effet de durcissement est attribué à la forte concentration de défauts dus à l'effet de bombardement ionique qui sont non seulement responsables de la contrainte de compression élevée mais agissent également comme un obstacle au mouvement des dislocations et améliorent ainsi la dureté [30]. Un tel effet de durcissement par compression a été confirmé par des études antérieures sur les revêtements pulvérisés NbN et TiC [34, 56]. Qi et al. [57] ont constaté que le coefficient de texture de (111), la contrainte de compression et de la dureté varient de la même manière en fonction de la polarisation négative. Ce comportement implique qu'en plus du raffinement granulométrique, la structure, la densification, l'augmentation du coefficient de texture et la contrainte de compression peuvent également contribuer à l'augmentation de la dureté.

Dans la présente étude, le bombardement ionique a induit des évolutions de la microstructure contenant simultanément le raffinement de la taille des grains, la densification de la structure, l'évolution de l'orientation préférentielle et l'état de contrainte de compression.

En conséquence, il peut être difficile de séparer l'influence respective de ces quatre facteurs sur la dureté des revêtements ZrN préparés.

Selon le renforcement géométrique et l'écroissage sous contrainte de compression mentionnés ci-dessus, il est prévu que l'augmentation du coefficient de texture de (111) et la contrainte de compression entraînent une augmentation de la dureté. Cependant, Qi et al. [57] ont remarqué qu'à partir d'une certaine valeur de polarisation, la dureté des revêtements nanocristallins de ZrN diminue tandis que le coefficient de texture de (111) et la contrainte de compression augmentent encore. Cela indique que le coefficient de texture et la contrainte de compression peuvent ne pas être des facteurs majeurs affectant la dureté dans cette partie.

Comme on le sait, la taille des grains joue un rôle important dans la dureté et d'autres propriétés mécaniques dans les matériaux en vrac et les revêtements. Selon l'effet Hall-Petch dans les matériaux nanostructurés, la dureté des matériaux dépend de la taille des cristallites.[57]

L'effet Hall-Petch qui relie la limite d'élasticité conventionnelle à la taille des cristallites est donné par l'équation suivante :

$$H=H_0+kL^{-1/2} \quad (1)$$

Où  $H$  est la dureté,  $H_0$  est la dureté du mono cristal,  $k$  est une constante positive et  $L$  est la taille des cristallites.

Cependant, une inversion de cette loi a même été observée pour des tailles de cristallites relativement petites.[57]

Par rapport aux matériaux massifs, les revêtements PVD ont souvent des microstructures complètement différentes ; des structures texturées, des grains beaucoup plus petits et une contrainte de compression plus élevée due au processus de dépôt non équilibré. De telles caractéristiques typiques affecteront le processus de déformation plastique et donc la dureté du revêtement. Par conséquent, pour les revêtements PVD, la contrainte de compression et la texture doivent être déterminées et leurs rôles sur la dureté doivent être analysés avant de pouvoir tirer des conclusions sur l'effet Hall-Petch inverse.

Pour voir l'effet de Hall-Petch, nous avons tracé la taille des cristallites et la dureté en fonction du taux d'azote et de la polarisation du substrat, et les résultats sont représentés sur la figure IV.21.

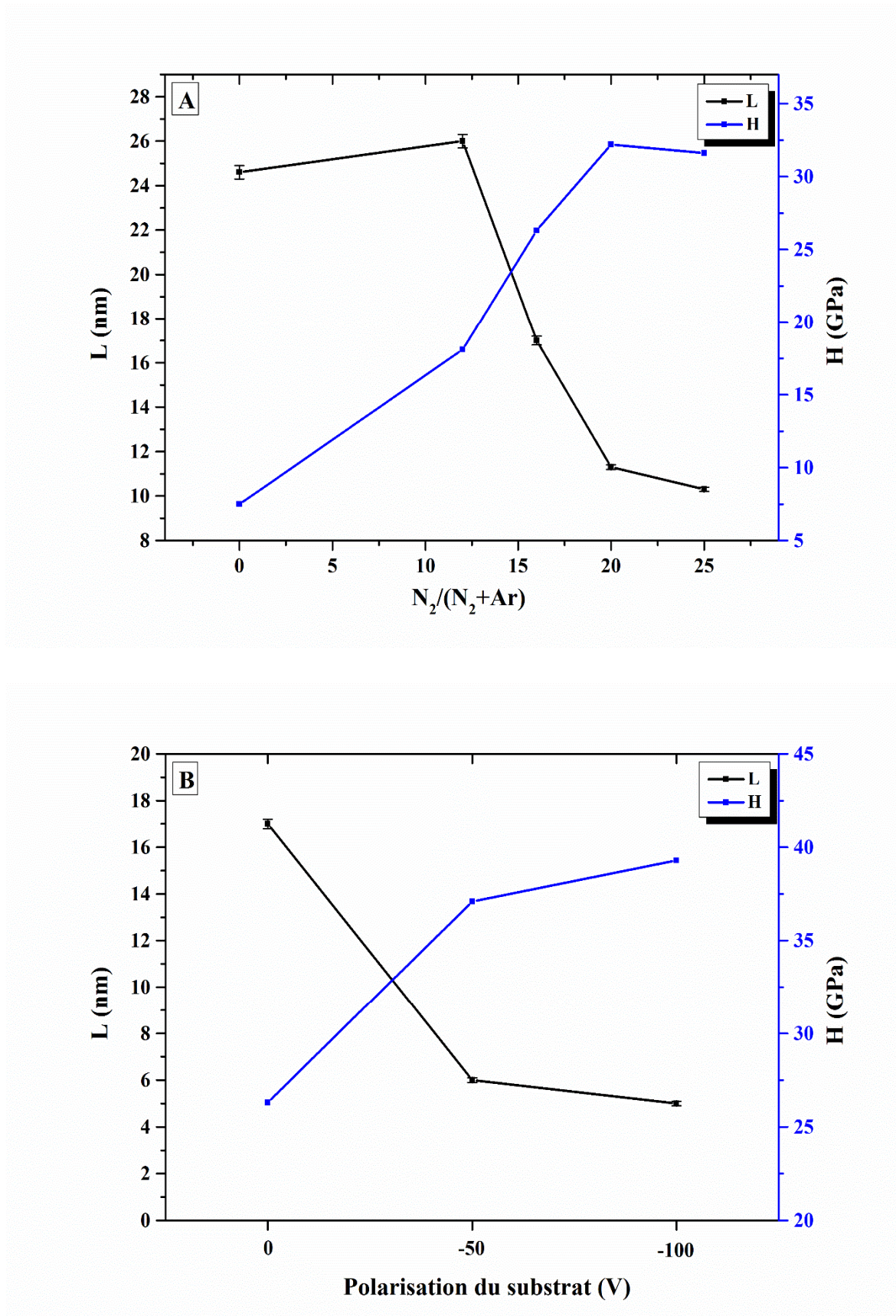


Figure IV.21 : Variation de la dureté et de la taille des cristallites des couches de Zr-N en fonction de : (A) du taux d'azote et (B) de la polarisation du substrat (84% Ar, 16% N<sub>2</sub>)

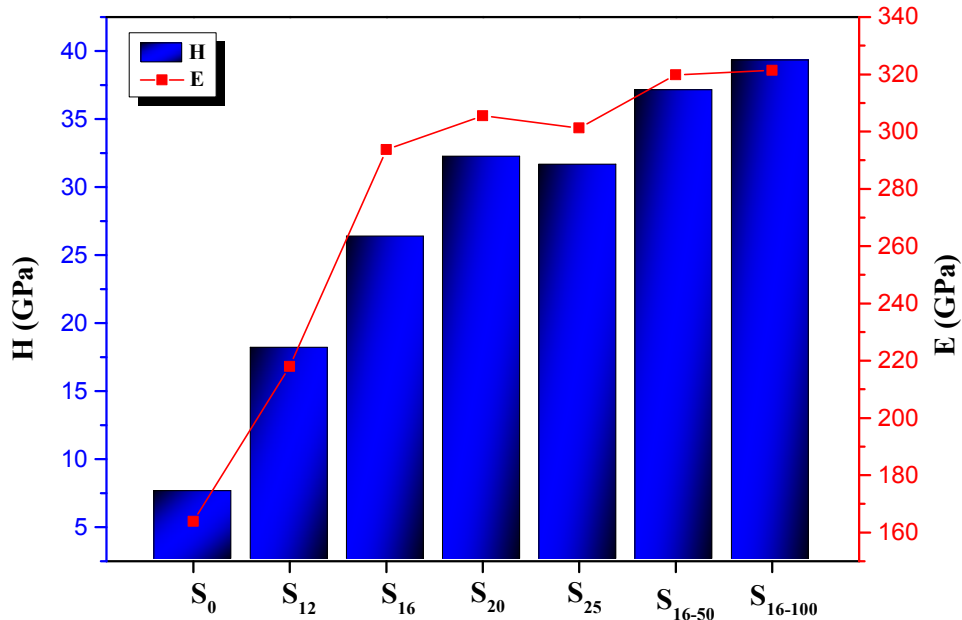
Lorsque le taux d'azote augmente de 0 à 16%, la dureté passe de 7,5 GPa à 26,3 GPa, correspondant à la transition de phase du Zr pur au ZrN (Zr (0%), c-Zr (12%), et ZrN (16%)). Alors que la dureté des couches ZrN augmente avec l'augmentation du taux d'azote de 16 à 20%, la petite taille des cristallites provoque le durcissement des revêtements ZrN qui est conforme à l'effet Hall-Petch.

Deux modèles de dislocation ont été proposés pour tenir compte de l'effet Hall-Petch empirique : (a) la concentration de contrainte due à l'empilement des dislocations aux joints de grains [58] et (b) l'augmentation de la contrainte interne due à la densité de dislocation supplémentaire qui résulte de la présence de joints de grains [59]. Néanmoins, l'empilement est encore largement reconnu comme l'effet dominant [60]. Ainsi, l'accumulation de dislocations aux joints des cristallites est envisagée ici comme une explication physique clé de l'effet Hall-Petch. Ce type de mécanisme de dislocation serait valable en cas d'accumulation d'un grand nombre de dislocations aux joints de grains. Cependant, à des tailles de grains encore plus petites (seulement des dizaines de nanomètres), ce mécanisme de dislocation devrait cesser puisque les forces d'image de dislocation sont suffisantes pour éliminer les dislocations en les déplaçant dans les joints de grains et donc peu de dislocations sont observées dans les grains pour soutenir ces dislocations qui s'accumulent [1]. Cela induit une rupture de l'effet Hall-Petch. Qi et al.[57] ont trouvé que lorsque la taille des grains diminue à 19,0 nm, la rupture du renforcement géométrique et de l'écroutissage sous contrainte peut confirmer l'arrêt du mécanisme de dislocation dans les grains ultra-petits. Une diminution supplémentaire de la taille des grains de 19,0 nm à 10,0 nm entraîne une diminution de la dureté. Il a été proposé par Weng et al. [61] que la fraction volumique des joints de grains augmente sensiblement lorsque la taille des grains diminue jusqu'à des dizaines de nanomètres. Par conséquent, pour ces grains ultras petits, la déformation est dominée par une phase de joint de grain élevée (via un glissement de joint de grain), tandis que le mécanisme de dislocation devient invalide [62]. Cela entraînerait une diminution de la dureté et de la résistance, car la phase de joint de grain est plus molle que le grain en raison de l'augmentation de l'espacement atomique [61]. Ma et al.[63] ont souligné que l'activité de dislocation est retardée par la taille des grains à l'échelle nanométrique dans les couches de TiN.

Une preuve expérimentale d'un tel effet Hall-Petch inverse pour les revêtements de ZrN nanocristallin est nécessaire pour étendre davantage cette enquête en utilisant des observations de microscopie électronique à transmission (MET) in situ lors d'un test de nanoindentation.



Les caractéristiques mécaniques de toutes les couches déposées en fonction du taux d'azote et de la polarisation négative du substrat sont représentées sur la figure IV.22.



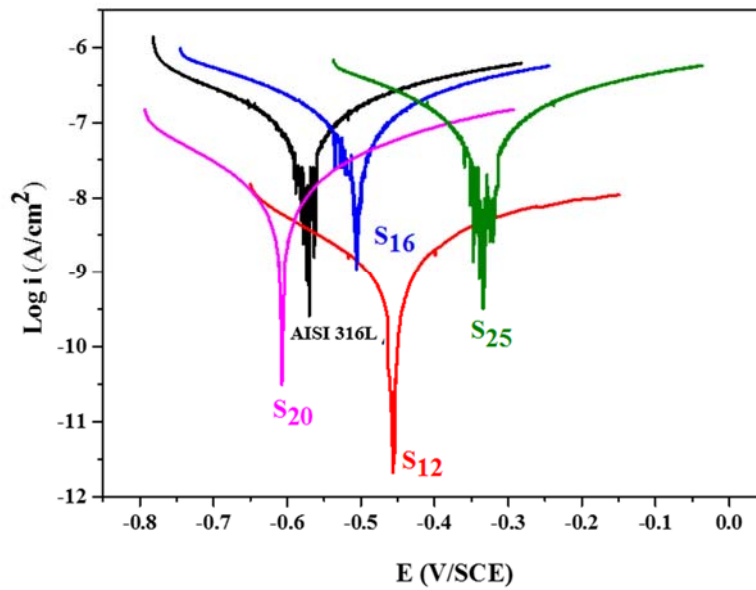
*Figure IV.22 : Variation de la dureté (H) et le module de Young des revêtements Zr-N déposés en fonction du taux d'azote et de la polarisation du substrat.*

#### IV.6- ETUDE DE LA CORROSION

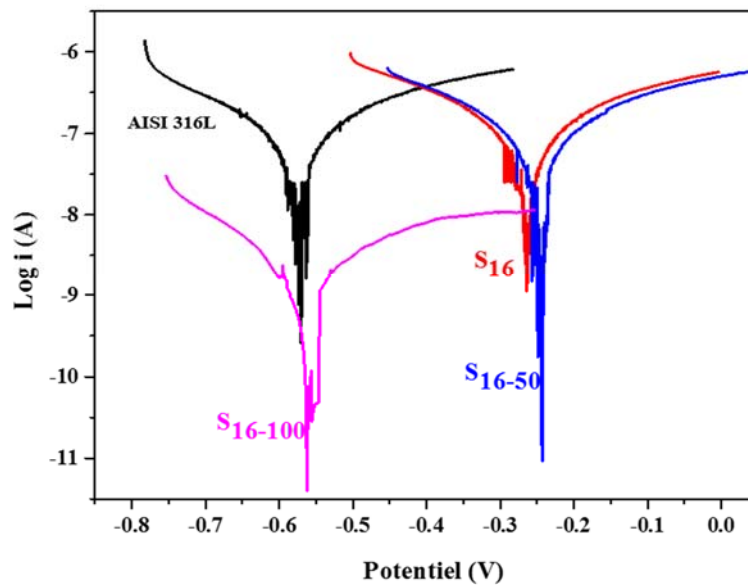
La polarisation potentiodynamique a été réalisée sur de l'acier AISI 316L non revêtu et revêtu par des couches de Zr-N après 24 h d'immersion dans la solution de Hank pour évaluer avec précision le comportement passif des couches de Zr-N. La solution de Hank pour simuler la concentration ionique normale sous conditions physiologiques.

Le potentiel a varié de  $E_{oc} - 0,25$  V à  $E_{oc} + 0,25$  V avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Les valeurs de potentiel de corrosion, de courant de corrosion et de résistance de polarisation ont été obtenues au moyen de l'extrapolation de Tafel à l'aide du logiciel VersaStudio. La porosité des revêtements a également été calculée à partir des résultats expérimentaux obtenus après les tests [64].

Les courants de corrosion et les résistances de polarisation ont été calculés à partir de l'analyse Tafel des courbes de polarisation (Figures IV.23 et IV.24) et sont présentés dans le tableau IV.4.



**Figure IV.23 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de Zr-N sous différents taux d'azote dans la solution de Hank



**Figure IV.24 :** Courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier AISI 316L sans et avec revêtement de Zr-N sous différentes polarisation du substrat (0V, -50V, -100V) dans la solution de Hank

**Tableau IV.4 : Paramètres électrochimiques des tests de polarisation potentiodynamique obtenue à partir de la méthode Tafel de l'acier AISI 316L avec et sans revêtement (dans les conditions de dépôt de taux d'azote et de la polarisation du substrat) dans la solution de Hank**

	Corrosion Rate (mpy)	Rp (MOhms)	Ecorr (mV)	$i_{corr}$ (nA)	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	Pe(%)	P(%)
AISI 316L	0.0244	0.54	-573.17	53.7	134.3	134.3	-	-
S12	0.0003	40.46	-457.60	0.69	129.5	129.5	98.7	0.18
S16	0.0451	0.52	-503.82	70.1	170.1	170.1	-30.5	30.8
S20	0.0047	4.01	-607.74	7.35	135.9	135.9	86.3	7.48
S25	0.0332	0.63	-331.79	51.73	150.3	150.3	3.6	1.37
S16-50	0.0244	0.59	-248.5	37.9	103.3	103.3	29.4	0.35
S16-100	0.0074	3.28	-253.4	11.46	361.2	361.2	78.6	0.07

Le potentiel de piqûres représente le potentiel critique auquel les piqûres commencent à se développer sur la couche protectrice lorsque la région transpassive est atteinte à des potentiels anodiques conduisant à une élimination complète de la couche et exposant le métal frais à un milieu corrosif. A ce potentiel, une augmentation brutale du courant de corrosion peut être observée dans le diagramme de polarisation indiquant la dissolution rapide de la couche passive. Aucune corrosion par piqûres n'est détectée pour l'acier non revêtu et revêtu par les couches de Zr-N sur les figures IV.23 et IV.24.

Tous les échantillons ont montré des valeurs Ecorr négatives. L'échantillon S20 a montré un potentiel de corrosion le plus élevé.

D'après la courbe, il est évident que les couches de Zr-N présentent une polarisation cathodique, à l'exception de l'échantillon S20 qui présente une polarisation anodique.

L'échantillon S20 n'est que légèrement éloigné de celui du substrat, à moins de 35 mV, ce qui peut indiquer que la corrosion de la couche provient principalement de la dissolution du substrat métallique et non de la couche Zr-N [65].

Le potentiel de corrosion diminue de l'acier non revêtu à l'acier revêtu avec un taux d'azote de 12% (S<sub>12</sub>) puis augmente brusquement lorsque le taux d'azote atteint 16% (S<sub>16</sub>). Lorsque le taux d'azote augmente jusqu'à 20% (S<sub>20</sub>), le potentiel de corrosion augmente à nouveau puis diminue pour un taux d'azote de 25% (S<sub>25</sub>). Aucune tendance distincte entre le potentiel de corrosion et le taux d'azote ne peut être observée.

En fonction de la polarisation du substrat, le potentiel de corrosion diminue de -503 à -248 mV avec l'augmentation de la polarisation de 0 à -50V puis elle est presque constante pour une polarisation de -100V.

La densité de courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$  est un paramètre important pour évaluer la cinétique des réactions de corrosion, dans le présent travail, les valeurs  $i_{\text{corr}}$  obtenues sont inférieures à celle du substrat AISI 316L sauf pour l'échantillon S<sub>16</sub>, mais elle est aussi faible.

La haute résistance à la corrosion de l'acier 316 L est due à la formation d'un oxyde protecteur stable Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur sa surface [66].

Le courant de corrosion du substrat AISI 316L est de 53.7 nA tandis que l'échantillon S<sub>12</sub> avec le plus faible  $i_{\text{corr}}$  présente la résistance à la corrosion la plus élevée telle que déterminée par son efficacité protectrice de 98,7 %.

Cela peut être dû à l'augmentation de l'épaisseur du revêtement ainsi qu'à la meilleure cristallinité de la couche avec moins de défauts.

Cependant, les couches ZrN (S<sub>20</sub>) d'orientation (200) et de faible taille de cristallites semblent donner la meilleure réponse en termes de résistance à la corrosion par rapport aux deux autres couches. Ce résultat est en accord avec ceux observés par Roman et al.[67]

Les résultats de polarisation potentiodynamique des substrats AISI 316L revêtus par Zr-N avec différents tension de polarisation, sont regroupés dans le tableau IV.4.

Le  $i_{\text{corr}}$  décroît de 70 nA à 11.46 nA lorsque la polarisation augmente de 0 à -100V. Selon les études de Huang et al. [65, 68], deux paramètres, à savoir l'épaisseur et le facteur de tassement du revêtement, liés à la résistance à la corrosion de la couche doivent être pris en compte. Puisque le facteur de tassement est associé à la densité de la couche ou à l'intégrité de la couche en termes de défaut de piquûre ; plus le facteur de tassement est grand, moins la teneur en trous d'épingle est importante.

De plus, plus la couche devient plus épais, il est moins probable que la couche ait des trous d'épingle interconnectés entre la surface supérieure et la surface inférieure adjacente au métal sous-jacent qui a besoin d'être protégé. En conséquence, le milieu corrosif rencontrerait plus de résistance lors de sa pénétration ou de sa diffusion à travers la couche jusqu'au substrat métallique.

Par conséquent, il a été proposé [65, 68] que l'effet synergique du facteur de tassement et de l'épaisseur de la couche bloquerait le passage de la solution de corrosion vers le substrat et réduirait la vitesse de corrosion.

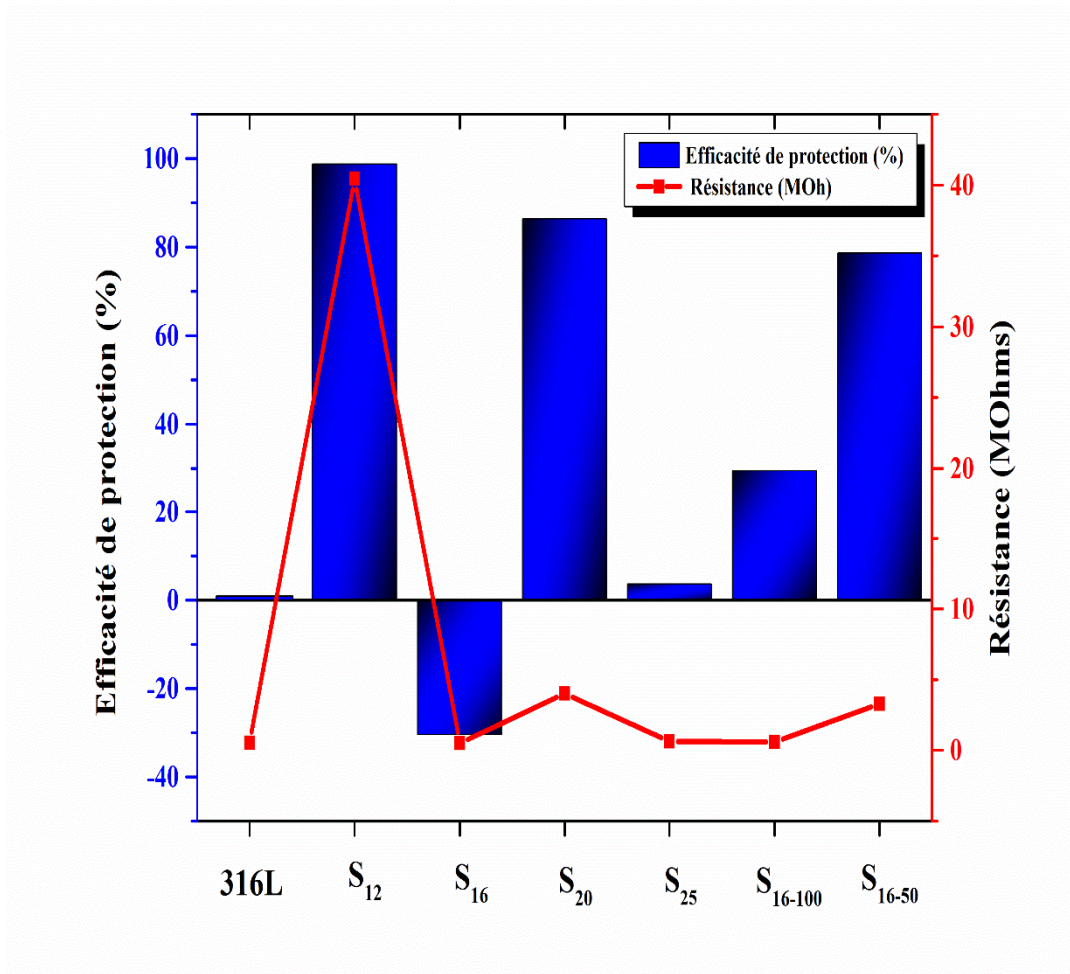
La porosité est une caractéristique clé influençant la réponse à la corrosion des revêtements, car la couche à microstructure à pores élevés et à défauts est sujette à la corrosion. La porosité peut être estimée à partir des valeurs électrochimiques obtenues après analyse des courbes de polarisation. Matthews et al. [64] ont établi une équation empirique pour estimer la porosité (P) du revêtement :

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \times 10^{-|\Delta E_{corr}|/B_a} \quad (2)$$

Où P est la porosité totale du revêtement,  $R_{ps}$  la résistance de polarisation du substrat non revêtu,  $R_p$  la résistance de polarisation du substrat revêtu,  $\Delta E_{corr}$  la différence de potentiel de corrosion entre le revêtement et le substrat, et  $B_a$  la pente de Tafel anodique du substrat non revêtu.

La porosité la plus faible est observée pour le revêtement S16-100, ce qui indique que les couches minces caractérisées par une microstructure sans colonne entraînent une réduction des défauts et de la densité des pores.

L'efficacité de protection et la résistance de polarisation de toutes les couches déposées en fonction du taux d'azote et de la polarisation du substrat sont représentées sur la figure IV.25.



*Figure IV.25 : Efficacité de protection et résistance de polarisation de l'acier AISI 316L avec et sans revêtement (dans les conditions de dépôt de taux d'azote et de la polarisation du substrat) dans la solution de Hank*

## Référence

- [1] N. Saoula, "Caractérisation des phases durcissantes des métaux de transition obtenues par dépôts par plasma froid sur des substrats métalliques," Alger, 2011.
- [2] S. M. Rossnagel and H. Kaufman, "Current–voltage relations in magnetrons," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 6, pp. 223-229, 1988.
- [3] S. G. Harris, E. Doyle, Y.-C. Wong, P. R. Munroe, J. M. Cairney, and J. M. Long, "Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, pp. 283-294, 2004.
- [4] V. O. Todi, B. P. Shantheyanda, R. M. Todi, K. B. Sundaram, and K. Coffey, "Optical characterization of BCN films deposited at various N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratios by RF magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, pp. 878-882, 2011.
- [5] A. A. Camacho-Berríos, V. M. Pantojas, and W. Otaño, "Reactive sputtered ZnO thin films: Influence of the O<sub>2</sub>/Ar flow ratio on the oxygen vacancies and paramagnetic active sites," *Thin Solid Films*, vol. 692, p. 137641, 2019.
- [6] S. Habib, A. Rizk, and I. Mousa, "Physical parameters affecting deposition rates of binary alloys in a magnetron sputtering system," *Vacuum*, vol. 49, pp. 153-160, 1998.
- [7] M. A. Lewis, D. A. Glocker, and J. Jorne, "Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminum and titanium nitride," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, pp. 1019-1024, 1989.
- [8] B. Biswas, Y. Purandare, I. Khan, and P. E. Hovsepian, "Effect of substrate bias voltage on defect generation and their influence on corrosion and tribological properties of HIPIMS deposited CrN/NbN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 344, pp. 383-393, 2018.
- [9] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, and P. Koidl, "rf-plasma deposited amorphous hydrogenated hard carbon thin films: Preparation, properties, and applications," *Journal of applied physics*, vol. 54, pp. 4590-4595, 1983.
- [10] S. Hau, K. Wong, P. Chan, and C. Choy, "Intrinsic resputtering in pulsed-laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films," *Applied physics letters*, vol. 66, pp. 245-247, 1995.
- [11] J. A. Thornton, "Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 12, pp. 830-835, 1975.
- [12] A. Rizzo, M. Signore, L. Mirengi, and E. Serra, "Properties of ZrN<sub>x</sub> films with x > 1 deposited by reactive radiofrequency magnetron sputtering," *Thin solid films*, vol. 515, pp. 1307-1313, 2006.
- [13] I. Penttinen, J. Molarius, A. Korhonen, and R. Lappalainen, "Structure and composition of ZrN and (Ti, Al) N coatings," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 6, pp. 2158-2161, 1988.
- [14] J. Sue and H. Troue, "Influence of crystallographic orientation, residual strains, crystallite size and microhardness on erosion in ZrN coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 39, pp. 421-434, 1989.
- [15] C. Ramoul, N. Beliardouh, R. Bahi, C. Nouveau, A. Djahoudi, and M. J. Walock, "Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments," *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*, vol. 13, pp. 12-19, 2019.
- [16] E. Atar, E. S. Kayali, and H. Cimenoglu, "Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf) N coatings," *Tribology international*, vol. 39, pp. 297-302, 2006.

- [17] R. Messier, A. Giri, and R. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 2, pp. 500-503, 1984.
- [18] P. Mayrhofer, C. Mitterer, and J. Musil, "Structure–property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174, pp. 725-731, 2003.
- [19] D.-C. Tsai, S.-C. Liang, Z.-C. Chang, T.-N. Lin, M.-H. Shiao, and F.-S. Shieu, "Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf) N coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 207, pp. 293-299, 2012.
- [20] V. D. Ovcharenko, A. S. Kuprin, G. N. Tolmachova, I. V. Kolodiy, A. Gilewicz, O. Lupicka, *et al.*, "Deposition of chromium nitride coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage," *Vacuum*, vol. 117, pp. 27-34, 2015.
- [21] B. Usmani, V. Vijay, R. Chhibber, and A. Dixit, "Optimization of sputtered zirconium thin films as an infrared reflector for use in spectrally-selective solar absorbers," *Thin Solid Films*, vol. 627, pp. 17-25, 2017.
- [22] E. Niu, L. Li, G. Lv, H. Chen, W. Feng, S. Fan, *et al.*, "Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460, pp. 135-139, 2007.
- [23] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.-E. Sundgren, and J. Greene, "Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition," *Thin Solid Films*, vol. 169, pp. 299-314, 1989.
- [24] H. Ljungcrantz, L. Hultman, J. E. Sundgren, and L. Karlsson, "Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, pp. 832-837, 1995.
- [25] L. Hultman, U. Helmersson, S. Barnett, J. E. Sundgren, and J. Greene, "Low-energy ion irradiation during film growth for reducing defect densities in epitaxial TiN (100) films deposited by reactive-magnetron sputtering," *Journal of applied physics*, vol. 61, pp. 552-555, 1987.
- [26] D. Rusu, G. Rusu, and D. Luca, "Structural Characteristics and Optical Properties of Thermally Oxidized Zinc Films," *Acta Physica Polonica, A.*, vol. 119, 2011.
- [27] M. Auger, J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, and J. Albella, "Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique," *Vacuum*, vol. 81, pp. 1462-1465, 2007.
- [28] H. Jiménez, E. Restrepo, and A. Devia, "Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 1594-1601, 2006.
- [29] J. Greene, J. E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, and D. Bergstrom, "Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering," *Applied physics letters*, vol. 67, pp. 2928-2930, 1995.
- [30] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings," *Progress in materials science*, vol. 51, pp. 1032-1114, 2006.
- [31] J.-H. Huang, C.-H. Ho, and G.-P. Yu, "Effect of nitrogen flow rate on the structure and mechanical properties of ZrN thin films on Si (1 0 0) and stainless steel substrates," *Materials chemistry and physics*, vol. 102, pp. 31-38, 2007.



- [32] V. Chawla, R. Jayaganthan, and R. Chandra, "Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN thin films," *Materials characterization*, vol. 59, pp. 1015-1020, 2008.
- [33] G. Abadias, Y. Tse, P. Guérin, and V. Pelosin, "Interdependence between stress, preferred orientation, and surface morphology of nanocrystalline TiN thin films deposited by dual ion beam sputtering," *Journal of applied physics*, vol. 99, p. 113519, 2006.
- [34] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, and D. Sun, "Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 5419-5423, 2008.
- [35] P. Jouan and G. Lemperiere, "Influence of low energy ion bombardment on the properties of TiN films deposited by rf magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 237, pp. 200-207, 1994.
- [36] A. Perry, M. Jagner, P. Woerner, W. Sproul, and P. Rudnik, "Aspects of residual stress measurements in TiN prepared by reactive sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 43, pp. 234-244, 1990.
- [37] V. Valvoda, R. Kužel Jr, L. Dobiášová, R. Černý, V. Poulek, and J. Musil, "X-ray diffraction investigations of adherent and free standing TiN coatings deposited by magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 41, pp. 377-388, 1990.
- [38] M. Stoehr, H.-S. Seo, I. Petrov, and J. Greene, "Effect of off stoichiometry on Raman scattering from epitaxial and polycrystalline HfN  $x$  ( $0.85 \leq x \leq 1.50$ ) grown on MgO (001)," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 033507, 2008.
- [39] C. Constable, J. Yarwood, and W.-D. Münz, "Raman microscopic studies of PVD hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 116, pp. 155-159, 1999.
- [40] X.-J. Chen, V. V. Struzhkin, S. Kung, H.-k. Mao, R. J. Hemley, and A. N. Christensen, "Pressure-induced phonon frequency shifts in transition-metal nitrides," *Physical Review B*, vol. 70, p. 014501, 2004.
- [41] E. Anastassakis, A. Pinczuk, E. Burstein, F. Pollak, and M. Cardona, "Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon," *Solid State Communications*, vol. 88, pp. 1053-1058, 1993.
- [42] W. Spengler, R. Kaiser, A. Christensen, and G. Müller-Vogt, "Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN," *physical review b*, vol. 17, p. 1095, 1978.
- [43] H. C. Barshilia and K. Rajam, "Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 3196-3205, 2004.
- [44] W. Spengler and R. Kaiser, "First and second order Raman scattering in transition metal compounds," *Solid State Communications*, vol. 18, pp. 881-884, 1976.
- [45] N. Saoula, K. Henda, R. Kesri, S. Shrivastava, R. Erasmus, and J. Comins, "Effect of the plasma deposition parameters on the properties of Ti/TiC multilayers for hard coatings applications," *Acta Physica Polonica-Series A General Physics*, vol. 121, p. 172, 2012.
- [46] S.-R. Jian, G.-J. Chen, and W.-M. Hsu, "Mechanical properties of Cu<sub>2</sub>O thin films by nanoindentation," *Materials*, vol. 6, pp. 4505-4513, 2013.
- [47] J. Musil, "Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness," *Surface and Coatings Technology*, vol. 207, pp. 50-65, 2012.

- [48] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, pp. 1-11, 2000.
- [49] J. Musil and J. Vlček, "Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142, pp. 557-566, 2001.
- [50] T. Oberle, "Wear of metals," *Jom*, vol. 3, pp. 438-439, 1951.
- [51] T. Tsui, G. Pharr, W. Oliver, C. Bhatia, R. White, S. Anders, *et al.*, "Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks," *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 383, 1995.
- [52] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, C. Dimitriadis, and O. Valassiades, "Combined electrical and mechanical properties of titanium nitride thin films as metallization materials," *Journal of applied physics*, vol. 86, pp. 5296-5298, 1999.
- [53] A. Pogrebnnyak, V. Beresnev, P. Turbin, S. Dub, G. Kirik, and A. Dmitrenko, "Features of the structural state and mechanical properties of ZrN and Zr (Ti)-Si-N coatings obtained by ion-plasma deposition technique," *Technical Physics Letters*, vol. 35, pp. 925-928, 2009.
- [54] H. Ljungcrantz, M. Odén, L. Hultman, J. Greene, and J. E. Sundgren, "Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO," *Journal of applied physics*, vol. 80, pp. 6725-6733, 1996.
- [55] H.-M. Tung, J.-H. Huang, D.-G. Tsai, C.-F. Ai, and G.-P. Yu, "Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 500, pp. 104-108, 2009.
- [56] M. Wen, C. Hu, C. Wang, T. An, Y. Su, Q. Meng, *et al.*, "Effects of substrate bias on the preferred orientation, phase transition and mechanical properties for NbN films grown by direct current reactive magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 023527, 2008.
- [57] Z. Qi, P. Sun, F. Zhu, Z. Wang, D. Peng, and C. Wu, "The inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline ZrN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, pp. 3692-3697, 2011.
- [58] J. Eshelby, F. Frank, and F. Nabarro, "XLI. The equilibrium of linear arrays of dislocations," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 42, pp. 351-364, 1951.
- [59] M. Ashby, "The deformation of plastically non-homogeneous materials," *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 21, pp. 399-424, 1970.
- [60] C. Carlton and P. Ferreira, "What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?," *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 3749-3756, 2007.
- [61] P. Barai and G. J. Weng, "Mechanics of very fine-grained nanocrystalline materials with contributions from grain interior, GB zone, and grain-boundary sliding," *International Journal of Plasticity*, vol. 25, pp. 2410-2434, 2009.
- [62] B. Jiang and G. Weng, "A composite model for the grain-size dependence of yield stress of nanograined materials," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, pp. 765-772, 2003.
- [63] C.-H. Ma, J.-H. Huang, and H. Chen, "Nanohardness of nanocrystalline TiN thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 3868-3875, 2006.

- [64] B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.-P. Hannula, A. Leyland, *et al.*, "Corrosion performance of some titanium-based hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 49, pp. 489-495, 1991.
- [65] W.-J. Chou, G.-P. Yu, and J.-H. Huang, "Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel," *Corrosion Science*, vol. 43, pp. 2023-2035, 2001.
- [66] A. Pardo, M. Merino, A. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, "Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels—combining effects of Mn and Mo additions," *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 1796-1806, 2008.
- [67] D. Roman, J. C. Bernardi, C. D. Boeira, F. S. de Souza, A. Spinelli, C. A. Figueroa, *et al.*, "Nanomechanical and electrochemical properties of ZrN coated NiTi shape memory alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 4645-4650, 2012.
- [68] J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, and G.-P. Yu, "Effect of substrate bias on the structure and properties of ion-plated ZrN on Si and stainless steel substrates," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 77, pp. 14-21, 2003.

**-CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES-**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Des revêtements de nitrure de zirconium ont été déposés sur des substrats en acier inoxydable de type AISI 316L et silicium monocristallin (100) en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RFMS) dans un mélange gazeux de N<sub>2</sub> et Ar. L'effet de la variation du taux d'azote dans le mélange gazeux et la tension de polarisation du substrat négative sur la structure, morphologie de surface, contraintes résiduelles, propriétés mécaniques et électrochimiques des couches obtenues ont été étudiés.

Au fur et à mesure que le taux d'azote augmente, sous une polarisation du substrat nulle, les couches de Zr-N évoluent de structure hexagonale  $\alpha$ -Zr au cubique c-Zr, cubique à face centrée c-ZrN et un mélange de  $\alpha$ -Zr et c-ZrN alors que les couches Zr-N déposées avec un taux d'azote fixe et une tension de polarisation de substrat négative de 0-100 V présentaient une structure c-ZrN avec une texture qui varie de (200) à (111).

Tous les couches sont considérablement plus dures que le substrat AISI 316L non revêtu (6,4 GPa) avec des valeurs de dureté de 26,3-39,3 GPa.

La dureté (H) et le module de Young (E) se sont avérés augmenter avec l'augmentation du taux d'azote ou la polarisation du substrat. Ces changements sont associés à une réduction de la taille des cristallites et une densité des couches élevée et non liée à la variation de la texture.

Les examens des systèmes de revêtement de Zr-N avec des taux d'azote variables ont montré que la composition du revêtement affecte également les propriétés mécaniques.

Des études de corrosion électrochimique montrent que le comportement à la corrosion d'un système de revêtement est déterminé à la fois par le matériau et la microstructure du revêtement. La microstructure du revêtement affecte le mode de transfert de masse des milieux corrosifs à travers le revêtement jusqu'au substrat et il est le facteur clé régissant l'étendue du processus de et le mécanisme de corrosion.

Les tests de polarisation potentiodynamique montrent que les revêtements c-Zr ont une densité de courant de corrosion plus faible et une résistance à la polarisation plus élevée que les autres revêtements ; ces résultats sont dus à la densité de défauts plus faible du système de revêtement c-Zr résultant de la plus haute cristallinité de la couche. Dans les systèmes de revêtement à base de c-ZrN, il a été observé que la densité de courant de corrosion change avec la texture d'un

côté et avec la taille des cristallites d'un autre côté. Ces deux paramètres affectent la qualité du revêtement ainsi la présence de défaut dans ces couches.

Ces observations indiquent que la microstructure du revêtement, en particulier la présence de défauts de revêtement, affecte la résistance de polarisation dans un système de revêtement et suggèrent qu'une petite taille de grain et une faible densité de défauts offrent une meilleure résistance à la corrosion.

Les couches élaborées dans le cadre de cette étude ont été étudiés dans le but d'une éventuelle application biomédicale et industrielle. Si le procédé RFMS conduit à des revêtements de propriétés remarquables et maîtrisées, il pourrait être intéressant d'explorer les propriétés proposées par ces revêtements dans des conditions réelles pour les applications mentionnées précédemment.

L'adhérence et la colonisation bactériennes jouent un rôle clé dans la pathogenèse des infections liées aux biomatériaux. L'exposition de l'implant dans la cavité buccale présente une surface unique qui peut interagir avec les bactéries hôtes natives, conduisant à la formation de plaque, alors il apparaît qu'une étude in vitro de la colonisation bactérienne sur des revêtements de Zr-N est nécessaire pour évaluer systématiquement le rôle des différentes propriétés de surface sur l'adhérence bactérienne. De plus, d'autres caractérisations mécaniques à grande échelle sont nécessaires telles que les essais de flexion et de tractions pour des applications mécaniques.

