

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER
EN SCIENCES DES MATERIAUX**

OPTION

METALLURGIE

PAR :

Melle Fatima-Zohra MAMMERI

Thème

**ETUDE DE L'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE AU COURS
DE LA CROISSANCE DES REVETEMENTS DE NITRURES,
ANALYSE PAR MEB-EDX-EBSD**

Soutenu le : 28 / 11 / 2006

Devant le jury :

<u>Président</u>	O. KHALFALLAH	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Rapporteur</u>	N. ROUAG	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
<u>Examineurs</u>	M. S. AIDA	Prof.	Univ. Mentouri Constantine
	A. ROUSTILA	M. C.	Univ. Mentouri Constantine
	L. CHEKOUR	M. C.	Univ. Mentouri Constantine

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Microstructures et Défauts dans les Matériaux (LMDM), du Département de Physique de l'Université Mentouri Constantine, sous la direction du Professeur Nadjet Rouag. Je la remercie pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues. Sa compétence, son esprit critique et surtout sa patience, m'ont largement aidé à réaliser ce travail. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Omar Khalfallah de l'Université Mentouri Constantine pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et pour le temps qu'il m'a consacré pour les analyses X.

Je suis très particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur Chekour Lounis, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, en acceptant d'être membre du jury. Je le remercie également pour l'élaboration des films minces utilisés dans ce travail.

Je remercie vivement Monsieur Mohamed Saleh Aida, Professeur à l'Université Mentouri, et Mme Atika Roustila, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

C'est un devoir agréable pour moi de remercier aujourd'hui Mme Zeghda Larouk, Maître de Conférences à l'Université Mentouri, pour l'aide que j'ai trouvée auprès d'elle. Je tiens aussi à lui exprimer toute ma gratitude pour le temps qu'elle m'a consacré pour l'écriture des résumés. Je remercie également Monsieur Abdelhak Ayad pour le temps qu'il m'a consacré pour l'utilisation du microscope électronique à balayage et la technique EBSD. Je remercie aussi Monsieur Belatrache Yacine, et Mlle Assia Ouchtati pour leur précieuse aide.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aussi à mes amis et mes collègues : Naouel, Nora, Aicha, Feriel, Radia, Lilia, Hanene, Saida, Monsieur Bissar Massoude et Monsieur Bounwiwa Rabeh qui m'ont toujours apporté leur soutien.

Enfin, mes remerciements les plus sincères vont à ma famille, mes sœurs et mes frères, Daoud, ma tante Hasna et ses enfants et surtout ma mère pour leur aide, leurs encouragements et surtout pour leur soutien moral.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
 Chapitre I : Généralité sur les revêtements de nitrures.	
I-1- Les revêtements de nitrures.....	3
I-1-1- Introduction	
I-1-2- Les nitrures	
I-2- Les traitements de surface.....	7
I-2-1- Introduction	
I-2-2- Traitements de surface conventionnels	
I-2-3- Procédés de dépôts par plasma.....	8
I-2-3-1- Techniques PVD.....	10
I-2-3-2- Techniques CVD.....	19
I-2-3-3- Comparaison des propriétés des modes de déposition PVD et CVD.....	20
I-2-3-4- Applications des revêtements.....	21
I-2-4- Nitruration ionique.....	23
I-3- Stabilité thermique et morphologie des nitrures.....	24
I-3-1- Stabilité thermique des films de nitrure de chrome	
I-3-2- Morphologie des films de nitrures.....	25
I-4- Simulations de croissance des films minces.....	26
 Chapitre II : Les textures des revêtements métalliques.	
II-1- Introduction.....	27
II-2- Définition de la texture	
II-3- Origine de la texture.....	28
II-3-1- Textures de solidification	
II-3-2- Textures de dépôt.....	29
II-3-3- Textures de déformation	
II-3-4- Textures de recristallisation	
II-3-5- Textures de changement de phases.....	30
II-4- Textures des films minces.....	30
II-4-1- Introduction	
II-4-2- Idées fondamentales sur la formation des textures des films minces.....	31
II-4-3- Sélection de croissance	
II-4-3-1- Sélection en énergie contrôlée	
II-4-3-2- Sélection par taux de croissance contrôlée.....	32
II-4-3-3- Directions de croissance inclinées.....	33
II-4-4- Textures des films minces de nitrures.....	35
II-4-4-1- Introduction	
II-4-4-2- Textures de fibre des films de nitrures	

II-5- Représentation de la texture	
II-5-1- Les angles d'Euler.....	38
II-5-2- Les indices de Miller	
II-5-3- Les figures de pôles.....	39
II-5-3-1- Les figures de pôles directes.....	40
II-5-3-2- Les figures de pôles inverses.....	41
II-5-3-3- Densité de pôles	
II-5-4- Fonction de Distribution des Orientations Cristallographiques FDOC.....	42
II-6- Détermination des textures.....	43

Chapitre III : Techniques expérimentales utilisées.

III-1- Introduction.....	44
III-2- Caractérisation des films minces par diffraction X	
III-2-1- Principe	
III-2-2- Etude des films minces par DRX sous incidence rasante.....	45
III-2-2-1- Couches amorphes et microcristallines	
III-2-2-2- Couches cristallines et épitaxiées	
III-3- Microscope électronique à balayage (MEB).....	46
III-3-1- Introduction	
III-3-2- Principe.....	47
III-3-3- Instrumentation.....	48
III-3-3-1- Production de la sonde	
III-3-3-2- Système de balayage.....	49
III-3-3-3- Echantillon	
III-3-3-4- Traitements de l'information et formation de l'image.....	51
III-3-4- Images par émission et par réflexion.....	52
III-3-4-1- Images par émission d'é. secondaires et par é. rétrodiffusés	
III-3-4-2- Images par émission de rayons X.....	58
III-3-4-3- Images par émission d'électrons Auger.....	59
III-3-4-4- Images par cathodoluminescence	
III-3-5- Préparation des échantillons	
III-3-6- Applications à l'étude des matériaux.....	60
III-4- Microanalyse X (EDX).....	60
III-4-1- Principe	
III-4-2- Détection.....	61
III-4-3- Application de la microanalyse X.....	62
III-4-3-1- Analyse qualitative et quantitative	
III-4-3-2- Cartographie X	
III-4-3-3- Profil	
III-5- Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	63
III-5-1- Introduction	
III-5-2- Principe de la formation des diagrammes EBSD.....	64
III-5-3- Principaux éléments matériels.....	66
III-5-4- Préparation des échantillons pour l'analyse EBSD.....	68
III-5-5- Calibration du système EBSD.....	69
III-5-6- Influence des paramètres du MEB sur les diagrammes EBSD.....	70

III-5-7- Applications de la technique EBSD.....	71
III-6- MEB et EBSD au Laboratoire Microstructure et Défauts de l'UMC.....	72

Chapitre IV : Résultats et Discussions.

IV-1- Introduction.....	75
IV-2- Echantillonnage	
IV-3- Observation des films Cr-N en MEB.....	76
IV-3-1- Effet de la température de recuit sur la taille des grains des films	
IV-3-2- Adhérence des films Cr-N.....	78
IV-3-2-1- Effet de la température de recuit	
IV-3-2-2- Effet de l'épaisseur des films	
IV-4- Les analyses par EDX.....	79
IV-4-1- Effet de la haute tension sur la caractérisation des films minces	
IV-4-2- Effet de l'angle de tilt (θ) sur la caractérisation des films minces.....	83
IV-4-3- Oxydation des films : Observation et analyse.....	85
IV-5- Comparaison entre les films CrN et les films CrAlN.....	85
IV-5-1- Adhérence des films	
IV-5-2- Stabilité thermique des films.....	90
IV-6- Les analyses par EBSD.....	91
IV-6-1- Diffraction des films minces et diagrammes de Kikuchi	
IV-6-1-1- Angle de tilt (θ).....	92
IV-6-1-2- Tension d'accélération (HV).....	93
IV-6-1-3- Distance de travail (WD).....	94
IV-6-2- Analyse combinée de l'EBSD et de l'EDX.....	95
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	99

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les différentes techniques de revêtement font partie des traitements de surface qui permettent de doter un matériau de propriétés superficielles différentes de celles du matériau massif sous-jacent. La nature du revêtement est choisie afin d'obtenir des propriétés surfaciques optimales, liées à la fonction d'usage du composite, et qui ne sont pas accessibles facilement et économiquement par le biais des matériaux massifs. L'intérêt de déposer un revêtement sur un outil va donc être de limiter l'influence des sollicitations suivantes :

- ♦ adhésion entre la matière usinée et l'outil ;
- ♦ abrasion ;
- ♦ oxydation ;
- ♦ diffusion des composés de l'outil vers la matière usinée ;
- ♦ limitation de la fissuration.

En plus de ces propriétés, il est également possible de demander aux revêtements de :

- ♦ limiter la quantité de chaleur transmise dans le cœur de l'outil (barrière thermique en vue du maintien des caractéristiques mécaniques) ;
- ♦ rendre le mode d'usure en dépouille prépondérant, afin de faciliter la maîtrise et la prédétermination des opérations d'usinage.

Les propriétés d'un matériau en couches minces dépendent de nombreux facteurs : la nature du substrat et du dépôt, l'utilisation envisagée et l'impact économique. Les nitrures des métaux de transition sont fréquemment utilisés pour leurs propriétés réfractaires exceptionnelles et leurs remarquables propriétés mécaniques, comme leur dureté très élevée par exemple.

Le principal objectif de cette étude est la caractérisation structurale de revêtements Cr-N et Cr-Al-N, déposés sur des substrats de silicium (100) par pulvérisation magnétron. Nous nous sommes intéressés à leur stabilité thermique au cours de recuits entre 600°C et 1000°C.

Nous avons considéré en premier lieu l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur la morphologie des films et sur leur adhérence aux substrats, par des observations en microscope électronique à balayage (MEB).

Nous avons effectué des caractérisations chimiques par microanalyse X (Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDX) sur la surface du film et sur la tranche. Nous nous sommes intéressés également aux mécanismes de formation de la phase Cr_2O_3 , l'oxydation des revêtements de nitrure est un mécanisme important, pouvant mener à la dégradation de leurs propriétés mécaniques aux températures élevées.

En parallèle, nous avons procédé à des essais de caractérisation cristallographique par reconnaissance de phases, sur la base de la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés ou EBSD (Electron Back Scattered Diffraction).

Le mémoire comprend 4 chapitres :

Le premier chapitre regroupe une synthèse bibliographique des méthodes d'élaboration et de caractérisation des films minces.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des textures des films minces

Dans le troisième chapitre, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Les observations au MEB, les analyses EDX et l'essentiel des résultats EBSD sont regroupées dans le quatrième chapitre.

Une conclusion sert de mise au point à cette étude dont les perspectives sont nombreuses.

CHAPITRE I

Généralité sur les revêtements de nitrures

I-1- LES REVETEMENTS DE NITRURES

I-1-1- Introduction

Les matériaux durs sont fortement utilisés sous forme des couches minces [Richardt, 1994] pour améliorer la résistance à l'usure des outils de coupe. Dans ce chapitre, nous nous intéressons uniquement aux revêtements déposés par dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition CVD) et aux dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapour Deposition PVD).

Les domaines d'application des dépôts durs obtenus par CVD et PVD se situent principalement dans l'industrie mécanique [Richardt, 1995]. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et/ou d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux (Cr, Mo, Ti), les nitrures et les carbures des métaux de transition. La durée de vie des pièces ainsi traitées peut être augmentée d'un facteur 2 à 10. Le carbure de tungstène (WC), les oxydes de chrome et d'aluminium (Cr_2O_3 , Al_2O_3) sont principalement employés pour améliorer la résistance au frottement des pièces en contact. Les alliages à base de chrome, de molybdène ou de nickel servent à protéger les surfaces contre la corrosion [Chekour, 2003]. Nous nous intéressons dans ce travail à la caractérisation structurale de nitrures de chrome (Cr-N et Cr-Al-N).

I-1-2- Les nitrures

Les nitrures sont connus pour avoir des applications technologiques très intéressantes grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles dans des domaines à utilisation où la réduction de frottement, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion sont exigées [Zhao, 2004]. Les nitrures sont hautement réfractaires entre 1900 à 3000°C. Ils sont très durs et présentent une excellente résistance à l'abrasion. Leur résistivité électrique est comprise entre celle du nitrure de titane et celle des meilleurs électro-isolants, comme le nitrure de bore par exemple [Chekour, 2003].

Le nitrure de silicium [Guemmaz, 1997] combine les avantages d'une masse spécifique faible, d'une bonne résistance mécanique, d'une excellente résistance aux chocs thermiques et d'une bonne résistance à l'oxydation à haute température.

Le nitrure de bore, hautement réfractaire (3000°C), est facile à usiner et présente une très forte résistance électrique à haute température. Il est assez léger et peut, sous sa forme cristalline, atteindre une dureté supérieure à celle du diamant.

Le nitrure d'aluminium (fusion vers 2200°C), hautement thermo-conducteur et de faible thermo-dilatation, résiste bien aux chocs thermiques. L'utilisation du nitrure d'aluminium est envisagée en microélectronique, en raison de ses fortes performances [Vincent, 2001]. Sa conductibilité thermique est environ sept fois plus élevée que celle de l'alumine. En plus, il présente une grande résistivité électrique et une perte diélectrique faible. Cependant, les valeurs de conductibilité atteintes sur le nitrure d'aluminium céramique n'excèdent pas la moitié de celles mesurées sur monocristal ; l'amélioration des performances des substrats polycristallins passe par la compréhension des phénomènes limitant la propagation de la chaleur dans ces matériaux.

Les films de ZrN, préparés par pulvérisation magnétron réactive, présentent une dureté proche de 2600 Kg.mm⁻², dépassant de très loin celle des échantillons massifs (1500 Kg.mm⁻²) [Toth, 1967].

Les films de HfN, préparés par des méthodes PVD [Johanson, 1985], présentent une dureté qui varie de 2500 à 3500 Kg.mm⁻² ; ces valeurs sont plus grandes que celles (1600 Kg.mm⁻²) des nitrures massifs [Toth, 1967].

De nombreuses recherches ont permis de connaître les propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et optiques de TiN et de les relier à la stœchiométrie et la microstructure [Guemmaz, 1997]. La dureté des nitrures de titane dépend du rapport entre le rayon atomique de l'azote et celui du métal (N/Ti), elle peut dépasser la valeur de 4000 Kg.mm⁻² [Sundgren, 1985]. Une dureté d'environ 2300 – 2500 HV a été mesurée sur des dépôts réalisés par évaporation par arc électrique [Jacquot, 2001], celle du matériau massif de même composition chimique (N/Ti = 0.6) est légèrement supérieure à 1000 Kg.mm⁻². Les nitrures du titane sont les revêtements les plus connus mais, récemment, les films de CrN tendent de plus en plus à remplacer les films de TiN, notamment lorsqu'une très bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité à haute température ainsi que des couches épaisses sont nécessaires [Martinez, 2003].

♦ Les nitrures de chrome (CrN et Cr₂N)

Le système Cr-N a été étudié et est connu depuis plusieurs années [Knotek 1986, Bertrand 1997]. Il comporte deux composés (figure I.1) :

- le CrN, qui cristallise en réseau cubique à faces centrées (CFC type NaCl) avec un paramètre de maille $a = 0.4149$ nm,
- le Cr₂N, qui a une structure hexagonale avec des paramètres de maille $a = 0.4759$ nm et $c = 0.4438$ nm [Kashwagi, 1986].

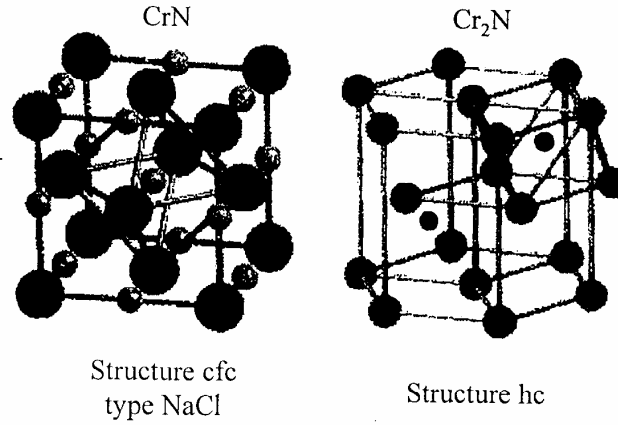


Fig.I.1 : Structure du CrN et Cr₂N

Les propriétés des nitrures de chrome sont regroupées sur le tableau I.1 [Chekour, 2003].

Propriétés	Cr ₂ N	CrN
Structure cristalline	hexagonale	c.f.c (NaCl)
Paramètres de maille : a (nm)	0.4759	0.4130 - 0.4150
c (nm)	0.4448 - 0.4483	
Microdureté Vickers (HV _{0.05})	1570 - 2100 HV	1100 - 1800 HV
Température de décomposition (°C)	1500 - 1650	1083 - 1500
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	9.41 (20-1100°C)	2.3 (20 - 800°C) 7.5 (850 - 1040°C)
Stabilité à l'oxydation (°C)		700
Densité	6.54	6.18
Module de Young (GPa)		255
Contrainte (GPa)	-1.5 / -2	+0.1 / -2.5
Coefficient de frottement / 100Cr6 / S45C		0.50 - 0.57 0.9 (TiN :1.3)
Charge critique Lc ₂ (N) :		
sur WC	40	27 - 40
Sur 100Cr6	30	57
Sur acier rapide	40 - 50	70
Couleur	-	Gris argent-brun
Autres	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H ₂ SO ₄ concentré ou l'eau régale	Attaqué par HCl sec, H ₂ SO ₄ concentré et l'eau régale

Tableau I.1: Propriétés physiques et mécaniques des nitrures de chrome [Agouram, 2003].

Les revêtements de chrome dopés à l'azote ont été développés [Johanson 1985, Hones 2000, Brütsh 1985, Vanstappen 1995] pour améliorer les performances des revêtements métalliques de chrome, qui se distinguent par leur résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés tribologiques.

Les revêtements de CrN présentent un faible coefficient de frottement et, dans certains cas, une meilleure résistance à l'usure que les revêtements de TiN [Martinez, 2003]. Une dureté d'environ 1700 – 3500 HV a été mesurée sur des dépôts de CrN réalisés par évaporation par arc électrique [Jacquot, 2001], Hones et al. [Hones, 1997] ont mesuré la microdureté de Cr₂N et celle de CrN (la microdureté absolue de Cr₂N est égale à 2950 HV, comparée à 1800 HV pour CrN). Une analyse au microscope électronique en transmission [Guglya, 2003] du composé Cr-N, obtenu aux températures élevées, a montré que les revêtements sont constitués de deux composants, une matrice cubique polycristalline de CrN ($a = 0.4197$ nm) avec des précipités hexagonaux de Cr₂N ($a = 0.479$ nm et $c = 0.468$ nm).

L'avantage principal [Chekour, 2003] du revêtement chrome/azote, obtenu par pulvérisation cathodique magnétron, réside dans l'emploi de températures modérées comprises entre 200 et 400°C. Le procédé est bien adapté pour des couches destinées à des fonctions mécaniques et à une gamme étendue de matériaux (incluant les alliages d'aluminium et les fontes) et de traitements thermiques.

Cette technologie présente plusieurs avantages :

- Respect des côtes et géométries, ce qui est déterminant pour la conception des pièces mécaniques de précision.
- Conservation de l'acuité des outils de coupe et respect des formes complexes sur les moules.
- Gain d'opérations mécaniques ultérieures, telles que la rectification et le polissage.
- Absence de fragilisation par l'hydrogène, garantissant l'intégrité des propriétés mécaniques, notamment pour les pièces sensibles sollicitées en fatigue (aéronautique).

La dureté de 2500 HV obtenue avec la technique PVD fait du dépôt CrN une alternative intéressante au dépôt de chrome dur, dont la dureté ne dépasse pas 1000 HV et qui produit, en plus, des rejets chimiques soumis à une réglementation de plus en plus draconienne.

I-2- LES TRAITEMENTS DE SURFACES

I-2-1- Introduction

Le terme "*traitements de surfaces*" correspond à des opérations très diverses, dont le but est l'amélioration des propriétés superficielles de l'objet à traiter. L'amélioration recherchée porte généralement sur :

- les caractéristiques mécaniques, frottement, usure et dureté ;
- la résistance à la corrosion ;
- les performances dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou dans le domaine des aspects surfaciques comme la décoration.

Les procédés de traitements de surfaces peuvent être classés en deux grandes familles :

- les techniques qui induisent une modification des propriétés sans adjonction d'un revêtement ;
- les techniques qui utilisent l'adjonction d'un revêtement de nature différente du matériau de base.

I-2-2- Traitements de surfaces conventionnels

Les techniques de la première famille (regroupées dans le tableau I.2) conduisent à l'amélioration des propriétés superficielles par des changements micro-structuraux, liés aux modifications de composition chimique, aux transformations de phases et/ou à des traitements thermomécaniques.

Type de traitement	Traitements	Origine des modifications
Thermique	Trempe superficielle	Transformation de phases et dilatation
Mécanique	Grenailage, sablage, martelage,...	Déformation plastique, écrouissage
Thermomécanique	Cémentation, nitruration, oxydation, carbonitruration	Diffusion, dilatation et transformation de phases

Tableau I.2 : Traitements de surfaces sans revêtements.

Parmi les méthodes de la seconde famille, on peut citer les plus importantes :

- l'immersion dans un métal liquide, l'électrodéposition, l'implantation ionique et la projection plasma [Chekour, 2003] ;
- les dépôts, physique et chimique, en phase vapeur (PVD, CVD) [SFV, 1994].

I-2-3- Procédés de dépôts par plasma

On différencie les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) des dépôts physiques en phase vapeur (PVD) par le moyen utilisé pour produire la vapeur :

- pour les dépôts CVD, elle résulte d'une réaction chimique ou de la décomposition d'une molécule,
- pour les dépôts PVD, elle est produite par un phénomène purement physique (pulvérisation, évaporation thermique, etc).

Un dépôt élaboré par PVD ou CVD est un revêtement mince, de quelque nanomètres à quelques dizaines de microns d'épaisseur, réalisé à basse pression, dans une enceinte sous vide partiel inférieur à 1 Pa. Le choix de la méthode PVD ou CVD dépend de nombreux facteurs :

- la nature du substrat et celle du dépôt,
- l'utilisation envisagée,
- l'impact économique.

Ces technologies de dépôt font appel à trois éléments fondamentaux :

• **Une source** : C'est le matériau à déposer qui peut se trouver dans un creuset, sous forme de plaque métallique ou autre. Il est le siège du phénomène physique de base : la dispersion de cet élément sous forme d'atomes, d'ions et, plus généralement, de vapeur.

• **Un substrat** : C'est la pièce à revêtir. C'est ici qu'intervient le phénomène de condensation : la matière issue de la source, pure ou combinée, vient s'y fixer pour former les germes qui vont se développer jusqu'à conduire à la formation de la couche.

• **Un milieu** : c'est tout ce qui est compris entre la source et le substrat. C'est le siège du phénomène de transfert de matière. Cela peut être aussi le siège de réactions chimiques intervenant entre les atomes du matériau à déposer et le(s) gaz réactif(s).

I-2-3-1- Techniques PVD

a- La technique PVD de dépôt par évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer. Les atomes de ce matériau reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

a-1- Evaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer, placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau, est bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (figure I.2). Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (2500°C à 2800°C). Les électrons émis sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

a-2- Evaporation par effet joule (résistance)

On réalise cette évaporation, en chauffant le matériau à déposer par effet joule ; le matériau est mis dans un creuset en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de béryllium.

a-3- Evaporation par arc électrique

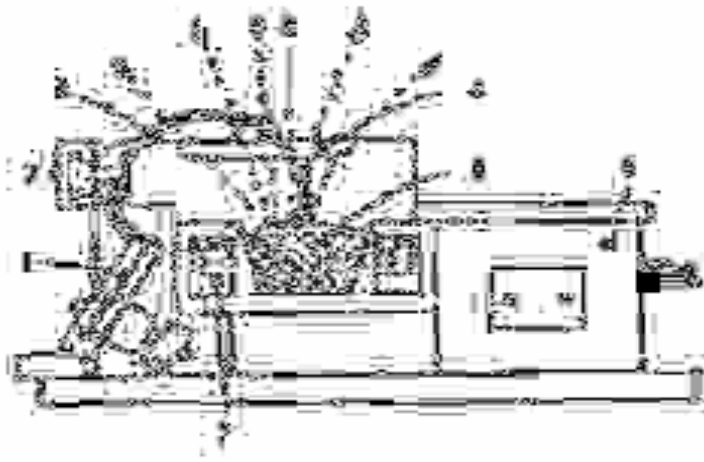
L'évaporation est réalisée par une décharge électrique entre le creuset (cathode) et une anode.

a-4- Evaporation par induction

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence, qui induit des courants électriques dans le matériau, provoquant ainsi son échauffement.

a-5- Evaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD)

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (*Ion Beam Assisted Deposition* - figure I.3) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvais vieillissement, compacité médiocre...) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions utilise une source d'ions et un évaporateur. Les dépôts s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-6} Pa.



- 1-Filament ;
- 2- Aimant ;
- 3- Faisceau d'électrons ;
- 4- Pole magnétique ;
- 5- Matériau à évaporer ;
- 6- Electro-aimant ;
- 7- Circuit de refroidissement du creuset.

Figure I.2 : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [SFV, 1994].

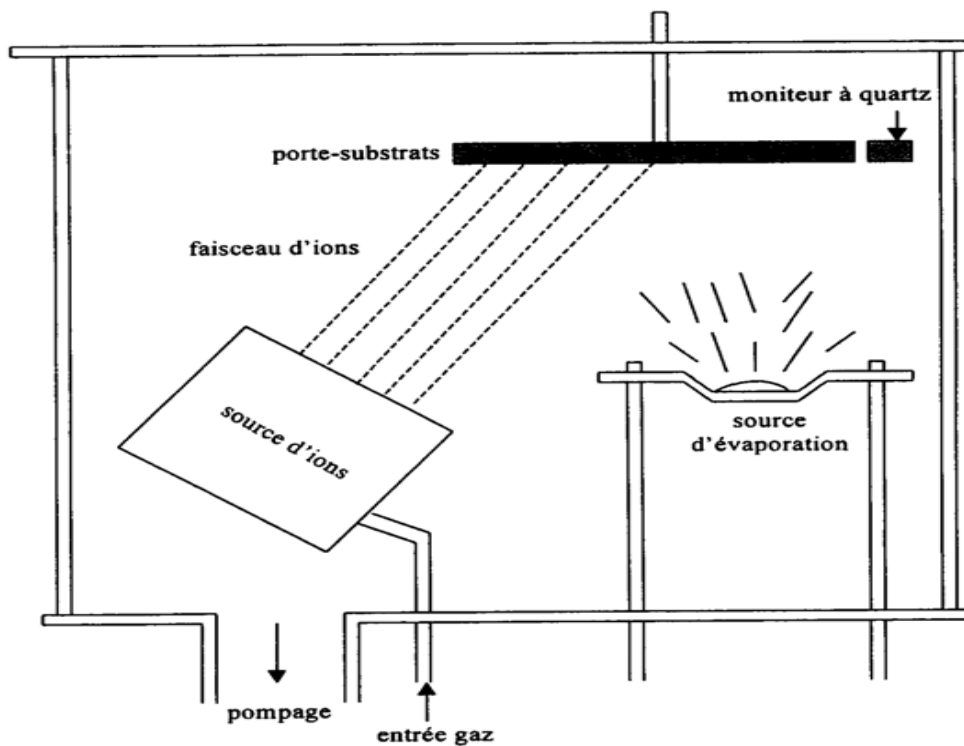


Figure I.3: Schéma de principe de l'IBAD [SFV, 1994].

La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent dans le creuset à l'intérieur. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par un faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma. L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui s'adsorbent à la surface de la couche [Burat, 1991]. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions plasma du bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées, donnant naissance à des composés définis.

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante, ou à toute température si on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon. Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux ; des structures multicouches peuvent être obtenues, par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat. Il n'y a pas de plasma en contact avec la couche en croissance, d'où une pollution minimale.

Un bâti d'évaporation classique peut être facilement transformé en bâti d'évaporation assistée, par insertion d'une source d'ions ; il sera toujours possible d'y réaliser des dépôts par évaporation classique [Burat, 1991].

Par ailleurs, les films déposés par évaporation peuvent parfois adopter une structure colonnaire, induisant des contraintes internes en tension [Burat, 1991]. Les propriétés optiques, mécaniques et électriques des films minces sont affectées par cette structure colonnaire des dépôts. Un des buts de l'assistance du dépôt par un bombardement ionique est d'éliminer cette structure colonnaire [Muller, 1986]. Le bombardement ionique influence de façon importante l'arrangement des atomes de la couche en formation. De nombreuses caractéristiques du film dépendent de ce paramètre : l'adhérence au substrat, les contraintes internes, la composition (impuretés), les caractéristiques optiques et la résistivité électrique.

b- La technique PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide, par bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé (figure I.4).

L'effet de la pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment, des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produit lorsque l'énergie effectivement transférée dépasse l'énergie de liaison des atomes.

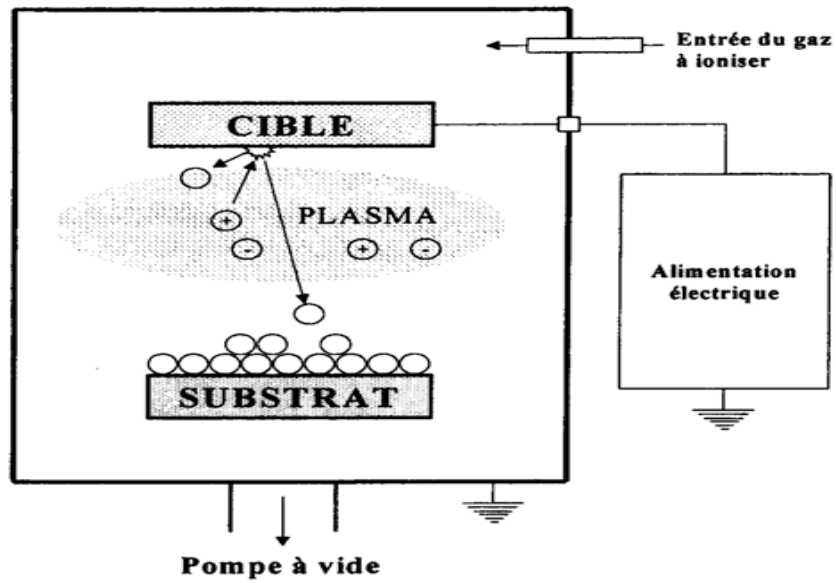


Figure I.4 : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [SFV, 1994].

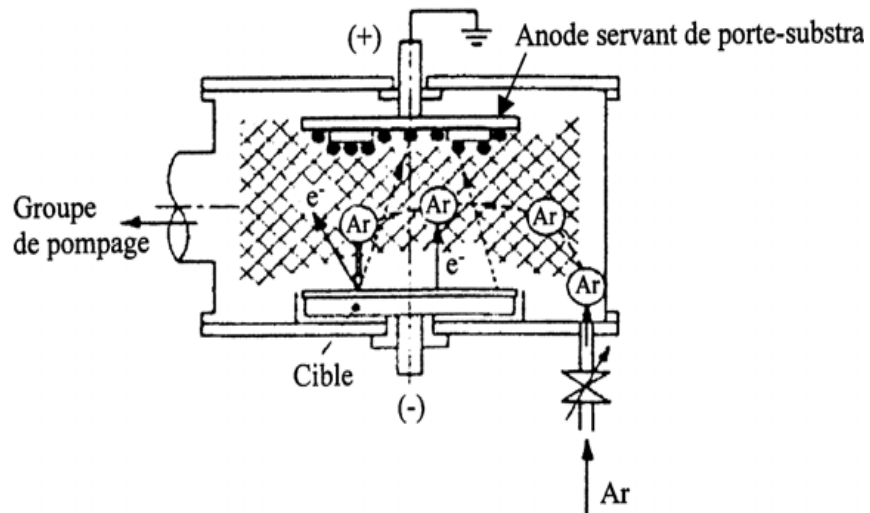


Figure I.5 : Enceinte de pulvérisation diode [Richardt, 1995].

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

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

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), pratiquement tous les matériaux inorganiques peuvent être déposés.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs, comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions.

b-1- Pulvérisation diode

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz inerte (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^2$ à 0.13 Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode, la cible qui attire les ions positifs et une anode (qui peut être le porte-substrats) placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse (figure I.5). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV.

b-1-1- Pulvérisation diode DC

La tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet pas de pulvériser des matériaux conducteurs. Le procédé diode DC fonctionne entre 66.7 et 1.3 Pa.

b-1-2- Pulvérisation diode RF

La tension d'attraction des ions est alternative, c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Le procédé diode RF fonctionne entre 66.7 et 0.13 Pa. La fréquence utilisée est 13.56 MHz ou 27.12 MHz.

b-2- Pulvérisation triode

Alors que dans le procédé diode, le plasma se fait entre la cible et le porte-substrats, dans le procédé triode, il est créé puis entretenu indépendamment de la cible.

Le système triode comporte deux parties : un générateur de plasma et une cible avec le porte-substrats placé devant.

Le générateur de plasma comprend :

- un filament chaud en tungstène qui émet des électrons ;
- une anode polarisée qui attire et capte les électrons ;
- une bobine extérieure, dont le champ magnétique a pour effet de spiraler les trajectoires des électrons, retardant leur capture par l'anode et augmentant ainsi leur chance de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent, qui se maintient jusqu'à une pression de $1.3.10^{-2}$ Pa.

La cible est placée dans le faisceau de plasma et polarisée à une tension négative allant de 100 à 1000 V. Le substrat peut être placé à l'extérieur du faisceau de plasma ou dans le plasma selon le besoin de l'utilisateur.

b-3- Les procédés à arcs

La vapeur métallique est obtenue par l'érosion d'une ou plusieurs cathodes au moyen d'arcs électriques de très haute intensité. Les atomes éjectés sont en majorité ionisés, puis accélérés vers le substrat. Plusieurs variantes de ce procédé existent: arcs multiples, dépôts ioniques par arc, évaporation par arc thermoïnique, etc. Présentant de nombreux avantages, notamment vitesses de dépôts élevées et une bonne homogénéité des revêtements, ces techniques connaissent de nombreuses améliorations. Elles sont de plus en plus utilisées industriellement, essentiellement pour le revêtement des outils en acier rapide ou pour les pièces de frottement.

b-4- Pulvérisation magnétron

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel, car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, elle permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [SFV, 1994] (figure I.6).

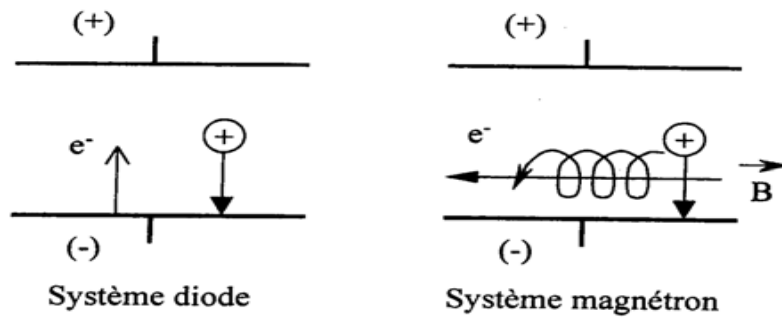


Figure I.6 : Trajectoires électroniques [Nouveau, 2001].

L'effet magnétron consiste en une décharge diode DC ou RF entretenue par des électrons secondaires, éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Si un champ magnétique B est superposé au champ électrique E et perpendiculaire à lui, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très proche de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule du gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante, des gaz contenus dans l'enceinte. Il en résulte :

- une augmentation de la vitesse de dépôt,
- un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Ce dispositif n'ajoute évidemment rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une ou plusieurs cathodes (par exemple une cible de titane et une cible de chrome) et permet ainsi de réaliser des multicouches de composés biphasés (TiN/CrN).

Actuellement, ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent la synthèse de couches "superlattices" ou de couches triphasés (Ti, Al)N.

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôts plus élevées que la pulvérisation triode. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- le matériau à pulvériser, selon le rendement de pulvérisation,

- le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- la distance cible-substrat,
- la pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au phénomène du libre parcours moyen),
- la densité de puissance électrique appliquée à la cible.

b-5- Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans le procédé diode, la cible crée elle-même son plasma et attire les ions engendrés. Dans le système de pulvérisation triode, les fonctions de création et d'utilisation des ions sont séparées. Mais les ions engendrés par le générateur de plasma étant diffus, la cible doit être polarisée pour les attirer. Ici on crée des ions dont on peut fixer le flux et l'énergie, puis ils sont accélérés sous forme d'un faisceau que l'on envoie sur la cible à pulvériser.

Le canon à ions comporte :

- une chambre d'ionisation, dans laquelle le gaz qui sera ionisé est introduit par un ensemble cathode chaude plus anode ;
- une (ou plusieurs) électrode extractrice d'ions destinée à les attirer et les accélérer. Afin d'avoir une neutralisation du faisceau, on associe un compensateur. Ce système peut être soit un filament chauffant, soit une source d'électrons.

Ce canon est généralement indépendant de l'enceinte dans laquelle il envoie ses ions et où la cible est placée. La conductance entre le canon à ions et l'enceinte est telle qu'elle permet d'avoir des pressions de travail de l'ordre de 10^{-3} Pa.

c- Les techniques PVD de dépôt ionique ou ion plating

Le procédé de dépôt ionique est une sorte de technique hybride entre l'évaporation et la pulvérisation. Il consiste à évaporer le matériau dans une enceinte, dans laquelle une pression résiduelle de 13 à 1.3 Pa est entretenue, en introduisant de l'argon par exemple.

Pendant le dépôt, on provoque et on entretient une décharge électrique luminescente de manière à créer un plasma. Cette décharge est obtenue généralement en appliquant une tension négative de quelques kV au porte-substrats, ce qui a pour effet d'attirer les ions sur ce dernier.

La pression de gaz résiduel élevée diminue considérablement le libre parcours moyen des atomes évaporés, ceux-ci s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment un nuage diffus, qui uniformise le flux de particules autour du substrat et, par conséquent, améliore l'uniformité de

l'épaisseur du film déposé. Par ailleurs, le bombardement ionique du substrat améliore l'adhérence de la couche. Ce procédé n'a d'intérêt que si la vitesse d'évaporation est grande. Cela oblige à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique, mais celles-ci ne peuvent fonctionner qu'en dessous de $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Dans la pratique, l'enceinte comprend deux parties :

- la partie inférieure, pompée à $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa ou en dessous, est occupée par le canon à électrons ;
- la partie supérieure, où l'on entretient une pression de 13 à 1.3 Pa est occupée par le substrat.

La paroi qui sépare ces deux parties comporte :

- l'orifice de passage du faisceau d'électrons ;
- l'orifice d'échappement des vapeurs du creuset ;
- un orifice de pompage généralement de faible diamètre, pour ne pas perturber le fonctionnement du canon à électrons.

D'utilisation relativement compliquée, cette technique est surtout considérée comme un procédé de revêtement permettant de recouvrir des pièces de formes compliquées (outils-coupants du type fraises-mères par exemple).

• **Implantation ionique**

Ce système est initialement conçu pour l'introduction d'espèces électriquement actives dans des semi-conducteurs. C'est un procédé de haute énergie. Des espèces atomiques choisies sont ionisées puis accélérées dans un champ électrique (10 à 1000 kV), pour pénétrer dans les substrats à 1 à 2 μm de profondeur.

Les principaux avantages de cette technique sont :

- hautes températures non requises ; absence de distorsions thermiques ;
- absence d'interface, pas de problème de décohésion ou d'adhérence des revêtements ;
- espèces implantées finement dispersées ;
- suivi et contrôle de l'implantation ionique pendant tout le traitement.

1-2-3-2- Techniques CVD

Mis au point vers 1968, le CVD est un procédé fondamentalement différent des procédés précédents, il est basé sur une série de réactions chimiques, dans une enceinte placée à haute température, de l'ordre de 950°C à 1000°C. Le dispositif se compose des éléments suivants [Cetim, 1994] (figure I.7) :

- un générateur de gaz porteurs (figure I.7-1), une centrale de régulation des gaz comprenant un mélangeur (figure I.7-2), des débitmètres volumiques ou massiques, et un système de purification des gaz, en forme de tamis moléculaires et d'assécheurs chimiques ;
- une enceinte de dépôt à parois chaudes en acier réfractaire inoxydable (figure I.7-3) ;
- un dispositif de chauffage régulé en plusieurs zones afin d'obtenir un contrôle et une homogénéité parfaite en température dans le réacteur de traitement (figure I.7-4) ;
- un ensemble de distribution des gaz qui permet un écoulement laminaire sur la totalité des surfaces à revêtir (figure I.7-5) ;
- un système de neutralisation des gaz corrosifs ; ces produits, pour la plupart chlorés, sont issus des réactions chimiques. Ces gaz polluants sont piégés par des absorbants se trouvant à la sortie de l'installation (figure I.7-6).

A titre d'exemple, les revêtements de la famille des TiC, TiN, Ti(C,N) sont créés par une même famille de gaz mais en proportion variable : H₂, TiCl₄, CH₄, N₂, les dépôts d'alumine sont, quant à eux, issus de la réaction des gaz suivants : H₂, AlCl₃ et CO₂.

Ce procédé permet de réaliser une très grande variété de couches, ainsi que des couches à gradient de composition (passage continu d'une couche de TiC à une couche de Ti(C,N) et enfin une couche de TiN), et des revêtements multicouches en faisant varier dans le temps la composition des gaz [Rech, 2002] (figure I.8) : TiC, TiCN, Al₂O₃, TiN. Le contrôle de la stœchiométrie est très simple comparativement au PVD. La première couche déposée sur les substrats carbures est souvent du TiC, car il possède une très grande affinité avec le carbure (même nature chimique que les composés du substrat fritté). Ce procédé est extrêmement utilisé pour le dépôt sur des outils en carbure, mais n'est quasiment pas utilisé pour le revêtement d'outils en acier rapide. En effet, les très hautes températures provoquent un revenu de l'acier rapide, ce qui lui fait perdre ses propriétés mécaniques.

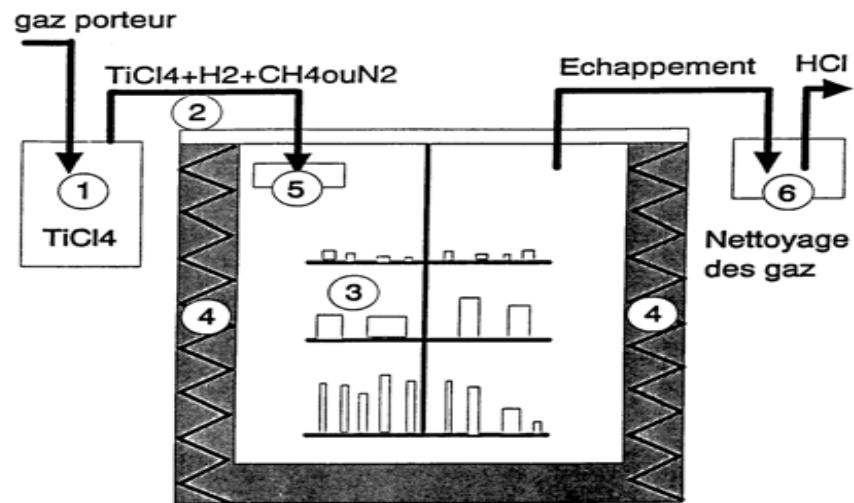


Figure I.7 : Principe d'une installation CVD [Cetim, 1994].

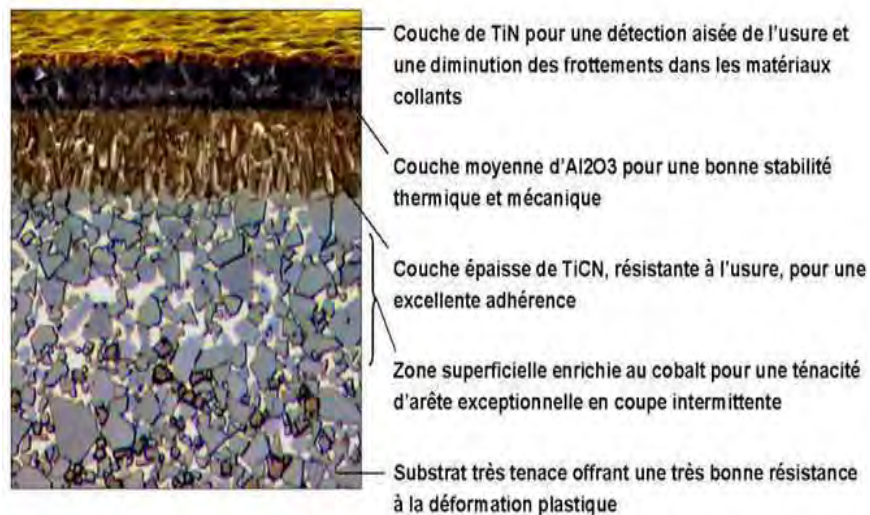


Figure I.8 : Exemple de couche déposée par CVD sur un substrat carbure (nuance GC4035 de Sandvik) [Rech, 2002].

Les hautes températures sont également néfastes à la fragilité de la couche externe des outils carbures, ainsi qu'à l'adhésion des couches. Ceci est dû à la formation d'un composé externe $Co_xW_yC_z$ [Klocke, 1999]. Cela est compensé partiellement en dopant la couche externe du substrat en cobalt (figure I.8).

En CVD, on peut obtenir des couches de structures granulaires colonnaires [Balzers, 2001] (figure I.9) lorsque l'on dépose à haute température, alors que l'on obtient des couches granulaires à basse température.



Figure I.9: Exemple de revêtement à structure colonnaire obtenu par CVD [Balzers, 2001].

Enfin, les films déposés par CVD possèdent fréquemment un état de contraintes résiduelles en tension, ce qui les rend sensibles à la fissuration. Cela explique que ces revêtements aient tout d'abord été employés dans des applications à coupe continue (tournage).

I-2-3-3- Comparaison des techniques PVD et CVD

Les dépôts réalisés industriellement par PVD et CVD sont issus de familles très voisines, par contre leurs propriétés résultantes font que certains revêtements sont systématiquement réalisés par une des techniques. Ainsi, dans le domaine des outils-coupants, les procédés CVD produisent couramment les revêtements suivants :

- Revêtements à base de titane : TiC , $Ti(C,N)$, TiN , TiB_2 .
- Revêtements céramiques : Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 .
- Revêtements 'ultra-dur' : Diamant, Diamant Like Carbon (DLC).

Les procédés PVD réalisent plutôt des revêtements du type :

- Revêtements à base de titane : TiC , $Ti(C,N)$, TiN , TiB_2 , $(Ti,Al)N$.

- Revêtements ‘ultra-dur’ : Diamant, Diamant Like Carbon (DLC), cubic Boron Nitride (c-BN).
- Revêtements lubrifiants : MoS₂, WC/C, CrC/C.

Les dépôts CVD ont généralement des épaisseurs de 5 à 12 µm, alors que les dépôts PVD n’excèdent pas les 6 µm. Un des problèmes majeurs du CVD est le manque d’acuité d’arête du fait de l’importante épaisseur de la couche déposée.

Les avantages et les inconvénients des deux techniques peuvent être regroupés sur le tableau I.3 [Rech, 2002].

	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> - Investissement limité - Faible température de dépôt - Bonne adhérence de dépôt - Couches en contraintes compressives - Nombreuses possibilités de dépôt - Bonne acuité d’arête des outils 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité de réaliser les dépôts sur des pièces de formes voisines - Vitesse de dépôt faible - Dépôts non uniforme - Difficultés pour revêtir des outils à géométrie complexe
CVD	<ul style="list-style-type: none"> - Grande pureté des dépôts - Grande variété de composition - Possibilité de dépôt sur des pièces complexes - Bonne adhérence sur substrat carbure 	<ul style="list-style-type: none"> - Température de déposition élevée - Investissement élevé - Résidus de déposition toxiques - Temps de cycle long - Mauvaise acuité d’arête des outils - Couches en contraintes de traction - Risque d’attaque des substrats par les gaz corrosifs

Tableau I.3 : Comparaison des propriétés des modes de déposition PVD et CVD [Rech, 2002].

I-2-3-4- Applications des revêtements durs

La mise en œuvre des technologies d’élaboration de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines divers. Nous explicitons ci-dessous les principaux domaines d’applications, en insistant sur ceux liés aux couches dures, comme les Cr-N.

- Couches de protection

Des dépôts en couches minces peuvent aussi être employés lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables, pour protéger ou renforcer une surface métallique.

- Couches anti-corrosion

On peut citer dans cette famille d'applications les pare-chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome mate de quelques dizaines de nanomètres, recouverte d'une couche de nickel brillante. En général, le nickelage est obtenu par galvanoplastie, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à haute performance technique, on exploite la technique de pulvérisation cathodique.

- Surfaces dures

Des applications de dépôt en surface sont aussi utilisées pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface. C'est par exemple le cas des lames de rasoir, dont la surface est recouverte soit d'une microcouche de platine, soit de titane. Certains forets sont recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté, avec un coût de fabrication moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane obtenues par dépôts en phase vapeur (LPCVD).

- Surfaces de frottement

Dans le domaine de la tribologie, les techniques d'évaporation réactive ou d'ion plating sont susceptibles de conduire à l'amélioration des états de surface. Ce qui garantit une diminution des frottements, et donc une augmentation de la durée de vie des dispositifs (engrenages) en état de frottement permanent.

- Éléments pour la décoration

Un autre aspect de la technologie des couches minces est leur emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous pouvons citer les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires. L'intérêt est évidemment, ici, d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique, on aura aussi le plus souvent à déposer une sous-couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon.

I-2-4- Nitruration ionique

C'est un traitement thermochimique superficiel d'enrichissement en azote, des aciers et des fontes, qui provoque un durcissement superficiel de l'acier (plusieurs dixièmes de mm). La nitruration ionique permet d'obtenir une surface particulièrement résistante à l'usure. Elle est constituée d'une couche de combinaison de quelques μm et d'une couche de diffusion allant jusqu'à 300 μm de profondeur (figure I.10) [Keller, 2004] ; avec ces gradients continus d'azote, la couche de diffusion représente une zone de transition fluide entre le matériau de base et la surface résistante à l'usure.

- **Couche de combinaison** : Couche de surface riche en azote avec des caractéristiques essentiellement céramiques.
- **Occupation des joints de grains** : dépôts riches en azote formés au niveau des joints de grains, perpendiculairement à la direction de diffusion de l'azote suite à la nitruration, avec des caractéristiques essentiellement céramiques.
- **Profondeur de diffusion** : Profondeur de la couche de diffusion de l'azote.
- **Dureté de la surface** : 1000 jusqu'à 1200 HV (couche de combinaison). Accroissement de la dureté dans la zone de diffusion de 150 à 250 HV.
- **Température du procédé** : 500°C.

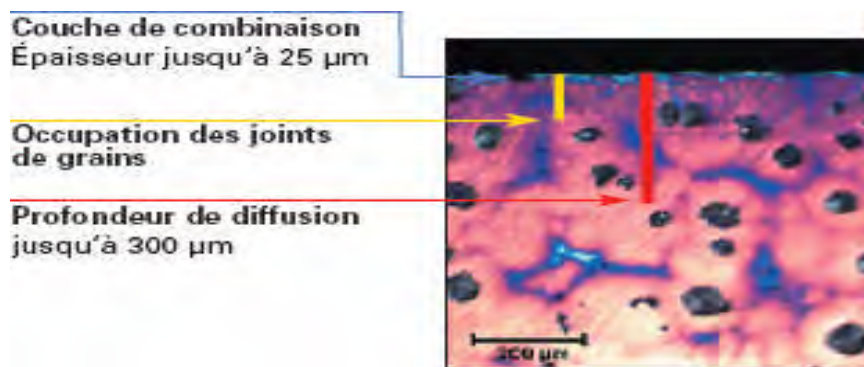


Figure I.10 : Outil en fonte FGS600 nitruré [Keller, 2004].

Un four de nitruration ionique est un tube à décharge dans lequel la cathode sert de support pour les pièces à traiter, les parois du four constituant l'anode. On réalise un vide de l'ordre de 1.3 Pa et on introduit le gaz nitrurant. Une tension de 300 à 1000 volts est alors appliquée entre les deux électrodes provoquant l'ionisation du gaz et la formation d'un plasma luminescent au voisinage des pièces. La température est environ de 500°C. A cause de la différence du potentiel, les ions N^+ des molécules d'azote sont bombardés sur les pièces

placées à la cathode, ce qui provoque leur chauffage et leur décapage par pulvérisation cathodique. L'implantation d'ions dans le métal fournit l'azote nécessaire à la formation de nitrures métalliques.

I-3- STABILITE THERMIQUE ET MORPHOLOGIE DES NITRURES

I-3-1- Stabilité thermique des films de nitrures de chrome

Lors du dépôt de films minces, plusieurs paramètres doivent être pris en considération. Parmi ces paramètres, on peut citer ceux relatifs aux propriétés structurales [Lu, 2001] et à la stabilité thermique des films élaborés [Broszeit, 1999].

Les nitrures de chrome CrN et Cr₂N sont utilisés comme revêtements durs, pour améliorer la performance de divers outils de coupe. Durant l'opération d'usinage, le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de friction. Ils sont devenus attrayants dans les applications techniques et industrielles, à cause de leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Durant l'utilisation, ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes à des températures élevées. Les couches de CrN ont une densité élevée donnant une résistance à la corrosion [Agouram, 2003]. La structure cubique de CrN disparaît à 1050°C. La structure hexagonale de Cr₂N est stable lorsque la température est supérieure à 1500°C.

Les couches de CrN réalisées industriellement par Balzers, Hauzer et Multi-Arc sont stables thermiquement jusqu'à 700°C [Chekour, 2003]. Knotek et al. [Knotek, 1986] ont indiqué que les films de Cr₂N se transforment en CrN à 800°C sous air. Lai et Wu [Lai, 1999] ont montré que les films de CrN se décomposent en β-Cr₂N sous azote et se transforment en β-Cr₂N et Cr sous vide à 1150°C.

Almer et al. [Almer, 2000] ont étudié l'évolution de la microstructure des couches de CrN déposées par évaporation par arc, à une tension de polarisation de -50 et -300 volts, en fonction de la température. Des analyses par diffraction des rayons X ont montré que les couches sont essentiellement constituées de CrN mais contiennent également du chrome pur. Le chauffage de ces couches à 400 – 550°C pendant 270 min a conduit à la diminution de la proportion de Cr et à la formation de la phase hexagonale Cr₂N (apparition de Cr₂N (300)). Par ailleurs, ils ont pu observer une diminution de la largeur des pics de CrN, indiquant une diminution de la densité des défauts, et une translation du pic CrN (220) vers sa position théorique, indiquant selon eux, une diminution des contraintes. La diffraction des rayons X n'a pas révélé la présence de la phase hexagonale, qui aurait expliqué l'augmentation

significative de la dureté par la transformation de CrN en Cr₂N. En fait, la précipitation de la phase β-Cr₂N a eu lieu à l'intérieur des grains colonnaires de CrN [Hultman, 2000].

I-3-2- Morphologie des films de nitrures

La plupart des dépôts issus de la voie PVD, notamment TiN et CrN, sont connus pour développer une structure colonnaire et pour être très texturés. Autrement dit, pendant leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent de manière à constituer un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. La texture <111> des dépôts de TiN ou CrN est la plus souvent rencontrée [Mendibide, 2003], mais des orientations préférentielles dans les directions <100> ou <110> sont également rapportées [Mendibide, 2003]. En outre, la texture est fortement influencée par les conditions de dépôts des procédés d'élaboration : température, pression des gaz et tension de polarisation [Mendibide, 2003].

La présence d'une orientation privilégiée donnée est restée inexplicite jusqu'aux travaux de Pelleg et al. [Pelleg, 1991] qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre énergie de surface et les contraintes résiduelles. En effet, il est bien connu que dans les processus de germination - croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle primordial. Le matériau en formation s'oriente systématiquement pour chercher à minimiser son énergie de surface, donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses. Par ailleurs, TiN et CrN sont deux matériaux qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées type NaCl. Les plans les plus denses sont donc les plans {100} et les deux dépôts devraient donc s'orienter principalement dans la direction <100>. Comment alors expliquer les autres textures que développent si souvent les dépôts PVD?

Pelleg et al. ont expliqué ce phénomène par une contribution des contraintes internes au sein du dépôt, sur l'orientation. En effet, comme explicité ultérieurement dans un paragraphe spécifiquement dédié aux contraintes internes, les dépôts PVD sont soumis, dans la plupart des cas, à de fortes contraintes en compression de plusieurs GPa. Toujours d'après Pelleg et al. [Pelleg, 1991], les plans soumis à une contrainte minimale sont les plans {111}. Dès lors, ces auteurs concluent que si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera dans la direction <111>. Dans le cas contraire, c'est l'énergie de surface qui gouverne la croissance et le dépôt adopte alors une texture <100>. Sur la base de ce concept, les textures <111>, souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts.

I-4- SIMULATIONS DE CROISSANCE DES FILMS MINCES

Les simulations cinétiques Monte Carlo (KMC) sont extrêmement utiles dans l'étude des processus de croissance des couches minces au niveau microscopique. Elles offrent une manière potentielle d'explorer le mécanisme de croissance, optimisent des états de dépôt et conçoivent des propriétés de films. Jusqu'ici, il y a eu quelques travaux en simulation Monte Carlo sur la croissance des films [Zhang, 2004] et trois catégories d'algorithmes ont été développées : événement spécifique [Battailr, 1996 ; Gilmer, 1998 ; Adams, 2000 ; Gilmer, 2000], lien comptant [Zhang, 2004] et table complète [Biham, 1998]. De ces algorithmes, c'est le deuxième qui a été le plus largement appliqué ces dernières années. Le point clé de la technique est basé sur le calcul de l'énergie d'activation pour la diffusion extérieure des atomes. Pour calculer l'énergie d'activation, la plupart des modèles proposés ont seulement considéré la contribution des atomes voisins en position initiale ou la différence des atomes voisins entre les positions initiales et finales.

Une technique KMC a également été développée en 3D pour l'étude de la 'germination et croissance' des couches minces [Zhang, 2004]. Le modèle tient compte de l'apport d'atomes incidents sur la surface, de la diffusion des atomes vers la surface et celle des atomes de la surface vers l'intérieur. Des effets relatifs provoqués par diffusion d'atomes ont été pris en considération. Une amélioration significative du calcul de l'énergie d'activation pour la diffusion extérieure d'atomes a été apportée et est fondée sur une hypothèse raisonnable du potentiel d'interaction entre les atomes. La température et le taux de dépôt du substrat se sont avérés les paramètres les plus importants. Le taux de nucléation, la rugosité extérieure et la densité relative des films ont été simulés comme des fonctions de la température du substrat et du taux de dépôt. Les résultats ont montré que la densité de distribution des germes et leurs tailles augmentent avec l'augmentation de la température du substrat et avec la diminution du taux de dépôt. Le taux de nucléation est pratiquement constant pour les plus basses températures tandis qu'il augmente avec le taux de dépôt à température élevée. La rugosité extérieure augmente avec la diminution de la température. La densité relative de films diminue avec l'augmentation du taux de dépôt.

CHAPITRE II

Textures des revêtements métalliques

II-1- INTRODUCTION

La mesure d'une propriété physique d'un échantillon à base métallique permet souvent de constater que le résultat varie suivant l'endroit étudié, mais aussi suivant la direction de mesure : il a hétérogénéité et anisotropie.

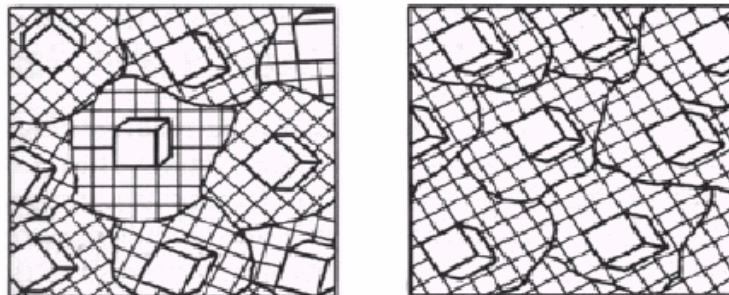
Cette *anisotropie*, variation de certaines propriétés suivant la direction, a plusieurs origines : elle peut provenir d'une répartition non aléatoire des contraintes internes, d'une variation orientée de la concentration en impuretés, de l'existence de bandes riches en inclusions, ou encore de la forme des grains.... Elle peut aussi et surtout être la conséquence de l'anisotropie du cristal parfait, par le faible nombre de grains mis en jeu ou plus souvent par la présence d'orientations préférentielles : on dit dans ce dernier cas que le métal présente une *texture*.

II-2- DEFINITION DE LA TEXTURE

Un échantillon polycristallin est un assemblage de grains qui peuvent être assimilés à de petits monocristaux appelés cristallites. Chaque cristallite est définie par sa forme, sa taille et son orientation cristallographique.

Les matériaux présentent une anisotropie cristallographique ou texture [Guetaz, 2002] lorsqu'un certain nombre de leurs grains ne sont pas orientés au hasard, mais possèdent une ou plusieurs orientations préférentielles (figure II.1) [Bargel, 1988].

Dans les échantillons massifs, cette texture est souvent obtenue après un traitement thermique, une déformation mécanique, ou les deux en même temps lors de transformations thermomécaniques.



(a)

(b)

Figure II.1 : Distribution d'orientations cristallographiques de grains dans une structure :

a) isotrope ; b) texturée [Bargel, 1988].

Le mot **Texture** [Coulomb, 1972], qui vient du latin *textura* = tissu, s'emploie dans plusieurs domaines pour marquer la disposition des éléments constitutifs d'une matière, mais sans que sa signification corresponde toujours à celle que lui donne le métallurgiste : dans son vocabulaire, la texture complète la structure qui représente la taille, la forme et éventuellement les imperfections des grains.

La présence d'une texture a une influence plus ou moins marquée sur les propriétés physiques des surfaces libres, des joints de grains et des défauts réticulaires du métal.

II-3- ORIGINE DE LA TEXTURE

Avant de considérer les textures des films minces, nous procédons dans ce paragraphe à un rappel succinct sur l'origine et l'évolution des textures du matériau massif.

Dans un matériau massif, la présence d'une texture peut être due à : la solidification, la déformation, la recristallisation et / ou les transformation de phases [Penelle, 1990].

Les textures de déformation dépendent essentiellement de la composition chimique, des mécanismes de déformation (glissement, maclage,...), du mode de déformation (filage, laminage,...), du taux de réduction et de la texture initiale.

Les textures de recristallisation évoluent selon la texture de déformation initiale, la température, la durée et l'atmosphère du recuit, ainsi que de la chimie du matériau.

Les changements de phases induisent généralement une transformation de texture selon une relation entre les grains de la phase initiale et ceux de la phase obtenue, en présence de relations d'orientation.

II-3-1- Textures de solidification

La solidification se fait en général au contact d'une lingotière. De nombreux grains germent sur la paroi froide, ils n'ont pas une texture très marquée ; mais certains, mieux orientés, se développent plus vite dans le bain liquide et forment des cristaux colonnaires ou basaltiques qui empêchent les autres de progresser, puis souvent les absorbent.

L'expérience [Coulomb, 1972] a montré que dans presque tous les métaux et alliages cubiques (c.f.c et c.c) on obtient une texture $\langle 001 \rangle$, c'est-à-dire une texture de fibre, où une direction $\langle 001 \rangle$ est parallèle à l'écoulement de la chaleur, et un plan $\{001\}$ parallèle à la paroi de la lingotière et au front de solidification. Rosenberg et Tiller [Rosenberg, 1957] ont cependant observé une texture $\langle 111 \rangle$ dans le plomb de zone fondue ; l'addition de 0.0005 % d'argent permet de retrouver la croissance dendritique et la texture de fibre classique.

II-3-2-Textures de dépôt

Les couches minces métalliques sont souvent préparées par dépôt à partir de la vapeur ou à partir d'une solution. Leur orientation cristallographique peut dépendre de la nature et de l'orientation du substrat ; sinon, les conditions de symétrie imposent en général une texture de fibre d'axe parallèle à la direction de croissance. Les dépôts à partir de la vapeur conduisent à des orientations moins nombreuses [Coulomb, 1972] ($\langle 111 \rangle$ pour le nickel), sauf s'il y a épitaxie : $(001)_{\text{Ni}} // (001)_{\text{NaCl}}$, $[100]_{\text{Ni}} // [100]_{\text{NaCl}}$, pour le nickel déposé sur NaCl clivé.

II-3-3- Textures de déformation

L'observation des textures de déformation par traction est assez peu utilisée par suite de la difficulté d'obtenir une déformation suffisamment importante [Calnan 52, Wolfenden 69]. Différentes techniques comme le mandrinage, le tréfilage et le laminage ont été plus utilisées pour l'étude des textures.

La représentation de la texture par des orientations idéales est commode, mais elle ne rend pas bien compte de la dispersion des orientations ; une description plus complète de la texture est sa représentation par un tube continu d'orientations. Par exemple, dans les métaux CFC de faible énergie de faute d'empilement, le tube de la fibre β s'étend de l'orientation $\{110\}\langle 112 \rangle$ (B : $\phi = 45^\circ$, $\varphi_2 = 90^\circ$, $\varphi_1 = 35^\circ$) jusqu'à $\{112\}\langle 111 \rangle$ (C : $\phi = 35^\circ$, $\varphi_2 = 45^\circ$, $\varphi_1 = 90^\circ$) en passant par $\{123\}\langle 634 \rangle$ (S : $\phi = 37^\circ$, $\varphi_2 = 63^\circ$, $\varphi_1 = 59^\circ$). Les textures de déformation des métaux et des alliages cubiques centrés sont plus complexes que celles des matériaux cubiques à faces centrées.

II-3-4- Textures de recristallisation

Les textures de recristallisation dépendent essentiellement des textures de déformation préalables ; l'influence de la structure cristalline (c.c ou c.f.c) sur l'évolution des orientations au recuit semble assez peu marquée. Une grande partie des travaux sur la recristallisation a porté ces dernières années sur l'évolution au cours du recuit de monocristaux déformés, en particulier par laminage. On peut suivre dans ce cas la croissance des nouveaux grains, et relier assez précisément leur orientation à la texture d'écrouissage et aux conditions de recuit. On ne peut cependant reconstituer à partir des résultats obtenus, la texture d'un échantillon polycristallin écroui et recuit dans les mêmes conditions, car la région des joints de grains primitifs joue souvent un rôle essentiel dans la recristallisation ; elle intervient tant par ses propriétés spécifiques, son écrouissage particulier et ses possibilités propres de germination, que par le contact de deux domaines où l'orientation et l'écrouissage diffèrent.

II-3-5- Textures de changement de phases

Il peut paraître paradoxal de parler de textures de changement de phases, alors que souvent on fait temporairement changer de structure un métal pour faire disparaître, ou du moins atténuer, une texture prononcée : on porte par exemple un fer ou un acier dans le domaine austénitique (c.f.c) et on le ramène à la température ambiante où sa structure est cubique centrée (ou quadratique centrée dans le cas de la martensite).

Dans beaucoup de cas, on observe des relations d'orientation assez simples entre un grain et les grains qui le remplacent au cours du changement de phase. Pour la transformation c.f.c/c.c qui joue un rôle important dans les propriétés du fer et des aciers, on observe essentiellement deux ensembles de relations qui diffèrent d'environ 5° [Coulomb, 1972] :

- Relations de Kurdjumow et Sachs (\equiv K.S., par exemple fer):

$$(011)_{\text{cfc}} // (111)_{\text{cc}}, (1-11)_{\text{cfc}} // (0-11)_{\text{cc}}, (21-1)_{\text{cfc}} // (2-1-1)_{\text{cc}}.$$

- Relations de Nishiyama (\equiv N., par exemple fer -30 % nickel) :

$$(100)_{\text{cfc}} // (100)_{\text{cc}}, (1-11)_{\text{cfc}} // (0-11)_{\text{cc}}, (-112)_{\text{cfc}} // (011)_{\text{cc}}.$$

Ces relations sont vraies pour les plans, comme pour les axes de mêmes indices qui leur sont perpendiculaires. Les relations de Kurdjumow et Sachs donnent 24 orientations possibles à partir d'un grain cfc tandis que les relations de Nishiyama n'en donnent que 12. Ce nombre peut en fait être réduit par la coïncidence de plusieurs orientations et par l'action des contraintes mécaniques et thermiques, qui agissent pendant la transformation et favorisent certaines orientations.

II-4- TEXTURES DES FILMS MINCES

II-4-1- Introduction

En raison de l'incidence dirigée des particules au cours des différents procédés de dépôt (PVD, CVD et ECD) et la croissance presque macroscopique unidimensionnelle du film cristallin, la microstructure obtenue est fortement texturée, ce qui peut provoquer une rugosité de la surface et de fortes propriétés anisotropes.

De nombreux travaux ont été effectués au sujet de l'épitaxie dans le domaine des dispositifs microélectroniques, mais dans le cadre de couches polycristallines, notre connaissance de films/revêtements est limitée et, fréquemment, seulement des expériences qualitatives et très simplifiées comme des évaluations des quotients d'intensité de diffraction de rayon X ont été effectuées.

II-4-2- Idées fondamentales sur la formation des textures de films minces

En ce qui concerne la formation des textures des films minces, plusieurs zones peuvent être distinguées pour les couches développées (figure I.8):

- près de l'interface du substrat, avec des textures influencées par la nature de la germination, l'épitaxie possible entre les germes et la distribution des grains du substrat (zone A dans le tableau II.1).
- près de la surface extérieure du film, où la texture est peu influencée par le substrat, elle est essentiellement déterminée par sélection de croissance, selon les paramètres du matériau déposé (zone B dans le tableau II.1).
- à portée intermédiaire, une zone de transition à l'intérieur de laquelle les conditions de sélection d'orientation peuvent changer ; cette zone de transition peut être constituée de une ou plusieurs couches.

La formation de la texture peut être caractérisée par divers modes (tableau II.1). Comme on peut le voir, la symétrie de la texture des couches peut être tout à fait différente et, généralement, elle n'est pas uniforme à travers l'épaisseur de la couche. Les textures de fibre pures dans la zone B sont le résultat d'une sélection de croissance uniaxiale, qui peut être réalisée seulement en cas d'incidence perpendiculaire aux particules atomiques.

Germination	Epitaxiale		Non épitaxiale	
Croissance	Aucun autre choix	Avec le choix	Aucun autre choix	Avec le choix
Symétrie de la texture	Comme la texture du substrat	- Zone A : comme la texture de substrat. - Zone B : symétrie de rotation ou orthorhombique	Texture du substrat en moins accusée	symétrie de rotation ou orthorhombique (zone B)

Tableau II.1 : Modes de formation de la texture.

II-4-3- Sélections de croissance

II-4-3-1- Sélection en énergie contrôlée

Après la couverture complète du substrat par le film, une sélection de croissance des orientations de grains commence. Principalement, elle est contrôlée par un état minimum d'énergie de la

microstructure polycristalline comprenant : l'énergie de surface Y_{hkl} , l'énergie des joints de grains Y_g et l'énergie de formation de défaut w_d .

$$W = A_{hkl} Y_{hkl} + S_g Y_g + \sum c_d w_d \longrightarrow \min.$$

Où :

- A_{hkl} : zone des grains possédant des surfaces d'orientation $\{hkl\}$.
- Y_{hkl} : énergie des surfaces d'orientation $\{hkl\}$.
- S_g : zone de la surface totale occupée par les joints de grains.
- Y_g : énergie des joints de grains, elle dépend de la désorientation entre les grains adjacents.
- c_d : concentration de défauts.
- w_d : énergie de défauts.

La dernière contribution est importante, si la formation du défaut dépend de l'orientation des grains en croissance (génération des dislocations ou des défauts ponctuels). Jusqu'ici, peu de travaux, à notre connaissance, permettent d'avoir des informations sur de tels effets. Ceci est également vrai pour l'énergie des joints de grains. C'est pour cette raison que, dans la plupart des cas, c'est l'état d'énergie surface/interface minimum qui sera seulement pris en considération pour l'explication qualitative des textures des films.

$$W = \sum A_{hkl} Y_{hkl} \longrightarrow \min.$$

De ce point de vue, les grains possédant des surfaces avec Y_{hkl} minimal se développeront préférentiellement. La prévision de ces plans cristallins est qualitativement possible en employant le modèle périodique de Hartman et Perdok [Hartman, 1955].

Pour la structure de sel de roche de TiN, les plans $\{111\}$ et les plans $\{100\}$ devraient être presque équivalents. Les expériences montrent la présence de textures de fibre $\{111\}$ dans les couches ECD de cuivre et au centre des films PVD de TiN aussi. Particulièrement, pour les couches ECD, la composition de l'électrolyte et l'addition des inhibiteurs peuvent changer les relations d'énergie et donc les orientations d'équilibre.

II-4-3-2- Sélection par taux de croissance contrôlée

En plus de la sélection d'énergie, une sélection par taux de croissance dépendant des orientations peut se produire. Un exemple de cet effet est le dépôt de TiN par pulvérisation magnétron avec des tensions de polarisation élevées, avec un bombardement par des ions d'argon possédant des

énergies dans la gamme de plusieurs centaines d'e.V. Dans ce procédé, on peut observer une texture de fibre $\langle 110 \rangle$ (figure II.2) au lieu de la texture de fibre $\langle 111 \rangle$, caractéristique pour les basses tensions de polarisation. La raison de ce comportement est que cette énergie élevée des ions d'argon cause la pulvérisation importante de Ti et de N sur la surface. Cet effet de pulvérisation est bas, si l'orientation de la surface est favorable pour creuser des rigoles, parce que dans ce cas les ions pénètrent profondément dans le film sans pulvérisation. Par conséquent, les directions des rigoles $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ augmenteront plus rapidement que d'autres ($\langle 111 \rangle$), ce qui cause le changement de la texture de fibre $\langle 111 \rangle$ en $\langle 110 \rangle$ ou $\langle 100 \rangle$ (figure II.3) [Alberts, 1996].

II-4-3-3- Directions de croissance inclinées

Pour des méthodes PVD, la vapeur ou les particules de plasma n'effectuent pas le dépôt perpendiculairement sur la surface du substrat. Ceci est dû à l'ampleur géométrique des sources de vapeur et des substrats, responsables de la diffusion angulaire des particules, et de l'arrangement des substrats en ce qui concerne les sources, déterminant l'angle moyen des particules à incidence α . Par conséquent, l'angle β (entre l'axe de colonne du film et la surface) est compris entre 0° et α . Dans plusieurs cas, les résultats expérimentaux obéissent à la règle empirique des tangentes [Schulz, 1996] : $\tan \alpha = 2 \tan \beta$.

Généralement, des angles d'incidence α élevés des particules sont souvent reliés à une perte de la symétrie de rotation des textures. Habituellement, les textures des films déposés dans de telles conditions sont des textures de fibre, avec des directions coïncidant avec les directions colonnaires. Mais, comme cela a été observé pour des couches de TiN déposées par pulvérisation magnétron par Fischer [Fischer, 1997], il est possible que les directions de fibre des différentes composantes de la texture montrent différentes inclinaisons, dans une même couche.

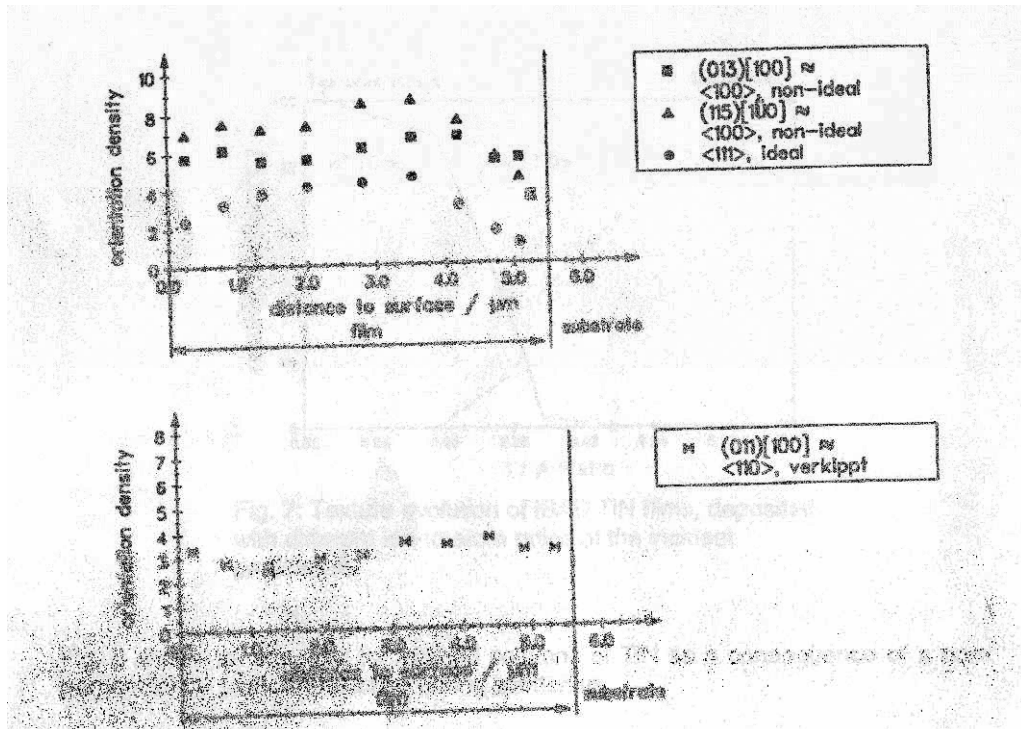


Figure II.2 : Développement des textures de TiN déposé par pulvérisation magnétron avec une tension de 0V et -200V.

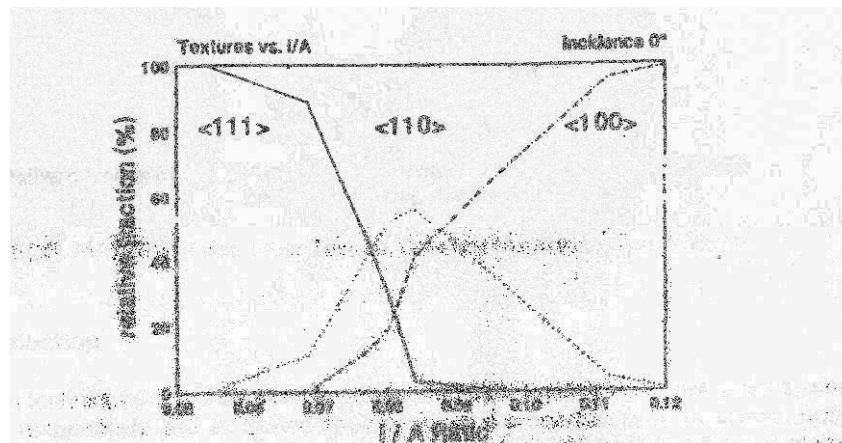


Figure II.3 : Evolution des textures des films TiN déposés par IBAD [Alberts, 1996].

II-4-4- Textures des films minces de nitrure

II-4-4-1- Introduction

Les couches minces déposées en phase vapeur (PVD ou CVD) montrent divers degrés d'orientations préférentielles ou textures. La texture du film affectera certainement ses propriétés ; par exemple, la dureté des films de TiN augmente avec l'acuité de la texture {111} [Ma, 2004], d'autres travaux soulignent également que les films TiN possédant cette texture sont plus résistants à l'usure [Sundgren, 1985]. Beaucoup d'études ont été consacrées à l'influence de la texture sur les propriétés des couches minces. Quelques théories ont été proposées pour expliquer la formation des textures des couches minces, on distingue :

- (a) Une évolution de la texture liée à la direction du faisceau d'ions, on parle de "re-croissance" ou de croissance par canalisation d'ions [Van Wyk, 1980 ; Dobrev, 1982].
- (b) Une croissance contrôlée par l'énergie de surface, qui relie l'orientation préférentielle des couches minces aux plans cristallographiques possédant l'énergie de surface la plus basse [Knuyt, 1995].
- (c) La pulvérisation préférentielle [Bradley, 1986], qui suggère que les plans cristallins avec le plus bas rendement de pulvérisation résistent le mieux sous le bombardement d'ions.
- (d) La minimisation d'énergie de déformation élastique [Pelleg, 1991], qui propose que l'orientation préférentielle soit déterminée par un "compromis" entre l'énergie de tension et l'énergie de surface.
- (e) La mobilité atomique [Gall, 2003], qui suggère que l'anisotropie des énergies de liaison et la diffusivité des atomes de surface ont un effet significatif sur la formation des orientations préférentielles.

II-4-4-2- Textures de fibre des films de nitrures

Les couches minces déposées par les méthodes d'évaporation ou de pulvérisation ont souvent comme conséquence une texture de fibre, avec une orientation préférentielle de la normale à la surface et une distribution aléatoire des directions sur la surface. Les orientations des fibres obtenues dépendent largement des méthodes et des conditions de dépôt : par exemple, la texture {111} est généralement observée pour les films de TiN déposés par PVD, tandis que la texture {200} est obtenue pour des films de TiN déposés par CVD.

Par conséquent, une étude plus approfondie est essentielle pour la compréhension des mécanismes physiques contrôlant l'évolution de la texture. Comparé à d'autres méthodes PVD de plasma, le dépôt par évaporation assistée par faisceau d'ions (IBAD) a un avantage certain

pour générer l'orientation préférentielle voulue. En choisissant l'énergie et la densité de courant (ou le flux) des ions ainsi que l'angle du faisceau incident avec la surface, la texture des films de nitrure peut être contrôlée. Ce contrôle de la texture est très important car il permet d'optimiser, en grande partie, les propriétés du film obtenu. Une solution pour contrôler l'évolution de la texture est l'absorption continue d'énergie externe.

Dans les processus IBAD, avec un bon contrôle des paramètres, une couche mince peut être produite non seulement avec une texture de fibre, mais également avec une distribution non aléatoire des directions dans le plan [Holzapfel, 1999]. Des films minces de TiN, VN et CrN ont été préparés par IBAD aux températures de 300°C à 500°C, avec des énergies d'ions de 200 eV à 650 eV. Le faisceau d'ions canalisé joue un rôle important dans la formation de la texture. Les résultats ont montré que pour un faisceau incident à 0°, les textures de fibre formées peuvent être ajustées en plans entre {111} et {200}, en contrôlant le flux ou l'énergie des ions (figure II.4).

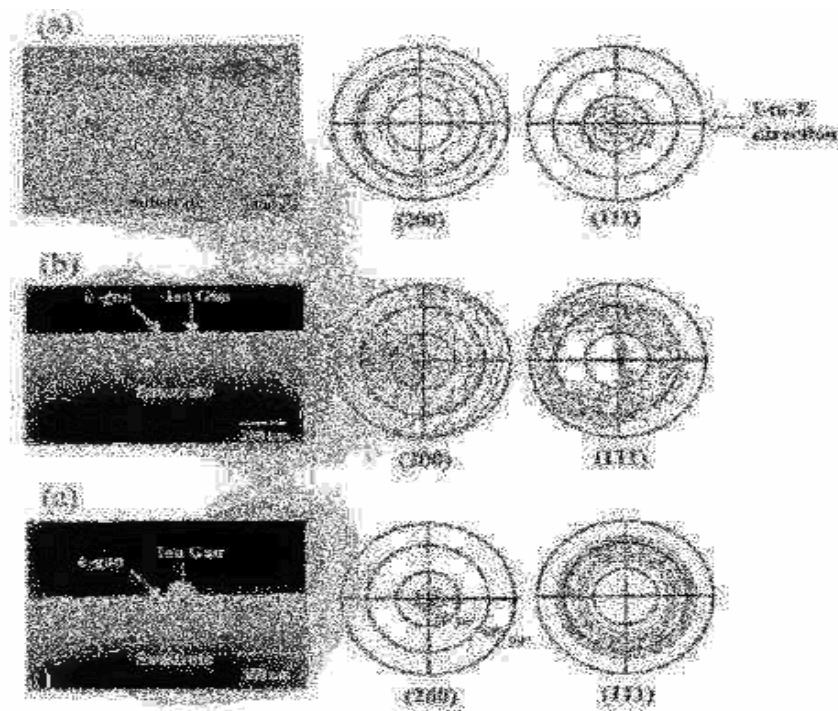


Figure II.4: (a) Texture de fibre {111} du film TiN ;
 (b) Texture de fibre {200} du film TiN (échantillon tilté) ;
 (c) Texture de fibre {200} du film VN [Ma, 2004].

Pour un faisceau incident à 45°, en plus du contrôle en plan, des directions peuvent également être favorisées : pour un plan {111} on observe une direction <200> ; pour un plan {200}, il est possible d'obtenir une direction <200> ou une direction <220> (figure II.5).

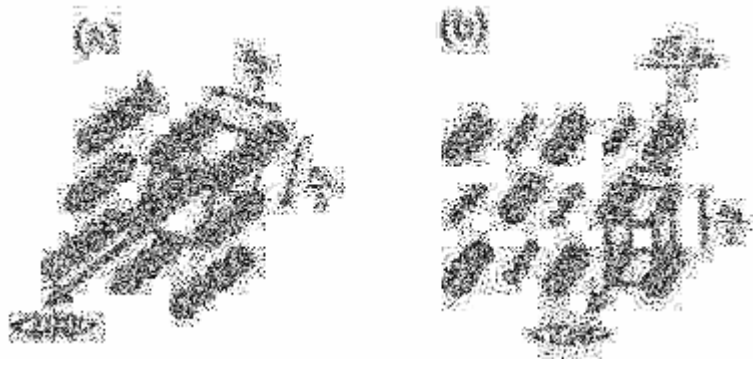


Figure II.5: Un diagramme schématique de (a) canalisation $\langle 200 \rangle$, (b) canalisation $\langle 220 \rangle$, dans une structure NaCl [Ma, 2004].

II-5- REPRESENTATION DE LA TEXTURE

La représentation de la texture revient à définir l'orientation des grains par rapport au référentiel échantillon (figure II.6).

Un cristallite de symétrie cubique est décrit par son trièdre de référence $Ox' y' z'$ dont les axes sont parallèles aux directions de type $\langle 100 \rangle$ du métal, soit $Ox' // [100]$, $Oy' // [010]$, $Oz' // [001]$. L'échantillon est décrit par son trièdre de référence $Oxyz$, en général, Ox , Oy et Oz sont tels que : $Ox // DL$, $Oy // DT$, $Oz // DN$, avec : DL , DT et DN respectivement les directions de laminage, transverse et normale.

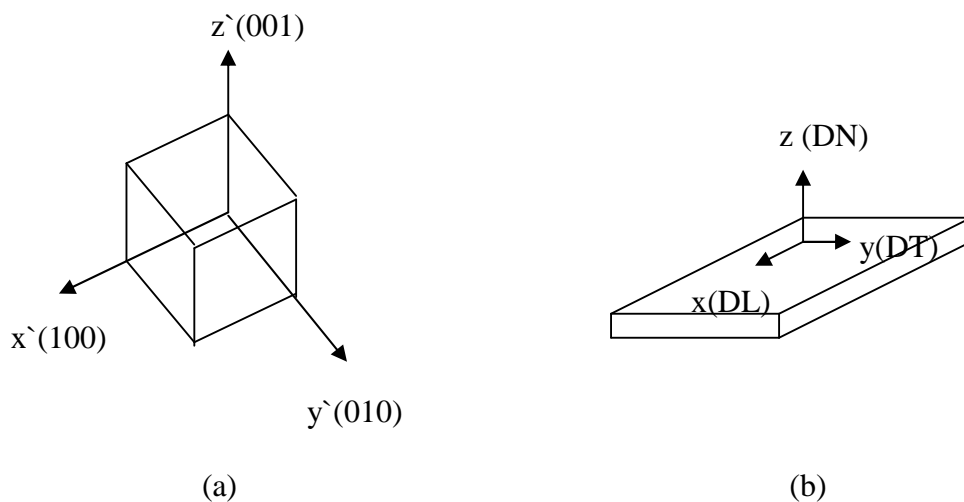


Figure II.6 : (a)- Référentiel cristal.
(b)- Référentiel échantillon.

L'orientation d'un grain dans un échantillon considéré est définie par une relation entre ces deux trièdres de référence et est généralement symbolisée par g , g pouvant être définie de différentes manières.

II-5-1- Les angles d'Euler

La description de l'orientation des cristallites dans un échantillon nécessite trois paramètres qui sont généralement les angles d'Euler, introduits par Bunge et notés : $\varphi_1, \phi, \varphi_2$ (figure II.7).

L'orientation d'un cristallite dans un échantillon est obtenue par les trois rotations successives [Merlin, 2001] :

- une rotation autour de z d'un angle φ_1
- une rotation autour de x' d'un angle ϕ ;
- une rotation autour de z'' d'un angle φ_2 .

L'orientation dans l'échantillon est alors notée $g = \{\varphi_1, \phi, \varphi_2\}$ avec :

$$0 < \varphi_1 < 2\pi, 0 < \phi < 2\pi, 0 < \varphi_2 < 2\pi.$$

Les trois angles d'Euler qui décrivent une orientation peuvent être utilisés comme coordonnées dans un espace à trois dimensions où chaque point représente une orientation.

Remarque

Dans l'espace d'Euler, deux notations sont possibles : $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$, utilisée par Bunge, et (ψ, θ, ϕ) utilisée par Roe (1965). Les angles ψ, θ et ϕ sont les angles de rotation autour des axes OZ, OY et OZ respectivement. Le triplet de Roe (ψ, θ, ϕ) est obtenu à partir du triplet de Bunge $(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$ par : $\psi = \varphi_1 - \pi/2, \theta = \phi, \phi = \varphi_2 + \pi/2$

II-5-2- Les indices de Miller

Une représentation, très fréquemment, utilisée par les métallurgistes consiste à préciser :

- le plan $\{hkl\}$ parallèle au plan de la tôle, autrement dit, la direction $\langle hkl \rangle$ parallèle à la normale de la tôle dans le cas des structures cubiques.
- La direction $\langle uvw \rangle$, parallèle à la direction de laminage, ou à toute autre direction particulière du plan.

L'orientation de la tôle est alors notée $g = \{hkl\}\langle uvw \rangle$.

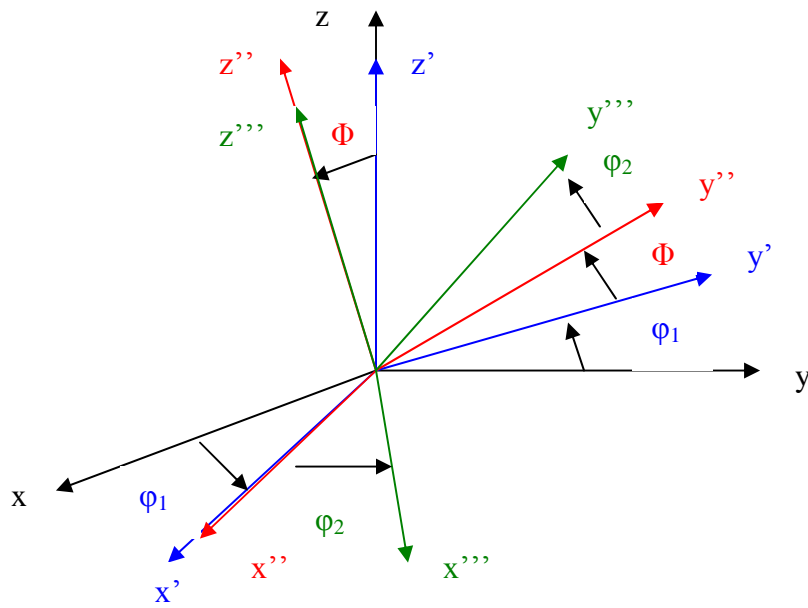


Figure II.7 : Définition des trois angles d'Euler dans le formalisme de Bunge .

II-5-3- Les figures de pôles

Les figures de pôles sont la méthode de représentation la plus utilisée. Elles ne fournissent pas une description complète des orientations préférentielles, mais elles sont le moyen le plus direct pour représenter es résultats et elles permettent d'effectuer commodément certaines constructions grâce au réseau de Wulff (figure II.8).

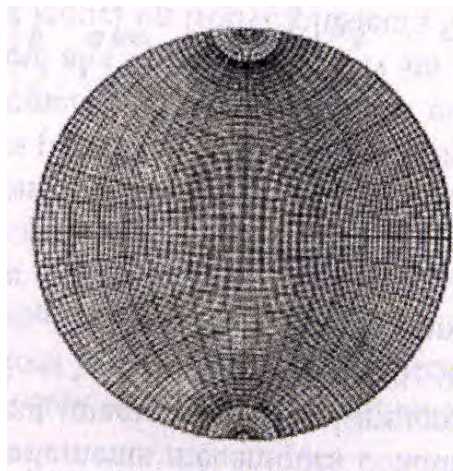


Figure II.8 : Réseau de Wulff.

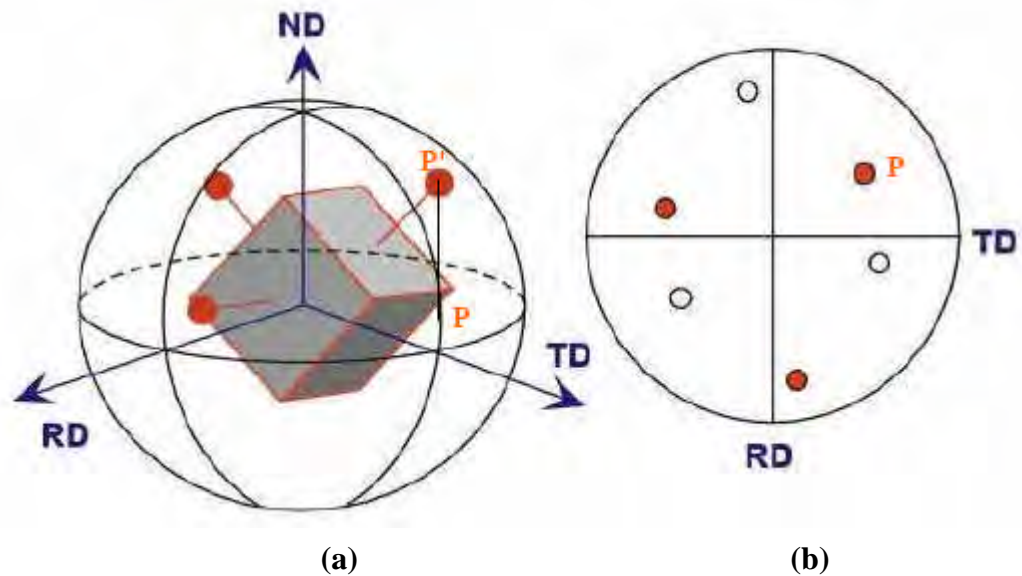


Figure II.9: Obtention d'une figure de pôles directe [Coulomb, 1972].

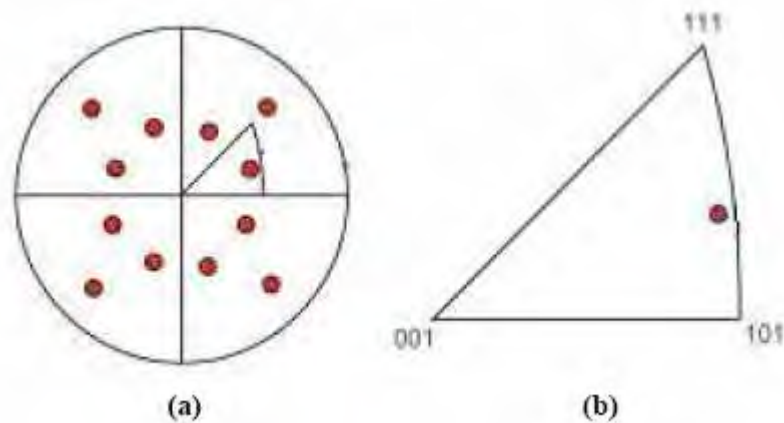


Figure II.10: Description d'une figure de pôles inverse [Ayad, 2005].

II-5-3-1- Figures de pôles directes

Par définition une figure de pôle directe est la distribution, dans le référentiel de l'échantillon, de la densité de pôles d'une famille de plans $\{hkl\}$ dans toutes les directions de l'échantillon [Rouag, 1988].

Si une famille de plans (hkl) d'un cristallite est placée au centre O d'une sphère imaginaire de rayon unité, la normale à cette famille de plans (hkl) passant par le point O coupe la sphère au point P' (figure II.9a). On associe au point P' une valeur proportionnelle aux nombres de plans (hkl) . Le point P' est appelé pôle de la famille de plans (hkl) . L'ensemble des pôles de la sphère constitue une figure de pôles.

Les figures de pôles directes relatives à un plan cristallographique (hkl) sont repérées à l'aide d'une projection stéréographique du point P' sur le plan équatorial (point P) (figure II.9b).

Analytiquement, une figure de pôles directe est notée par q_i (α_i , β_i) qui représente la quantité de cristallites dont l'orientation est repérée par les angles α_i et β_i .

Notons cette ambiguïté caractéristique de la figure de pôles décrite par une fonction de deux variables angulaires, alors que la description de la texture nécessite la connaissance de trois variables angulaires.

Pour repérer l'orientation des cristallites dans un échantillon ou une tôle mince, il faut au moins deux figures de pôles, dans le cas des structures cubiques.

II-5-3-2- Figures de pôles inverses

Une figure de pôles inverse est la représentation, dans le référentiel cristal, de la densité de pôles des différentes familles {hkl}, dans une direction donnée de l'échantillon.

Dans ce cas, au lieu de repérer la position d'une direction cristallographique <hkl> par rapport au trièdre lié à l'échantillon ou à la tôle, on repère la position de la direction de l'échantillon par rapport au cristallite (figure II.10).

Cette méthode, peu utilisée actuellement, consiste à enregistrer l'intensité diffractée pour plusieurs plans. En comparant les intensités mesurées avec celles d'un échantillon isotrope, on peut déduire un facteur d'orientation variant suivant une direction repérée dans l'échantillon. Cette méthode nécessite un très grand nombre d'essais et d'importants moyens de calcul si l'on veut une carte très complète représentant toutes les orientations préférentielles et leur dispersion.

II-5-3-3- Densité de pôles

La densité de pôles dans une direction e (η , χ) de l'espace (figure II.11) correspond au rapport de l'intensité diffractée par l'ensemble des plans {hkl} de normale e dans l'échantillon considéré, sur l'intensité diffractée au même point par un échantillon sans texture. On a :

$$q_{\{hkl\}}(\eta, \chi) = I(\eta, \chi) / I_i(\eta, \chi)$$

Où :

- $I(\eta, \chi)$: Intensité diffractée par les plans {hkl} dans l'échantillon texturé.
- $I_i(\eta, \chi)$: Intensité diffractée par les plans {hkl} dans un échantillon isotrope.

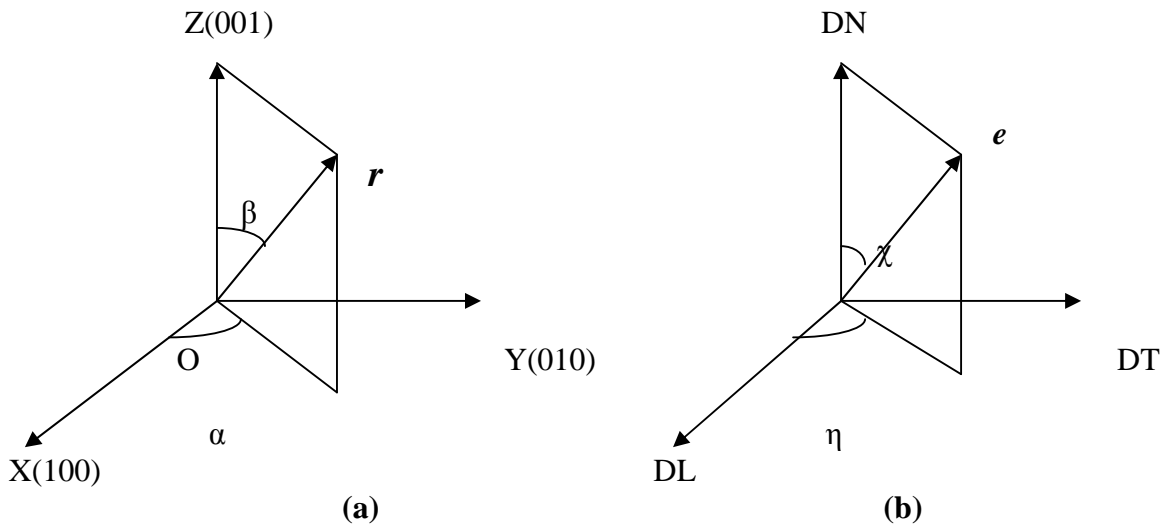


Figure II.11: Caractérisation d'un point de la figure de pôles.
 (a)-dans le référentiel cristal. (b)-dans le référentiel échantillon.

II-5-4- Fonction de distribution des orientations cristallographiques (FDOC)

La façon la plus satisfaisante et la plus complète de décrire une texture est de donner sa fonction de répartition (fonction de distribution des orientations cristallographiques) $F(g)$ telle que :

$$dV/V = F(g)dg.$$

Où F indique la fraction du volume V pour laquelle l'orientation de la maille élémentaire (d'axes $Ox'y'z'$) s'écarte de moins de dg d'une position g (défini par rapport aux axes $Oxyz$ liés à l'échantillon). Dans le cas d'orientation cristallines aléatoires, chaque élément d'orientation ainsi défini contient la même fraction volumique de cristallites, si bien que :

$$F_{al}(g) = 1$$

Puisque $F(g)$ est une fonction de densité, elle est positive et normée à l'unité :

$$\int F(g) dg = 1$$

La fonction de densité est donc normalisée en multiples de la densité aléatoire (unité multiples of the random density : **mrd units**) [Bunge, 1997].

La fonction de texture $F(g)$ est souvent représentée en prenant les valeurs des angles d'Euler comme coordonnées cartésiennes dans un repère tridimensionnel, on peut écrire :

$$dV/V = F(\varphi_1, \varphi, \varphi_2) \sin \varphi / 8\pi^2 d\varphi_1 d\varphi d\varphi_2$$

La fonction de répartition peut être développée en une série d'harmoniques sphériques généralisés $T_l^{\mu\nu}$, invariants dans les symétries du cristal (symétrie cubique) et de l'éprouvette (symétrie orthorhombique en général pour une tôle laminée ou recuite) [Coulomb, 1972].

$$F(\varphi_1, \phi, \varphi_2) = \sum_{\ell}^{\infty} \sum_{\mu}^M \sum_{\nu}^N C_{\ell}^{\mu\nu} T_{\ell}^{\mu\nu}(\varphi_1, \phi, \varphi_2)$$

Ces fonctions $T_{\ell}^{\mu\nu}$ ont été calculées par Bunge [Coulomb, 1972], leur nombre est limité pour chaque valeur de l .

II-6- DETERMINATION DES TEXTURES

La mesure des textures peut s'effectuer selon différentes techniques, que l'on peut classer dans deux catégories : les méthodes globales et les méthodes locales (grain par grain).

Les méthodes globales sont :

- la diffraction des rayons X ;
- la diffraction des neutrons.

Les méthodes locales consistent en :

- la diffraction des électrons en microscopie en transmission sur lame mince,
- les diagrammes d'électrons canalisés (ECP, SACP : Electron Channelling Pattern et Selected Area Channelling Pattern),
- les diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD : Electron Back Scattering Diffraction) ;
- les diagrammes de Kossel (diffraction des rayons X) ;
- les diagrammes de Laüe ;
- les microfigures de corrosion [Bottcher 1992, Baudin 1993, Baudin 1994].

Le principe général de ces méthodes est d'arriver à déterminer la ou les orientations préférentielles du matériau et la dispersion des orientations.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales utilisées

III-1- INTRODUCTION

La première technique utilisée pour l'étude des propriétés structurales des films minces est la diffraction des rayons X (DRX). Les études de caractérisation des changements de structure, au cours de l'élaboration des films, sont encore actuellement menées, en général, sur la base de cette technique. Le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET) ont permis dans de nombreuses études l'analyse morphologique locale des surfaces des films. Equipés en microanalyse X (EDX), ces deux techniques permettent la caractérisation chimique des différentes phases pouvant constituer un film. Plus récemment, la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a intégré le groupe des techniques de caractérisation structurale des couches minces ; rapidement, cette technique performante tend à devenir incontournable dans ce domaine comme dans l'ensemble des domaines faisant intervenir à la fois la morphologie et la cristallographie du matériau, c'est-à-dire quasiment l'ensemble des domaines constituant la Science des Matériaux.

Dans ce travail nous avons utilisé comme techniques de caractérisation : la microscopie électronique à balayage, la microanalyse X et la diffraction des électrons rétrodiffusés. Ce chapitre est consacré à la description de ces techniques et à la méthodologie utilisée dans cette étude. Nous n'avons pas utilisé la DRX classique mais nous commençons toutefois le chapitre par un rappel succinct de son application aux couches minces, car la majorité des travaux que nous avons utilisés pour la compréhension de nos observations sont basés sur cette technique.

III-2- CARACTERISATION DES FILMS MINCES PAR DIFFRACTION X

III-2-1- Principe

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la condition ou **loi de Bragg** [Philippon, 2003] est réalisée :

$$n\lambda = 2 d \sin\theta$$

Où : λ longueur d'onde du faisceau de rayons X, d distance de deux plans réticulaires, θ angle d'incidence des rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de **rayons X** est dévié, est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance interréticulaire d .

III-2-2- Etude des films minces par DRX sous incidence rasante

La plupart des méthodes d'analyse sous rayons X classiquement employées pour les matériaux massifs peuvent être adaptées au cas des couches de surface. Cependant, les conditions habituelles ne peuvent pas être utilisées pour un échantillon multicouches constitué d'un substrat et d'un dépôt de faible épaisseur (≤ 500 nm), la réponse du dépôt ne sera pas détectable car elle sera masquée par celle du substrat, largement dominante. La possibilité de caractériser le dépôt nécessite l'utilisation d'une incidence rasante, afin d'augmenter le temps de traversée du dépôt par les rayons X [Chekkour, 2003].

III-2-2-1- Couches amorphes et microcristallines

Les études de textures par RX sont employées depuis de nombreuses années. Dans les tôles laminées par exemple, les RX permettent d'étudier le degré de cristallinité des couches proches de la surface ainsi que l'orientation préférentielle des microcristaux et leurs contraintes. Le principe de ces méthodes dérive de la théorie de Debye-Scherrer, initialement appliquée aux poudres. L'incidence rasante permet de n'étudier que les couches les plus superficielles. Comme pour les poudres, on obtient des anneaux plus ou moins continus, dont le diamètre renseigne sur la nature et les phases des constituants. La continuité et la largeur des raies donne des indications sur la taille moyenne des cristallites ou encore sur la structure amorphe de chaque constituant des couches analysées.

On doit noter que la structure cristalline des couches minces peut être sensiblement différente de celles des solides massifs ou des poudres. Les intensités relatives des raies peuvent donc être modifiées par l'orientation préférentielle induite par la croissance en couches. De plus, la croissance de couches alternées de deux matériaux peut introduire des contraintes et déplacer notablement la position angulaire des pics. Des logiciels adaptés permettent de tenir compte de ces différences par rapport aux matériaux habituels.

III-2-2-1- Couches cristallines et épitaxiées

Dans ce type de couches minces cristallines, les mesures visent généralement à déterminer la qualité des arrangements atomiques à la surface d'un cristal, celle des couches plus profondes ou l'ordre atomique à l'interface entre deux couches cristallines. Lorsque les deux matériaux cristallins sont de périodes très proches, des multicouches en épitaxie peuvent être réalisées, par exemple avec certains semi-conducteurs. Dans ce cas, le matériau obtenu est appelé super-

réseau; l'empilement possède deux périodicités à des échelles différentes, celle commune aux deux cristaux constituants se superposant à celle de l'empilement périodique des couches.

Pour étudier l'ordre atomique des premières couches de surface, l'incidence doit être proche ou inférieure à l'angle critique du matériau pour la longueur d'onde X choisie. Mais la théorie de la diffraction classique ne s'applique pas à de telles incidences pour lesquelles l'interaction entre le rayonnement et la matière est très forte.

L'analyse par diffraction X des surfaces, outre l'emploi de l'incidence très rasante, nécessite d'enregistrer à la fois l'intensité et la forme des taches. Pour l'étude des couches elles-mêmes, ou des interfaces entre couches, les incidences doivent être moins rasantes afin d'assurer la profondeur de pénétration nécessaire.

III-3- MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

III-3-1- Introduction

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (c-à-d son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension inférieure à 0.2 μm ne peut être observé. Pour augmenter le grossissement, il est nécessaire d'utiliser des particules accélérées de plus courte longueur d'onde.

Le choix **des électrons accélérés** pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde est déterminé par plusieurs critères :

- La masse de ces particules est faible et elles peuvent donc être accélérées et focalisées au moyen d'un champ électrique ou magnétique. (Les électrons sont plus facilement focalisés que les autres particules plus lourdes).
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre.
- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

- **en transmission** : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (q.q dizaines de nm).
- **en réflexion** : ils opèrent à la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits à **balayage** lorsque l'image est obtenue point par point (6 à 10 nm) [Duval, 1993].

III-3-2- Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident [Duval, 1993]. Dans le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés.

L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes, entre autres : diffusion et diffraction des électrons ; émission d'électrons secondaires et d'électrons Auger ; émission de photons X et de photons lumineux ; absorption d'électrons ; création de défauts et de phonons ; formation de champs électriques ou de champs magnétiques. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une "**image**", si on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique.

Après amplification, le signal électrique d'un détecteur sélectionné sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet ; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type choisi d'informations, captées par le détecteur respectif, il y a donc une correspondance ponctuelle entre un point de l'objet et un point de l'image sur l'écran. L'image est retransmise point par point et ligne par ligne ; elle ne devient complète qu'après une période de balayage entière. Ce type d'image vidéo est très favorable à l'enregistrement, à la numérisation et au traitement de l'information. Contrairement à une image stigmatique, l'image par balayage n'est pas liée à la possibilité de focalisation des lentilles, ni donc aux défauts de ces dernières.

Le principe du MEB a été proposé par Knoll dès 1935, à la même époque et par la même équipe de chercheurs que le principe du microscope électronique en transmission conventionnel, à image gaussienne. Alors que ce dernier se développa rapidement et devint opérationnel vers 1939, le MEB ne fut réalisé que dans les années 1960. Son progrès a été lié à celui de l'électronique et des techniques vidéo [Eberhart, 1997].

♦ Caractéristiques courantes

Les caractéristiques courantes du MEB, dans le mode image de base, par émission d'électrons secondaires, sont :

- **Résolution** de l'ordre de 3 à 10 nm,
- **Grandissement** pouvant varier de 10 à 100000 ou plus.
- Possibilité d'observer des **échantillons massifs** de taille centimétrique ou même décimétrique avec une **grande profondeur de champ**.

Cette dernière qualité, alliée à un contraste d'image particulier, contribue à fournir une impression de vision en relief.

III-3-3- Instrumentation

La figure III.1 donne un schéma de principe de l'appareil qui comprend les éléments essentiels suivants :

- production de la sonde,
- système de balayage,
- échantillon,
- formation électronique de l'image,
- éventuellement traitement de l'image.

III-3-3-1- Production de la sonde

Le système de production de la sonde comprend le canon à électrons porté à la tension d'accélération négative V_0 de quelques dizaines de kV, un système de condensateurs électromagnétiques (2 lentilles en général) qui forme une image très réduite du cross-over, cette image est projetée par une lentille objectif sur l'objet.

La limite inférieure du diamètre d_s de la sonde est déterminée par les aberrations de l'objectif et par le minimum d'intensité électronique sur l'objet, nécessaire pour produire un signal suffisant. Pour une brillance donnée de la source, l'intensité dans la sonde est proportionnelle à $d_s^{8/3}$; elle varie donc très rapidement avec le diamètre.

Aux tensions d'accélération courantes de 20 - 40 kV et avec un canon à filament de tungstène, on arrive à une intensité de l'ordre $10^{-12} - 10^{-11}$ A (1-10pA) pour une sonde de 2 à 3 nm de diamètre, contre 1 μ A pour une sonde de 1 μ m dans la microsonde dédiée à l'analyse ; le flux d'électrons dans les deux cas est du même ordre de grandeur, environ 10-100 A/cm².

L'intensité ainsi obtenue sur l'échantillon peut être considérée comme la limite inférieure pour obtenir une image électronique, sans trop de bruit de fond, dû aux fluctuations statistiques. Pour diminuer le diamètre de la sonde sans diminuer l'intensité, il faut augmenter

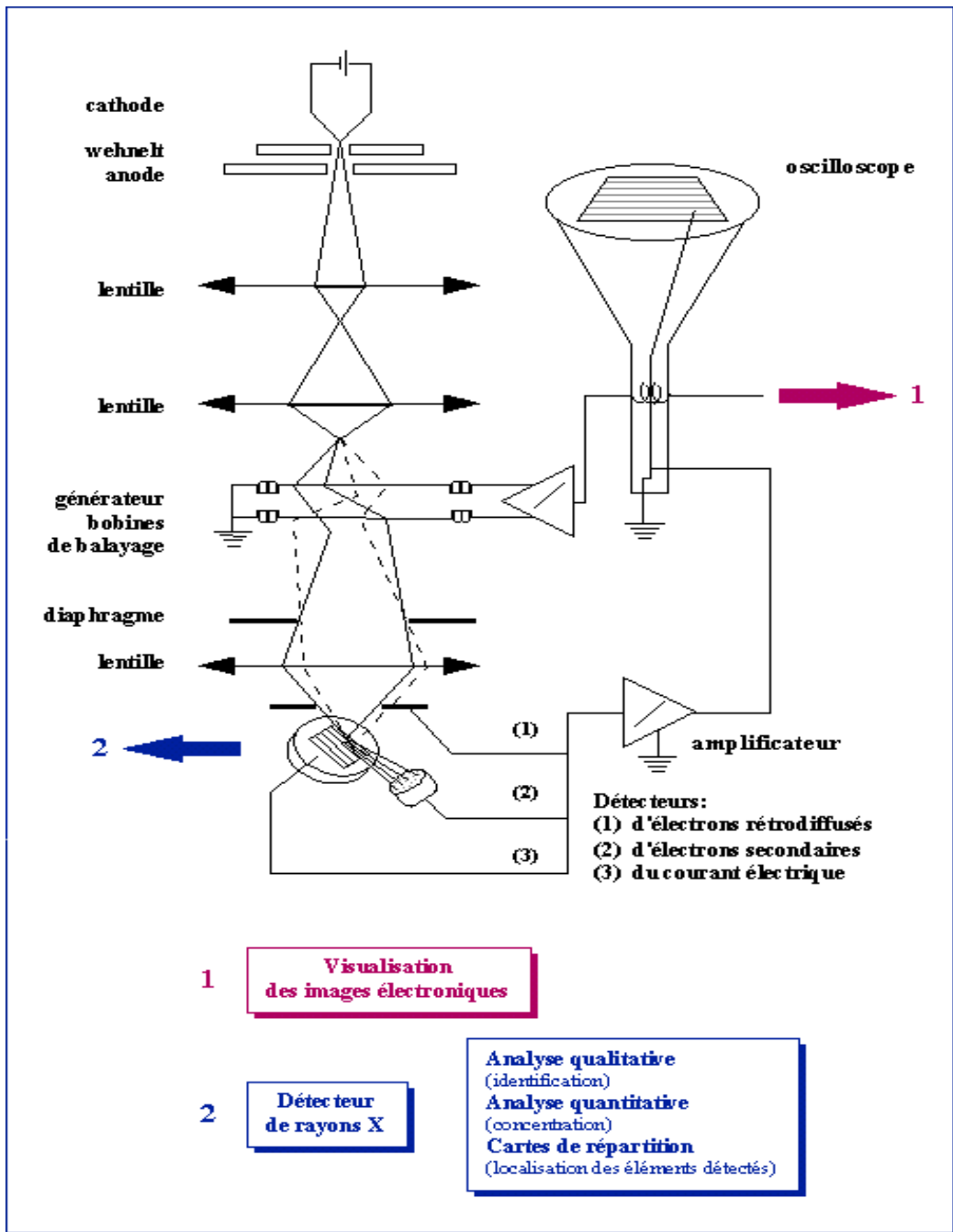


Figure III.1 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [Duval,1993].

la brillance, donc s'adresser à d'autres types de canons. Les canons à émission thermo-ionique de grande brillance à l'**hexaborure de lanthane (LaB₆)** font gagner un facteur dix ; ceux à **émission de champ** font gagner un facteur dix-mille à cent-mille ; avec ce dernier type de canon, on peut descendre à $d_s = 0.5$ nm.

Le vide nécessaire dans l'environnement de la cathode est lié au type de canon. Avec un filament de tungstène, il peut être de type secondaire classique à $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa (pompe à palettes et pompe à diffusion d'huile en cascade). Avec une cathode LaB₆, il faut $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa, vide obtenu par pompe turbomoléculaire ou ionique. Avec un canon à émission de champ, une pompe ionique est indispensable, pour obtenir l'ultravide de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-9} Pa nécessaire à son fonctionnement stable. On utilise en général un pompage différentiel.

III-3-3-2- Système de balayage

La sonde est déplacée sur l'objet par un système de déflexion, généralement à bobines électromagnétiques, alimenté par un générateur de balayage à large gamme de périodes. Le **grandissement** est déterminé par le rapport entre l'amplitude de balayage image qui est fixe, et celle de balayage objet qui est réglable. L'appareil comporte généralement deux tubes image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet.

Pour l'**observation visuelle**, on dispose d'un écran de grande taille et à grande rémanence. En plus de divers modes de balayage lent (période de l'ordre de la seconde à la dizaine de secondes), pour l'observation et la mise au point à fort grandissement, les microscopes comportent couramment un mode de balayage rapide aux normes TV, pour l'observation agréable aux faibles grandissements, pour l'observation à distance sur moniteur vidéo, ainsi que pour l'enregistrement.

Pour avoir le moins de bruit possible dans l'image, le balayage est lent, avec une période de l'ordre de la minute.

III-3-3-3- Echantillon

L'échantillon est porté par une platine goniométrique de type eucentrique, en général perfectionnée, permettant les divers mouvements de translation, d'inclinaison et de rotation. Normalement l'échantillon est massif, avec des dimensions de l'ordre du cm ; certains microscopes acceptent des échantillons pouvant atteindre une dizaine de cm ou plus (figure III.2).

Avec un échantillon massif, l'image est obtenue par réflexion ou par émission. C'est ce type d'échantillon qui est généralement étudié dans le MEB courant. Avec un objet mince, du même type que celui pour le microscope en transmission conventionnel, il est également possible de former une image en transmission.

Dans le MEB conventionnel, la chambre objet a un volume important. Le système de vide, de type secondaire, doit donc être à fort débit.

Pour diminuer la contamination par les vapeurs d'huile résiduelles, on met de plus en plus en œuvre des pompes turbomoléculaires qui donnent un vide propre de l'ordre de 10^{-8} torr, directement à partir de la pression atmosphérique.

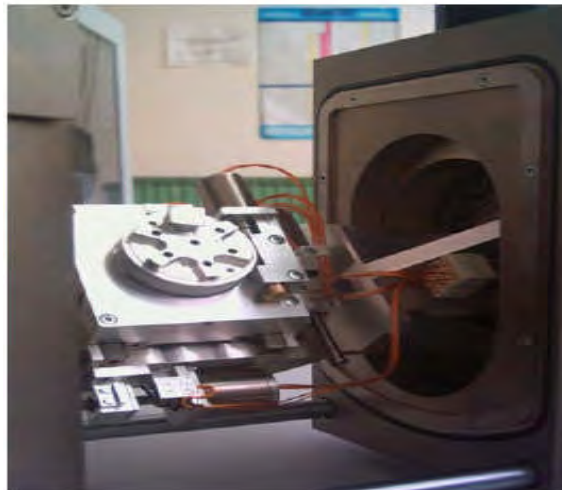


Figure III.2 : Vue de la platine porte-objet goniométrique d'un MEB (LMDM).

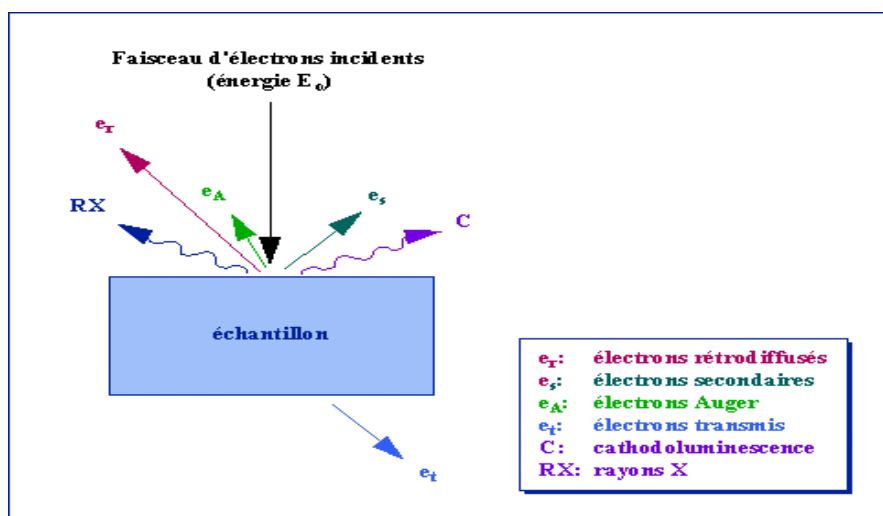


Figure III.3 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon dans le MEB [Duval, 1993].

III-3-3-4- Traitement de l'information et formation de l'image

L'interaction électrons-matière donne naissance à divers rayonnements qui transportent des informations sur l'objet dont ils sont issus : électrons secondaires et rétrodiffusés, électrons transmis, rayons X et électrons Auger caractéristiques, lumière ; la mesure du courant absorbé par l'échantillon peut également servir d'information, ainsi que d'autres effets de l'interaction. La figure III.3 [Duval, 1993] et le tableau III.1 [Perrin, 2004] résument les principales interactions électrons – matière.

Type de collision	Effets	Applications
Elastique	Electrons rétrodiffusés	- Contraste atomique - Effets de diffraction
Inélastique	- Rayonnement de freinage entraînant l'émission de RX caractéristiques (Bremmstrahlung) - Electrons Auger - Effets radiatifs - Emission d'électrons secondaires - Génération de paires électron-trou - Electrons transmis	- Microanalyse X - Analyse de surface - Cathodoluminescence - Topographie - Contraste de potentiel et courant induit (EBIC) - Etat cristallin ; composition

Tableau III.1 : Classification des différents événements intervenant dans un MEB [Perrin,2004].

A chaque phénomène d'interaction peut correspondre un mode de fonctionnement avec formation d'image. Pour un mode de fonctionnement sélectionné, la variation d'intensité du faisceau image, d'un point à l'autre de l'écran, produit le contraste de l'image. Le mode de formation de l'image par balayage, pixel par pixel, est particulièrement favorable à sa numérisation et à son traitement pour en tirer le maximum d'informations.

Divers programmes de traitement sont couramment mis en œuvre :

- **Traitement du contraste** : contraste positif-négatif, linéarisation, contrôle du gamma, différenciation.

- **Quantification du contraste** par courbes de niveau ou par fausses couleurs.
- **Intégration** sur plusieurs périodes de balayage pour améliorer le contraste, la définition et le rapport signal sur bruit de fond. Ce type de traitement est surtout utile pour la formation d'images à faible rapport signal/bruit, par exemple les images par électrons rétrodiffusés.
- **Filtrages** divers.
- **Analyse géométrique** : mesure de distances, d'aires, de pourcentage de différentes phases déterminées par leur niveau de gris.
- **Archivages** des images.

III-3-4- Images par émission et par réflexion

III-3-4-1- Images par émission d'électrons secondaires et par électrons rétrodiffusés

La formation d'images par les électrons secondaires (é.s.) est le mode image de base dans les microscopes à balayage courants. Les électrons rétrodiffusés (é.r.) y sont associés en raison du type de détecteur employé.

4-1-1- Caractéristiques du rayonnement

a- Electrons secondaires

Le rayonnement primaire subit des pertes d'énergie avant d'exciter les atomes. Les é.s. émis subissent à leur tour des pertes d'énergie aléatoires, le long de leurs trajets vers la surface ; leurs énergies sont dispersées suivant un spectre étendu, avec un maximum aux faibles énergies, de l'ordre de 50 eV. Les informations qu'ils transportent ne sont donc pas directement exploitables pour caractériser les atomes dont ils sont issus. En compensation, leur section efficace globale d'émission est grande, ce qui donne un rapport signal/bruit très favorable à la formation d'image.

b- Electrons rétrodiffusés

Ils proviennent de la diffusion élastique ou quasi-élastique (avec $2\theta > 90^\circ$) et ont donc une énergie élevée, voisine de l'énergie incidente ($\Delta E \approx 0$). La section efficace de rétrodiffusion est beaucoup plus faible que celle d'émission des é.s.

4-1-2- Détection

Dans les appareils courants, le détecteur utilisé est formé d'un *scintillateur* couplé à un *photomultiplicateur*. Deux modes de fonctionnement peuvent être distingués, suivant les tensions V_c et V_d , appliquées respectivement à la grille du collecteur et au détecteur scintillateur.

a- Mode par électrons secondaires

$$V_c \approx +200V ; V_d \approx +10kV$$

- Les é.s. ont une énergie faible, $E_s < 200eV$; ils sont donc déviés par le champ produit par le collecteur et attirés par ce dernier ; la plus grande partie d'entre eux traverse la grille du collecteur et se trouve alors sous l'influence du champ élevé produit par le scintillateur, qui les accélère à une énergie eV_d suffisante pour produire un signal dans le scintillateur. Tous les é.s. émis dans un grand champ angulaire étant collectés, on obtient un signal intense à faible bruit de fond (figure III.4a)

- Les é.r. ont une énergie élevée, $E_r \gg eV_c$; ils ne sont pratiquement pas déviés par le champ produit par le collecteur. Seuls les é.r. dont la trajectoire rectiligne passe par le diaphragme de détecteur arrivent sur le scintillateur avec une énergie voisine de E_0 . L'angle solide de détection étant petit, ces électrons donnent un signal relativement faible avec un bruit de fond élevé.

On détecte ainsi la somme (é.s. + é.r.). La proportion d'é.s. étant très grande, on parle du mode de fonctionnement par électrons secondaires.

b- Mode par électrons rétrodiffusés

$$\text{Détecteur à scintillateur : } V_c \approx +200V ; V_d = 0$$

Les é.r. sont captés par le collecteur ; seuls les é.r. arrivent donc au scintillateur avec leur énergie $E_r \approx E_0$. L'angle solide de détection étant petit, on obtient un signal assez faible avec un fort bruit de fond de fluctuation statistique (figure III.4b).

Pour un meilleur rapport signal/bruit de l'image en é.r., il est préférable d'utiliser un détecteur à semi-conducteur à jonction superficielle ayant la forme d'un disque placé au-dessus de l'échantillon ; on obtient ainsi un angle solide de détection élevé. Le disque est percé d'un trou pour le passage du faisceau direct. Il est généralement divisé en deux ou quatre secteurs, ce qui permet différents types de contraste par combinaison des signaux respectifs.

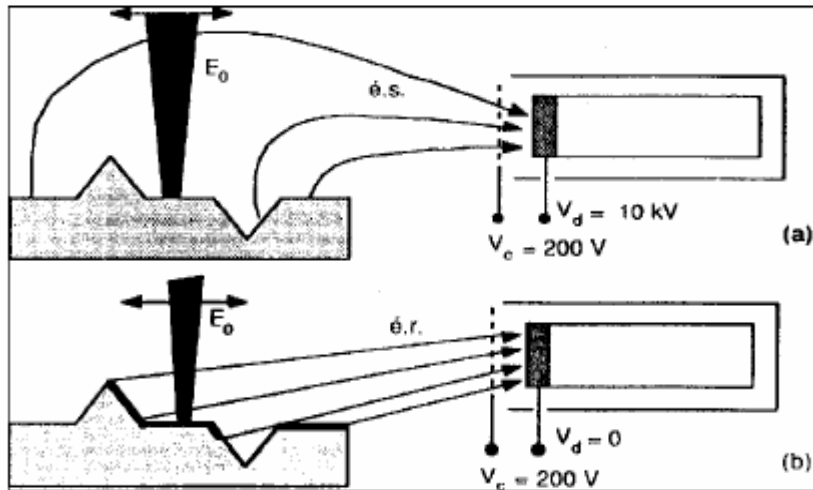


Figure III.4 : Illustration schématique du trajet des électrons arrivant au détecteur [Eberhart,1997].

- (a) Electrons secondaires ($E_S \ll E_0$).
- (b) Electrons rétrodiffusés ($E_r \approx E_0$).

4-1-3- Formation du contraste de l'image

On peut distinguer deux causes de contraste par émission d'électrons :

a- Contraste de topographie

Suivant l'origine du contraste, on distingue :

- **Contraste d'inclinaison :** L'émission des é.s. et des é.r. augmente lorsque l'angle que fait la direction incidente avec la surface de l'échantillon diminue. Les bords d'un fil cylindrique ou d'une sphère paraissent ainsi en général plus brillants que leur centre.
- **Contraste d'ombrage :** Les é.s étant attirés par le champ du collecteur, même les points de l'objet non "visibles" du diaphragme du détecteur y envoient des électrons (figure III.4a). Le détecteur "peut voir" dans les trous ou derrière les arêtes, mais dans ce cas l'intensité reçue par le détecteur est plus faible ; les régions cachées au détecteur paraissent donc plus sombres. Les é.r n'arrivent au détecteur à scintillation que s'ils sont émis par un point "vu" du scintillateur (figure III.4b). Les régions "cachées" semblent noires. L'image en é.r peut être intéressante pour mettre en évidence un relief très peu marqué, sur une surface presque plane.
- **Contraste d'arête ou de pointe :** L'émission des é.s et des é.r augmente sur des arêtes ou des pointes, un nombre d'électrons plus grand pouvant quitter la surface ; ces détails paraissent brillants.

b- Contraste de composition ou de numéro atomique

Le coefficient d'émission secondaire I_s/I_0 varie avec la composition. Cependant, l'énergie des é.s étant très faible, ils ne proviennent que d'une couche superficielle très mince, de quelques nanomètres, qui est généralement une couche étrangère (métallisation, adsorption, contamination). Les é.s provenant de l'échantillon intrinsèque sont généralement absorbés par cette couche.

Le coefficient de rétrodiffusion I_r/I_0 croît avec le numéro atomique. Les é.r pouvant traverser facilement une éventuelle couche superficielle étrangère très fine, ils sont à l'origine d'un contraste de composition ou de numéro atomique. L'utilisation de cet effet pour l'analyse quantitative a été tentée.

Remarque : Une partie des é.s étant produits par les é.r eux-mêmes, ils transportent donc également des informations de ces derniers. L'utilisation d'un disque semi-conducteur à deux secteurs pour la détection des é.r permet de choisir entre un contraste de composition (somme des signaux) et un contraste à dominante topographique (différence des signaux).

4-1-4- Résolution

Dans les deux modes émission et rétrodiffusion, la résolution est fonction du volume de l'objet d'où proviennent les rayons détectés. Pour un diamètre de sonde donné, elle dépend de la composition de l'échantillon, de l'énergie des électrons incidents, ainsi que de la nature et de l'énergie du rayonnement choisi pour la formation de l'image. Cela est illustré par la figure III.5. La meilleure résolution en é.s. est obtenue avec des éléments lourds.

a- Electrons secondaires

Les é.s. ont une faible énergie. Ils ne proviennent donc que d'une couche superficielle, de quelques nm d'épaisseur. Ainsi que le montre la figure III.5, le diamètre d'émission qui détermine la résolution est un peu supérieur au diamètre de la sonde. Avec un canon thermoïonique donnant un faisceau de 3 nm de diamètre, la résolution est de l'ordre de 4 nm pour un échantillon à éléments lourds ; elle peut monter à 10 nm et plus pour des éléments légers. Pour ce dernier type d'échantillons, la métallisation joue un rôle important pour optimiser la résolution. Avec un canon à émission de champ, on peut arriver à une résolution de 1 à 2 nm dans les meilleures conditions.

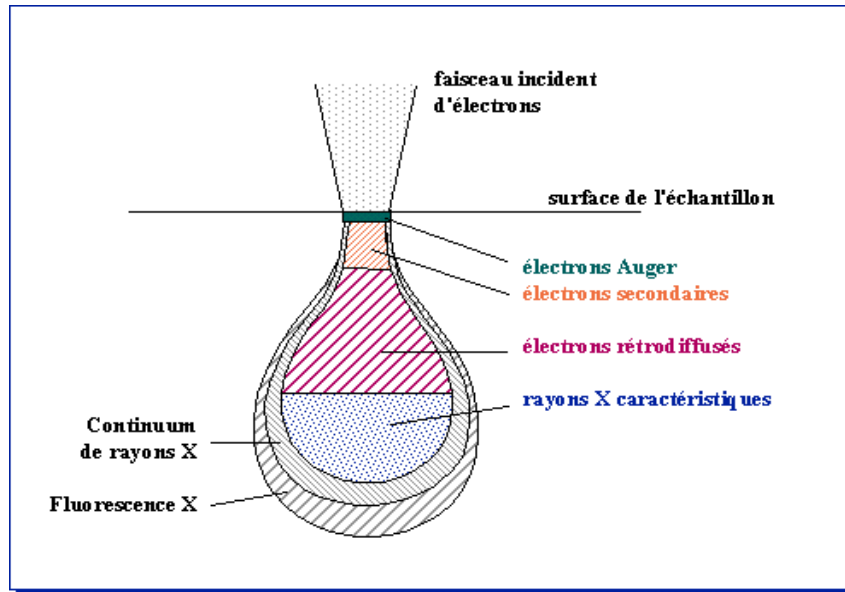


Figure III.5 : Représentation schématique des profondeurs de pénétration pour les différents modes de formation d'images [Duval, 1993].

Grandissement efficace : Lorsqu'on forme l'image de balayage avec un grandissement G , le diamètre d_s de la sonde, rapporté dans le plan image, joue le rôle d'un disque de confusion.

En négligeant les effets de diffusion, l'image présente donc un flou de l'ordre de $d_s = G d_s$. Afin de tirer toutes les informations de l'image, le diamètre de disque de confusion doit être au maximum égale à la distance de séparation $\varepsilon \approx 0.2$ mm de deux points à l'œil nu sur l'image. En augmentant le grandissement au-delà, l'image paraîtrait floue, donc perdrait en qualité. La valeur correspondante de G , Appelée grandissement efficace G_e , est donnée par:

$$G_e = \varepsilon / d_s = 0.02 / d_s \quad (\varepsilon \text{ et } d_s \text{ en cm})$$

Grandissement minimum : La résolution de l'image est limitée par l'interligne de l'écran photographique. Pour atteindre la résolution limite égale au diamètre de la sonde, il faut choisir un grandissement minimum direct G_m tel que le diamètre Gd_s de la sonde rapporté à l'image soit supérieur à l'interligne :

$$G_m = L / N_b d_s \quad (L \text{ hauteur de l'image ; } N_b \text{ nombre de lignes})$$

Un agrandissement photographique permet alors d'atteindre la résolution sans faire apparaître les lignes de balayage.

Exemple : Sonde de 3 nm ; $L = 10$ cm ; $N_b = 2500 \Rightarrow G_e = 70000$; $G_m = 1300$.

b- Electrons rétrodiffusés

Leur profondeur de pénétration étant plus grande, de l'ordre de 10 à 100 nm, les é.r. proviennent d'un volume plus grand que les é.s. (figure III.5). La résolution à atteindre est de l'ordre de 10 à 50 nm en général, en fonction de l'échantillon. Les é.r. sont surtout utiles pour former des images de composition avec des échantillon à surface polie.

Les paramètres influant sur la résolution des images sont :

- la tension d'accélération des électrons ;
- le courant de sonde : plus il est élevé, plus le diamètre du faisceau est grand ;
- la distance de travail : c'est la distance entre l'échantillon et la lentille objectif ; plus la distance est courte, meilleure est la résolution ; une plus grande profondeur de champ est obtenue avec une grande distance de travail.

4-1-5- Profondeur de champ

La faible ouverture α du faisceau incident entraîne une grande profondeur de champ D . La figure III.6 montre qu'un déplacement $D/2$ du plan objet suivant la direction du rayon incident de part et d'autre du plan de mise au point Π , ajoute un "flou" de αD au diamètre de la sonde qui devient ainsi $(d_s + \alpha D)$.

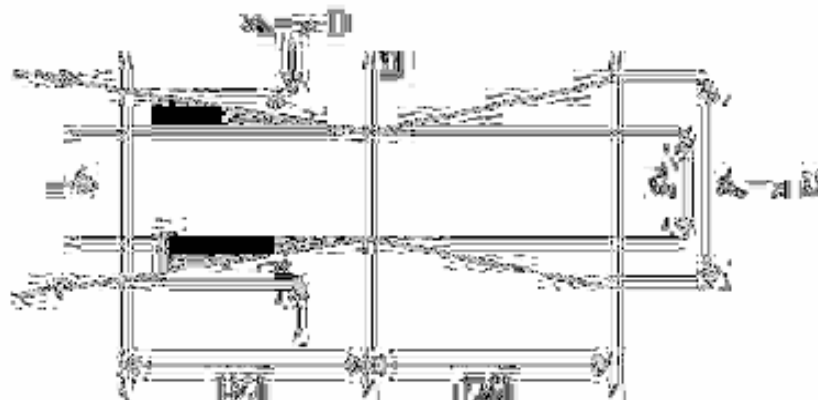


Figure III.6 : Interprétation géométrique de la profondeur de champ en microscopie électronique à balayage [Eberhart, 1997].

Sur l'image de grandissement G , le flou total doit rester inférieur à la distance ε de séparation de l'œil ; le flou sur l'objet ne doit donc pas dépasser ε/G , d'où la relation :

$$d_s + \alpha D \leq \varepsilon/G \Rightarrow D \leq (\varepsilon/G - d_s)/\alpha$$

Exemple :

Image en é.s. ; $\varepsilon = 0.2 \text{ mm}$; $d_s = 100 \text{ \AA}$; $\alpha = 2.10^{-3} \text{ rd}$; $L = 10 \text{ cm}$ (image supposée carrée).

Largeur balayée sur l'objet : $L = L'/G$.

$$G = 100 \quad L = 1000 \text{ } \mu\text{m} \quad D \approx 1000 \text{ } \mu\text{m}$$

$$G = 1000 \quad L = 100 \text{ } \mu\text{m} \quad D \approx 100 \text{ } \mu\text{m}$$

$$G = 10000 \quad L = 10 \text{ } \mu\text{m} \quad D \approx 8 \text{ } \mu\text{m}$$

On constate dans cet exemple que la profondeur de champ est du même ordre de grandeur que la largeur de balayage, c-à-d qu'on peut obtenir une image nette de tous les points d'un cube occupant toute la largeur de l'image.

4-1-6- Fonctionnement courant

Le mode de formation d'images par émission d'é.s. est celui qui donne le plus d'informations, avec la meilleure résolution, sur la topographie d'un échantillon massif. C'est le mode de base et souvent le seul sur des microscopes à équipement simplifié. Par suite de la grande profondeur de champ, le MEB permet d'observer avec netteté la surface d'un objet massif ayant un fort relief. Avec le contraste d'ombrage, cela donne un effet d'image tridimensionnelle. L'effet peut être particulièrement spectaculaire dans le cas d'objets biologiques. Pour l'interprétation du contraste, il faut cependant se rappeler qu'avec le système de détection courant, il y a une certaine proportion d'é.r.

L'imagerie par é.r peut être utile pour des applications particulières :

- différencier des zones à composition différente,
- mettre en évidence par ombrage un relief très faible.

III-3-4-2- Images par émission de rayons X

En combinaison avec un MEB, on utilise généralement un *spectromètre à dispersion d'énergie* (EDS).

L'image par émission de rayons X est formée à l'aide du rayonnement X caractéristique (K_α ou L_α) d'un élément choisi, contenu dans l'échantillon ; elle représente donc une *carte de répartition* de cet élément dans une couche superficielle d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour une carte de répartition significative, il faut travailler avec un objet à surface parfaitement polie. Le MEB peut également travailler en mode à sonde fixe ; la microanalyse quantitative est donc possible.

III-3-4-3- Images par émission d'électrons Auger

Simultanément avec l'émission de rayons X caractéristiques, on observe celle des électrons Auger caractéristiques. Le rendement est surtout intéressant pour les éléments légers, alors que celui des rayons X est faible dans ce cas. L'utilisation de ces électrons pour déterminer la répartition d'un élément à la surface de l'échantillon, à l'aide d'un MEB, exige un ultravide propre de l'ordre de 10^{-8} Pa, donc une conception spécifique qui conduit au microscope électronique à balayage Auger.

III-3-4-4- Images par Cathodoluminescence

Lorsque des matériaux isolants ou semi conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Comme pour l'analyse X, on peut travailler en sonde fixe ou en balayage. En mode balayage, on enregistre une carte de répartition des centres luminescents, qui révèle la répartition des défauts ponctuels, dislocations, impuretés, joints de grains etc.

La cathodoluminescence est appliquée à l'étude de la nature et de la répartition des défauts dans les matériaux ; elle est particulièrement utile pour l'étude des semi-conducteurs.

III-3-5- Préparation des échantillons

L'échantillon placé dans la chambre du microscope reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface [Duval, 1993]. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice, en général d'or ou de carbone, transparente aux électrons. On distingue deux types d'échantillons :

- un **objet massif** de petite taille peut être introduit dans la chambre du microscope, à condition bien sûr qu'il soit conducteur, car il est inimaginable de métalliser une pièce de collection
- un **prélèvement** effectué sans pollution, poli et nettoyé.

III-3-6- Applications à l'étude des matériaux

Le microscope électronique à balayage a un champ d'application, extrêmement vaste. La facilité d'observation et d'interprétation des images, la possibilité d'étudier les objets les plus divers pratiquement sans préparation, la variété des modes de formation d'images, la facilité de traitement des images, la possibilité d'association avec la microanalyse, sont parmi les avantages qui font que le MEB s'est rapidement imposé dans les laboratoires de recherche et de contrôle des matériaux.

En se limitant uniquement à l'aspect formation d'images, on peut citer les exemples d'applications suivants :

- Faciès d'usure et de rupture de matériaux ou pièces mécaniques ;
- Etude de l'état de surface de catalyseurs ;
- Etude de la corrosion et des réactions surface de matériaux ;
- Faciès de cristaux microscopiques observés in situ, dans les roches, les céramiques ;
- Etude et contrôle de microcircuits électroniques ;
- Identification de microfossiles dans les sédiments.

III-4- MICROANALYSE X (EDX)

Le spectromètre à rayons X est un accessoire, devenu actuellement courant, du microscope électronique à balayage. Il permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments présents. Analyse possible sur échantillons petits ou large, massifs ou minces supportant le vide et le faisceau d'électrons. L'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique, permettant des résultats quantitatifs et qualitatifs.

III-4-1- Principe

L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 5 à 30 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre avec deux conséquences :

- la résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du μm ,
- la profondeur analysée est également de l'ordre du micron, ce qui peut poser des problèmes particuliers pour l'analyse de petites particules ou de films minces.

La profondeur analysée dépend des conditions expérimentales, il est important de choisir une tension d'accélération compatible avec les éléments que l'on veut analyser. Il est possible, moyennant des calculs complexes, de connaître les quantités respectives des différents éléments analysés.

Remarque :

- Les éléments en quantité inférieure à environ 0.2% en masse ne pourront pas être détectés.
- Les éléments H, Li et Be ne pourront jamais être détectés.

III-4-2- Détection

Le détecteur EDX est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé. Un photon X, d'énergie E_0 , produit dans le cristal un nombre N de paires électrons-trous, proportionnel à l'énergie du photon : $N = E_0 / 3.8$, l'énergie d'ionisation du silicium étant de 3.8 eV , $Q=E_0.e/3.8$ est donc la charge collectée par les électrodes ; $V = Q/C$, collectée aux bornes d'une capacité en série avec le préamplificateur, est donc également proportionnelle à l'énergie du photon incident. Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit. Il va donc être possible de tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus (figure III.7).

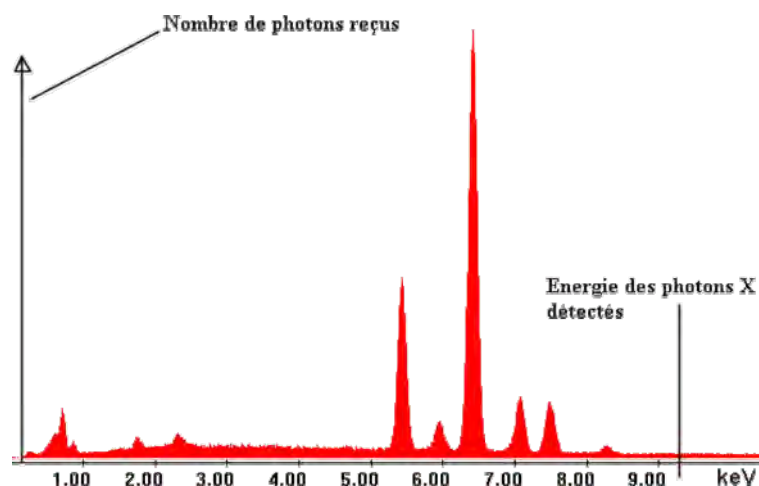


Figure III. 7 : Exemple d'un spectre EDX.

Il est nécessaire de maintenir le détecteur à basse température pour deux raisons :

- avoir une conductivité électrique minimale du semi-conducteur en dehors de la présence de paires électrons-trous,
- réduire au maximum le bruit de la chaîne d'acquisition ; le préamplificateur, constitué d'un transistor à effet de champ (FET) est d'ailleurs également refroidi.

III-4-3- Applications de la microanalyse X

III-4-3-1- Analyse qualitative et quantitative

La microanalyse X permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface d'un échantillon grâce aux rayons X caractéristiques qu'il émet (figure III.8).

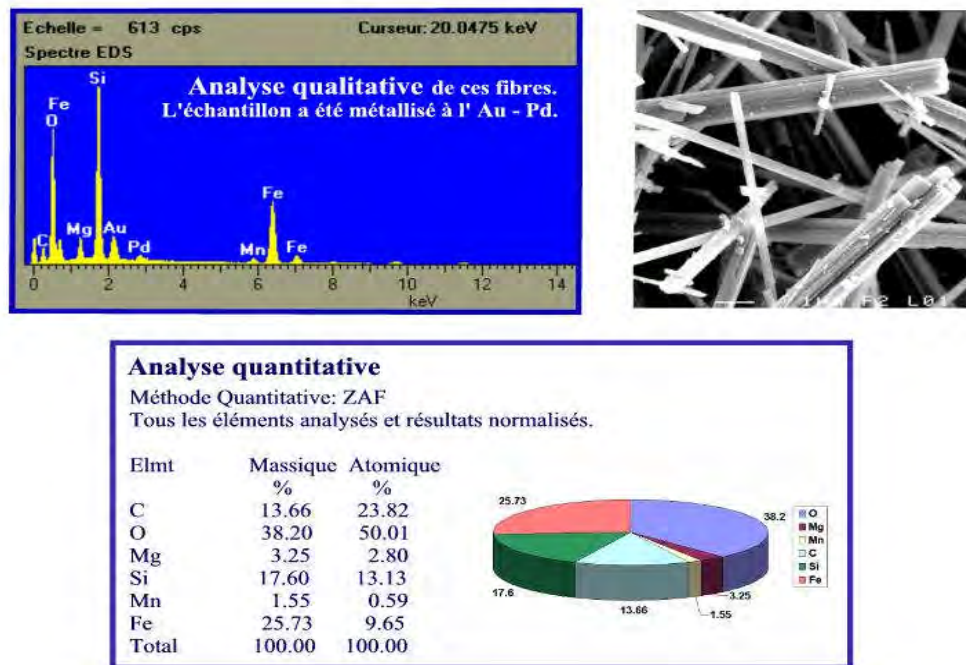


Figure III.8 : Exemple des analyses qualitative et quantitative par EDX.

III-4-3-2- Cartographie X

Une cartographie X permet d'observer la répartition d'un élément chimique à la surface de l'échantillon.

III-4-3-3- Profil

Un profil détermine la concentration en plusieurs éléments chimiques à la surface de l'échantillon le long d'une ligne choisie par l'opérateur (Figure III.9).

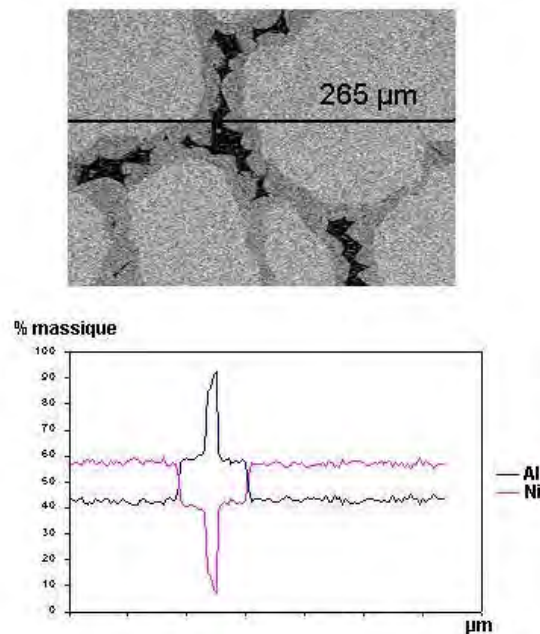


Figure III.9 : Exemple d'un profil sur un échantillon Al-Ni.

III-5- DIFFRACTION DES ELECTRONS RETRODIFFUSES (EBSD)

III-5-1- Introduction

L'analyse EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) permet une caractérisation cristallographique complète, à partir de l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Classiquement, c'est dans un microscope électronique à balayage (MEB) que cette technique est mise en œuvre. Comparativement à la méthode conventionnelle de l'analyse cristallographique globale par diffraction des rayons X, la technique EBSD permet d'obtenir une analyse locale (qui peut concerner une fraction de μm). La technique EBSD permet l'étude des aspects suivants : caractérisation des textures, distribution des tailles de grains, relations d'orientation entre grains adjacents, profils de désorientations, nature des joint de grains, identification de macles, identification de phases ; etc.

La technique EBSD est une technique locale, mais elle apporte également des informations à une échelle globale : cartographie d'orientations des grains ou image de texture. C'est une technique relativement récente, elle a été développée grâce aux progrès faits en matière d'imagerie électronique ainsi qu'en analyse d'images (Harland et al 1981, Dingley 1988, Dingley et al 1990, Juul Jansen et al 1991, Wright et al 1991, Adams et al 1993, Wright et al

1993). Couplée à un microscope électronique à balayage, elle permet d'obtenir des informations de nature cristallographique sur des matériaux monocristallins ou polycristallins. En chaque point de l'échantillon, balayé par le faisceau d'électrons, se produit le phénomène de rétrodiffusion des électrons.

Certains électrons rétrodiffusés sont diffractés dans des directions particulières de l'espace : on obtient sur un écran de phosphore un diagramme de diffraction constitué de pseudo-bandes de Kikuchi (figure III.10) [Chaudouët, 2004].

Le cliché est numérisé puis indexé automatiquement à l'aide d'un logiciel : l'orientation du cristal est déterminée dans les trois dimensions quel que soit le système cristallin de la phase analysée. Cette technique peut également s'appliquer à des matériaux multiphasés. La résolution spatiale est de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$ pour un MEB à filament de tungstène. Contrairement à la diffraction de rayons X ou de neutrons, la technique EBSD donne une information à caractère local en déterminant l'orientation individuelle des grains. Par rapport à la microscopie électronique en transmission, elle offre l'avantage d'un traitement statistique des données en raison de l'échelle mésoscopique considérée.

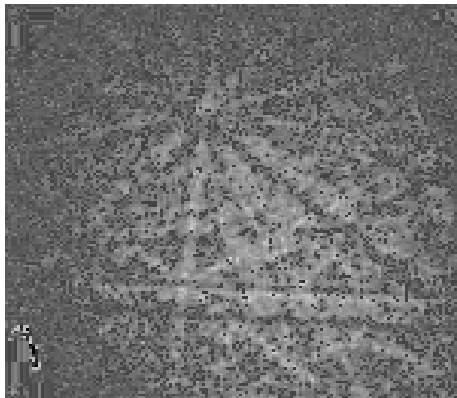


Figure III.10 : Exemple d'un cliché de diagramme de Kikuchi [Chaudouët, 2004].

III-5-2- Principe de la formation des diagrammes EBSD

Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction est d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand [Darlington, 1975]. Avant de ressortir de l'échantillon, une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés peut avoir subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins, ce qui donne lieu aux diagrammes EBSD.

La figure III.11 [Trager, 2001] représente schématiquement la zone de diffusion des électrons au voisinage de la surface d'un échantillon cristallin. Cette zone de diffusion se comporte comme une source plus ou moins isotrope d'électrons interne à l'échantillon. Peuvent subir la diffraction de Bragg sur une famille donnée de plans cristallins les électrons qui abordent ces plans sous un angle θ tel que : $n\lambda = 2.d.\text{Sin}(\theta)$.
Où λ est la longueur d'onde associée aux électrons, n l'ordre de diffraction, et d la distance interréticulaire de la famille de plans considérée.

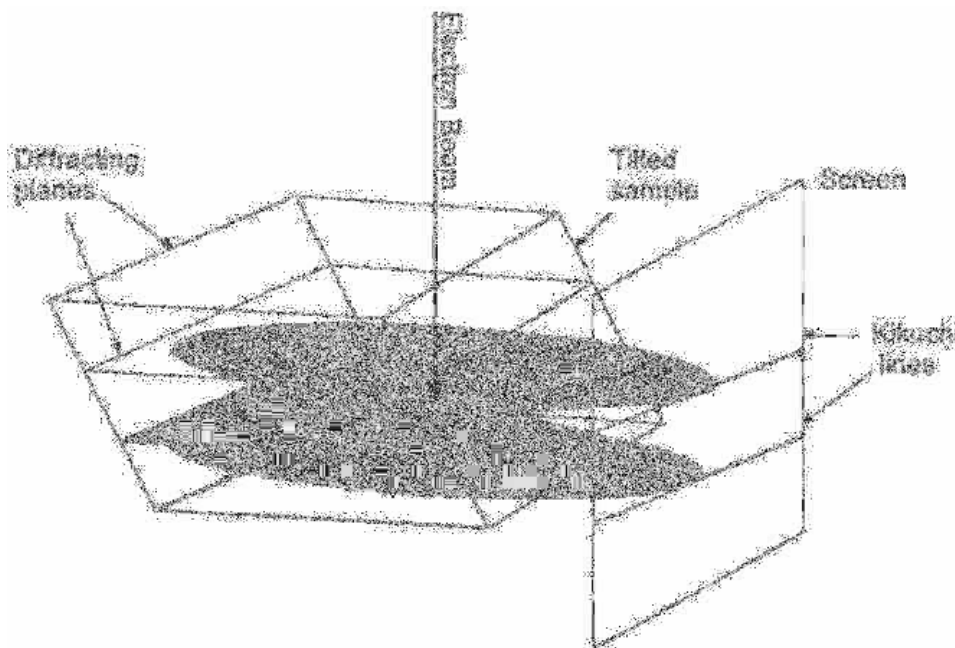


Figure III.11: Principe de la formation des diagrammes EBSD [Trager, 2001].

Pour λ et d fixés, la diffraction s'effectue donc suivant deux cônes. En adoptant des valeurs typiques telles que $\lambda \sim 0.6 \text{ \AA}$ (ce qui correspond à des électrons de 20 keV) et $d \sim 3\text{ \AA}$, on obtient comme valeur de l'angle de Bragg au premier ordre $\theta \sim 10^\circ$. Donc les cônes de diffraction correspondant à des électrons de haute énergie dans le MEB sont fortement ouverts, et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne lieu à deux lignes qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants.

Le contraste dans ces bandes est un phénomène complexe, et ne peut s'expliquer que par la théorie dynamique. Le point important pour l'utilisateur est que la largeur de bande varie

approximativement comme θ , c'est-à-dire comme l'inverse de la distance inter-réticulaire à λ constant. En d'autres termes, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites (et aisément détectables) qu'elles correspondent à des plans de bas indices.

III-5-3- Principaux éléments matériels

Les principaux éléments matériels nécessaires à la mise en œuvre de l'analyse EBSD dans un MEB sont :

- un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 keV) ;
- un échantillon cristallin ayant une surface plane convenablement préparée (cet échantillon peut être monocristallin ou polycristallin, monophasé ou polyphasé) ;
- un détecteur EBSD spécifique, constitué principalement d'un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment des diagrammes, et d'une caméra à bas niveau de lumière qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes.

Les particularités de ces différents éléments sont les suivantes :

- en ce qui concerne le faisceau électronique, il est à noter dès maintenant qu'il lui faut transporter un courant beaucoup plus fort qu'en microscope à balayage traditionnelle (typiquement 10^{-9} A au lieu de 10^{-11} A), de façon à produire sur le détecteur EBSD un signal exploitable ;
- en ce qui concerne l'échantillon, un soin particulier doit être apporté à la préparation de la surface observée, en raison du caractère assez superficiel de l'analyse EBSD ;
- en ce qui concerne le détecteur EBSD, l'équipement le plus répandu jusqu'à aujourd'hui a probablement été la caméra de type SIT (Silicon Intensified Tube), sauf en France, où la caméra CCD (Coupled Charge Device) (figure III.12) [Pouchou, 2004], bien que moins sensible, a eu plus de succès, en raison peut être de son moindre coût et d'une durée de vie supérieure.

Dans l'utilisation EBSD :

- l'échantillon est fortement incliné par rapport à l'incidence normale. En pratique, l'inclinaison optimale est de 70° , ce qui correspond à un bon compromis entre l'obtention d'une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la nécessité de limiter les effets néfastes de la rugosité résiduelle de l'échantillon.
- Le détecteur est implanté sur un port latéral de la chambre-objet du microscope, de façon à faire face à l'échantillon.

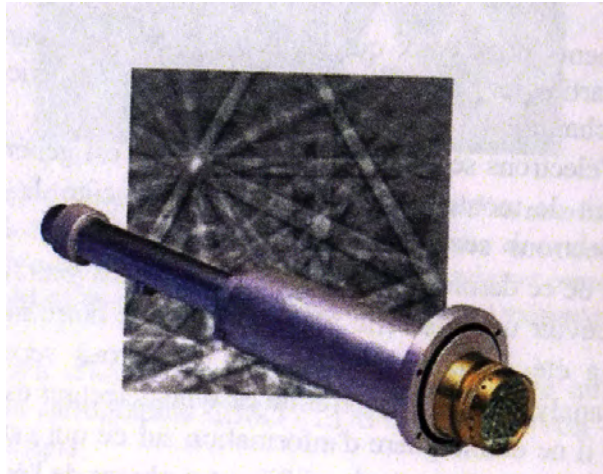


Figure III.12 : Un détecteur EBSD (écran fluorescent + caméra CCD montés dans un tube rétractable) et d'un diagramme typique [Pouchou, 2004].

La disposition typique C est la suivante (figure III.13) [Trager, 2001] :

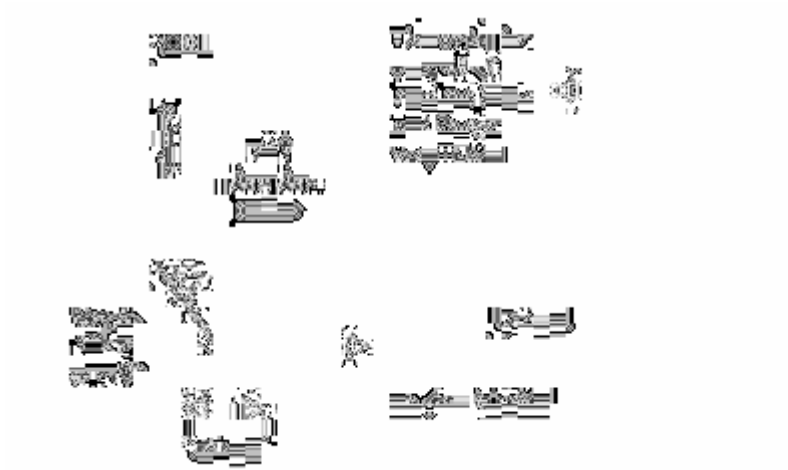


Figure III.13 : Disposition dans le MEB des éléments principaux d'un système EBSD [Trager, 2001].

III-5-4- Préparation des échantillons pour l'analyse EBSD

La faible profondeur d'échappement des électrons qui contribuent à la formation de diagrammes EBSD impose une préparation d'échantillons adaptée. Celle-ci doit préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la surface analysée, en éliminant le mieux possible les couches superficielles oxydées ou la contamination de surface, sans créer d'écrouissage superficiel ni de rugosité excessive.

Dans le cas d'échantillons isolants, il est nécessaire d'évacuer les charges accumulées sous le faisceau électronique à l'aide d'une couche de métallisation qui doit être suffisamment fine pour qu'elle ne dégrade pas significativement les diagrammes de diffraction du matériau sous-jacent.

Pour les échantillons métalliques, la procédure de préparation doit commencer par un polissage mécanique très doux, progressif et prolongé, soit sur des disques abrasifs rotatifs, soit sur des plateaux vibrants. Après passage sur les grades successifs de papiers abrasifs, la finition doit se terminer à la pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm ou au gel de silice.

Pour certains matériaux et certaines applications où l'on peut se satisfaire de diagrammes de qualité moyenne, cette étape de polissage mécanique soigné peut suffire. Toutefois, il est nécessaire dans de nombreux cas d'améliorer la qualité des diagrammes par une étape de finition, réalisée le plus classiquement par polissage électrolytique, mais qui peut être aussi effectuée par érosion ionique [Pouchou, 2004], technique qui a l'intérêt d'être applicable à tous les matériaux, y compris les isolants. La figure III.14 montre un diagramme obtenu sur un superalliage MC2 (base nickel) à l'issue d'un polissage mécanique jusqu'à la pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm , et l'amélioration qui résulte d'une finition par polissage électrolytique.

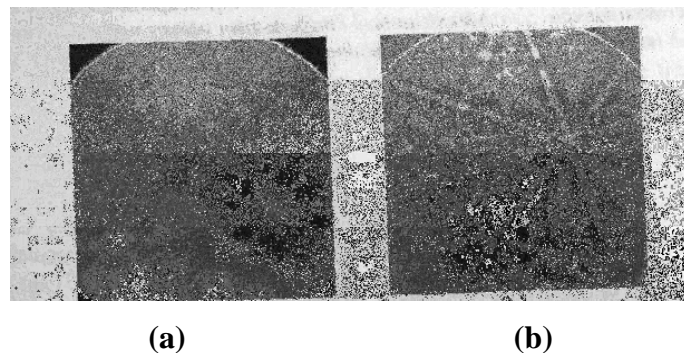


Figure III.14 : Diagrammes EBSD obtenus sur le superalliage MC2 (base Ni). (a) Après polissage mécanique jusqu'à la pâte diamantée $\frac{1}{4}$ μm . (b) Après une étape supplémentaire de polissage électrolytique.

La figure III.15 montre le résultat obtenu sur la zircone après polissage mécanique, et l'amélioration résultant d'une finition par érosion ionique avec des ions argon de 4 keV.

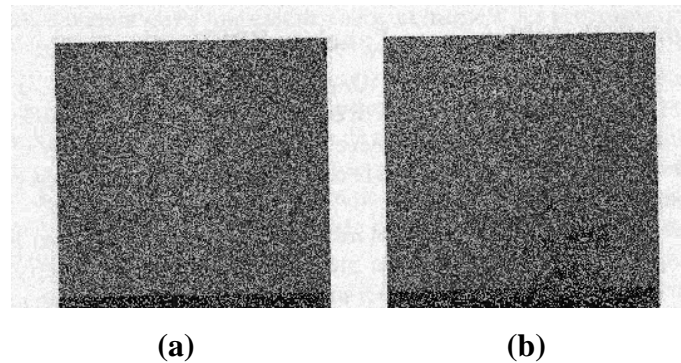


Figure III.15 : Diagrammes EBSD obtenus sur le zircone. (a) Après polissage mécanique jusqu'à la pâte diamantée $\frac{1}{4} \mu\text{m}$. (b) Après une étape supplémentaire d'érosion ionique.

III-5-5- Calibration du système EBSD

Pour que l'indexation d'un diagramme et la détermination de l'orientation qui en résulte soient correctes, il faut que le système soit convenablement calibré.

Trois paramètres doivent être connus du logiciel d'indexation (figure III.16) [Pouchou, 2004] :

- les coordonnées x^* , y^* du centre du diagramme (Pattern Center PC) sur l'écran ;
- la distance z^* entre le point-source et l'écran ;
- la distance de travail WD.

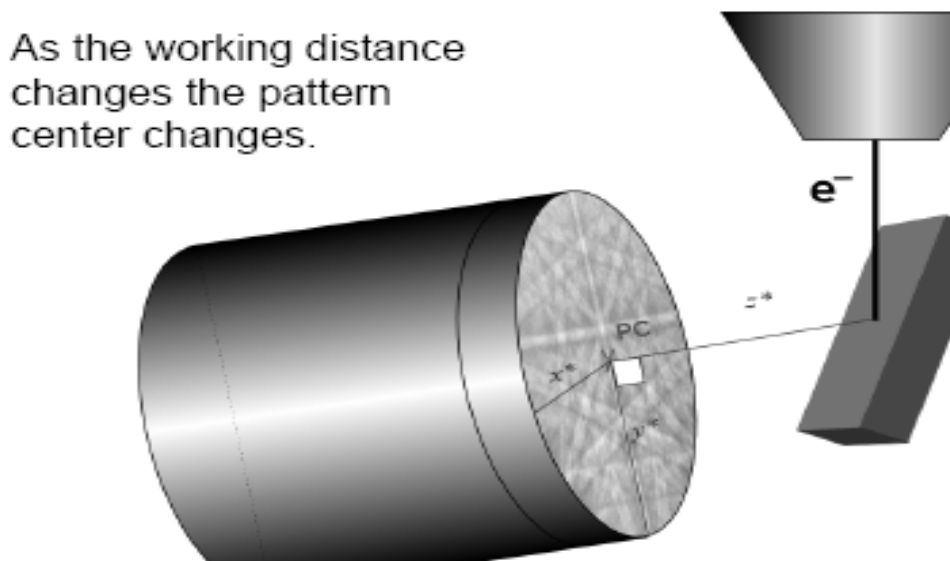


Figure III.16 : Paramètres de calibration géométrique du système [Pouchou, 2004].

Comme cela a déjà mentionné, le point PC doit se trouver dans la moitié supérieure du détecteur, d'où l'intérêt de disposer d'un réglage en hauteur de ce dernier. Quant à la distance z^* , elle doit être généralement comprise entre 20 et 30 mm pour conduire à un angle solide de détection Ω tel qu'un nombre suffisant de bandes soit intercepté.

Chaque fois que la position du point-source est modifiée, par exemple à la suite de l'introduction d'un nouvel échantillon, la calibration est à refaire. En particulier, la position du centre du diagramme doit être déterminée. Il existe plusieurs méthodes pour effectuer cette opération :

- Translation du détecteur : le centre du diagramme est le seul point invariant pour deux diagrammes acquis à des distances z^* différentes entre le point-source et le détecteur.
- Echantillons standard d'orientation connue : il est courant d'utiliser un monocristal de silicium (100) qui, lorsqu'il est incliné de 70.45° , a la particularité d'avoir son axe de zone [114] au centre du diagramme.
- Méthode itérative : les logiciels commerciaux proposent également une méthode itérative qui vise à minimiser les écarts entre les positions réelles et les positions calculées des bandes d'un cristal d'orientation connue.

Dans tous les cas, ces procédures de calibration sont assez fastidieuses. Une bonne façon de gagner du temps est de définir et de paramétrer une fois pour toutes un nombre limité de géométries d'acquisition préférentielles, et de se replacer systématiquement dans l'une d'entre elles (position fixe de caméra et distance de travail bien définie) en rappelant le fichier de calibration correspondant.

III-5-6- L'influence des paramètres de MEB sur les diagrammes EBSD

Les conditions qui affectent la qualité des diagrammes EBSD peuvent être résumés comme suit [Baba-Kishi, 2002] :

- 1-** Par un changement du courant du faisceau d'électrons, effectué en ajustant des condensateurs, le contraste et la résolution spatiale des diagrammes EBSD peuvent être changés. Une augmentation du courant de sonde augmente le diamètre de sonde. Ceci a comme conséquence une plus grande diffusion de faisceau, ce qui augmente le contraste de fond et réduit ainsi la résolution spatiale.
- 2-** Un changement dans la valeur de la tension d'accélération cause un changement de la largeur angulaire $2\theta_B$ des bandes de Kikuchi ; plus les bandes sont larges, plus elles sont

analysés facilement. Ce changement dans la largeur angulaire provient d'un changement dans la longueur d'onde des électrons, qui réduit ou augmente le diamètre de la sphère de réflexion.

3- L'utilisation de 30 – 40 kV produit des diagrammes EBSD de bonne qualité. Bien que des lignes de Kikuchi puissent être obtenues à basse tension, la condition pratique pour avoir des diagrammes EBSD est environ 20 kV, car un écran de phosphore est efficace à 20 kV ou plus. Le niveau de la sensibilité de la camera à basse intensité de diffraction impose également une limitation à la visibilité du diagramme.

4- Les valeurs du MEB pour la formation image en ligne de camera sont environ 30 - 40 kV en tension de fonctionnement, 1nA en courant de faisceau et 40 nm en diamètre de la sonde. Pour l'enregistrement des diagrammes EBSD directement sur le film photographique, ils deviennent : 10-40 kV en tension de fonctionnement, 0.5 nA en courant de faisceau , 10-20 nm avec 2 - 10 seconde l'exposition de film. Ces valeurs peuvent changer selon le microscope, le film et de la camera utilisés.

III-5-7- Applications de la technique EBSD

Une fois la calibration effectuée, il est possible de faire de nombreuses mesures :

1- Détermination de l'angle de Bragg d'une pairs de raies : une fois le paramètre Z connu, l'angle de Bragg peut être déterminé grâce à la formule : $\theta_B = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{1}{Z} \sqrt{r_1^2 + r_2^2} \right)$

Où: r_1 et r_2 sont respectivement les distances du centre du diagramme aux lignes hkl et $-\text{h-k-l}$.

2- Indexation des diagrammes : les indices de Miller liés aux plans peuvent être trouvés à partir des angles de Bragg qui ont été calculés grâce aux mesures d'épaisseur de bandes.

Ceci n'est possible qu'à partir du moment où la structure du matériau est connue. Il est possible d'indexer les diagrammes par comparaison avec des diagrammes obtenus à partir de la littérature, d'expériences antérieures ou de simulation de diagrammes par ordinateur.

3- Mesure du paramètre de réseau : si le cristal est parfait et de structure connue, le paramètre de réseau est déterminé par l'équation de Bragg après indexation. Les paramètres de réseau déterminés par cette voie ont une très bonne précision, à condition que les mesures d'espacement entre les lignes et le centre du diagramme soient correctement effectuées. De plus, dans un cristal imparfait, la différence entre les lignes et celle du cristal parfait donne la contrainte. Il est ainsi possible de déterminer l'endommagement du matériau. Si les déplacements des raies sur six plans indépendants peuvent être mesurés, le tenseur des contraintes peut être calculé.

4- Orientation cristallographique des cristallites : il existe deux méthodes séparées qui permettent de déterminer l'orientation d'un cristal. La première est de déterminer l'orientation du diagramme en accord avec le plan image, la seconde en reliant le plan image à l'orientation du cristal examiné par rapport au microscope (référentiel échantillon). Pour une désorientation relative entre deux cristaux adjacents, la première méthode est suffisante ; par contre s'il s'agit d'orientation absolue, il faut considérer les deux référentiels (cristal et échantillon).

5- La précision des données cristallographiques : la précision obtenue dépend de la largeur angulaire des lignes de diffraction et des erreurs dues à la détermination de la géométrie de camera et de la linéarité des moyens d'enregistrement. Cette précision est de 0.2% pour la détermination d'orientation relative et passe à 1% pour des orientation absolues.

6- Mesure des contraintes plastiques par EBSD : Un domaine d'application où les analyses par EBSD sont devenues très utiles, est la mesure des contraintes plastiques. Queded [Queded, 1988] a utilisé EBSD pour une évaluation des contraintes plastiques, à partir de la mesure de l'intensité décroissante sur les bords des bandes de Kikuchi, en fonction de la contrainte croissante. Les bandes de Kikuchi deviennent diffuses ou moins exigeantes quand le cristal subit une déformation [Mackenzie, 1986].

III-6- MEB ET EBSD AU LABORATOIRE MICROSTRUCTURE ET DEFAULTS DES MATERIAUX DE L'UMC

Le système **EBSD** de notre laboratoire a été installé sur un microscope électronique à balayage de type **VEGA TS 5130 MM** (figure III.17) de la compagnie tchèque **TESCAN**, muni d'une platine goniométrique permettant six mouvements (trois translations suivant X, Y et Z, un basculement et deux rotations autour de Z) ; il est couplé au logiciel **CHANNEL 5** de la compagnie danoise **HKL Technology**.

Les électrons nécessaires à la formation du diagramme sont recueillis sur un écran de phosphore qui transforme ces électrons en photons optiques. Ces photons sont ensuite transportés à l'aide de fibres optiques vers une caméra CCD (Customs Camera Design) bas niveau de lumière. L'image du diagramme est ensuite transférée vers un système vidéo informatique qui permet la correction du bruit de fond, l'indexation du diagramme, le stockage et l'analyse des données par le logiciel **CHANNEL 5**.

◆ **Le logiciel d'exploitation EBSD CHANNEL 5**

Il est possible d'analyser un échantillon, soit en le laissant fixe et en déplaçant le faisceau d'électrons sur la surface, soit en déplaçant l'échantillon à l'aide du logiciel qui pilote la platine du MEB. Le pas de mesure minimal est alors de l'ordre du μm . Pour chaque pointé, le logiciel **CHANNEL 5** identifie, à partir des lignes de Kikuchi les angles d'Euler et la phase existante, grâce à une banque de données contenant des renseignements sur quelques phases, avec possibilité d'ajouter des données sur les phases qui manquent.

Le logiciel **CHANNEL 5** comprend une série de programmes qui permettent de traiter les informations acquises de différentes manières. Entre autres, il est possible de :

- tracer des cartographies de la zone analysée. Chaque pixel correspond à un pointé et chaque couleur correspond à une orientation cristallographique ;
- construire des figures de pôles directes et inverses ;
- calculer et tracer la fonction de distribution des orientations cristallographiques (FDOC) ;
- calculer des paires axe/angle de rotation d'un point par rapport à l'autre,
- déterminer et tracer sur les cartographies les joints de grains ;
- déterminer la spécialité des joints.
- caractériser la distribution des phases en présence, par de la reconnaissance de maille.



Figure III.17 : Système EBSD au Laboratoire Microstructure et Défauts. A gauche le MEB ; au centre un PC pour l'imagerie MEB et l'analyse d'images ; à droite un PC pour les analyses EBSD et EDX.

CHAPITRE IV

Résultats et Discussions

IV-1- INTRODUCTION

Lors de la synthèse de couches minces, plusieurs paramètres interviennent dans le processus de croissance de ces couches et au niveau des propriétés d'utilisation des pièces revêtues. Pour étudier l'influence de ces paramètres, des dépôts de nitrure de chrome ont été élaborés en utilisant la technique de pulvérisation magnétron.

C'est le taux d'azote qui détermine la stœchiométrie d'un film M_X-N_Y déposé. Pour les revêtements Cr-N : à partir de 30% d'azote, on obtient du CrN ; pour des taux d'azote inférieurs, c'est du Cr_2N qui est obtenu.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des revêtements Cr-N au cours de recuits entre 600 et 1000°C. Nous avons considéré en premier lieu l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur la morphologie des films, par des observations en microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons également effectué des caractérisations chimiques par microanalyse X (Energy Dispersive X-ray) sur la surface du film et sur la tranche. En parallèle, nous avons procédé à des essais de caractérisation cristallographique par reconnaissance de phases, sur la base de la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés.

IV-2- ECHANTILLONAGE

Nous avons utilisé des films minces de Cr-N et de Cr-Al-N déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron. L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode magnétron plane circulaire munie d'une cible de chrome pur à 99.98 % et de 10.16cm de diamètre. Le porte substrats est placé à une distance de 80 mm de la cible. La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur R.F. 13.56 MHz (0 – 1250 W). Les substrats utilisés sont des carrés de silicium (100), d'épaisseur 350 μm et de surface 1 cm^2 . Les conditions d'élaboration des dépôts sont regroupées sur le tableau IV.1.

Tension (V)	Intensité (A)	Puissance (W)	Pression Ar (mTorr)	N ₂ (%)	Ar (%)	Pression (10 ⁻⁶ Torr)	Temps de dépôt (min)
328 - 364	0.5	164 - 182	2.1	30	70	2.50	7.5 - 90

Tableau IV.1 : Conditions des dépôts.

Les traitements thermiques et les analyses effectués sur les dépôts Cr-N et Cr-Al-N étudiés dans ce travail sont regroupés sur le tableau IV.2.

	Echantillon		Recuit			Analyse
	Composition	Temps de dépôt (t_d) (mn) ou épaisseur(nm)	Température (°C)	Temps (h)	Atmosphère	MEB, EDX, EBSD
A-1	CrN	7.5 mn (530 nm)	brut	–	–	MEB/EDX
A-2			600	1	N ₂	
A-3			700			
A-4			800			
A-5			1000			
B-1	CrN	90 mn (~ 1200 nm)	600	1	N ₂	MEB/EDX
B-2			700			
B-3			800			
B-4			1000			
C-1	CrN	8 mn (600 nm)	800	2	Air	MEB/EDX/ EBSD
D-1	Cr ₂ N	1000 nm (60 mn)	brut	–	–	MEB/EDX
D-2			700	4	N ₂	
E-1	Cr-Al-N	1000 nm (60 mn)	brut	–	–	MEB/EDX
E-2			700	4	N ₂	

Tableau IV.2 : Traitements thermiques et analyses effectués sur les échantillons étudiés.

Nous présentons les observations et les analyses obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) et par microanalyse X (EDX) sur les échantillons regroupés dans le tableau IV.2. Ces observations montrent l'influence des paramètres d'élaboration (temps de dépôt et température de recuit) sur la morphologie et la stabilité thermique et mécanique des films minces de Cr-N.

IV-3- OBSERVATIONS DES FILMS Cr-N EN M.E.B

IV-3-1- Effet de la température de recuit sur la taille des grains des films

Les micrographies de la Figure IV.1 montrent l'effet de la température de recuit sur la taille des grains, pour des films CrN d'épaisseur ~ 530 nm, recuits pendant 1 heure, à 700°C (Figure IV.1 a), à 800°C (Figure IV.1b) et à 1000°C (Figure IV.1c). Nous pouvons voir que la taille des grains augmente sensiblement avec la température de recuit, mais il est important de noter que les couches minces de CrN de cette épaisseur restent toujours caractérisées par des

grains très fins, de l'ordre de quelques dizaines de nm. Andrievski et al. [Andrievski, 1995] ont observé une taille moyenne des grains de 90nm des films de CrN, d'épaisseur 500nm et déposés sur un substrat de silicium par évaporation par arc électrique.

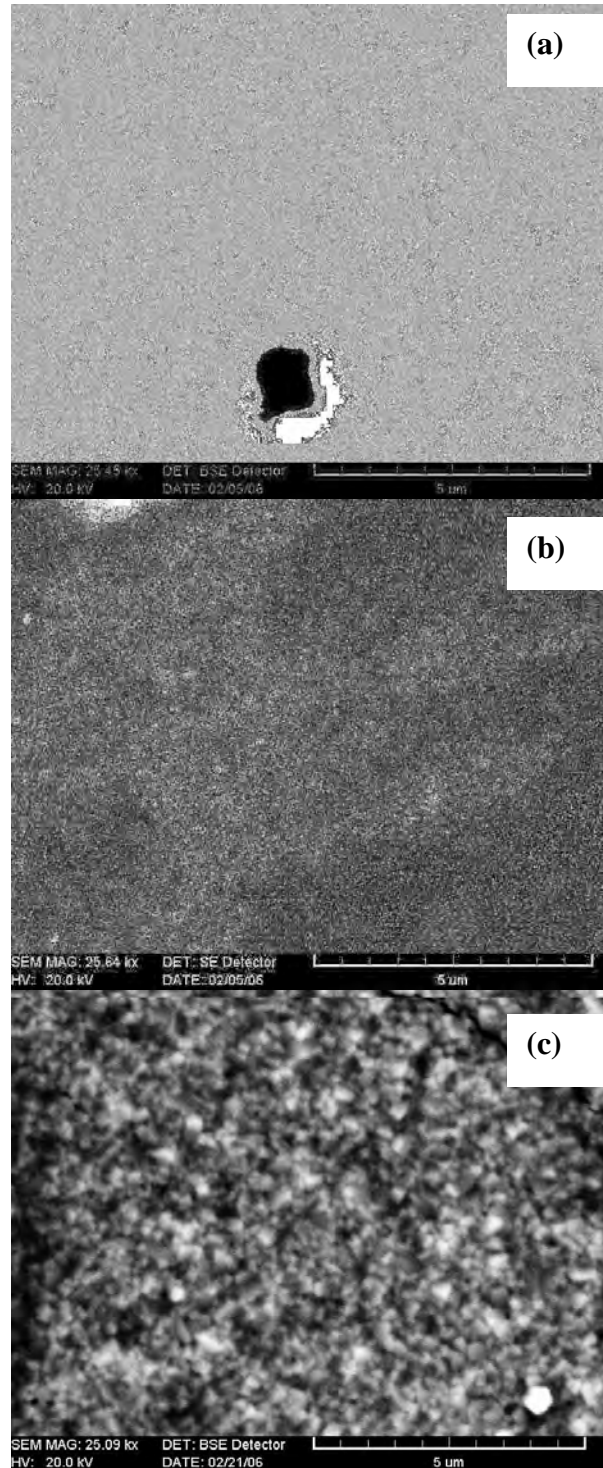


Figure IV.1 : Micrographies en MEB des films minces de CrN recuits pendant 1 heure à 700°C (- a -), à 800°C (- b -) et à 1000°C (-c-).

IV-3-2- Adhérence des films CrN

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche ne peut disposer des meilleures propriétés, que si elle adhère parfaitement au substrat.

IV-3-2-1- Effet de la température de recuit

La figure IV.2 montre des micrographes en MEB effectués sur les tranches des films minces CrN ($t_d = 7.5\text{mn}$), recuits entre 600 et 1000 °C (cf. tableau IV.2).

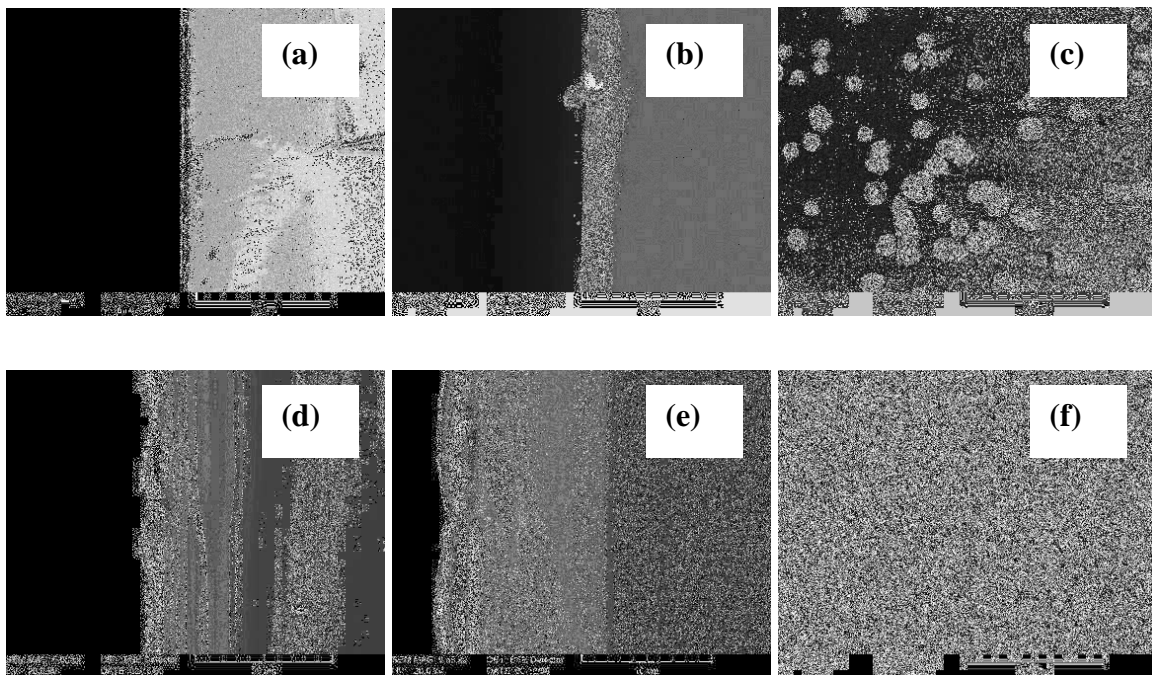


Figure IV.2 : Micrographies (MEB) des films CrN ($t_d = 7.5\text{ mn}$) recuits pendant 1 heure à :
-600°C {(a) coupe transversale G = 2000x, (b) coupe transversale G = 25000x, (c) surface}
-1000°C {(d) coupe transversale G = 5000x, (e) coupe transversale G = 25000x, (f) surface}.

Nous pouvons remarquer que l'adhérence des films au substrat diminue quand la température augmente. La figure IV.2e montre un décollement de la couche de CrN, pour l'échantillon recuit à 1000°C, l'adhérence du film recuit à 600°C semble par contre parfaite (figure IV.2b).

IV-3-2-2- Effet de l'épaisseur des films

Des films de CrN de différentes épaisseurs (correspondant à différents temps de dépôt, cf. tableau IV.2) ont été recuits à 1000°C, pendant 1 heure sous azote. Les micrographies

reportées sur la figure IV.3 montrent les différences morphologiques qui existent entre les dépôts de 7.5 mn et de 90 mn

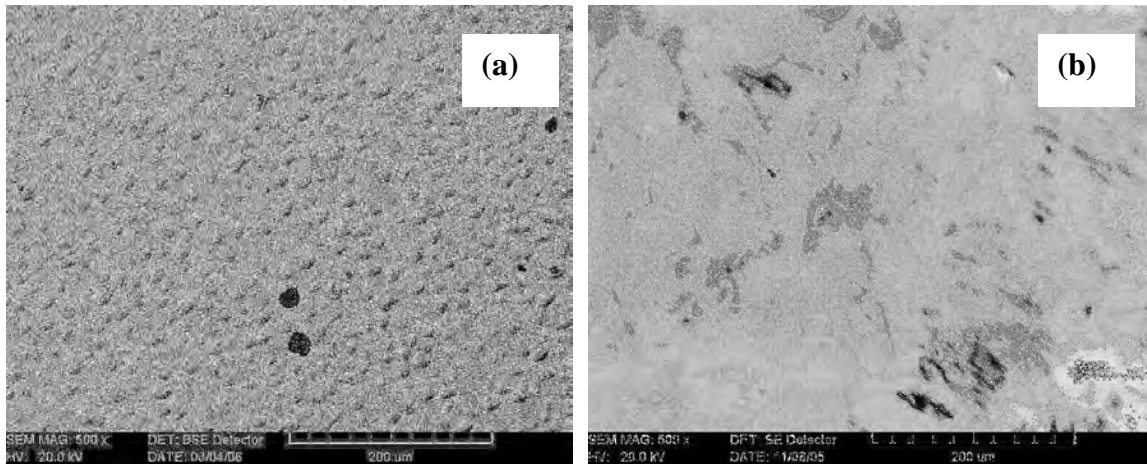


Figure IV.3 : Micrographie (MEB) : surfaces des films de CrN recuits à 1000°C pendant 1 heure ; $t_d = 7.5$ mn (-a -), $t_d = 90$ mn (-b-).

Il est généralement admis que l'adhésion des couches minces est d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible [Rech, 2002 ; Schaffer, 2000]. Des films de (Ti, Al)N avec un champ de contraintes résiduelles en compression peuvent avoir une adhésion jusqu'à trois fois supérieure à celle de films sollicités en traction [Schaffer, 2000] ; par contre, les contraintes résiduelles diminuent si ce type de films est soumis à une atmosphère oxydante (hautes températures), ce qui rend le film moins adhérent.

Il faut souligner que les contraintes interfaciales sont influencées par l'épaisseur, la rugosité, les porosités et les arêtes [Bhushan, 2001] ; plus un revêtement est épais, moins il résiste en fatigue. L'épaisseur des revêtements sera donc un paramètre important pour les applications industrielles.

IV-4- LES ANALYSES PAR EDX

IV-4-1- Effet de la haute tension sur la caractérisation des films minces

La tension d'accélération du faisceau d'électrons incidents est un des paramètres les plus importants de la microanalyse X.

- 1- Les électrons incidents ne pourront pas éjecter des électrons d'une énergie supérieure à la leur, le spectre va donc s'arrêter sur l'axe des abscisses à la valeur d'énergie qui correspond à la tension d'accélération. Par exemple, si on utilise une tension

d'accélération de 10kV, le photon le plus énergétique qui pourra théoriquement être détecté aura une énergie de 10keV.

- 2- La quantité de photons produite dans une gamme d'énergies est elle aussi fonction de la tension d'accélération. Le maximum de photons d'une énergie donnée sera produit pour une tension d'accélération ≈ 2.5 fois supérieure à l'énergie des photons. Par exemple, une tension d'accélération de 10kV sera efficace pour produire des photons de 4keV.

La figure (IV.4) présente les analyses EDX aux énergies 30 et 10keV, d'un film CrN, déposé sur un substrat de silicium ($t_d = 90\text{mn}$) et recuit à 600°C pendant 1h (cf. tableau IV.2, échantillon B-1).

On peut voir que, à $E_0 = 30 \text{ keV}$ (figure IV.4a), la réponse du silicium est très importante; l'analyse du film sera donc perturbée par le substrat. Quand l'énergie incidente diminue, $E_0=10\text{keV}$ (figure IV.4b), le pic du silicium disparaît, il ne reste que la réponse du film lui-même ; l'analyse sera donc plus correcte.

Il faut remarquer qu'il y a aussi une diminution du pic de chrome avec la diminution de l'énergie incidente. Elle est relativement faible dans le cas du film épais considéré ci-dessus. Elle peut être très importante dans le cas de films plus minces, comme on peut le voir en comptant les figures IV.4 et IV.5.

Les spectres EDX (a) et (b) de la figure IV.5 ont été obtenus pour un film CrN, déposé sur un substrat de silicium ($t_d = 7.5\text{mn}$) et recuit à 600°C pendant 1h (cf. tableau IV.2, échantillon A-2), respectivement aux énergies 30 keV et 10 keV.

Nous pouvons voir que la diminution, dans ce cas, est très importante. A titre indicatif, les pertes d'intensité pour le pic k_α du chrome sont, pour les deux échantillons considérés ci-dessus :

- $[I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) - I_{k\alpha, \text{Cr}}(10\text{kV})] / I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) = 0.10$, pour le film épais ($t_d = 90\text{mn}$),
- $[I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) - I_{k\alpha, \text{Cr}}(10\text{kV})] / I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) = 0.75$, pour le film très mince ($t_d = 7.5\text{mn}$).

Les rapports d'intensités correspondants sont :

- $I_{k\alpha, \text{Cr}}(10\text{kV}) / I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) = 0.90$, pour le film épais ($t_d = 90\text{mn}$),
- $I_{k\alpha, \text{Cr}}(10\text{kV}) / I_{k\alpha, \text{Cr}}(30\text{kV}) = 0.25$, pour le film très mince ($t_d = 7.5\text{mn}$).

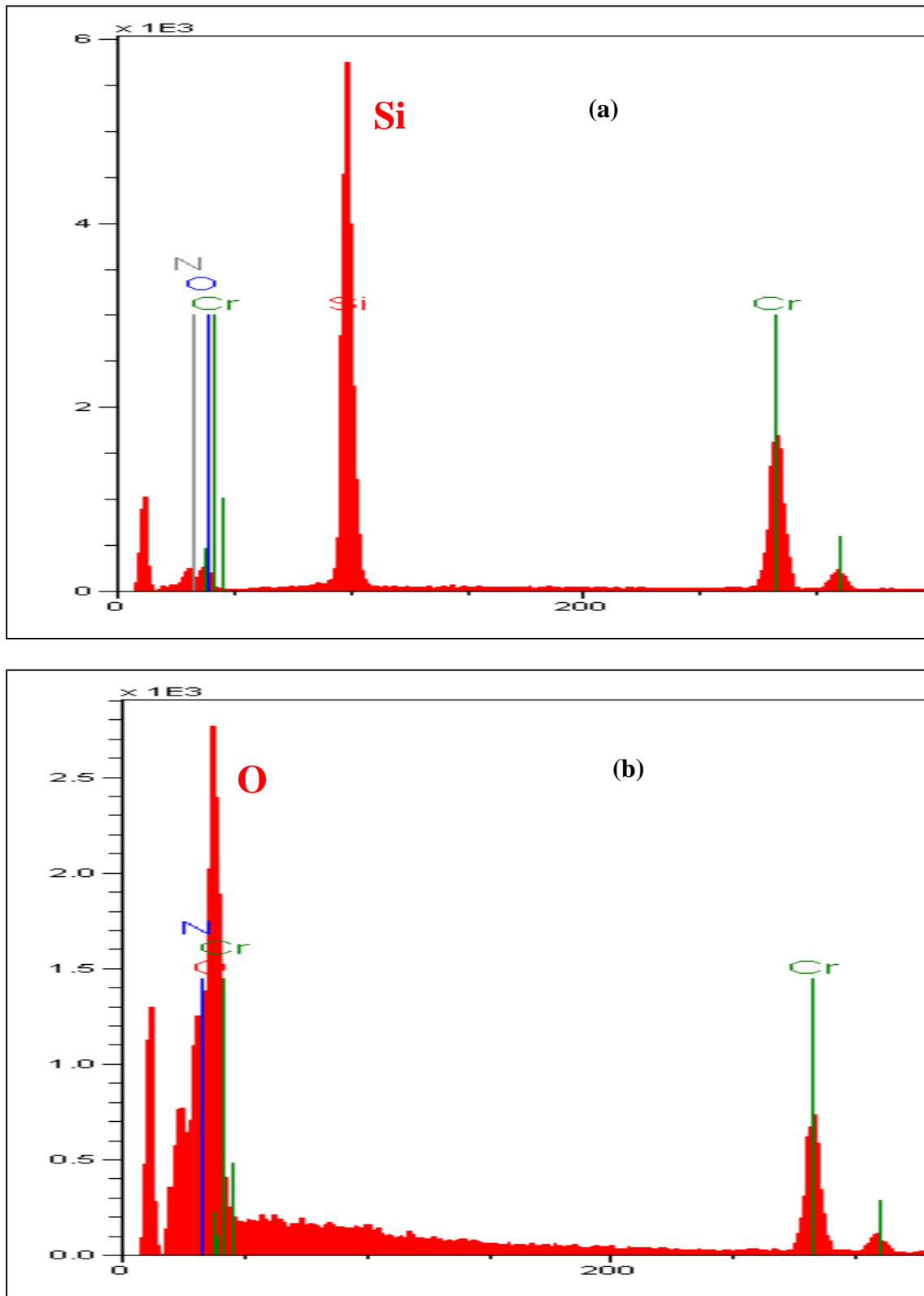


Figure IV.4 : Analyses EDX effectuées sur un film CrN ($t_d = 90$ mn) recuit à 600°C pendant 1h : (a) $E_0 = 30$ keV, (b) $E_0 = 10$ keV.

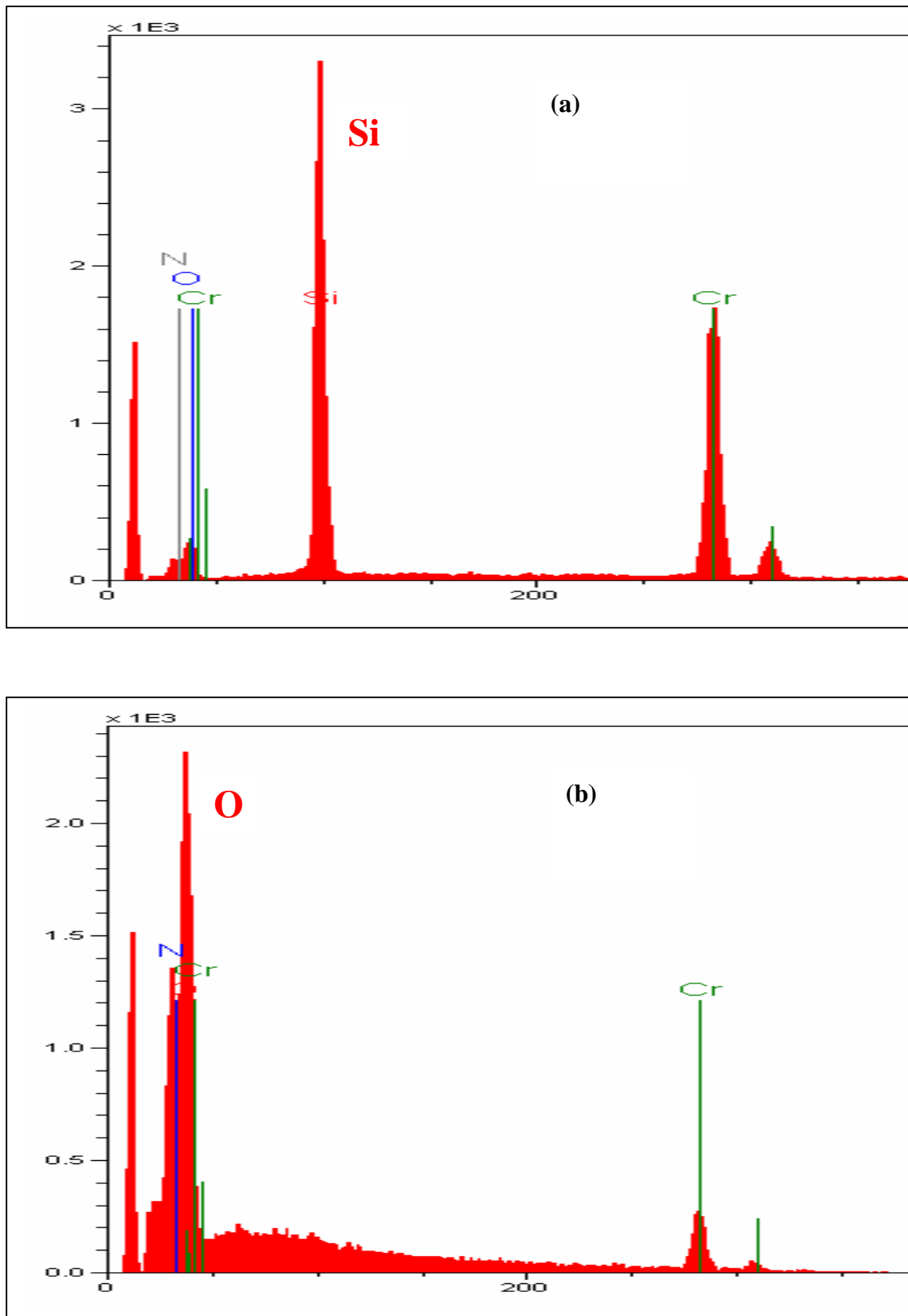


Figure IV.5 : Analyses EDX effectuées sur un film CrN ($t_d = 7.5$ mn) recuit à 600°C pendant 1 h : (a) $E_0 = 30$ keV, (b) $E_0 = 10$ keV.

Il est donc important de choisir une tension d'accélération compatible avec les films minces que l'on analyse (constituants et épaisseur).

Quand le microscope dispose d'une platine goniométrique, il est possible d'améliorer la réponse du film avec la possibilité de tilter l'échantillon.

IV-4-2- Effet de l'angle de tilt (θ) sur la caractérisation des films minces

La figure IV.7 présente des analyses EDX, à 10keV, d'un film CrN ($t_d = 7.5\text{nm}$) recuit à 600°C pendant 1h. On observe que le pic du chrome augmente considérablement quand l'échantillon est tilté à $\theta = 70^\circ$ (angle de tilt maximum existant dans notre équipement MEB) (figure IV.7b).

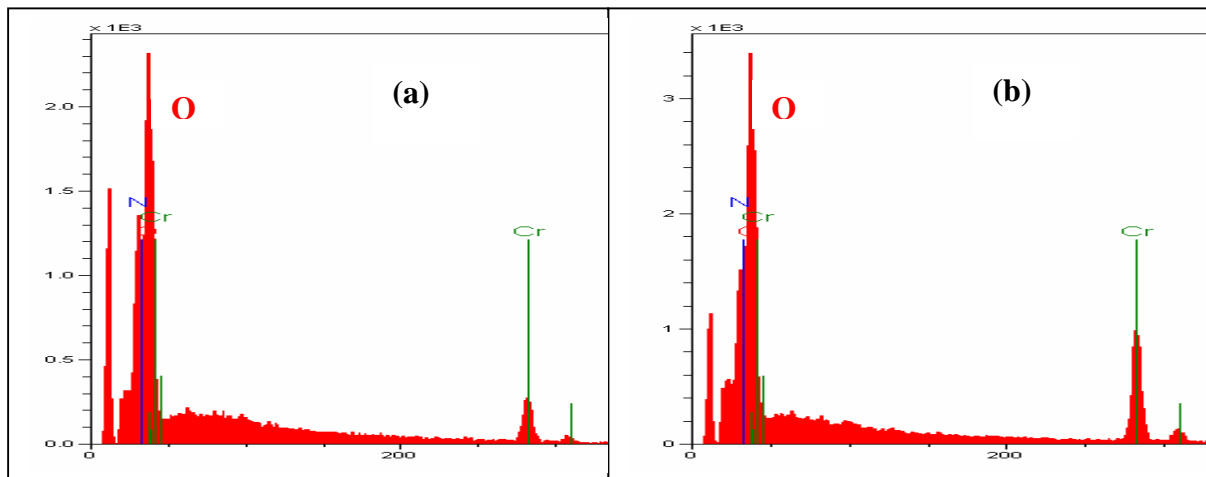


Figure IV.7 : Des analyses EDX, à 10keV, sur un film CrN ($t_d = 7.5\text{nm}$) recuit à 600°C pendant 1h et tilté à : (a) $\theta = 0^\circ$, (b) $\theta = 70^\circ$.

Les analyses quantitatives du tableau ci-dessous (tableau IV.3) montrent que c'est le film tilté à 70° et analysé sous 10keV qui est le plus proche de la composition stœchiométrique CrN.

$E_0 = 10 \text{ keV}$	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 70^\circ$
Cr (% at)	5	35
N (% at)	42	37
O (% at)	53	28

Tableau IV.3 : Analyses qualitatives sous 10keV, d'un film Cr-N recuit à 600°C pendant 1h, à $\theta = 0^\circ$ (sans tilt) et à $\theta = 70^\circ$ (avec tilt).

En résumé :

Les conditions optimales pour la microanalyse X (EDX) de films minces, déposés sur un substrat, nécessite dans l'ordre :

- Comme première condition, une diminution de la profondeur de pénétration des électrons incidents, donc de la tension d'accélération, pour éviter la réponse de la matrice.
- Comme deuxième condition, un tilt de l'échantillon (l'idéal serait l'incidence rasante), pour augmenter la réponse du film.

Remarques

- Le rapport (pic/bruit de fond) est évidemment meilleur pour les tensions élevées ($E_{max}=30 \text{ kV}$ pour notre microscope), mais pour une étude sur films minces, il faut diminuer la tension d'accélération pour éviter la réponse du substrat.

- D'un autre côté, la diminution de la tension d'accélération est limitée par les énergies des éléments constituant de l'échantillon analysé. Par exemple, pour notre échantillon CrN, la tension 5kV ne peut pas être utilisée parce que l'énergie incidente $E_0 = 5\text{keV}$ est inférieure à l'énergie du chrome $E_{k\alpha, Cr} = 5.41\text{keV}$.

Les observations reportées dans les paragraphes précédents montrent que pour avoir les meilleures conditions de travail sur les films étudiés, avec l'équipement MEB de notre laboratoire, nous devons travailler avec : HV = 10kV et $\theta = 70^\circ$. Tous les spectres EDX considérés dans les paragraphes suivants sont obtenus avec ces conditions.

IV-4-3- Oxydation des films : Observations et analyse

L'oxydation des revêtements de nitrure est un mécanisme important menant à la dégradation des propriétés mécaniques aux températures élevées [Huber, 1994 ; Panjan, 1996]. L'oxydation thermique a été beaucoup étudiée, par exemple dans le domaine les transformations de phases [Lu, 2001] et celui des microstructures [Hsieh, 2002]. Pour les films CrN, on peut citer les travaux de Chang et al. [Chang, 2004] sur les propriétés mécaniques des revêtements de CrN, oxydés aux températures élevées, dans diverses atmosphères.

L'oxydation thermique de CrN peut être décrite par la réaction chimique suivante:



La figure IV.9 présente des analyses EDX sur des films minces CrN ($t_d=90$ mn), recuits sous azote pendant 1heure entre 600 et 1000°C (cf. tableau IV.2). Les micrographies des échantillons considérés sont regroupées sur la figure IV.8. On peut voir que la microanalyse X (EDX) indique la présence de l'oxygène dans tous les films CrN.

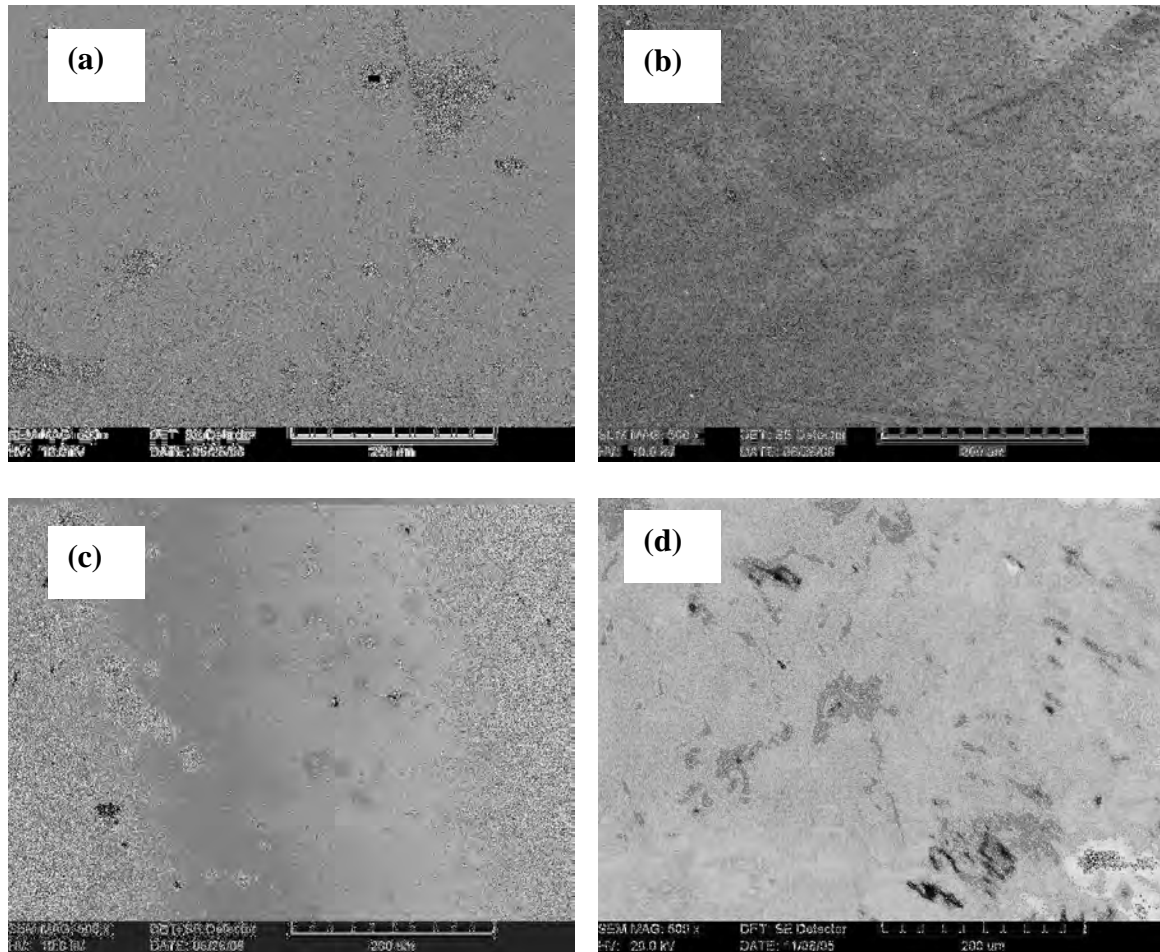


Figure IV.8 : Des micrographies en MEB sur des films CrN ($t_d = 90\text{mn}$) recuits pendant 1h sous N_2 à : (a) 600°C , (b) 700°C , (c) 800°C , (d) 1000°C .

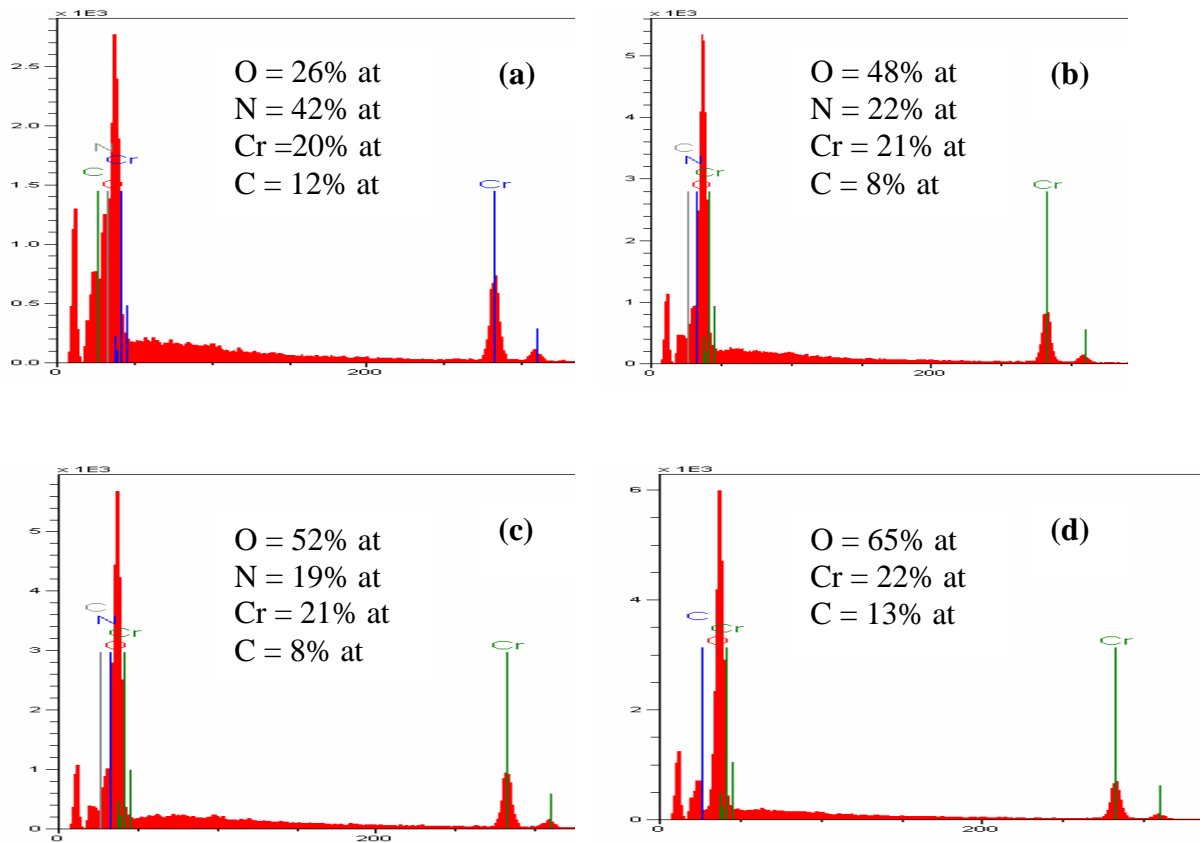


Figure IV.9 : Des microanalyses X sur des films CrN ($t_d = 90\text{mn}$) recuits pendant 1h sous N_2 à : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 1000°C.

On note la présence du pic d'oxygène pour toutes les températures de recuit et une diminution du pic d'azote quand la température du recuit augmente, il disparaît complètement à 1000°C. Nos observations sont en accord avec celles obtenues à partir de spectres DRX par Lu et ses collaborateurs [Lu, 2001]. Ils ont effectué des analyses par diffraction de rayons X sur des films de CrN recuits entre (400 – 1200°C) pendant 2 heures sous air, sous N_2 et sous atmosphère $\text{N}_2/\text{H}_2 = 9$ (figure IV.10). Leurs résultats indiquent que la phase Cr_2O_3 apparaît au-dessus de 700°C pour toutes les atmosphères mais, pour une température donnée, son intensité relative diminue avec l'augmentation du rapport ($P_{\text{N}_2} / P_{\text{O}_2}$). La phase CrN disparaît complètement à 1200°C et est remplacée en totalité par la phase Cr_2O_3 . Leurs observations pour les recuits sous air ont été confortées par des travaux plus récents [Chang, 2004]. Il faut souligner que ces différentes études utilisent la diffraction des RX, les résultats sont obtenus à partir d'une caractérisation globale et supposent donc que le remplacement de la phase CrN par la phase Cr_2O_3 se fait de manière homogène sur toute la surface.

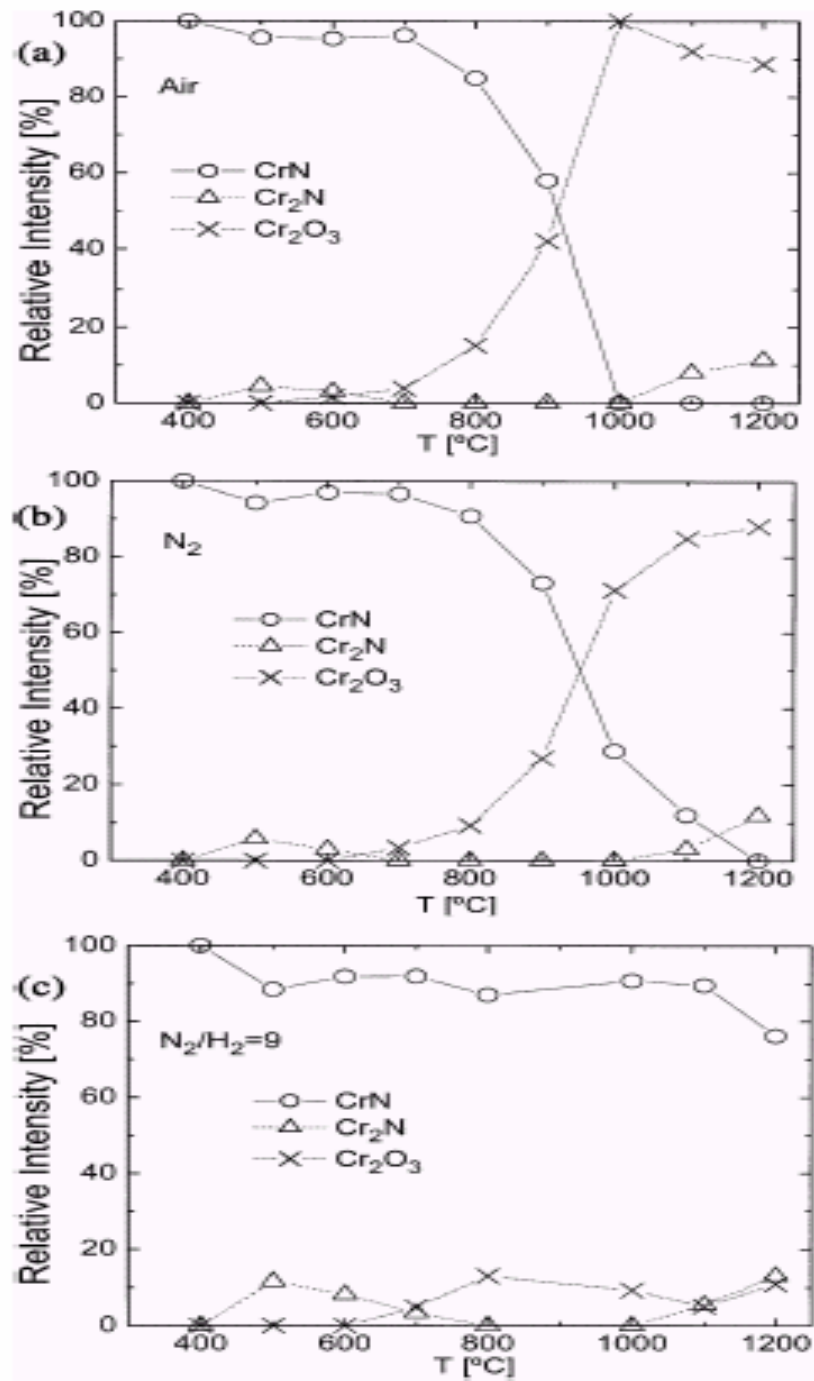


Figure IV.10 : Intensités relatives de CrN, Cr₂N et Cr₂O₃ en fonction de la température de recuit sous air (-a-), N₂ (-b-) et N₂/H₂ = 9 (-c-) [Lu, 2001].

Nous avons regroupé sur la figure IV.11 des microanalyses X effectuées en deux points différents sur un film CrN ($t_d = 7.5\text{mn}$, recuit à 600°C pendant 1h, cf. tableau IV.2). Nous

observons le pic d'oxygène dans les deux points, mais le pic d'azote existe uniquement pour un seul point. Cette différence de réponse montre que l'oxydation ne se fait pas de façon homogène sur tout le revêtement de nitrure, ce qui n'est pas détectable par la diffraction des rayons X. Cette observation permet d'étayer le fait qu'il existe donc dans la microstructure CrN des sites préférentiels pour la germination de la phase Cr_2O_3 . La formation de l'oxyde démarre probablement sur les joints de la phase CrN qu'elle remplace progressivement, comme ceci a été souligné par les travaux de Ichumira [Ichumira, 1993] qui se base sur des observations en MET pour affirmer que l'oxydation de CrN se produit par la diffusion très rapide de l'oxygène le long des joints de grains de CrN.

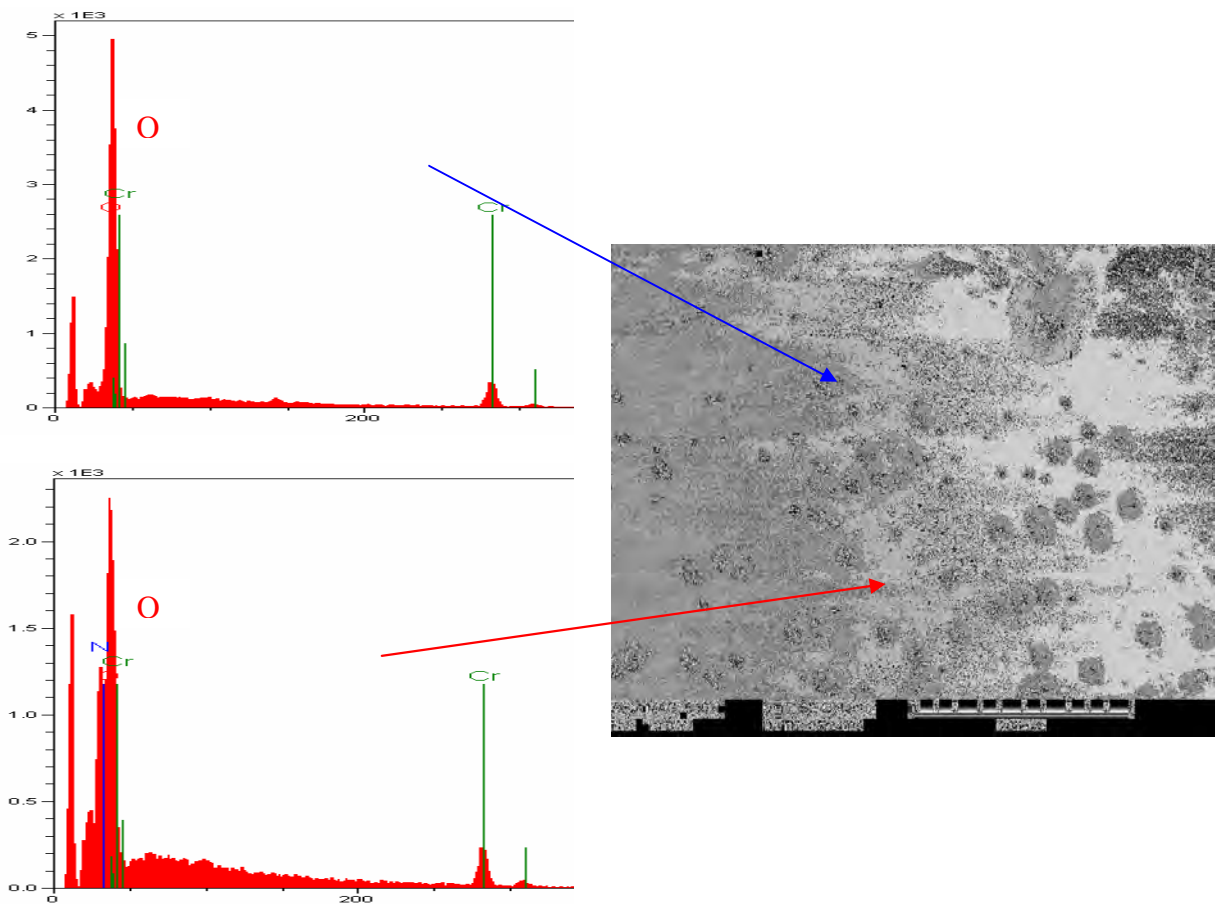


Figure IV.11 : Des analyses EDX combinées avec une micrographie en MEB de film CrN ($t_d=7.5\text{mn}$) recuit à 600°C pendant 1h sous N_2 .

La transformation $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ est associée à une diminution de N_2 [Milošev, 1997] ; par conséquent, la teneur en nitrure du revêtement devrait diminuer et celle de l'oxyde augmenter, quand la température d'oxydation augmente. En effet, on peut voir sur la figure IV.9 que le pic d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température de recuit ; par contre, le pic d'azote diminue avec la température, il disparaît complètement à 1000°C .

IV-5- COMPARAISON ENTRE LES FILMS Cr-N ET LES FILMS Cr-Al-N

Nous avons effectué une étude comparative sur l'adhérence et la stabilité thermique entre les films de Cr-N, des paragraphes précédents, et des films de Cr-Al-N, d'épaisseur $\sim 1 \mu\text{m}$.

IV-5-1- Adhérence des films

La figure IV.12 montre les micrographies en MEB des films Cr-Al-N (a et b) et Cr-N (c et d) considérés à l'état brut et après recuit.

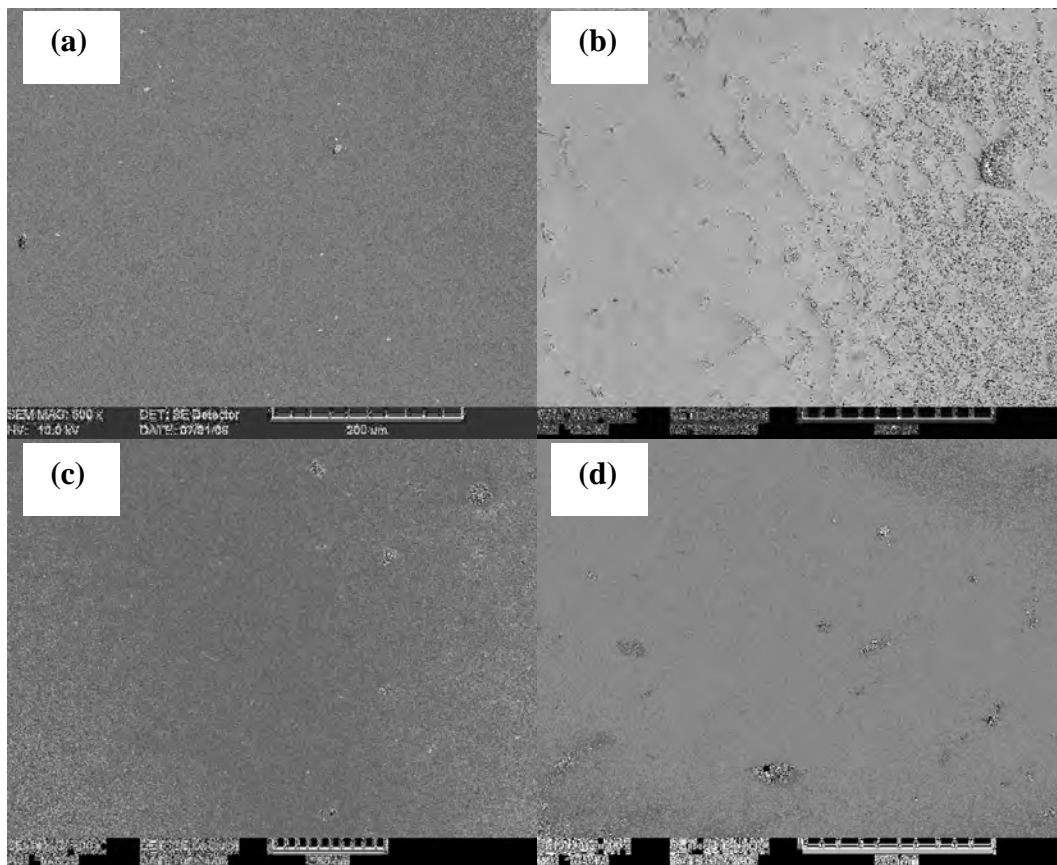


Figure IV.12 : Micrographies MEB :

- film Cr-Al-N brut (a) et recuit à 700°C pendant 4h sous N_2 (b).
- film Cr-N brut (c) et recuit à 700°C pendant 4h sous N_2 (d).

Nous pouvons remarquer, après recuit à 700°C pendant 4h, une importante densité de fissures sur les films Cr-Al-N (figure IV.12b), alors que les films Cr-N semblent parfaitement adhérents (figure IV.12d). Ces observations sont en accord avec celles effectuées sur des films de Cr-N et Cr-Al-N déposés sur de l'acier AISI-m2 [Brizuela, 2005]. L'adhérence sur le substrat d'acier est meilleure (pas de fissuration), mais elle diminue quand de l'aluminium est incorporé aux revêtements Cr-N. Tous les revêtements CrN ont montré une excellente adhérence au substrat d'acier, avec des valeurs de charge critique supérieures à 90N ; les revêtements CrAlN ont également présenté une bonne adhérence au substrat d'acier, mais avec des valeurs de charge critique plus faibles, de l'ordre de 60 N.

IV-5-2- Stabilité thermique des films

La figure IV.13 montre les analyses EDX des films Cr-Al-N (a et b) et Cr-N (c et d) considérés à l'état brut et après recuit.

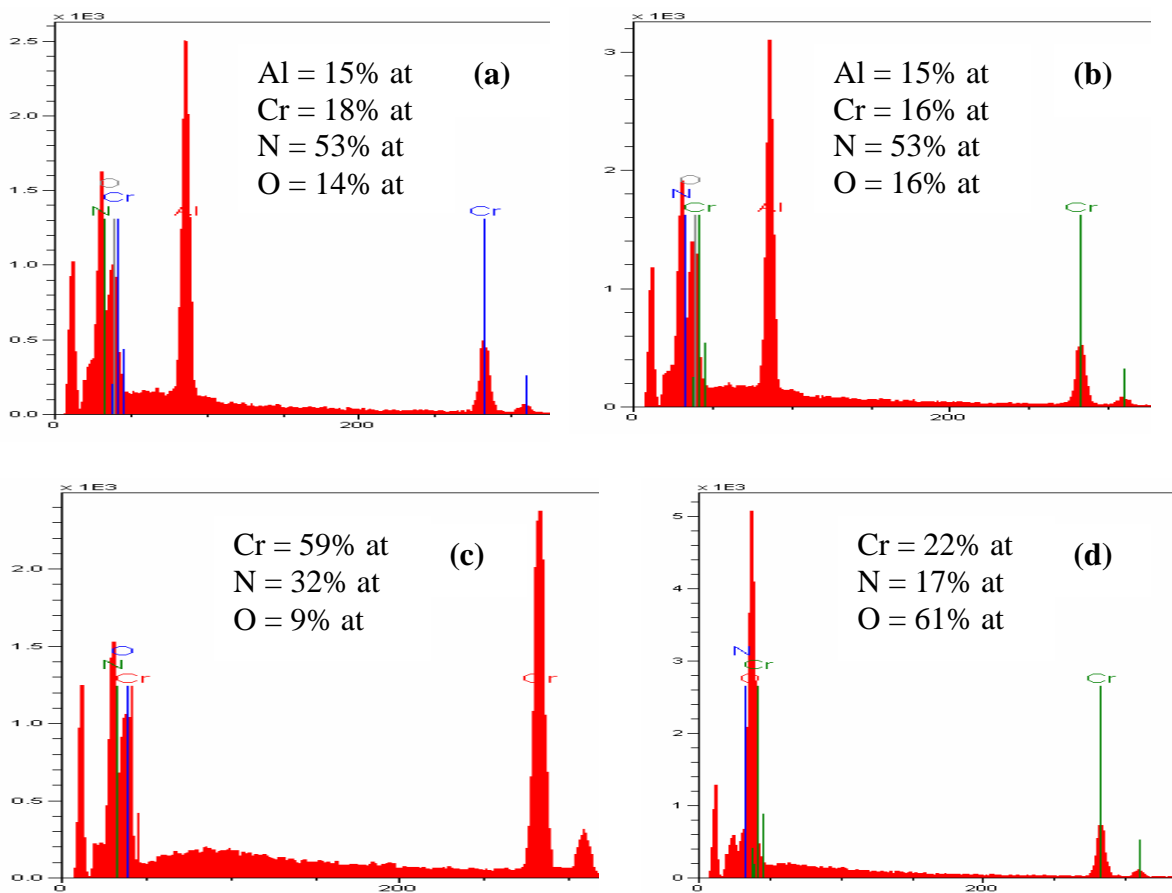


Figure IV.13 : Microanalyses EDX :

- film CrAlN brut (a) et recuit à 700°C pendant 4h sous N₂ (b).
- film CrN brut (c) et recuit à 700°C pendant 4h sous N₂ (d).

Rapport d'intensité O/Cr	Film Cr-Al-N		Film Cr-N	
	Avant recuit	Après recuit	Avant recuit	Après recuit
	0.78	1.00	0.15	2.77

Tableau IV.4 : Les rapports d'intensité O/Cr des films Cr-Al-N et Cr-N, avant et après recuit à 700°C pendant 4h.

Nous pouvons remarquer que le rapport O/Cr (tableau IV.4) augmente clairement pour le film Cr-N après recuit à 700°C, alors que ce changement n'est pas important pour le film Cr-Al-N.

Par conséquent, il apparaît clairement que les films Cr-Al-N présentent une stabilité thermique plus élevée comparativement aux films Cr-N. Cette stabilité des dépôts sur silicium est comparable à celle des dépôts sur acier [Brizuela, 2005]. En effet, les analyses EDX (en MEB) sur des films Cr-N et Cr-Al-N, déposés sur acier et recuits à 500°C et à 800°C, ont montré que les films Cr-Al-N ont une résistance à l'oxydation plus élevée que les films Cr-N.

IV-6- LES ANALYSES PAR EBSD

IV-6-1- Diffraction des films minces et diagrammes de Kikuchi

La technique de diffraction des électrons rétrodiffusés, mise en œuvre sur un microscope électronique à balayage, permet d'obtenir des informations cristallographiques sur des matériaux monocristallins ou polycristallins. En chaque point de l'échantillon balayé par le faisceau d'électrons se produit le phénomène de rétrodiffusion des électrons. Certains électrons rétrodiffusés sont diffractés dans des directions particulières de l'espace : on obtient sur un écran de phosphore un diagramme de diffraction constitué de pseudo-bandes ou lignes de Kikuchi.

La technique EBSD est utilisée pour la caractérisation des échantillons massifs depuis la fin des années 80, cet outil performant permet une caractérisation pratiquement complète du matériau. Son utilisation dans les études structurales sur films minces est très récente mais elle tend à acquérir rapidement une place prépondérante.

Dans cette étude, nous avons essayé de caractériser des films minces de Cr-N déposés sur des substrats de Si (100). Les films sont recuits à 800°C pendant 2 heures, pour étudier les caractéristiques structurales par EBSD.

Plusieurs paramètres interviennent sur l'obtention de diagrammes de diffraction de bonne qualité, en particulier pour la caractérisation des films minces.

IV-6-1-1- Angle de tilt (θ)

La figure IV.14 montre la différence entre deux diagrammes de Kikuchi obtenus avec les mêmes conditions de travail, pour des angles de tilt de 60° (a) et 70° (b).

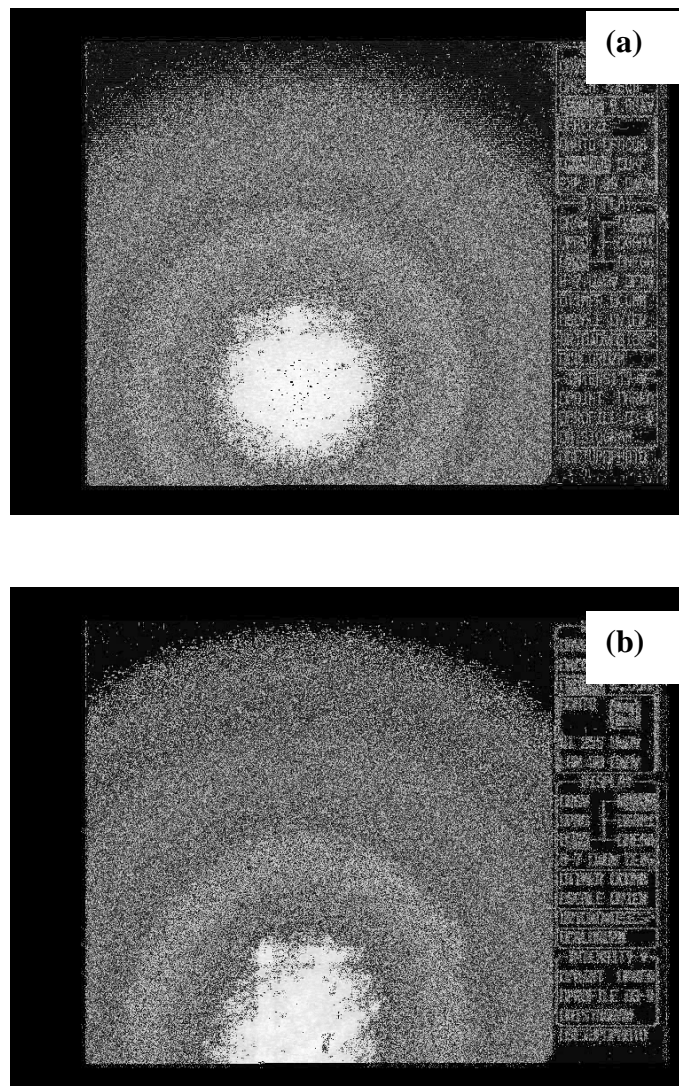


Figure IV.14 : Diagrammes de Kikuchi d'un film mince de Cr-N(échantillon C-1, cf tableau IV.2), obtenus avec : HV = 20kV; WD = 23.00mm; PC = 1; I = extrastrong; G =500_x;
(a) $\theta = 60^\circ$, (b) $\theta = 70^\circ$.

On peut voir que la qualité du diagramme est améliorée quand l'angle de tilt augmente. Le tilt maximum 70° (disponible sur le MEB de notre laboratoire) est le tilt généralement utilisé pour la technique EBSD sur des échantillons massifs. Il existe actuellement des microscopes électroniques à balayage équipés de platine goniométrique avec un angle de tilt entre -90° à 90° ou -25° à 80° .

En général, la technique EBSD est appliquée sur film mince avec un tilt de l'échantillon entre 60° et 70° [Humphreys, 2004]. Fairhurst et al. [Fairhurst, 2000] ont étudié la cristallographie des films minces du supraconducteur YBCO par EBSD, avec des échantillons tiltés à 70° . Il faut souligner que Troost et al. [Troost, 1994] ont pu observer un signal suffisant avec un angle de tilt de 60° seulement, pour analyser des échantillons possédant des grains de 50 nm de diamètre.

IV-6-1-2- Tension d'accélération (HV)

Les tensions d'accélération classiques sont de l'ordre de quelques dizaines de kV (typiquement HV = 10 à 30 kV). La figure IV.15 indique la différence entre deux diagrammes obtenus pour une tension de 20 kV (a) et une tension de 30 kV (b).

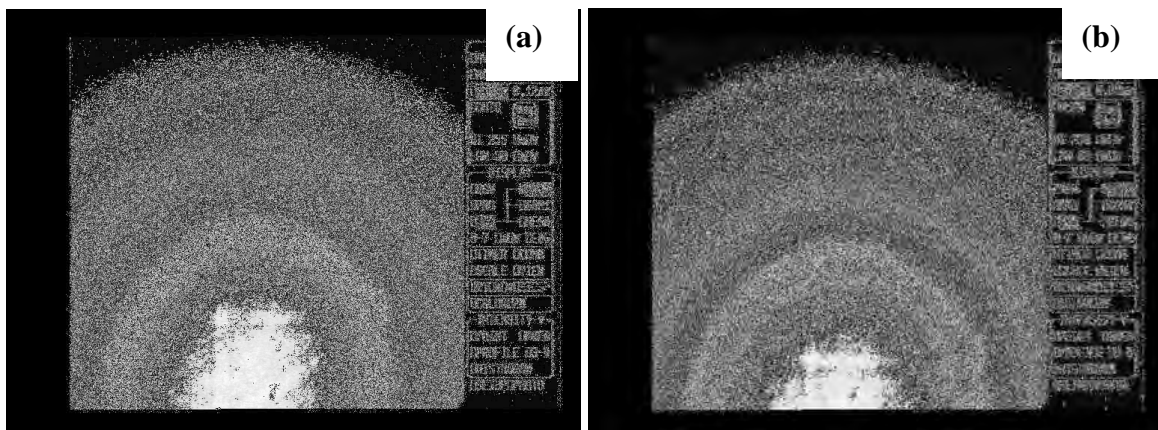


Figure IV.15 : Diagrammes de Kikuchi d'un film Cr-N (échantillon C-1, cf tableau IV.2) obtenu avec : WD = 25.00 mm; PC = 1; $\theta = 70^\circ$; I = extrastrong; G = $500\times$;
(a) HV = 20 kV; (b) HV = 30 kV

L'augmentation de la tension d'accélération mène à une amélioration du diagramme de Kikuchi. Baba-Kishi et al. [Baba-Kishi, 2002] montrent qu'un changement dans la valeur de

la tension d'accélération donne un changement de la largeur angulaire $2\theta_B$ des bandes de Kikuchi ; plus les bandes sont larges, plus elle sont analysées facilement. C'est l'utilisation d'une tension de 30 – 40 kV qui permet d'obtenir des diagrammes EBSD de bonne qualité.

IV-6-1-3- Distance de travail (WD)

La distance de travail (**Working Distance**) est la distance entre l'échantillon et la "lentille objectif". Plus la distance est courte, meilleure est la résolution des images. Sur des échantillons massifs, la WD généralement utilisée est entre 20-25mm, le logiciel d'exploitation HKL Channel5 conseille 23mm (cf § III-6).

La figure IV.16 montre des diagrammes de Kikuchi du film Cr-N avec différentes distances de travail, on observe que le diagramme est mieux centré quand la distance de travail diminue. En plus, la qualité des diagrammes de diffraction s'améliore pour une WD faible.

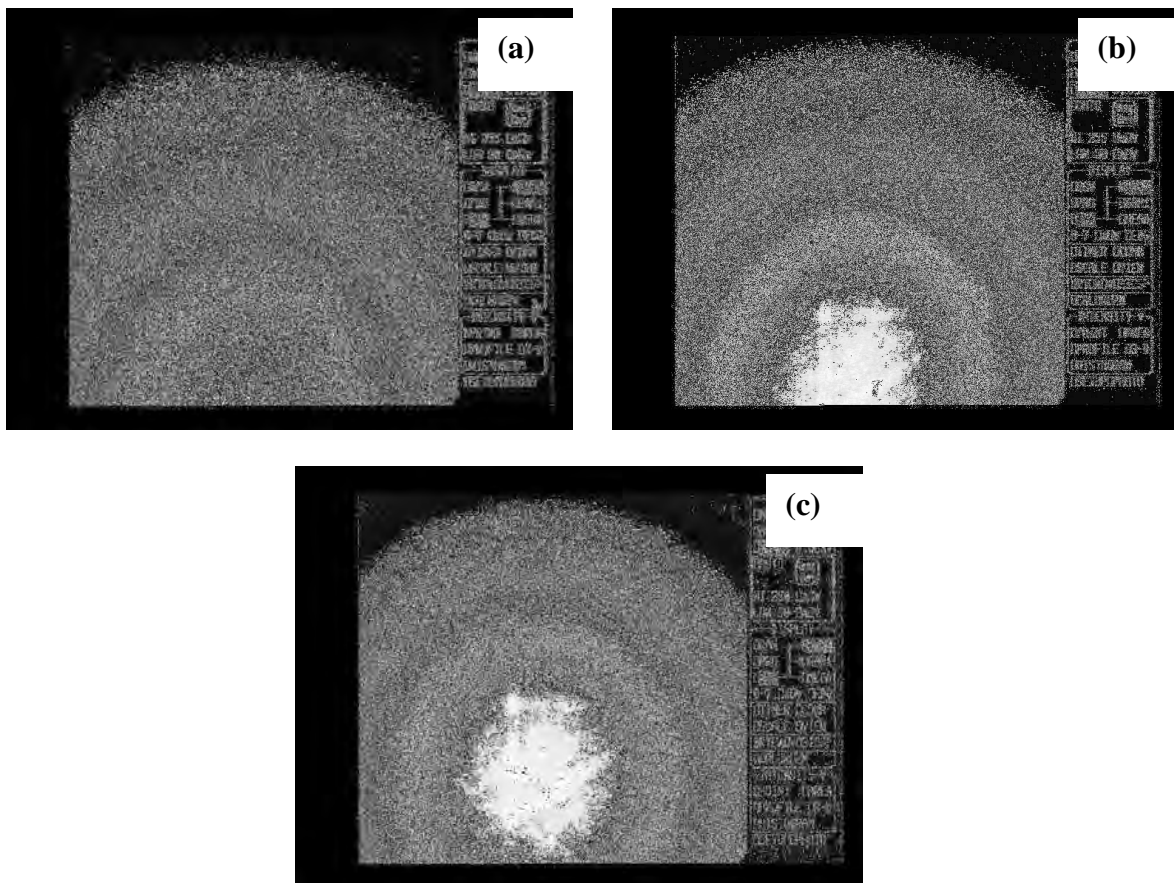


Figure IV.16 : Diagrammes de Kikuchi du film Cr-N (échantillon C-1, cf tableau IV.2) obtenu avec: HV = 20kV; PC = 1; $\theta = 70^\circ$; I = extrastrong; G = 500_x
WD = (a) 26.63 mm, (b) 23.00 mm, (c) 15.55 mm.

IV-6-2- Analyse Combinée de l'EBSD et de l'EDX

On a effectué une analyse combinée de l'EBSD et de l'EDX sur un échantillon de Cr – N, recuit à 800°C pendant 2 heures sous air (cf. tableau IV.2, échantillon C-1).

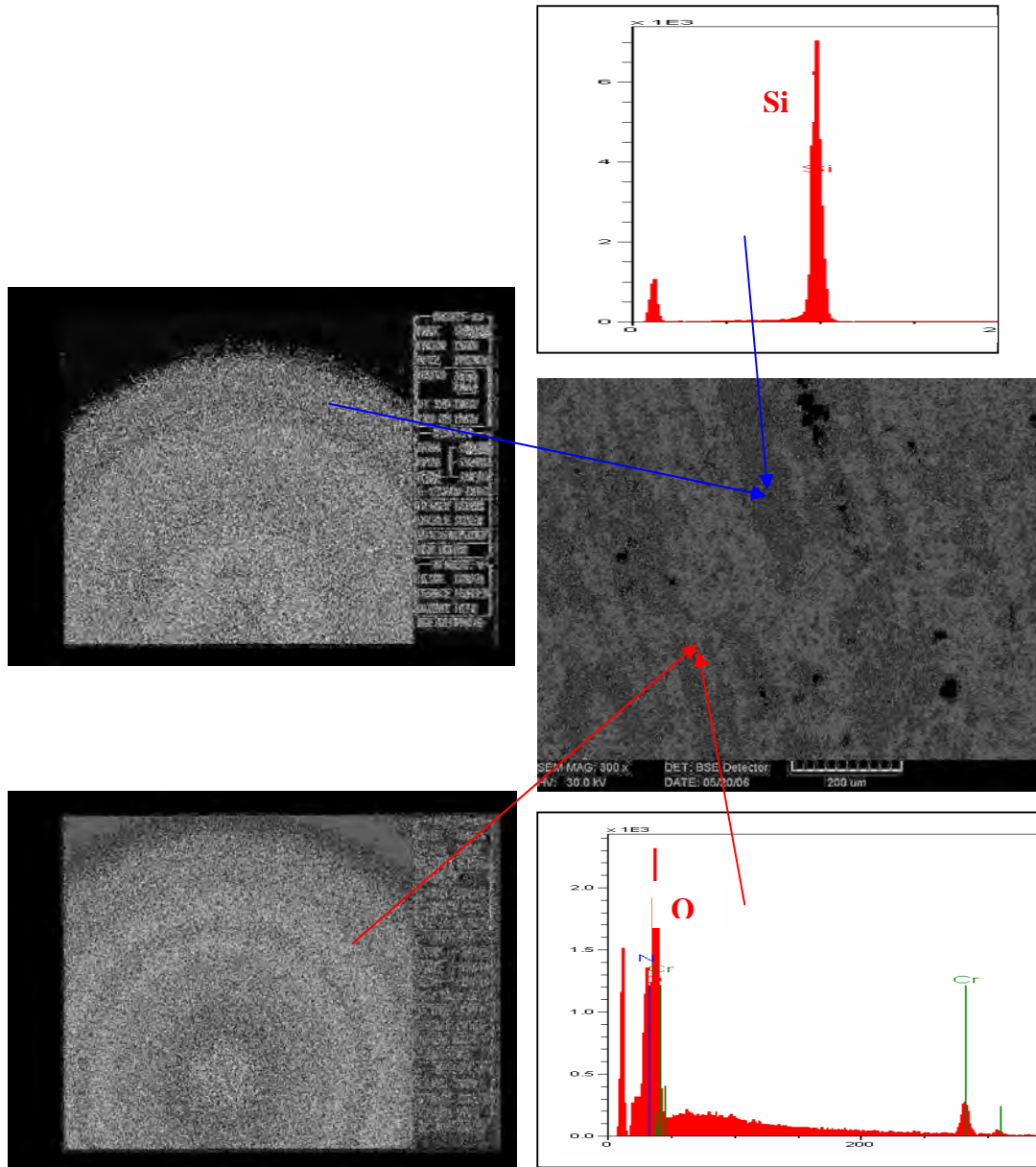


Figure IV.17 : Diagrammes de diffraction EBSD combinés avec des analyses EDX sur deux zones différentes d'un film Cr-N (échantillon C-1), recuit à 800°C pendant 2h sous air.

On peut voir sur la figure IV.17, qu'il existe un diagramme de diffraction sur les zones de décollement (signal de substrat Si) par contre il n'existe pas sur la couche de nitrure de

chrome lui-même. Donc les grains de Cr-N sont indétectables par la technique EBSD, sous un MEB-W, probablement du fait de leur taille nanométrique (taille inférieure à la sonde).

Le tableau IV.5 montre des résultats, sur la taille de grain minimale analysable et la résolution effective, obtenus par Humphreys [Humphreys, 2001] (avec un MEB-W et une caméra analogique) et des résultats obtenus avec un MEB-FEG et une caméra numérique [Pouchou, 2004].

	Résolution effective		Caméra	Taille de grain minimum	
	MEB-FEG	MEB-W		MEB-FEG	MEB-W
[Humphreys, 2001]	25 nm	100 nm	Analogique	300 nm	1 à 2 μm
[Pouchou, 2004]	10 à 20 nm	50 à 75 nm	Numérique	70 nm	100 nm

Tableau IV.5 : Résolution effective et taille de grain minimum.

Il est donc possible de caractériser, avec un MEB conventionnel et caméra numérique, des grains de 100 nm, mais il faut avoir recours à un MEB à émission de champ pour accéder à une information significative sur les échantillons qui ont une taille de grain plus petite (quelque dizaines de nm)

Nous avons effectué d'autres essais sur des films de Cr-N qui sont recuits à 1000°C pendant 4 heures sous azote. L'augmentation du temps et de la température de recuit augmente la taille de grain des films, mais elle reste toujours non détectable par notre technique EBSD.

**CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la caractérisation structurale de films minces de nitrures (Cr-N et Cr-Al-N), déposés sur des substrats de silicium. Nous avons considéré l'influence de quelques paramètres expérimentaux, d'élaboration et d'analyse, sur la caractérisation morphologique et cristallographique des films et sur les problèmes d'adhérence sur substrat et de stabilité thermique. Nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse X (EDX) et la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Cette technique ponctuelle de caractérisation, mise au point au cours des années 80, est devenue une méthode statistique de caractérisation au début des années 90, elle est actuellement l'outil le plus performant du microscope électronique à balayage. Son utilisation, dans un microscope électronique à balayage à filament W, est devenue un outil standard pour les métaux massifs, mais reste encore actuellement problématique pour les films minces. Parmi les quelques travaux portant sur la caractérisation des films par EBSD, il n'y a, à notre connaissance, aucune étude sur les films Cr-N.

Nous avons procédé en premier lieu à des traitements thermiques sous différentes atmosphères, pour étudier la stabilité thermique des films. Du point de vue analyse, nous avons commencé par la caractérisation morphologique des films minces de nitrures de chrome :

- ▶ Les films de CrN ont une structure nanométrique, la taille des grains est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

- ▶ Ils montrent une excellente adhérence aux substrats aux basses températures et pour les faibles épaisseurs.

L'analyse EDX a montré que :

- ▶ A partir de 700°C, il y a apparition d'oxygène dans les films de CrN, jusqu'à 1000°C ; l'azote est remplacé par l'oxygène, la phase CrN disparaît et est transformée en phase Cr₂O₃. Les films de nitrure de chrome sont stables thermiquement jusqu'à environ 700°C, ce qui confirme bien les limites d'application des dépôts CrN.

- ▶ Les revêtements ternaires de CrAlN présentent une meilleure stabilité thermique que les revêtements de CrN (pour un recuit sous azote à 700°C), mais les revêtements de CrN présentent une meilleure adhérence à 700°C par rapport aux revêtements de CrAlN.

► L'EDX a permis de montrer la distribution des phases en présence et complète ainsi la technique DRX usuellement utilisée. L'oxydation ne se fait pas de façon homogène sur tout le revêtement de nitrure, ce qui n'est pas détectable par la diffraction des rayons X. Il existe dans la microstructure CrN des sites préférentiels pour la germination de la phase Cr₂O₃.

► La comparaison entre les résultats de divers essais préliminaires a montré que les conditions optimales pour la microanalyse X (EDX) de films minces, déposés sur un substrat, nécessite dans l'ordre : comme première condition, une diminution de la profondeur de pénétration des électrons incidents, donc de la tension d'accélération, pour éviter la réponse de la matrice, en restant évidemment dans la limite des énergies des éléments constituant l'échantillon analysé ; comme deuxième condition, un tilt de l'échantillon pour augmenter la réponse du film.

Nous avons suivi la caractérisation cristallographique des films minces de nitrure de chrome par la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) :

► La détermination des orientations par les électrons rétrodiffusés est très sensible au cas des revêtements de structure nanométrique, l'étude de ces revêtements nécessite l'utilisation d'un canon à émission de champ (FEG : Field Emission Gun).

A l'issue de ce travail, nous souhaitons développer un axe de recherche "Couches dures et applications" qui s'inscrira dans le domaine des couches minces. Et ce, pour créer une dynamique qui peut ouvrir une voie de coopération constructive avec l'industrie, pour l'étude des problèmes d'adhérence de films minces de nitrures déposés par les techniques PVD.

L'utilisation d'autres traitements et de nouveaux matériaux pourront être définis et étudiés ultérieurement.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Adams J. B., Wang Z. Y., Li Y., Thin Solid Films 365, 201, (2000).
- 2 Agouram S., Thèse de doctorat, Université Notre-Dame de la paix, Namur, (2003).
- 3 Alberts L., Leutenecker R., Wolf G. K., Surf. & Coatings Technol. 84, 443 – 447, (1996).
- 4 Almer J., Oden M., Hultman L., Håkansson G., Journal of Vacuum Science and Technology A 18, 121, (2000).
- 5 Andrievski R. A., Anisimova I. A., Anisimov V. P., Makarov V. P., Popova V. P., Thin Solid Films 261, 83 – 86, (1995).
- 6 Ayad A., Thèse de Magister en Sciences des Matériaux, Univ. Mentouri Constantine, (2005).
- 7 Baba-Kishi K. Z., Journal of Materials Science 37, 1715 – 1746, (2002).
- 8 Balzers B., site web www.balinit.balzers.com, 21 mars (2001).
- 9 Bargel H.J. et Schulze G., Werkstoffkunde, Dusseldorf VDI-Verlag GmbH, (1988).
- 10 Battailr C. C., Srolovitz D. J., J. Appl. Phys. 82, 6269, (1996).
- 11 Baudin T., Penelle R., J. Appl. Cryst., Vol 26, p 207, (1994).
- 12 Baudin T., Penelle R., Met. Trans. A, Vol 24A, p2299, (1993).
- 13 Bertrand G., Savall C., Meunier C., Surface & Coatings Technology , vol96, 323-329, (1997).
- 14 Bhushan B., Modern Tribology Handbook-Tome 2, Editions CRC Press, ISBN 0-8493-8403-690000, (2001).
- 15 Biham O., Furman I., Karimi M., Vidali G., Kennett R., Zeng H., Surf. Sci. 400, 29, (1998).
- 16 Böttcher A., Gerber T., Lücke K., Materials Science and Technology, vol 8, p16, (1992).
- 17 Bradley R. M., Harper J. M. E., Smith D. A., Appl. Phys. 60 (12), 4160, (1986).
- 18 Brizuela M., Garcia-Luis A., Braceras I., Oñate J. I., Sánchez-López J. C., Martínez D., López-Cartes C., Fernández A., Surface & Coatings Technology 200, 192-197, (2005).
- 19 Broszeit E., Friedrich C., Berg G., Surface & Coatings Technology 115, 9 – 16, (1999).
- 20 Brütsh R., Thin Solid Films, vol 126, p313, (1985).
- 21 Bunge H. J., Esling C., Techniques de l'ingénieur, Textures et anisotropie des matériaux, vol. MC n° M605, p39, (1997).
- 22 Burat O., Thèse de doctorat, Université Paris XI, (1991).
- 23 Calnan E.A., Williams B.E., Transactions A.I.M.E. V 194, p743, (1952).
- 24 Cetim, « Les revêtements CVD et PVD appliqués aux outils de coupe », document de formation, (1994).
- 25 Chang K.-L., Chung S.-C., Lai S.-H., Shih H.-C., Applied Surface Science 236, 406-415, (2004).

- 26 Chaudouët P. communication personnelle (LMGP), Saint-Martin d'Hères Cedex, (2004).
- 27 Chekour L., Thèse de Doctorat, Université de Constantine, (2003).
- 28 Coulomb P., Les textures dans les métaux de réseau cubique, Ed. Dunod, Paris, (1972).
- 29 Darlington E. H., J. Phys. D: Appl. Phys. 8, 85, 1975.
- 30 Dobrev D., Thin Solid Films 92, 41, (1982).
- 31 Duval A., Bouquillon A., « La microscopie électronique à balayage », document de formation du Laboratoire de recherche des musées de France, (1993).
- 32 Eberhart J.-P., Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, Paris, (1997).
- 33 Fairhurst R. J., Zhai H.-Y., Meen J. K., Elthon D., Physica C 341 – 348, 2019 – 2020, (2000).
- 34 Fischer K., "Gradienten der Struktur-und Gefügeparameter in TiN- Hartstoff-schichten", Thesis Freiberg University of Mining and Technology, (1997).
- 35 Gall D., Kodambaka S., Wall M. A., Petrov I., Greene J. E., J. Appl. Phys. 93, 9086, (2003).
- 36 Gilmer G. H., Huang H., Roland C., Comput. Mater. Sci. 12, 354, (1998)
- 37 Gilmer G. H., Huang H., Rubia T. D., Torre F. D., Baumann F., Thin Solid Films 365, 189, (2000).
- 38 Guemmaz M., Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg 1) (1997).
- 39 Guetaz V., Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, (2002).
- 40 Guglya A., Marchenko I., Nekludov I., Surface & Coatings Tech. vols 173-174, p1248, (2003)
- 41 Hartman P., Perdok W. G.; Acta Cryst. 8 : I pp 49–52, II pp 521–524, III pp 525–529, (1955).
- 42 Holzapfel B., Betz V., Schlafer D., Bauer H. D., Schultz L., IEEE Trans. Appl. Supercom. 9 (2), 1479, (1999).
- 43 Hones P., Sanjires R., Levy F., Surface & Coatings Tech., vols 94-95, pp398-402, (1997).
- 44 Hones P., Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2000).
- 45 Hsieh W. P., Wang C. C., Lin C. H., Shieu F. S., J. Electrochem. Soc. 149, 234 – 238, (2002).
- 46 Huber E., Hofmann S., Surf. Coat. Technol. 68 – 69, 64 – 69, (1994).
- 47 Hultman L., Vacuum 57, p1-30, (2000).
- 48 Humphreys F. J., Scripta Materialia 51, 771 – 776, (2004).
- 49 Ichumira H., Kawana A., Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 18-5, 3 Chome, Nakakokubun Ichikawa-shi, Chiba, 272 Japon, (1993).
- 50 Jacquot P., Conférence ATTT (Ass.Tech.Trait.Therm.), Toulouse 23-24 octobre 2001, (2001).
- 51 Johansson B. O., Helmersson U. and Sundgren J.-E., J. Appl. Phys., vol58, p3112, (1985).
- 52 Kashwagi K., Kobayashi K., J. Vac. Sci. Techn., A 4 (2), Mar/Apr 1, (1986).

- 53 Keller G., Co K., Verschleiss Schutz Technik, site web www.vst-keller.de, (2004).
- 54 Klocke F., Kempa B., Kleinjans M., Int. Symp. On "The coating", Thessaloniki - Grèce, pp. 127–137, (1999).
- 55 Knotek O., Bosch W., Atzor M., Munz W.D., Hoffmann D., Goebel J., High Temperatures–High Pressures, vol18, pp435- 442, (1986).
- 56 Knuyt G., Quaeyshaegens C., D’Haen J., Stals L. M., Surf. Coat. Technol. 76 – 77, 311, (1995).
- 57 Lai F. D., Wu J. K., Surface and Coatings Technology 64, 53, (1999).
- 58 Lu F. –H., Chen H. –Y., Thin Solid Films 398-399, 368-373, (2001).
- 59 Ma C.-H., Huang J.-H., Chen H., Thin Solid Films 446, 184 – 193, (2004).
- 60 Mackenzie R. A. D., Dingley D. J., Proc. Xlth Int. Cong. On Electron Mecroscopy, J. Elect. Microscopy Supplement 35, p709, (1986).
- 61 Martinez E., Romero J., Lousa A., Esteve J., Surface & Coatings Technology vols163–164, pp 571–577, (2003).
- 62 Mendibide C., Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003).
- 63 Merlin J., Fouquet F., Massardier V., « Métallurgie : Applications au cas des tôles minces en acier-Du processus de transformation à la mise en œuvre », Cours CAST, (2001).
- 64 Milošev I., Strehblow H.-H., Navinšek B., Thin Solid Films 303, 246 – 254, (1997).
- 65 Muller K. H., Applied Physics, vol A40, pp. 209–213, (1986).
- 66 Nouveau C., Thèse de doctorat n° 2116, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers (ENSAM) , Cluny, (2001).
- 67 Panjan P., Navinšek B., Cvelbar A., Zalar A., Milošev I., Surf. Coat. Technol. 281 – 282, 298 – 301, (1996).
- 68 Pelleg J., Zevin L. Z., Lungo S., Croitoru N., Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, Thin Solid Films, vol.197, pp.117-128, (1991).
- 69 Penelle R., Parniere P., Ecole d’été Oléron, Ed. F. Moussy et P. Franciosi IRSID, p156, Paris, (1990).
- 70 Perrin M., Cours de la microscopie électronique à balayage et microanalyse, C.M.E.B.A. (Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse), (2004).
- 71 Philippon J., La diffraction des rayons X, Mission de la recherche et de la technologie, (2003).
- 72 Pouchou J. L., « L’analyse EBSD, Département des Matériaux Métalliques et Procédés » Editions du groupe GN (2004).
- 73 Quested P. N., Henderson P. J., Mclean M., Acta. Met. Mater., vol 36, p2743, (1988).
- 74 Rech J., Thèse de doctorat, ENSAM Cluny, (2002).
- 75 Richardt A. et Durand A. -M., "Le vide, les couches minces – les couches dures", Ed. In Fine, Paris (1994).
- 76 Richardt A. et Durand A. -M., "La pratique du vide et des dépôts de couches minces", Ed. In Fine, Paris (1995).
- 77 Rosenberg A., Tiller W. A., Acta Metallurgica 5, p 565, (1957).

- 78 Rouag N., Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Université Paris XI - Orsay, (1988).
- 79 Schaffer E., Kleer G., Mechanical behavior of (Ti, Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment, *Surface & Coatings Technology*, n° 133-134, pp. 215 – 219, (2000).
- 80 Schulz U., Oettel H., Bunk W., *Z.Metallk.* vol 87, pp488–492, (1996).
- 81 SFV (Société Française du Vide) "Cours d'obtention des couches minces", Volume 3, (1994).
- 82 Sundgren J.-E., *Thin Solid Films*, vol 128, p21, (1985).
- 83 Toth L. E., "Transition metal carbides and nitrides", Academic Press, New York, (1967).
- 84 Trager-Cowan C., Manson-Smith S. K., Cowan D. A., Sweeney F., McColl D., Mohammed A., Timm R., Middleton P. G., O'Donnell K. P., Zubia D., Hersee S. D., *Materials Science and Engineering*, vols 19-21, B82, (2001).
- 85 Troost K. and Kamminga J.-D., *Proc. Microscopy and Microanalysis (The microscopy Society of America, USA)*, p. 606, (1994).
- 86 Van Stappen M., Stals L.M., Kerkhofs M., C. Quaeys, *Surface & Coatings Technology* vols 74-75, pp629-633, (1995).
- 87 Van Wyk G. H., Smith H. J., *Nucl. Instrum. Methods A170*, 443, (1980).
- 88 Vincent M., Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainant Cambrésis, (2001).
- 89 Wolfenden A., *Scripta Metall.* vol 3, p429, (1969).
- 90 Zhang P. , Zheng X., Wu S., He D., *Computational Materials Science* 30, 331-336, (2004).
- 91 Zhao Z. B., Rek Z. U., Yalliso S. M., Bilello J. C., *Thin Solid Films* xx, xxx-xxx, (2004).

Résumé

Cette étude a porté sur la caractérisation morphologique et cristallographique de couches minces dures de nitrure de chrome Cr-N et de couches ternaires Cr-Al-N, élaborées par dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapour deposition).

Nous avons considéré l'influence des paramètres expérimentaux, comme le temps de dépôt et l'épaisseur des films d'une part, le temps et la température de recuit d'autre part, sur la morphologie et l'anisotropie cristallographie (texture) de films CrN et CrAlN déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron. Nous avons procédé à des caractérisations en microscope électronique à balayage (MEB), par microanalyse X (EDX) et par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

La comparaison entre les résultats de divers essais préliminaires a montré que les conditions optimales pour la microanalyse X (EDX) de films minces, déposés sur un substrat, nécessite dans l'ordre : comme première condition, une diminution de la profondeur de pénétration des électrons incidents, donc de la tension d'accélération, pour éviter la réponse de la matrice ; comme deuxième condition, un tilt de l'échantillon pour augmenter la réponse du film.

Des recuits d'une heure, entre 600°C et 1000°C, effectués sur des revêtements CrN, pour différentes épaisseurs entre 0.5 µm et 1 µm, ont montré la stabilité thermique de ces revêtements aux basses températures. Un recuit de 4 heures à 700°C sur des revêtements de CrAlN, d'épaisseur ≈ 1 µm, donne à ces revêtements une meilleure stabilité thermique par rapport aux revêtements CrN, mais une adhérence plus faible. Les résultats obtenus en MEB-EDX-EBSD sont comparés aux résultats en DRX.

Mots-clés :

Films minces, CrN et CrAlN, texture, pulvérisation magnétron, MEB, EDX, EBSD.

Abstract

The present study has been devoted to morphological and crystallographic characterizations of hard thin layers of chromium nitride Cr-N and ternary layers of Cr-Al-N, carried out physical vapour deposition (PVD).

We considered the influence of the experimental parameters (i.e. deposition time, film thickness and annealing time and temperature), on the morphology and crystallography (texture) of CrN and CrAlN films deposited on silicon substrate using magnetron sputtering. The characterizations are examined using Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive X-ray (EDX) and Electron Back Scattered Diffraction (EBSD).

The comparison between the results of various preliminary tests showed that the optimal conditions for microanalysis X (EDX) of thin films, deposited on a substrate, requires in the order: as first condition, a reduction penetration depth of the primary electrons, therefore the acceleration tension, to avoid the matrix response; as second condition, a tilt of the sample to increase the film response.

Annealing treatments at (600 – 1000) °C for 1 hour are performed on CrN coating samples for different thickness ranging from 0.5 µm to 1 µm. At low temperatures, the results show a thermal stability of these coatings. However, an annealing, at 700°C for 4 hours of CrAlN coating of 1µm thickness, presents a better thermal stability than CrN coatings but with lower adherence. The results gives by SEM-EDX-EBSD and XRD are compared.

Key-words:

Thin Films, CrN and CrAlN, texture, magnetron sputtering, SEM, EDX, EBSD.

تهتم هذه الدراسة بالميزات التشكلية و البلورية للرقائق القاسية لنترات الكروم (Cr, N) و للرقائق الثلاثية (Cr, Al, N) المحضرة عن طريق الترسيب الفيزيائي للطور الغازي (PVD).

أخذنا بعين الاعتبار تأثير العوامل التجريبية (زمن التثبيت و سمك الرقائق من جهة و زمن و درجة حرارة التلدين من جهة أخرى) على التشكل واللاتماثل المناحي البلوري (النسيج) لرقائق (Cr, N) و (Cr, Al, N)، المتوضعة على أساس طبقة تحتية) من السيليسيوم (Si) بواسطة الرش المغناطيسي. تمت دراسة هذه الخصائص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المجهز بنظام التحليل بواسطة الأشعة السينية (EDX) و بانعكاس الإلكترونات المرتدة (EBSD).

توضح المقارنة بين نتائج عدة اختبارات أولية، أن دراسة الرقائق المتوضعة على طبقة تحتية باستعمال التحليل بواسطة الأشعة السينية (EDX) تستلزم على الترتيب: كشرط أول تخفيض في عمق نفوذ الإلكترونات الواردة و بالتالي تخفيض في توتر التسريع من أجل تجنب استجابة الطبقة التحتية و كشرط ثان دوران العينة بزوايا من أجل زيادة استجابة الرقيقة.

تثبت تجارب تلدين رقائق (Cr, N)، ذات السمك ما بين (0.5 - 1 µm)، عند (600 - 1000°م) لزمن قدره ساعة واحدة، وجود اتزان حراري عند درجات حرارة منخفضة. اظهر تلدين رقائق (Cr, Al, N) ذات السمك (1µm)، عند 700°م لمدة زمنية قدرها أربع ساعات، استقرار حراري جيد مقارنة مع رقائق (Cr, N) لكن بالتصاق ضعيف.

قورنت النتائج المحصل عليها عند استعمال الطرق التجريبية (SEM, EDX, EBSD) مع نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX).

الكلمات الدلالية:

الرقائق، CrN و CrAlN، النسيج، الرش المغناطيسي، SEM، EDX، EBSD.