

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

**Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique**

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

**PRESENTÉ POUR OBTENIR LE GRADE DE MAGISTER EN PHYSIQUE
Spécialité SCIENCES DES MATERIAUX
Option : METALLURGIE**

Thème

**ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE
REVÊTEMENTS DURS Mo-Cr et Mo-Cr-N**

Par

Issam RAHIL

Soutenu le 29 mars 2008,

Devant le jury :

| | | | |
|----------------------------|-------------------|--------------|---|
| <u>Président :</u> | S. ACHOUR | Prof. | Université Mentouri de Constantine |
| <u>Rapporteur :</u> | L. CHEKOUR | M.C. | Université Mentouri de Constantine |
| <u>Examineurs :</u> | N. ROUAG | Prof. | Université Mentouri de Constantine |
| | K. MIROUH | Prof | Université Mentouri de Constantine |
| | C. NOUVEAU | M.C | ENSAM, Cluny – France |

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, d'abord, Mr. Lounis Chekour Maître de Conférences à l'université de Constantine pour l'encadrement, la compétence avec laquelle il a suivi pendant deux années ce travail. Je le remercie du fond du cœur pour sa gentillesse et son grand cœur, qui m'on fait sentir le bien être au cours de la préparation de ce travail. Merci pour tout.

Je remercie Slimane Achour, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour son aide. Il nous a dirigés et conseillés lors des travaux expérimentaux.

Je remercie également, Monsieur Ali Kadi, pour son encadrement lors du stage d'essais d'élaboration pendant 15 jours, et toutes l'équipe du laboratoire LMMC, université M'hammed Bougara de Boumerdès.

Je remercie le Prof. Kechouane, et M.C. Fedala pour les essais d'élaboration, au laboratoire des couches minces, université Houari Boumédiène d'Alger.

Au Professeur Najet Rouag et F.Z Mammeri de université Mentouri de Constantine, vont également mes remerciements, pour son aide au niveau de la caractérisation au MEB.

Je remercie Melle Corinne Nouveau Maître de Conférences à l'ENSAM de Cluny, pour m'avoir accueilli dans son équipe du LaBoMaP, sa gentillesse et les conseils qu'elle m'a prodigués tout au long de mon stage.

Je remercie Yacine Benlatrèche du LaBoMaP de l'ENSAM de Cluny, pour toute l'aide qu'il m'a apportée tout au long de la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur Kamel Mirouh, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie également les professeurs Abdellatif Zérizer et Rémy Marchal pour m'avoir aidé à réaliser un stage de deux mois à l'ENSAM de Cluny, dans le cadre du CMEP.

Je remercie également le doctorant Hamid Aknouche pour l'accueil et les conseils, M. Denis Lagadrière technicien MEB pour les séances de caractérisation en MEB, ainsi que tous les autres membres de l'équipe Surfaces du LaBoMaP, ENSAM de Cluny.

Je remercie PG. Maamer Wali et ses colocataires pour leur accueil lors de mon séjour à la résidence de Beb Ezzouar.

Je remercie M. Ahmed Djarri, et tous ceux qui m'ont aidé, soutenu et encouragé de loin ou de près pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie ma famille pour leurs encouragements

Encore, merci à tous.

Issam RAHIL

A ma Mère,, je t'aime

Abstract

Binary Mo-C and ternary Mo-Cr-N coatings were prepared by RF magnetron sputtering using two different apparatus (single target, and two targets).

Various gas mixtures and types of substrates were used: polished silicon, non-polished silicon and glass. Thermal annealing was performed for different temperatures. The influence of deposition parameters on the structural and mechanical properties, such as the structure, residual stresses and thermal stability of the deposited layers has been studied.

DES analysis of Cr-Mo films reveals the existence of chromium and molybdenum. This is in line with the composition of the target (Cr: 20%at. Mo: 80%at.) for any type substrates used. The presence of oxygen is shown in the films prepared using the built with a single target. However, no traces of oxygen were detected on films prepared using the built with two targets.

The thickness of Cr-Mo films increases with the deposition time. Their crystallinity is improved. Whereas, the thickness of films decreases when nitrogen is introduced to form Cr-Mo-N coatings. The effect of nitrogen on the microstructure is shown on cross section micrographs by MEB. The column width is greater than Mo-Cr coatings.

The MEB analysis of the surfaces of Mo-Cr films highlights the dependence of the surface layers relative to the substrate. The surface of films is rough onto any type of silicon substrates used. It consists of nodules that provide a structure known as "cauliflower".

The annealing at different temperatures increased the crystallinity of coatings. But MEB micrographs, shows the gradual emergence of crack, which indicates their poor adhesion. These coatings are disqualified for mechanical applications.

The grain size, which is a few nanometers, increases with temperature, whereas the interplanar distance decreases.

The thickness of films Cr-Mo-N increases with the voltage applied to the target. It is noted that the deposition velocity, when it varies the voltage applied to the target Cr, is relatively greater. This is due to the difference of chromium and molybdenum spray rates.

The grain size, which is a few nanometers, decreases with the target voltage. Interplanar distances fell in line with chromium target voltage, and the tension increases with molybdenum target one. The residual stresses are compressive and increase with molybdenum target voltage. They are tensile stresses and decrease with chromium target voltage.

The nitriding which causes the formation of chromium nitrides (Cr-N) and molybdenum nitrides (Mo-N) hardened in a different way the two targets. Cr-N Phase appears to be less sputtered compared to Mo-N one, which showed a decrease of chromium and increase of molybdenum in Mo-Cr-N coatings.

It appear that elaborated coatings using the built with two targets, have height quality. Machining wood tests can prove their performance.

Introduction générale

La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de nouveaux matériaux. Leurs propriétés doivent satisfaire les ambitions technologiques et la réalisation de projets scientifiques très avancés avec exactitude et le bénéfice attendu.

De nos jours, la plupart des innovations scientifiques et industrielles rencontrent des problèmes au cours de leurs applications. En effet, l'utilisation intensive des pièces (outils de coupe, fraises, etc.) dans l'industrie de transformation nécessite des matériaux qui assure le bon emploi et la plus longue durée de vie possible des outils sans altérer leurs performances. Pour cela, l'industrie fait appel à des matériaux spécifiques aux besoins de chaque étape d'usinage. Les propriétés généralement requises sont celles qui permettent de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, tels que : Chocs thermiques, érosion, corrosion, stabilité thermique et chimique, frottement, etc. Ils doivent aussi, être peu coûteux, faciles à réfruter, résistants à l'abrasion et présenter une dureté moyenne, ce qui décélère l'usure des outils. Les outils diamant polycristallins, largement utilisés, ont une durée de vie élevée. En revanche leur acquisition et maintenance sont onéreuses.

Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques d'élaboration de nouveaux matériaux et de traitements de surface. La protection des matériaux par des revêtements durs et anti-corrosion est la solution la plus indiquée.

Durant les dernières décennies, les revêtements durs en couches minces (< 10µm) déposés par méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur), puis un peu plus tard par PVD (dépôt physique en phase vapeur) n'ont cessé d'être introduits

dans de nombreux secteurs industriels. Les propriétés de revêtements durs peuvent varier très largement, permettant la conception et la réalisation de nouveaux matériaux ainsi que des applications innovantes. Une grande variété de matériaux est utilisée pour réaliser ces applications. Citons les métaux, les semi-conducteurs, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures...), les composés intermétalliques, les polymères. Aujourd'hui, les revêtements durs, en raison de leur vaste domaine d'application et le choix multiple des matériaux et de leur combinaison, prennent de plus en plus d'importance. Cet essor va permettre la réalisation de nouveaux matériaux qui seront exigés par le développement technologique dans la microélectronique, dispositifs électro-optiques, magnétiques, biotechnologie, la tribologie (outils de coupe), la prévention et la protection contre la corrosion, l'isolation thermique, les cellules solaires, la décoration, etc. L'application de revêtements durs en films minces, sur des couteaux de coupe a augmenté leur durée de vie ainsi que leur comportement et performance durant l'utilisation.

Les matériaux utilisés pour l'élaboration des revêtements pour applications mécaniques sont choisis parmi les métaux de transition. On peut citer :

- le Titane (Ti)
- le Chrome (Cr)
- l'Aluminium (Al)
- le Silicium (Si)
- le Zirconium (Zr)

On les retrouve aussi sous forme d'alliages, généralement nitrurés pour augmenter leur dureté. Les alliages peuvent être binaires tels que le TiN, CrN, MoCr, ou ternaires tels que ZrBN, AlCrN, CrSiN, MoCrN etc. Ces dépôts sont

réalisés par diverses méthodes.

Les revêtements à base de molybdène ne sont pas assez étudiés durant ces dernières décennies. Malgré leurs propriétés mécaniques appréciables, ces revêtements n'ont pas trouvés d'applications dans l'industrie. En effet, ils présentent un faible coefficient de friction, inférieur à celui du nitrure de chrome, et une dureté assez élevée.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer des couches minces dures binaires de Mo-Cr et ternaires de MoCrN. L'analyse de leurs propriétés permettra éventuellement d'améliorer la tenue et la durée de vie d'outils de coupe utilisés dans la transformation du bois. Ces revêtements s'avéreront efficaces si leurs applications incluent non seulement une étude préalable du type de revêtement ainsi que des moyens pour l'obtenir, mais aussi une optimisation de l'outil de coupe tant au niveau du matériau que de la géométrie.

Ce mémoire de thèse comprend trois chapitres. Le premier est consacré à l'étude bibliographique. Des généralités sur les revêtements durs en couches minces et les techniques de dépôt y sont détaillées.

Le deuxième chapitre est dédié aux moyens expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse. Il se subdivise en deux grandes parties. L'une sera consacrée à la présentation des procédés de dépôts PVD utilisés, et l'autre aux techniques de caractérisations physico-chimiques et mécaniques des films élaborés.

Le troisième chapitre décrit l'état de l'art sur les revêtements durs étudiés et appliqués dans la lutte contre l'usure et la corrosion. Les résultats expérimentaux obtenus sur nos films de Mo-Cr, Mo-Cr-N sont présentés et commentés.

Une conclusion générale et les perspectives sont données à la fin du mémoire.

CHAPITRE I

Généralités sur les couches minces dures

CHAPITRE I

I. Généralités sur les couches minces dures

Les dépôts de couches minces font partie des traitements de surfaces qui sont utilisés depuis bien longtemps. Le terme de "**Traitements de surfaces**" est un terme générique qui englobe un très grand nombre de procédés qui se retrouvent dans quasiment tous les secteurs industriels. La définition la plus simple que l'on peut donner d'un traitement de surface est la suivante : "Traitement que l'on fait subir à une pièce, soit pour en modifier les propriétés superficielles, soit pour la recouvrir d'une couche à caractère technique ou décorative". On pourrait également donner une définition moins restrictive : Traitement qui conduit à une modification des caractéristiques superficielles de la pièce afin de lutter contre les propriétés néfastes, et de montrer de nouvelles solutions pour diverses et nouvelles applications [1].

Les revêtements en couches minces se divisent en plusieurs groupes [8] :

- Revêtements à deux composés « binaires »
- Revêtements à plusieurs composés
- Revêtements multicouches
- Revêtements en super réseaux

I.1. Principe de formation et mécanisme de croissance des couches minces

Tous les procédés d'élaboration sous vide des couches minces se font en trois étapes à partir d'une phase vapeur [1] :

- *Etape n°1* : Production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées à déposer.

- *Etape n°2* : Transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collisions entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important).

- *Etape n°3* : Dépôt des espèces sur le substrat : la condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide. Cette étape prend en compte les processus de nucléation et de

croissance qui sont décrits ci – dessous.

La nucléation, est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique.

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci.

Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle des "clusters" qui sont appelés également nuclei. Ils sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie.

Les nuclei, aussi appelés îlots, croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Ces effets dépendent de nombreux paramètres tels que : l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général, la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire.

La croissance : La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change. Elle passe d'un type d'îlots discontinus

en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [1]

I.2. Quelles propriétés doivent avoir les couches minces ?

Les fonctions préalablement attribuées à un revêtement doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels, en lien avec des propriétés physiques quantifiables et/ou qualifiables. Ainsi, il est possible de demander au système substrat + revêtement de répondre au cahier des charges suivant :

- Une ténacité élevée ;
- Une parfaite adhésion sur le substrat ;
- Une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- Une dureté élevée ;
- Une inertie chimique élevée ;
- Une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- Une haute résistance à l'oxydation ;
- Une épaisseur adéquate ;
- Une fonction barrière de diffusion. [1, 7]

I.3. Paramètres influençant les propriétés des couches minces

Dans une première étape, l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés fondamentales du matériau du revêtement est examinée.

La température du substrat et la pression partielle jouent un rôle clé. Ils influencent la morphologie de la couche.

La densification du film, suite à l'augmentation de la température du substrat et à la réduction de la pression partielle du gaz réactif, a un effet particulièrement favorable pour les propriétés mécaniques. Ce paramètre prévient de l'apparition d'une forte orientation préférentielle selon une direction par une augmentation de la mobilité des adatoms à la surface du film en croissance ainsi que par la repulvérisation.

La formation d'une texture coïncide avec une croissance fibreuse des cristallites accompagnée par le développement de pores aux joints de grain en raison des effets d'ombre

intervenant durant la croissance du dépôt.

La faible cohésion entre ces joints de grains engendre une structure colonnaire, particulièrement lorsque les films présentent une contrainte résiduelle en tension.

Dans une seconde étape, les propriétés fonctionnelles observées (la dureté par exemple), sont expliquées par les propriétés fondamentales du matériau.

La morphologie du film influence fortement les propriétés mécaniques, la résistance à l'oxydation, la couleur et la résistivité électrique.

Le taux de porosité apparaît comme étant l'aspect morphologique le plus important. Une faible densité relative (<90%) réduit la dureté et favorise l'oxydation. Les joints de grains poreux jouent le rôle de couloirs de diffusion pour l'oxygène et entraînent donc une oxydation accélérée de la couche mince.

Aucune influence de la taille des grains (comprise entre 5 et 30 nm) sur les propriétés fonctionnelles n'est mise en évidence. Dans les composés monophasés, la taille des grains est maximale lorsque la concentration d'azote est proche de celle d'une stoechiométrie idéale.

Les propriétés mécaniques dépendent non seulement de la morphologie du dépôt mais également de la composition de la phase et de la structure électronique. La coexistence des phases hexagonale et cubique face centrée dans les composés binaires favorise une augmentation de la dureté. [1,11]

I.4. Applications des couches minces dures

Les intérêts des applications des couches minces dures sont multiples :

- Protection contre l'oxydation grâce à la bonne stabilité chimique des couches,
- Protection contre l'usure,
- Diminution du coefficient de frottement et par conséquent de l'échauffement mais également des efforts supportés par la pièce,
- Décoration.

Pourvus de leurs avantages tels que la facilité d'élaboration, le faible coût, la possibilité de faire plusieurs alliages, préparation à faible température, élaboration sur large surface, faible résistivité, stabilité chimique, etc., les couches minces métalliques sont utilisées de plus en plus fortement dans les domaines :

- Mécanique (revêtements protecteurs contre la corrosion et l'usure)

- Optique, l'optique avancés, verre anti-reflets
- Microélectronique interconnexions, Contact Schottky, Contact Ohmique, Couches minces semi-conductrices.
- Biotechnologie [1,8]

II. Techniques de dépôt des couches

A la fin des années 60, la technique CVD a permis d'obtenir les premiers revêtements dans l'industrie du métal. Ces revêtements étaient tous à base de titane. L'élaboration de ces revêtements nécessite l'utilisation de hautes températures (900-1000°C).

Les premiers revêtements PVD ont été introduits au milieu des années quatre-vingt [9].

II.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [1,18]

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques. Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétraméthylétain). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

II.2 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les principales méthodes de dépôt du groupe PVD sont :

- § Evaporation (evaporation)
- § Pulvérisation PVD (physical vapour deposition)
- § Pulvérisation réactive (sputter and reactive plasma processes) [1,9]

II.2.1. Evaporation sous vide

Cette technique consiste à effectuer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer 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

recueille par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

Il existe plusieurs techniques d'évaporation sous vide :

- Evaporation par bombardement ionique
- Evaporation par induction
- Evaporation par effet Joule [1]

II.2.2. Pulvérisation cathodique sous vide

Parmi les techniques physiques les plus utilisées pour la fabrication des films métalliques minces, on trouve la pulvérisation cathodique ; elle est notamment utilisée dans l'industrie de la mécanique, des semi-conducteurs, mais aussi pour la réalisation des dépôts décoratifs.

C'est en 1852 que Grove et plus tard Plucker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces.

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

Les premiers circuits intégrés ont beaucoup contribué à ce renouveau en raison notamment des excellentes qualités mécaniques des films obtenus par ce qui a été appelé la pulvérisation cathodique [3].

Le plasma

Un grand nombre de scientifiques s'accordent à dire que le plasma définit le quatrième

état de la matière après l'état liquide, solide et gazeux [5]. Un plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces, atomes ou molécules, sont excités et/ou ionisés. En effet, sur l'échelle des températures, un gaz très chaud s'ionise et devient un plasma, comme le soleil. Une des caractéristiques importantes d'un plasma est qu'il est électriquement neutre. Cela implique que la densité des ions est égale à celle des électrons.

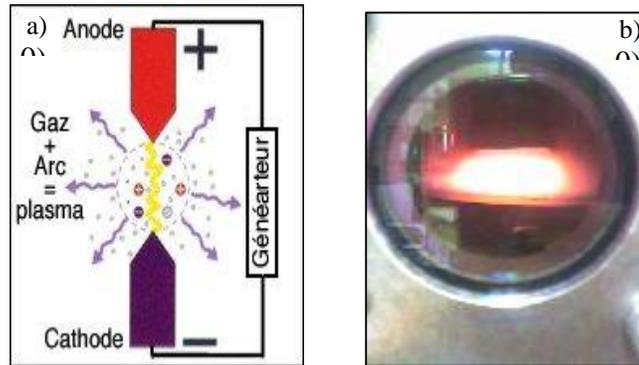


Fig.1. a) Obtention d'un plasma, b) Exemple de plasma du dépôt MoCrN

Elles induisent également des phénomènes d'ionisation et de dissociation qui permettent d'entretenir la décharge et conduisent à l'apparition de nouvelles espèces qui vont à leur tour entrer en collision avec les électrons [5].

Principe et mécanisme de la pulvérisation cathodique

Plusieurs hypothèses ont été avancées quand au mécanisme de la pulvérisation cathodique, aucune n'étant totalement acceptable mais on peut toutefois se baser sur *la théorie des moments* de Whener : « le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement. Il existe un seuil d'énergie au dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas ».

Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide.

Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique.

Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus

plusieurs éléments se pulvérisent aussi bien qu'un corps simple.

- L'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 800°C.

Une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec des énergies supérieures à 10 eV. Ils sont donc capables de pulvériser, parfois, le substrat ou la couche pendant le dépôt. Cette propriété donne aux couches une meilleure adhérence au substrat que les couches vaporisées.

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont, la :

- pression résiduelle (du vide) et de travail de l'enceinte,
- composition du gaz résiduel,
- tension appliquée à la cible,
- tension de polarisation du porte – substrats,
- densité de courant cible,
- géométrie du bâti,
- présence ou non de champ magnétiques.

Rendement de pulvérisation

Définition : c'est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement va dépendre de :

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

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

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

II.2.3. Procédé diode

Le plasma est créé par décharge électrique dans un gaz (de l'argon par exemple) maintenu à une pression résiduelle dans l'enceinte comprise entre 10^3 et 10^2 mbar au moyen de deux électrode : une cathode appelé la cible, car c'est elle le matériau à déposer appelé aussi matériau cible est introduit dans l'enceinte à vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égale à celle de la pièce à recouvrir. Aussi c'est elle qui attire les ions positifs. Une anode, qui peut être la porte substrat, placée en face de la cible à une distance convenable (Fig. II.2.2) [4]. La tension appliquée et de l'ordre de 1 à 5 kV .Donc le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage lumineux, localisé entre les deux électrodes.

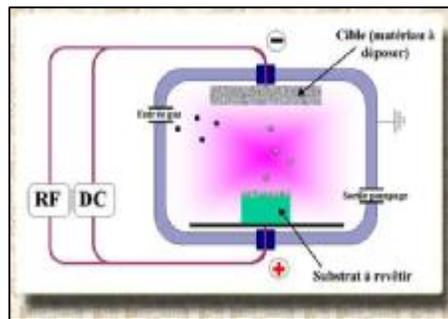


Fig. 4. Enceinte de pulvérisation [4].

- **Le procédé diode DC** : la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs. Ce procédé fonctionne entre $66.7 \cdot 10^{-2}$ et $1.3 \cdot 10^{-2}$ mbar.
- **Le procédé 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 [1].

Ce procédé fonctionne sous un vide situé entre $66.7 \cdot 10^{-2}$ et $13 \cdot 10^{-4}$ mbar.

II.2.4. Procédé triode

Alors que dans le procédé diode le plasma se faisait entre la cible et le porte substrat par l'intermédiaire gaz, dans le procédé triode le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible

Le système triode comporte deux parties :

- Un générateur de plasma
- Une cible avec porte substrat [1].

III. Effet magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui 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 [6].

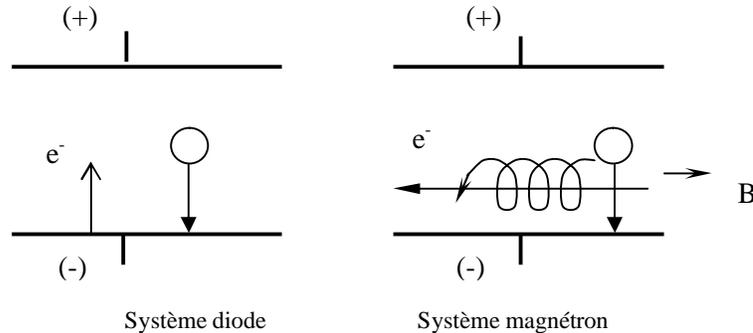


Fig.5. Trajectoires électroniques [4]

Une décharge diode DC ou RF est entretenue par les 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 (figure 5).

Si on superpose au champ électrique un champ magnétique B (figure 5), perpendiculairement à celui-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz

au voisinage de la cathode.

La décharge luminescente est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense ; il se forme donc une zone luminescente circulaire de forme annulaire. Ceci occasionne, après plusieurs heures de fonctionnement, une profonde déflexion à l'aplomb de l'anneau luminescent.

La cathode magnétron existe sous deux formes principales : planes (rectangulaires ou rondes) et cylindriques.

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 [1] :

- L'augmentation de la vitesse de dépôt
- L'abaissement de la pression maintien du plasma.

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

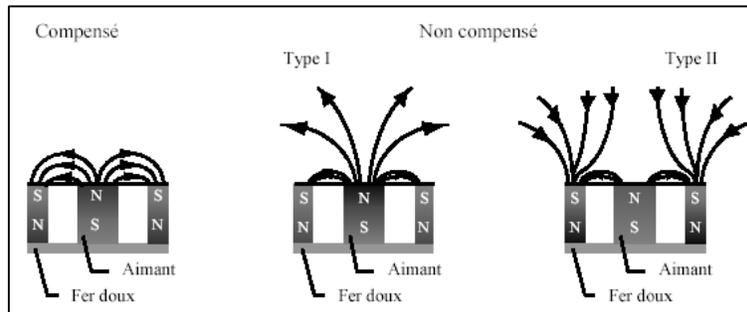


Fig. 6 .Différents arrangements des aimants pour le magnétron plan circulaire [4]

Les deux types de cathodes magnétron s conventionnels couramment utilisés sont : les magnétrons plans (circulaires (figure 6) et rectangulaires) et les magnétrons cylindriques (cathodes barreaux et magnétrons cylindriques creux).

Propriétés des cathodes magnétron

La décharge magnétron se caractérise par un degré d'ionisation élevé. En effet, les

électrons possèdent un mouvement cycloïdal autour des lignes de champ, ceci augmente donc le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon).

La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques 10^3 Torr à quelques 10^4 Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

Remarque : l'unité de mesure légale de pression est le pascal (Pa). Les unités pratiques en mesure du vide sont encore le torr (Torr) et le millibar (mbar). On a la correspondance :

$$1\text{Torr} = 1,33\text{ mbar} = 133\text{Pa}$$

VI. Paramètres de dépôt

Dans la plupart des références bibliographiques, les protocoles expérimentaux pendant le dépôt des couches minces par pulvérisation magnétron sont très souvent lourds : pulvérisation de cibles, génération de plasma, le mélange gazeux, présences de contamination ...ect. En dépit de la complexité de ces protocoles, il est intéressant de connaître les différents paramètres expérimentaux étudiés.

- Puissances de pulvérisation

Les puissances de pulvérisation utilisées sont en général faibles ; elles n'excèdent pas $2,5\text{ W/cm}^2$ et ce pour éviter les contraintes thermiques. En effet, les cibles pressées sont généralement soumises sur leur face arrière à l'effet d'un circuit de refroidissement et de l'autre aux hautes températures du plasma. Typiquement, des puissances de l'ordre de $1,1\text{ W/cm}^2$ sont utilisées [10].

- Pressions de pulvérisation

Le gaz utilisé pour la pulvérisation est très souvent un gaz neutre, comme l'Argon. La pression de pulvérisation a un rôle très influent sur les propriétés magnétiques [11]: elle agit

directement sur l'énergie des particules arrivant sur les substrats. Les pressions utilisées sont comprises entre 0,8 et 4 Pascals.

- Influence du substrat et des sous-couches

Plusieurs types de substrats sont cités dans la littérature. Le silicium, le verre, l'acier (doux, rapides ou alliés) et le quartz sont les principaux [1]. La nature du substrat dépend évidemment de l'application visée. Par exemple, des détecteurs intégrés de champ magnétique ont pu être réalisés sur substrat de verre [12].

- Chauffage des substrats

La température de substrat est, en pulvérisation, un paramètre fondamental qui agit directement sur la structure des couches et donc sur leurs propriétés mécaniques [6].

Cette température pourra donc contrôler le phénomène de croissance des couches déposées.

- Epaisseur des couches

L'épaisseur des couches dépend des paramètres de l'expérience : durée de dépôt et puissance utilisée essentiellement. Les propriétés magnétiques lui sont directement liées.

- Effet des recuits

Le recuit des couches est relativement courant dans la littérature [1, à, 5]. Son objectif est de favoriser la cristallisation des couches et d'améliorer leurs propriétés magnétiques, ce qui est le cas pour des températures de recuit supérieures à 600°C et des durées supérieures à une heure.

| Technique | Avantages | Inconvénients | Applications |
|------------|--|--|---|
| PVD | <ul style="list-style-type: none"> - Température de dépôt - Reproductibilité - Contrôle : multicouches - Divers matériaux - Grain colonnaire - Contraintes résiduelles importantes - vitesse de dépôt élevée - bon pouvoir de recouvrement - bien adapté pour les applications optiques, mécaniques, électriques et décoration. | <ul style="list-style-type: none"> - Lent - Coûteux - Difficultés dans les irrégularités - Dépôt non uniforme en épaisseur - Cible peut être sensible à la fissuration - Réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse | <ul style="list-style-type: none"> - Films minces - Films durs, ultra durs - Pour application critique |

Tab.1 : Résumé des caractéristiques de la technique PVD [1-7]

CHAPITRE II

Expérimentation

CHAPITRE II

Expérimentation

La pulvérisation cathodique magnétron (§ I) présente de nombreux avantages décrits dans la littérature [1-7]. On peut en citer :

- La reproductibilité des dépôts, ce qui explique le très grand succès de cette technique dans le milieu industriel,

- L'obtention de couches uniformes par leur aspect et leur adhérence, car cette technique évite les problèmes tels que les gouttelettes et les projections,

- Des rapports de composition chimique des couches voisins de ceux de la cible.

Dans notre présente étude nous avons utilisé deux bâtis de pulvérisation magnétron. Un bâti de pulvérisation magnétron constitué d'une seule cible pour l'élaboration de couches de MoCr et MoCrN. Et un autre bâti constitué de deux cibles co-focales afin de réaliser des couches de Mo-Cr-N de différente stœchiométrie.

II.1. Bâti de pulvérisation magnétron R.F à une cible

II.1.1. Description (fig.1)

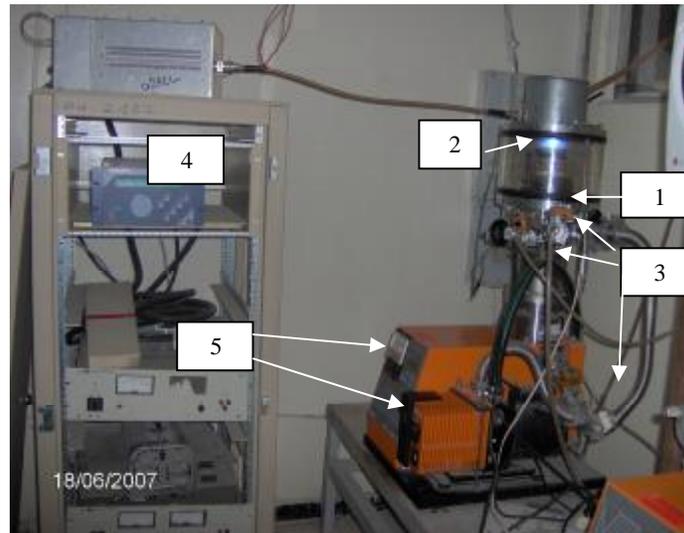


Fig.1. Bâti de pulvérisation magnétron R.F.

1) Enceinte en verre dur sous forme cylindrique comporte le porte - substrats. 2) Porte - cible qui comporte le système d'alimentation en eaux et celui d'alimentation en haute tension. 3) Système de vannes et d'électrovannes. 4) Générateur de haute tension 13,56 MHz. 5) Système de pompage constitué d'une Pompe turbo et Pompe primaire Alcatel. 6) Deux bouteilles de gaz : Argon et Azote.

Ce bâti qui se trouve au niveau du laboratoire « Céramiques », université Mentouri de Constantine, est composé de trois parties principales :

- Une enceinte de dépôts,
- Un système de pompage,
- Un système électrique.

a - Enceinte de dépôts

Dans le bâti de pulvérisation magnétron utilisé, les matériaux (cible) à déposer se présentent sous forme de disque qui constitue l'électrode. Elle est fixée à porte - cible non pulvérisables. La cible est refroidie par un système de circulation d'eau. Un générateur RF assure l'application d'une tension négative sur la cible pour assurer la naissance du plasma dans l'enceinte. Cette dernière constituée en verre « spéciale vide » est de forme cylindrique. On y trouve aussi le porte - substrats sous forme de disque placé face à la cible et à une distance de 50mm.

L'enceinte est pompée à une pression d'environ 3×10^5 mbar, grâce à un système de pompage primaire et secondaire. Les gaz (Argon, Azote) y sont admis à partir de bouteilles. Le contrôle des pressions partielles des gaz est assuré par un système de vannes et d'électrovannes. Le bâti est équipé de jauge de lecture des pressions. et d'un dispositif magnétron qui a pour effet de spiraler la trajectoire des électrons afin de retarder leur capture par l'anode et augmenter leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz réactif introduit dans l'enceinte.

L'étanchéité est assurée par deux joints en plastique durs placés sur en haut et en bas de l'enceinte.

Le système ne comporte pas de chauffage des substrats. Néanmoins les réactions atomiques ainsi que le plasma, peuvent augmenter la température de la cible jusqu'à 250°C.

Le système comporte aussi un cache- substrats qui donne la possibilité de faire une pré-pulvérisation de la cible afin de la nettoyer, et aussi de contrôler avec exactitude le temps de dépôt.

b - Le système de pompage

Constitué de deux pompes, il permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^5 mbar.

Après mise en place des substrats à revêtir, et l'enceinte est fermée, on peut démarrer le pompage. Il faut s'assurer de la fermeture de toutes les vannes. Le pompage de l'enceinte se fait en deux étapes :

- **Un pompage primaire** est assuré par une pompe ALCATEL à l'huile. Il permet d'atteindre une pression primaire de $2 \cdot 10^2$ mbar en 30min. Ce pompage a pour but d'éliminer les particules et impuretés pour assurer une basse pression en temps réduit et protéger la pompe turbo.

- **Un pompage secondaire** de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ mbar, est atteint en 1h à 2h. Il est assuré par une pompe Turbo ALCATEL qui accumule en son régime 27000 tours/min. Elle est destinée à éliminer les petites particules et surtout celles des gaz, pour atteindre la plus basse pression possible en un temps faible. Cette pompe est équipée d'un système électronique d'affichage des modes de fonctionnement et d'une jauge de mesure des pressions de travail.

c - Générateur électrique.

La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur RF 13,56 MHz. La puissance réfléchiée par la cible est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance. Elle est de l'ordre de 4% de la puissance appliquée.

II.1.2. Obtention du plasma

Après avoir atteint le vide secondaire, on introduit le gaz réactif dans l'enceinte. A des pressions des gaz et puissance choisies on obtient un plasma stable et intense de couleur bleu si le gaz réactif est l'Argon, rose foncé s'il s'agit de l'Azote ou rose claire s'il s'agit du mélange des deux gaz (§ I). Le déclenchement du circuit de refroidissement à ce stade est obligatoire pour éviter que la cible chauffe.

Les ions positifs de l'Argon sont extraits de ce plasma sous l'effet de la tension négative de la cible. Ils viennent la bombarder et éjecter des atomes qui vont se déposer sur les substrats.

II.1.3. Préparation des échantillons

Pour notre étude on a choisi de travailler avec une cible en alliage Cr –Mo de composition Cr: 20%, Mo: 80 % poids. Cette cible de forme cylindrique a une épaisseur de 2mm et 5cm de diamètre.

Les substrats utilisés sont les suivants :

- plaquettes de silicium d'orientation $\langle 100 \rangle$, d'épaisseur 280 μ m et de 1cm² d'aire
- des plaquettes de verre ordinaire de 1cm² à 2 cm² d'aire.

Les substrats et la cible ont subi un nettoyage selon le protocole ci-après.

a - Nettoyage chimique des substrats

Le nettoyage a été fait sous HF pendant 01 mn. Ce qui permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les résines, les graisses, les hydrocarbures, et les oxydes qui se trouvent sur la surface des substrats. Après cette opération, les échantillons sont conservés dans de l'alcool.

b - Nettoyage de la cible

La cible est nettoyée à l'aide de l'alcool avant chaque dépôt.

Au cours de chaque dépôt, on fait une pré-pulvérisation pendant 5 min pour nettoyer la cible. Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches nitrures, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Cette opération se déroule en présence du cache entre la cible et les substrats.

II.2. Bâti de pulvérisation magnétron R.F à deux cibles

Ce support de dépôts de type « NORDIKO 3500 » qui se trouve au niveau du laboratoire bourguignons des matériaux et procédés, Cluny - France, peut être subdivisé en trois parties : un système de pompage, une enceinte de dépôts et une armoire électrique (fig.2).

a- Le système de pompage

Constitué de deux pompes '1', il permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} Pa. Après mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 1 Pa. Un système automatisé permet à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique qui assure l'obtention du vide secondaire. Due à l'absence d'un sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24 h est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ($1-2 \times 10^{-4}$ Pa) ce qui nous a limités à un dépôt/jour.

b- L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inox dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges de Pirani et Penning. Des débitmètres massiques '3' permettent de réguler le flux (100 sccm max) d'introduction des gaz. Avant élaboration des films, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les substrats et la cible par décapage ionique tandis que de l'azote est admis par la suite pour réaliser les dépôts de nitrure. Le contrôle des pressions partielles et des pressions de travail se fait à l'aide d'une jauge capacitive Baratron '4'. Un porte-substrats (PS) sur lequel sont placés les échantillons, est relié à une alimentation DC '5' afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou du dépôt. La cible constituée du matériau à pulvériser est reliée à un générateur R.F (13,56 MHz) de puissance variable de 0 à 1250 W '6'. Un aimant permanent est placé au dos de la cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celle-ci pour maintenir une décharge plasma stable (effet magnétron). Grâce à des circuits d'accord '7' (adaptateurs de l'impédance du générateur à celle du plasma) placés entre la cible et le générateur, la puissance réfléchie a été maintenue en-dessous de 10% de la puissance incidente. La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance RF induit une tension d'auto-polarisation. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en ouvrant le cache qu'une fois que le régime permanent sur la cible est atteint. Un hublot situé au centre de la porte de l'enceinte permet une observation du plasma ce qui rend possible sa caractérisation optique par spectroscopie d'émission.

c - Armoire électrique de contrôle '8'

Cet automate est l'interface qui permet l'amorçage ou l'arrêt du pompage, l'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enceinte et dans la gorge de la pompe secondaire ainsi que la température de cette dernière.



Figure. 2 : Bâti de pulvérisation magnétron

d - La décharge plasma

Afin d'obtenir une décharge plasma (fig.3) nous avons accordé les adaptateurs d'impédance et contrôlé les masses électriques et les isolations des différentes pièces de la cathode.



Fig.3 Exemple de plasma du dépôt MoCrN

e - Puissance réfléchie et extinction de la décharge

Une augmentation de la puissance réfléchiée en cours de dépôt a été observée. Ce phénomène est dû essentiellement à l'usure de la cible et à l'encrassement des cathodes. En effet, du fait de leur position, les cathodes sont sujettes à l'encrassement. Leur proximité favorise la pollution de l'une par l'autre notamment pendant les phases de nettoyage de la cible. De plus l'inclinaison de la cathode « basse » et la position de son cache favorisent la chute de fragments de dépôts (délaminage des dépôts sur les caches), entre la cible et le carter de cathode. Ceci crée des courts-circuits entre la cible polarisée et le carter à la masse. Le plasma s'interrompt alors sans qu'il soit possible de le réamorcer. Pour éviter que ce phénomène ne se manifeste souvent, nous procédons au nettoyage systématique de la cible à chaque remise à l'air.

f - Vide résiduel (10⁻³Pa)

Après la modification du bâti, il nous était impossible de retrouver les performances en vide du système d'où une forte probabilité de l'existence d'une fuite au niveau de l'enceinte ou du joint tournant du PS. Afin de détecter cette fuite nous avons utilisé une méthode de ressuage. Elle consiste à répandre de l'alcool (pression de vapeur saturante élevée) sur certaines zones du bâti et à l'infiltrer dans les défauts débouchant en s'aidant d'un jet d'air comprimé. Une introduction de vapeur d'alcool se traduit par la remontée de la pression contrôlée par la jauge Penning. Cette méthode qui paraît à première vue rudimentaire est relativement efficace surtout dans le cas de grosses fuites.

g - Nettoyage des substrats

Nettoyage *ex situ* : Quel que soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés quelle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,..) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,..). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,

- Ethanol absolu (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau dé ionisée et stockés dans des Piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

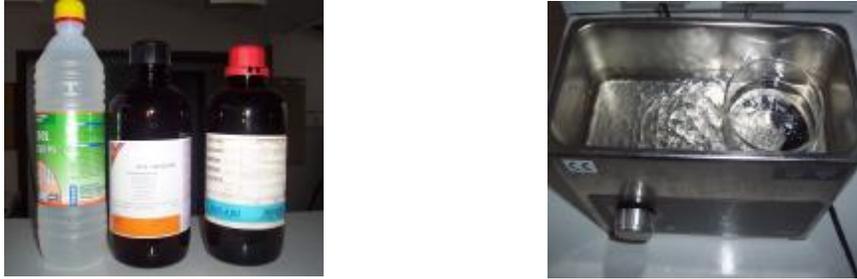


Fig. 4. a) Bouteille de liquide de nettoyage, b) nettoyage par ultrason

II.3. Méthodes de caractérisation des couches minces

II.3.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'étude cristallographique des couches minces sur toutes leurs épaisseurs [28,32].

La caractérisation par DRX a été réalisée au sein du Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP) en France, en utilisant un diffractomètre SIEMENS D500 (figure5)



Fig.5. Diffractomètre SIEMENS D500

Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie fléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes r »fléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme illustré à la figure 6.

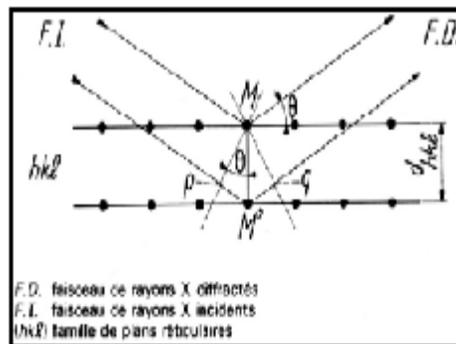


Fig. 6: Famille de plans cristallins, conditions de Bragg

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Où : d_{hkl} , est la distance interréticulaire qui sépare les plans définis par les indices de Miller (hkl), θ l'angle, et λ la longueur d'onde des photons X.

Exploitation des diffractogrammes

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec entre le faisceau diffracté et le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macros et microcontraintes et la présence d'une texture.

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

II.3.2. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^e siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm.

Le MEB fonctionne sous vide de l'ordre de 10^{-3} Pa, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière.

Les micrographies de la surface et des sections transverses des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique (fig.7).

Fig. 7. Microscope Electronique à balayage.



Principe général

La figure ci-dessous montre le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de

l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un *canon à électrons* qui joue le rôle d'une source réduite par des *lentilles électroniques* qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision.

Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*.

L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistré sur un film photographique.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les 3 directions et de détecteurs permettant de détecter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompes à vide.

Pour obtenir certaines figures de diffraction (pseudo-Kikuchi, Kossel), on est amené à pervertir le système de balayage de l'instrument: Au lieu de générer un balayage en mode rectangulaire, on excite des bobines de déflexion de façon à faire pivoter le faisceau de plusieurs degrés autour d'un point fixe de l'échantillon. L'image générée est alors une figure de diffraction correspondant à une zone de l'échantillon de quelques micromètres.

La microcopies Electronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenue après clivage du substrat de silicium).et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des

compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.

En ce qui concerne l'observation de la morphologie des films réalisés sur des tranches, obtenues après clivage d'échantillons « *cross-section* », elle a été effectuée à l'Institut l'ENSAM de Cluny à grâce au MEB microscope Joël JSM 5900 LV, avec source à effet de champ. Cette dernière autorise une densité de signal plus importante qu'un filament en tungstène et une meilleure résolution à fort grandissement. Aussi nous avons réalisé des observations grâce au MEB du laboratoire LMDM de l'université Mentouri de Constantine.

II.3.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

La caractérisation par EDS des couches a été réalisée au sein du LaBoMaP, ENSAM de Cluny.

Le détecteur EDS (fig. 4), associé au MEB, permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives.

Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium compensé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat (dans notre cas, en croisant la surface de l'échantillon à une distance de 10mm de la sortie de colonne) permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques. Ainsi avec cette analyse, la stoechiométrie des films a pu être obtenue. La résolution du système est de 129 eV pour une tension de 20kV appliquée sur un échantillon de manganèse. Nos travaux ont été réalisés avec une tension de 5 kV afin de localiser le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt (ordre de grandeur : 300 nm dans une couche de nitrure de chrome), cette résolution était ainsi encore meilleure et a permis de travailler sur les raies de basse énergie. Une analyse par EDS a été systématiquement réalisée pour chaque dépôt.

II.3.4. Analyse tribologique

Divers essais de caractérisation ont été mis pour fournir une description succincte des propriétés des dépôts et d'éliminer les dépôts de mauvaise qualité. La principale difficulté rencontrée lors de l'étude et de la caractérisation des dépôts sous vide est liée à leur finesse des couches, qui ne permet pas de réaliser des coupes et des profils de dureté comme sur les traitements de surface traditionnels tels que cémentation, nitruration ou les vernis [11]

II.3.4.1. Mesure de l'épaisseur

a. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

L'appareil est placé sur un marbre anti-vibrations. Pour localiser le point de contact entre la pointe diamant et la surface, l'échantillon est mis sur un plateau rotatif sous un spot de lumière et l'objectif d'une caméra CCD reliée à un tube cathodique.

Après contact, le balayage « scan » de la surface de l'échantillon se déroule sur une distance de quelques millimètres grâce au déplacement rectiligne de la pointe. Le logiciel associé au profilomètre produit un profil représenté sur la figure 14.

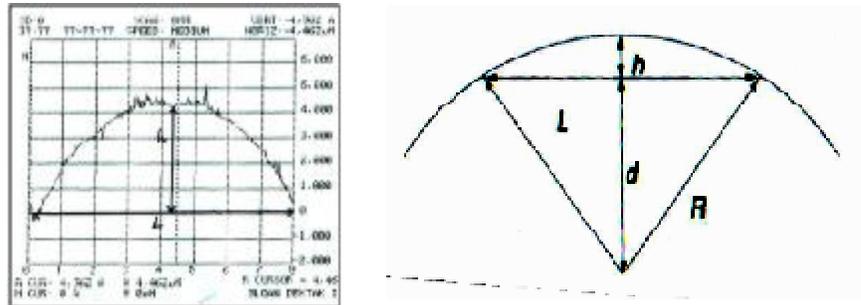


Fig. 14 : a) Profil de courbure obtenu par profilomètre, b) Principe de mesure du rayon de courbure

Le rayon de courbure R est relié à la flèche h et à la corde L (fig.14 b) par la relation trigonométrique suivante (1) :

$$R^2 = (R - h)^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \quad (1)$$

Afin de minimiser les erreurs de mesure, quatre essais sont été réalisés sur chacune des médianes et diagonales qui donnent lieu à quatre rayons de courbure et donc quatre contraintes dont on a calcule la valeur moyenne [21].

b. Mesure de l'épaisseur par Calotest

Les dépôts PVD ne font la plupart du temps que quelques microns d'épaisseur. La mesure de leur épaisseur par des coupes transversales est donc difficile à mettre en oeuvre et entachée de nombreuses incertitudes liées à l'angle de la coupe et à la mesure de l'épaisseur sur la coupe. Afin de pallier à ces difficultés, le Calotest™, ou « test de la bille » figure6, consiste à creuser une calotte sphérique dans le dépôt à l'aide d'une bille de quelques centimètres de diamètre et d'une pâte abrasive. Lorsque la calotte est suffisamment profonde, le substrat apparaît et l'épaisseur du dépôt peut être déduite du diamètre des calottes observées. Les schémas de la figure 15 illustrent la mesure de l'épaisseur de dépôts minces par Calotest™.



Fig. 15 : a) Montage du calotest, b) Bille en contact avec l'échantillon
c) Obtention de l'empreinte par microscope optique.

Le principe de mesure de l'épaisseur est illustré sur la figure 16. En supposant que la profondeur de la calotte est très petite devant le diamètre de la bille. L'épaisseur du dépôt est donnée par:

(2)

$$e = \frac{D^2 - d^2}{8R}$$

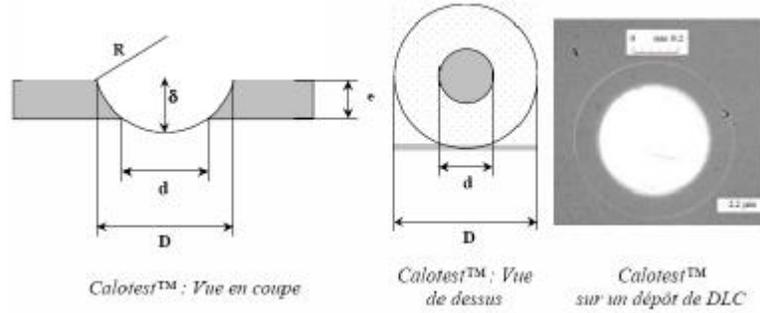


Fig. 16. Mesure de l'épaisseur par le test de la bille

Où : R = rayon de la bille (m)

D = diamètre de la plus grande calotte (m)

d = diamètre de la plus petite calotte (m)

e = épaisseur du dépôt (m)

En dérivant l'expression de l'épaisseur de la relation (2) par rapport aux diamètres mesurés D et d , l'influence des erreurs Δd et ΔD commises sur la mesure du diamètre des calottes sur l'épaisseur calculée peut être déterminée par relation (3).

$$\Delta e = \frac{\Delta D \cdot D + \Delta d \cdot d}{4R} \quad (3)$$

Où :

Δd est l'erreur maximale commise sur la mesure du diamètre de la plus petite calotte

ΔD est l'erreur maximale commise sur la mesure du diamètre de la plus grande calotte

Δe est une estimation de l'erreur commise lors de la mesure de l'épaisseur du dépôt

[25]

En considérant que l'erreur commise sur la mesure des rayons est constante :

$$\Delta \cdot D = \Delta \cdot d.$$

L'expression (3) peut être simplifiée lorsque le diamètre de la petite calotte est négligeable devant celui de la grande calotte par relation suivante (4) :

$$\Delta e = \frac{\Delta D \cdot D}{4R} \quad (4)$$

La relation (4) révèle que la précision sur la mesure de l'épaisseur des dépôts sera d'autant plus importante que le rayon R de la bille utilisé sera grand et que le diamètre de la petite calotte sera petit. Dans le cadre de cette étude, les Calotests sont réalisés à HEF avec

des billes de roulement en 100Cr6. La précision des mesures est alors de l'ordre du dixième de micron.

II.4.5.2. la dureté

La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage [16,18, 24].

Dans le domaine des couches minces, on mesure la nano dureté. Cette catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sur la mesure sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} N, on parle ainsi de nano dureté ou bien encore de nano indentation.

L'indentation est une méthode assez ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux [27].

II.4.5.5. Contraintes résiduelles dans les dépôts PVD

Le niveau de précontrainte de compression des couches joue un rôle important sur leur durabilité. Ces contraintes résiduelles sont introduites par trois mécanismes [12, 16, 17].

- 1 - Contraintes thermomécaniques, liées à la différence du coefficient de dilatation de la couche et du substrat
- 2 - Contraintes intrinsèques liées aux mécanismes de croissance des grains
- 3 - Contraintes liées à des phénomènes d'épitaxie.

a - Contraintes résiduelles d'origine thermique

Au cours du procédé PVD, l'énergie des atomes de la cible arrachés chauffe l'échantillon à traiter. Ainsi, selon la nature de la cible, les dépôts croissent sur des pièces chauffées de 150 à 300°C. Ensuite, lors de la phase de refroidissement de la pièce revêtue, la différence des coefficients de dilatation entre le dépôt et le substrat introduit des contraintes résiduelles d'origine thermomécaniques.

La valeur de la contrainte résiduelle d'origine thermomécanique à une température T se calcule par la relation 5 suivantes :

$$\sigma_c(T) = \frac{E_d}{1-\nu_d} \cdot (\alpha_d - \alpha_s) (T_{\text{dépôt}} - T) \quad (5)$$

Avec :

- σ_c est la contrainte résiduelle thermique (Pa)
- E, ν , α , désignant respectivement le module de Young (Pa), le coefficient de Poisson et le coefficient de dilatation thermique (K^{-1})
- $T_{\text{dépôt}}$ désigne la température à laquelle la pièce a été revêtue ($^{\circ}K$)

Les indices d et s désignent respectivement le dépôt et le substrat.

b - Contraintes résiduelles intrinsèques

Les contraintes résiduelles intrinsèques ont pour origine les mécanismes de croissance des grains. La présence de défauts, la migration d'atomes, la présence de lacunes ou au contraire l'insertion d'atomes neutres – Argon ou Xénon – dans le dépôt introduit une variation de volume locale qui met le dépôt en compression.

Une variation de volume local $\Delta V_{ol}/V_{ol}$ introduit une contrainte intrinsèque, relation suivante :

$$\sigma_s = \frac{1}{3} \frac{\Delta V_{ol}}{V_{ol}} \frac{E_s}{1-\nu_d} \quad (6)$$

Si les contraintes résiduelles thermiques n'excèdent que rarement 1GPa, ces contraintes intrinsèques peuvent dépasser les 5GPa. Cette composante est donc la principale cause des contraintes résiduelles élevées mesurées sur les dépôts.

Malgré la finesse des dépôts PVD, cette composante des contraintes résiduelles varie considérablement dans l'épaisseur de ces revêtements. Le schéma de la figure 17 illustre l'évolution des contraintes résiduelles de compression perpendiculairement au plan du dépôt.

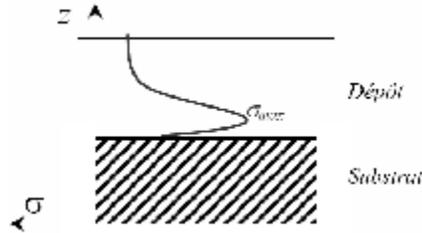


Fig. 17. Evolution des contraintes résiduelles de compression, perpendiculairement au plan du dépôt

Les contraintes résiduelles sont déjà importantes au niveau de l'interface, généralement de quelques giga pascals. Elles augmentent rapidement pour atteindre un maximum à quelques dizaines de microns de l'interface. Ce maximum est suivi d'une diminution rapide de ces contraintes dans les centaines de nanomètres suivants pour atteindre une valeur d'équilibre, qui n'évolue plus avec l'épaisseur des dépôts [1]. Leur distribution peut cependant être influencée par la microgéométrie de la pièce revêtue, facilitant la rupture de la couche sur les arrêtes coupantes d'outils ou sur des aspérités de surface [19].

Les contraintes résiduelles en compression élevées jouent un rôle bénéfique essentiel pour ces couches minces. Elles permettent de retarder la propagation de fissures dans un dépôt sollicité en traction lors d'essais de flexion, mais aussi d'indentations et de rayures.

c - Mesure des contraintes résiduelles

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney [111]. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R , que la composante σ_z du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors la contrainte s'exprime par la formule de Stoney (7) :

$$\sigma_{rés} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (7)$$

Où : E_s : Module d'Young du substrat.

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat.

e_s : Epaisseur du substrat.

e_f : Epaisseur du film.

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt.

R : Rayon de courbure après dépôt.

Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave (figure 18), elle traduit alors une contrainte en tension. Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative.

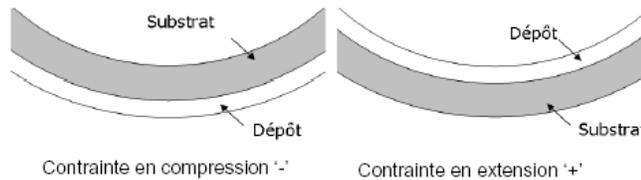


Fig. 18 : Déformation de l'ensemble film/substrats en fonction du type de contrainte

1. Mesure par interférométrie

Cette méthode de mesure du rayon de courbure est connue sous plusieurs appellations : méthode des anneaux de Newton en hommage à celui qui en donna les premières bases, des franges d'égal épaisseur ou bien d'interférométrie optique (interférences lumineuses) [16].

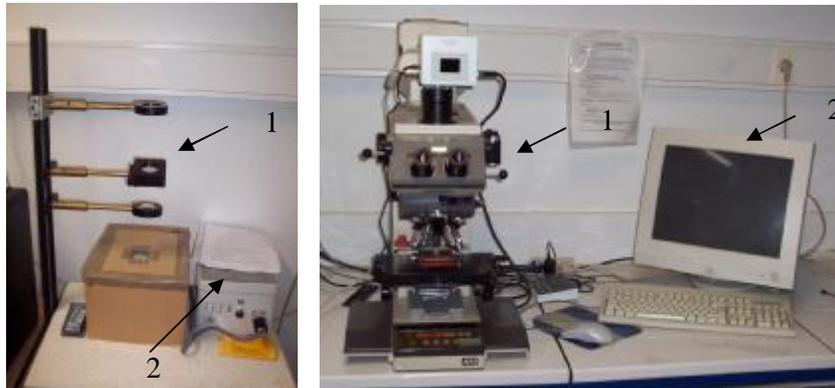


Fig. 19. Dispositif expérimental et principe optique des anneaux de Newton

La méthode (fig.21) consiste à éclairer un échantillon déposé sur une lame en verre à faces parallèles sur le côté revêtu à l'aide d'une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) sous incidence normale. Un réseau de franges circulaires centré au point de contact naît alors entre la calotte sphérique formée par la surface de l'échantillon et la lame. Une frange sombre est observable à chaque fois que la distance h entre la lame et la couche vérifie la relation (8)

$$h = m \frac{\lambda}{2} \quad (8)$$

h , R (rayon de courbure de l'échantillon) et le diamètre d de l'anneau sont reliés par la formule (9) :

$$h = R - \sqrt{\left(R^2 - \frac{d^2}{4}\right)} \quad (9)$$

Les franges (fig.21) sont observées à l'aide d'un appareil photos numérique à haute résolution. Ces photos sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images « Analysis ». Les anneaux dans la majorité des cas avaient une forme elliptique. Une moyenne des quatre rayons mesurés a été calculée. Pour minimiser les erreurs de mesure, on a tracé la courbe de régression linéaire et le rayon de courbure du film produit s'exprime alors par la relation (10).

$$R = \frac{1}{4\lambda} \frac{\Delta d_m^2}{\Delta m} \quad (10)$$

Où m est l'indice de l'anneau.

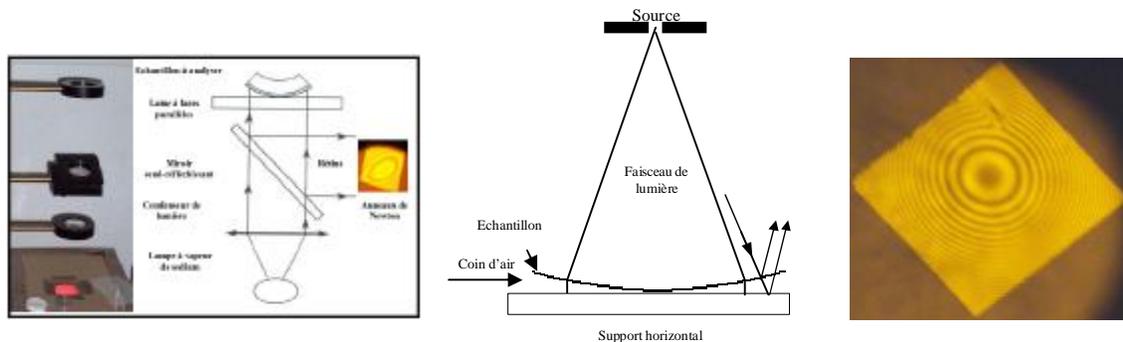


Figure. 21 : a) Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton, b) principe optique, c) exemple des anneaux des films MoCrN observés

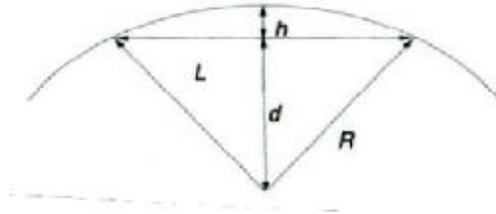


Fig. 21 : Principe de mesure du rayon de courbure par profilométrie

Ensuite à partir de la formule de Stoney (7) [21] on déduit les valeurs des contraintes. A noter que les anneaux ne sont pas toujours parfaitement circulaires. Une valeur moyenne des diamètres de l'ellipse en hauteur et en largeur permet d'avoir des mesures très proches de celles déduites à partir des anneaux bien circulaires.

III. Etude de la stabilité thermique des films

La stabilité thermique consiste à étudier le comportement des dépôts à haute température. Pour faire les recuits, nous avons utilisé un four qui est en réalité un dilatomètre (Fig. 22). Il est composé de trois parties :

- Ø un système de pompage '1' comprenant une pompe primaire et une secondaire (à diffusion) afin d'obtenir un vide dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} mbar nécessaire pour faire un recuit sous vide.
- Ø une enceinte '2' ne pouvant contenir que des échantillons de petite taille grâce à un porte-échantillons. La température maximale que l'on peut obtenir est 1200°C .
- Ø un système d'acquisition '3' qui permet de définir un cycle de température.

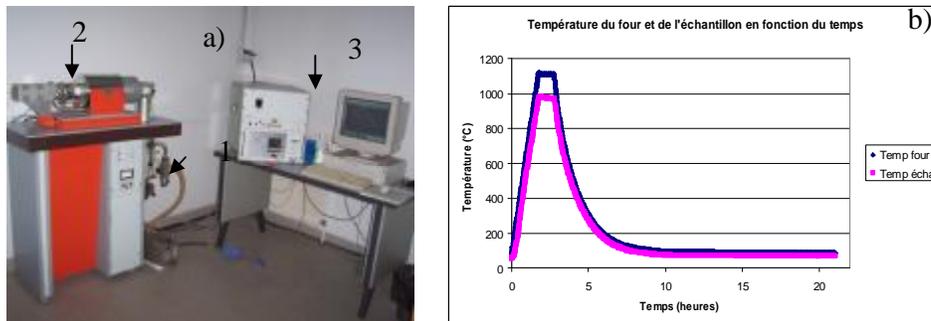


Fig.22. a) Bâti du recuit sous vide :

1. Système de pompage, 2. Système de chauffage, 3. Système d'acquisition,
- b) Cycle thermique.

Nous avons fait des recuits de 600, 800 et 1000°C sur des substrats revêtus de MoCr, MoCrN et AlCrN grâce au système d'acquisition (figure 7 a), nous avons élaboré un cycle thermique (figure 7 b) selon les paramètres suivants :

- Ø Chauffage de 10°C/min jusqu'à la température souhaitée (attention, il y a une différence entre la température du four et celle de l'échantillon, par exemple, si l'on veut un recuit, donc un échantillon à 1000°C, le four doit être chauffé jusqu'à 1110°C)
- Ø Maintien de la température pendant une heure
- Ø Refroidissement rapide jusqu'à 50°C

Après chaque recuit, nous avons procédé à plusieurs analyses :

- Ø DRX pour connaître les phases en présence et leur taux de cristallinité,
- Ø EDS pour déterminer la composition des couches recuites et en particulier s'il y a présence d'oxygène donc oxydation.
- Ø Microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer l'état de surface ainsi que l'épaisseurs des couches.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre est subdivisé en 3 parties. La première est consacrée à la présentation de l'état de l'art sur les revêtements durs de nitrures à base de métaux de transition : chrome, molybdène, etc.

Dans la deuxième partie sont présentés les résultats de dépôt des couches binaires Mo-Cr élaborés par PVD en utilisant le bâti du laboratoire « Céramiques » et trois types de substrats.

La troisième partie est réservée à la présentation des résultats de dépôt des couches ternaires Mo-Cr-N élaborés par PVD en utilisant deux types de substrats, et deux bâtis PVD magnétron des laboratoires : « Céramiques » de l'université de Constantine, et du LABOMAP de Cluny.

Une discussion et une conclusion terminent ce chapitre.

III.1 - Etat de l'art

Nous présentons certains résultats de travaux de recherche sur les couches à base de niture de chrome selon les propriétés physiques, chimiques ou tribologiques.

• Composition

En général, la composition des films reste proche de celle de la cible. M.A. Djouadi et *al.* [36] ont utilisé une cible d'alliage Mo-Cr dont la composition est de 20 % at de chrome et 80 % at de molybdène. La composition des films reste près de celle de la cible et la vitesse de dépôt est de 0.80 nm/s. [69]

• Adhérence

D'après C. Nouveau et *al* [1], les couches de niture de chrome ont une bonne adhérence surtout sur acier [40]. Mais, l'introduction du W dans la matrice CrN, améliore l'adhérence des films Cr-W-N.

Du fait que les contraintes soient relativement faibles dans les revêtements CrN, leur épaisseur peut atteindre des épaisseurs importantes allant jusqu'à 5µm. Ce qui n'est pas le cas avec le TiN, à cause de l'adhérence qui devient médiocre quand l'épaisseur est importante.

L'épaisseur des revêtements étant un paramètre favorisant la protection des pièces dans la lutte contre la corrosion.

Les revêtements de Mo-N ont une meilleure adhérence sur les substrats d'acier à cause de la solubilité du molybdène dans les matériaux à base de fer [13, 51, 77, 79].

L'introduction du Mo dans les couches CrN a pour but l'amélioration de ses propriétés tribologiques à cause du caractère lubrificateur du Mo. La dureté et le coefficient de friction du revêtement se trouvent alors diminués. Ce qui rend le revêtement plus performant et plus résistant à l'usure.

Pour les couches BN, l'obstacle majeur à son application reste principalement la mauvaise adhérence des films produits sur la majeure partie des substrats utilisés dans l'industrie de l'usinage (métallique ou bois). Mais aussi leur faible taux de cristallinité et leurs contraintes internes élevées. Plusieurs études menées ces dernières années [79] révèlent qu'au-delà de 200nm d'épaisseur, les films produits délaminent prématurément après dépôt [77, 78, 80, 84].

• Contraintes résiduelles

Les contraintes et la dureté sont deux propriétés qui sont inter-dépendes. Plus importantes sont les contraintes résiduelles, plus grande sera la dureté [17, 42].

D'une manière générale, la présence de contraintes internes dans les films minces peut être à l'origine de la rupture de l'ensemble film/substrat selon plusieurs mécanismes.

Dans le cas de contraintes en tension, des fissures naissent le plus souvent dans l'épaisseur et se propagent à l'interface, voire dans le substrat. Si au contraire, les contraintes sont en compression, l'endommagement est sous forme de décollement de la couche et ceci pour adopter une morphologie qui minimise l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance du film. Ces phénomènes sont un obstacle à une bonne adhérence des films.

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles est récemment étudié. L. Chekour et *al.* ont montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur [1, 17, 62, 63].

Les contraintes interfaciales sont influencées par l'épaisseur, l'état de surface des substrats. Plus un revêtement est épais, moins il résiste en fatigue. L'épaisseur des

revêtements sera donc un paramètre important pour les applications en usinage à coupe discontinue (fraisage, taillage, etc.).

D'après P. Hones et *al.*, les contraintes en tension entraînent la fissuration même à de faibles charges. Les valeurs de contraintes dans les composés ternaires sont influencées par la déviation de la teneur d'azote γ par rapport à la composition stœchiométrique idéale. Les composés sous-stœchiométriques présentent une contrainte intrinsèque en tension alors que celle des composés sur-stœchiométriques est en compression. Les contraintes résiduelles du système CrCN varient de -0,45 à -2,1 GPa, et celles du système MoCrN varient de -0,5 à -3,9 GPa. Pour les deux systèmes, les contraintes sont compressives et inférieures à 5 GPa, valeurs proches de celles des revêtements CrN [44, 46].

Les contraintes résiduelles des films MoCrN sont compressives. Elles varient entre -0,5 et -4GPa [47]. Une corrélation entre la dureté et ces contraintes résiduelles a été faite, depuis on peut dire que la dureté est proportionnelle aux valeurs absolues des contraintes résiduelles [17].

- **Dureté**

Pour obtenir une dureté élevée, il faut des forces internes atomiques importantes entre les atomes constitutifs de la couche [46, 49]. Une liaison atomique de type covalente est donc souhaitable ; les couches électroniques externes des atomes qui participent à la liaison, doivent se chevaucher mutuellement pour former la configuration stable à huit électrons (contrairement aux liaisons ioniques et métalliques).

MA. Djouadi et *al.* [13], ont observé que les couches de Cr₂N sont plus dures que celles de CrN. Car en général, la phase Cr₂N coexiste avec le chrome pur se trouvant lui en phase cubique. Ce qui induit des grains de petites tailles et donc des couches plus denses. Une question posée consiste à déterminer si la dureté relativement basse du CrN peut être augmentée en l'alliant avec d'autres métaux de transition. Cela augmenterait l'intérêt pour ce type de revêtements [13].

Ils ont également noté la faible température de décomposition ainsi que la variation importante du coefficient d'expansion thermique de la phase cubique lorsque la gamme de température passe de 20-800 °C à 850-1040 °C. L'incorporation du tungstène (W) dans la

matrice CrN influe sur les valeurs de dureté qui présentent une élévation abrupte de 85% pour une teneur en tungstène de 10% atomique.

CrAlN est un revêtement commercialisé depuis 2004 par la firme Balzers. L'ajout d'aluminium à CrN permet d'augmenter la dureté, la résistance à la corrosion et la température d'utilisation. Des tests de dureté Knoop montrent que CrAlN est plus dur que CrN [42].

Un examen comparatif des duretés de différentes couches de la famille des (Ti, N) a permis de mettre en évidence de grandes différences d'une composition à une autre. La dureté HV0.01 est maximum pour un rapport azote sur titane d'environ 0.6. Ces couches de couleur argentée sont des structures bien connues de Ti + TiN + Ti₂N métastables et multiphasés, mais dont l'efficacité en usinage est très controversée.

Pour une couche TiN sur-stœchiométrique, la baisse de dureté HV peut être expliquée par une résistance plus faible des limites de grain, tandis que, pour des couches avec un rapport N/Ti < 0.6, seul le caractère métallique des couches riches en titane peut provoquer cette baisse de dureté. Cela explique l'utilisation industrielle des couches stœchiométriques avec environ 50 % d'azote de couleur dorée, attrayante.

Le (Ti, Al) N aurait des aptitudes intéressantes à l'usinage à grande vitesse de coupe et à sec, du fait notamment de sa grande dureté à chaud, de sa bonne tenue à la fatigue, de sa faible vitesse d'oxydation, de sa faible conductivité thermique, ainsi que de sa faible vitesse de diffusion (effet de l'alumine). Mais, son aptitude au frottement reste incertaine, étant donné son important coefficient de frottement. Le MoS₂ est un revêtement, qui, de ce point de vue, présente une très bonne aptitude au frottement qui le dispose à être complémentaire du précédent. Sa faible température d'oxydation rend cependant incertain la réalité de ses performances à l'interface outil-copeau.

En ce qui concerne le (Ti, C) N, sa grande dureté à basse température et sa bonne aptitude au frottement font de lui un candidat intéressant pour les opérations à basse température (fraisage à basse vitesse de coupe et sous émulsion). Son intérêt en fraisage à grande vitesse et à sec reste dépendant de sa capacité à maintenir ses performances à haute température, alors qu'il présente une faible température d'oxydation.

D'après P. Hones et *al.* [44 - 46], une faible densité relative ($< 90\%$) réduit la dureté et favorise l'oxydation de l'ensemble des dépôts de CrN, WN, TiCrN, NbCrN, MoCrN, WCrN. Les joints de grains poreux jouent un rôle de couloirs de diffusion pour l'oxygène et entraînent donc une oxydation de la couche mince.

La coexistence des phases hexagonales et CFC dans les composés binaires favorise une augmentation de la dureté. En effet, pour les couches CrTiN, un minimum de dureté est observé pour un même taux en Chrome et en Titane. Pour les couches de MoCrN et CrNbN, on a la même allure de la courbe de la dureté en fonction du taux de Chrome. Les valeurs de la dureté des couches sont: $H_{Cr_{0,2}Nb_{0,8}N} = 24,5$ GPa, $H_{CrWN} = 27$ GPa et $H_{W_2N} = 30$ GPa.

Ils ont montré également que pour les couches MoCrN, la dureté est maximale pour un taux de Chrome égal à 80% at. D'après la composition de notre cible (20 % Cr 80% Mo), on peut prévoir une dureté de nos couches déposées avoisinant 14 GPa. Ce qui présente une valeur moyenne en dureté. On note aussi, que le module d'Young de ces couches est maximal pour un taux de Chrome égal à 80 % at. D'après la composition de notre cible, on peut prévoir celui de nos couches déposées. A partir de ces résultats sa valeur peut être au voisinage de 250 GPa. Ce qui présente une valeur élevée.

D'après les travaux de Kwang Ho Kim [49], les revêtements ternaires MoCrN peuvent avoir de meilleures propriétés par la combinaison des couches CrN et de MoN [47], dans le but d'améliorer celles des couches CrN. La formation des couches de MoCrN se fait par la substitution des atomes de Molybdène, qui remplacent celles du Chrome dans la matrice de CrN. Les résultats de DRX montrent l'existence des phases suivantes : le CrN et γ -Mo₂N, avec des orientations différentes, cela en fonction du taux de Molybdène. La distance interréticulaire $d(hkl)$ est fonction du contenu en Mo dans la matrice [52].

Cette corrélation est une relation proportionnelle à cause des dimensions des atomes de Molybdène qui sont plus élevées que celles des atomes de Chrome, ce qui conduit encore au déplacement des pics vers les angles de diffraction faible.

La dureté des couches MoCrN est proportionnelle au contenu en Molybdène, et augmente de 18 GPa pour le système CrN à 34 GPa pour un taux de Molybdène de 21 % at [47].

- **Stabilité thermique**

Plusieurs auteurs [1, 17], ont montré que les couches CrN sont stables thermiquement jusqu'à 700°C. Le c-BN est très stable thermiquement. En effet, il résiste jusqu'à 1400 °C dans l'air sans oxydation ni transformation en nitrure de bore hexagonal [34, 35]. Par contre, il présente une mauvaise adhérence.

A. Kayani *et al.* [61] ont élaboré des revêtements CrAlN sur des substrats d'acier. Ces échantillons ont été recuits sous air pendant 25 h jusqu'à 800 °C. La composition des plats revêtus et la vitesse d'oxydation ont été caractérisées par RBS. Ces revêtements, quand ils sont riches en Al, deviennent plus susceptibles à l'oxydation que ceux riches en Cr. Et le rapport de Cr/Al de 0.9 offre la meilleure résistance à l'oxydation. [61].

D'après la littérature consultée, la stabilité thermique des films Mo-Cr-N n'a pas été étudiée.

- **Coefficient de frottement**

Les couches de nitrure de chrome ont de bonnes propriétés tribologiques et notamment un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de titane. L'incorporation du tungstène dans la matrice CrN augmente la dureté. [1-7, 9,13, 25].

Les revêtements Mo-N montrent aussi un faible coefficient de frottement causé par la formation du solide MoO₃ connu comme un solide lubrifiant. Donc les revêtements Mo-N paraissent de bons candidats pour des applications tribologiques.

Le coefficient de frottement des couches MoCrN est inversement proportionnel au contenu en Molybdène. Il décroît de 0.49 pour les couches CrN jusqu'à 0.37 pour les couches MoCrN (30.4 % at. Mo) [47]. Ce résultat peut s'interpréter par une réaction chimique triple, où les couches du revêtement réagissent avec H₂O ambiante pour produire des couches minces MoO₃ au cours du processus de glissement. Ces couches triples jouent le rôle d'un solide lubrifiant [49-53]. La formation des couches MoO₃ est sûrement plus facile, avec

l'augmentation du taux en Molybdène. Donc, l'amélioration des valeurs du coefficient de frottement est due à l'addition du Molybdène [47].

Le coefficient de frottement des revêtements CrN est de 0,49. L'incorporation du Carbone dans les couches CrCN, fait baisser cette valeur jusqu'à 0,45, et l'ajout du molybdène le baisse encore jusqu'à 0,37 [48].

- **Usure**

Su *et al.* ont montré que le CrN était plus résistant à l'usure que TiN et TiCN. D'autre part, l'incorporation du W accroît la résistance à l'usure du revêtement CrN lorsque l'usure abrasive est le mécanisme prédominant. L'addition de tungstène dans CrN fragilise progressivement les films. Par conséquent, les films de (Cr, W) N à basse teneur en tungstène sont d'excellents candidats pour les revêtements de protection contre l'usure puisqu'ils combinent la dureté élevée du W₂N et la ténacité du CrN [1, 46 - 49].

Pour les couches de CrAlN, lors du formage de l'aluminium semi-solide, des mécanismes complexes d'usure dus essentiellement au phénomène d'accrochage de l'aluminium sur la paroi des moules ont lieu. En utilisant la méthode de mesure de l'angle de contact, il s'avère que le CrAlN est un revêtement qui améliore la résistance à l'usure des moules. Une comparaison avec CrN montre que CrAlN est plus efficace pour cette application [73]. Ainsi, en seconde transformation du bois où la température de l'arête de coupe peut être très élevée, l'étude du comportement d'un revêtement ayant de bonnes caractéristiques thermiques se justifie.

Il est évident que les qualités que lui confèrent ses propriétés exceptionnelles citées ci-dessus font « potentiellement » du c-BN un très bon candidat pour des applications industrielles en couches minces sur des outils de coupe ou comme revêtements anti-usure.

Les films Mo-Cr-N qui montrent de bonnes caractéristiques mécaniques (coefficient de frottement, dureté), peuvent être des bons candidats pour la lutte contre l'usure. Dans la littérature consultée, aucun travail n'est présenté dans ce domaine.

- **Corrosion**

Dans la lutte contre la corrosion, les dépôts CrN tendent de plus en plus à remplacer les films de TiN. Car, grâce à de faibles contraintes internes, on peut déposer des couches de CrN jusqu'à 5 µm d'épaisseur, ce qui n'est pas possible avec le TiN à cause de l'adhérence qui devient médiocre quand l'épaisseur est importante. Le dépôt de nitrure de chrome représente également une alternative au dépôt électrochimique de chrome VI qui est un produit cancérigène et dont l'utilisation est coûteuse à cause du traitement nécessaire des déchets [66].

- **La texture**

Les couches élaborées sous vide sont, dans la majorité des cas, fortement texturées. La texture est surtout importante pour des matériaux non cubiques [56]. En effet, il existe dans ce cas nettement moins de possibilités de glissement. En général, les faces cristallines les plus denses sont souvent parallèles à la surface de substrat. Ainsi, TiN (111) présente une dureté plus grande que TiN (110).

La texture d'une couche est fortement dépendante de la technique et des paramètres de dépôt [49, 55].

P. Hones *et al.* [44, 46] ont élaboré des dépôts (CrN, WN, TiCrN, NbCrN, MoCrN, WCrN.) par pulvérisation magnétron RF et DC. Une caractérisation poussée de ces couches a mis en évidence l'interdépendance entre les propriétés des matériaux. Par exemple, la température du substrat et la pression partielle jouent un rôle clé. Ils influencent sur la morphologie de la couche mince.

La densification du film, suite à l'augmentation de la température du substrat et la réduction de la pression partielle a un effet favorable sur les propriétés mécaniques. Ces deux paramètres préviennent l'apparition d'une forte orientation préférentielle selon la direction [111] par une augmentation de la mobilité des adatoms à la surface du film en croissance ainsi que par la répulvérisation, et la formation d'une texture [111] qui coïncide avec une croissance fibreuse des cristallites accompagnée par le développement de pores aux joints de grain en raison des effets d'ombre intervenant durant la croissance du dépôt.

III.2. Dépôts Mo-Cr sur différents substrats

Dans cette partie, on a voulu étudier l'influence du type de substrat sur celle de la couche. Pour cela, on a choisi de déposer des couches de Mo-Cr sur différents types de substrats : Si poli - deux faces, Si non poli - deux faces et du verre ordinaire. Des recuits thermiques ont été réalisés pour étudier la stabilité thermique des couches déposées.

III.2.1. Dépôts Mo-Cr sur substrats de Silicium polis

Des couches de Mo-Cr ont été déposées sur des substrats de silicium polis deux faces, d'épaisseur 280µm et de 1cm² d'aire [tab. 2].

| Composition cible (% at.) | Temps (mn) | Pression initiale(Pa) | Pression travail (Pa) | Gaz | Puissance (Watts) |
|---------------------------|------------|-----------------------|-----------------------|-----|-------------------|
| Mo : 80 Cr : 20 | 10 | 2.10 ⁻³ | 2,5 | Ar | 250 |
| | 60 | 2.10 ⁻³ | 2,5 | Ar | 250 |

Tab 2. Conditions de dépôt des films Mo-Cr

■ Analyse EDS

Les spectres EDS obtenus pour une tension de 20 kV (fig.1a) montrent la présence des raies Lα (2.29keV et 0.57keV) qui correspondent respectivement aux phases du molybdène et du chrome.

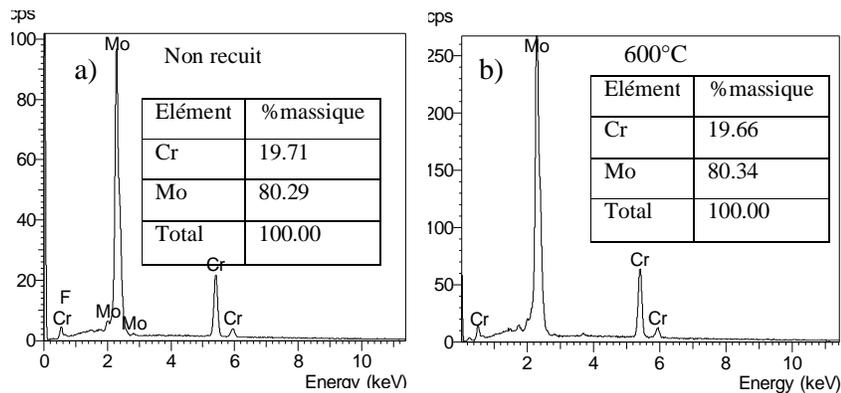


Fig. 23. Spectres EDS : Composition des couches MoCr non recuites et recuites à 600°C.

L'analyse EDS (fig. 1b) des échantillons non recuits et recuits à 600°C, montre que les taux massiques du chrome et du molybdène, sont proches de ceux de la cible (Mo:80%, Cr:20%).

■ Caractérisation par DRX : Influence du temps de dépôt

Une caractérisation en diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre D500 muni d'un tube au cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 1.79 \text{ \AA}$) et monté selon la géométrie de Bragg Brentano ($\theta/2\theta$).

Différents temps de dépôt ont été choisis pour obtenir diverses épaisseurs.

Les spectres DRX sont portés sur la figure 24. Pour 10mn de dépôt, on note la présence des raies (200) et (210) du chrome. On note une orientation préférentielle (200) au détriment de (210).

Pour 45mn, le halot devient une raie large qui souligne une faible cristallinité du film. Son évolution à 60mn est caractérisée par une plus grande intensité, une faible largeur du pic et un décalage vers les grands angles. Il atteint la position $2\theta = 47,2^\circ$ qui est celle du molybdène d'orientation (110). On note que le temps de dépôt qui fait augmenter l'épaisseur des films, augmente la cristallinité de la phase. [17].

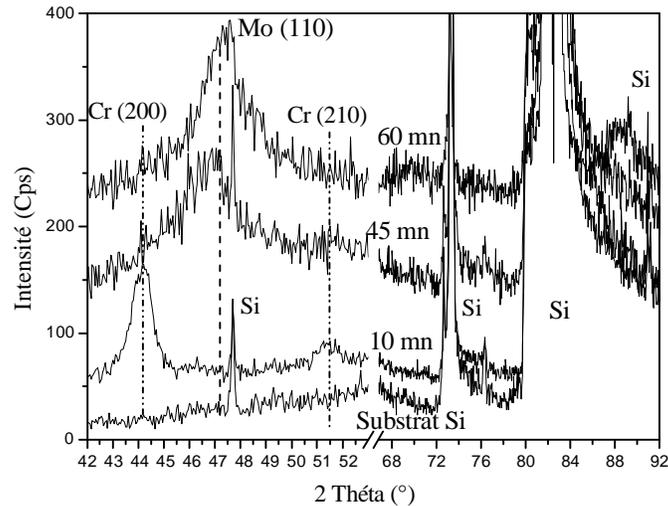


Fig. 24. Spectres DRX des couches MoCr pour différents temps de dépôt.

Des recuits thermiques, sous vide (10^{-2} Pa), pendant 60mn, pour différentes températures ont été réalisés sur les films déposés pendant 10mn.

Sur les spectres DRX (fig.25), on note la présence:

- De deux pics à 44.2° et 51.5° , correspondant à la phase du chrome d'orientation (200) et (210) respectivement. Leur intensité diminue progressivement avec la température pour disparaître à 1000°C .
- D'un pic à 47.5° , qui apparaît à 600°C pour augmenter en intensité jusqu'à 1000°C . Ce pic correspond à la phase du molybdène d'orientation (110). Assez large pour le film recuit à 600°C , cette raie s'amenuise en fonction de la température, ce qui indique l'effet de la température sur la cristallisation.

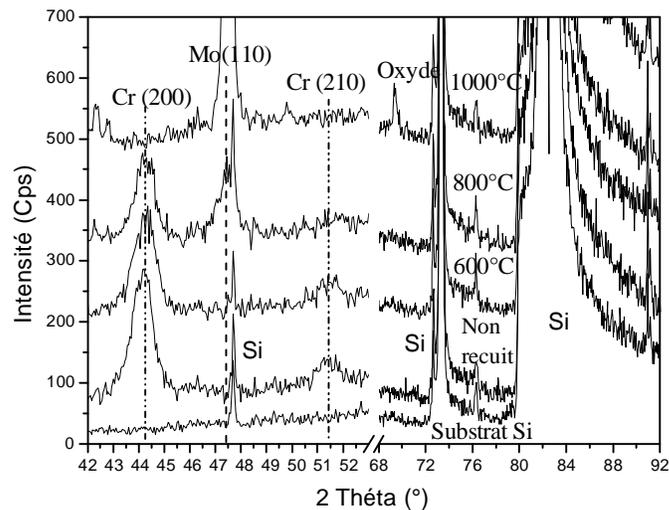


Fig.25. Spectres DRX, Mo-Cr/10nm, recuit à différentes températures.

III.2.1.3. Analyse MEB des films Mo-Cr déposés pendant 60mn

■ Micrographies de la surface

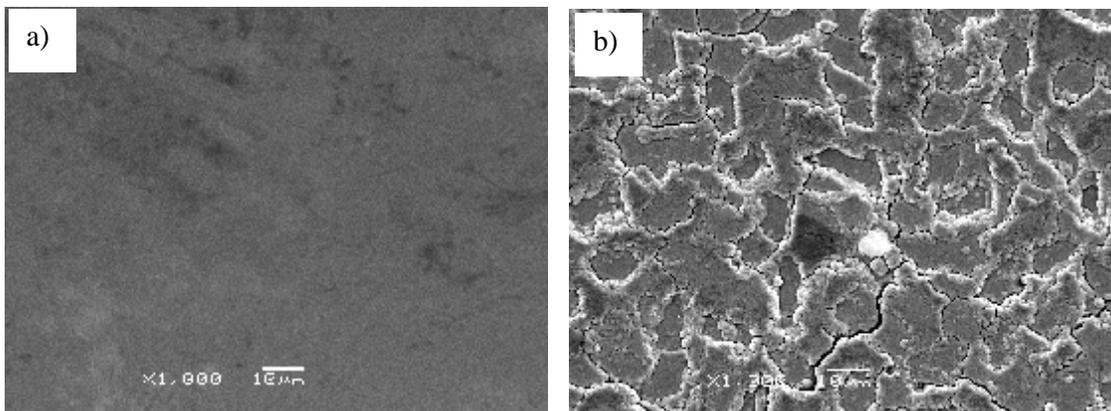


Fig. 26. Micrographies de la surface : a) substrat de Silicium poli, b) couche Mo-Cr avant recuit

La micrographie de la surface du substrat de silicium (fig. 26 a), révèle une surface lisse, alors que celle de la couche Mo-Cr non recuite (fig. 26 b) présente un relief perturbé et quelques fissures localisées.

Les micrographies (fig.27) montrent l'état de surface des couches Mo-Cr non recuites et recuites à 600°C. On y observe notamment une accentuation de la fissuration du revêtement.

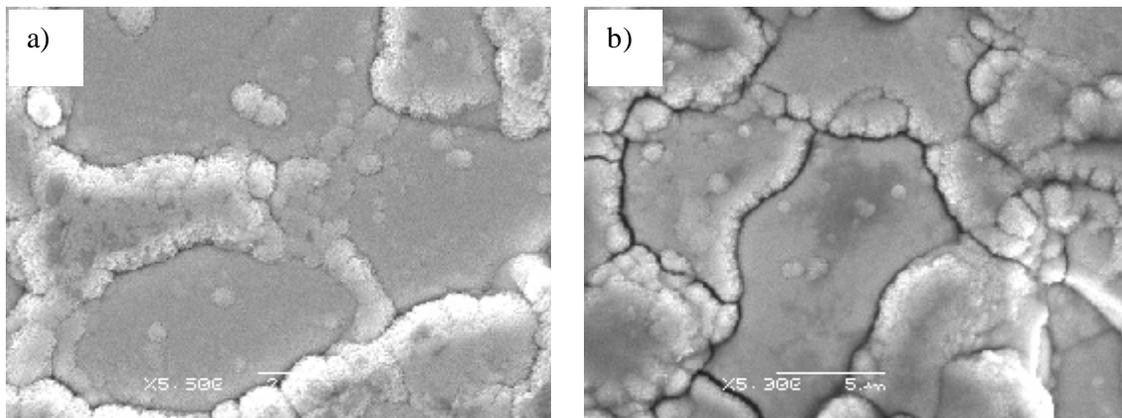


Fig.27. Micrographies (MEB) de la surface des couches Mo-Cr :a) non recuites, b) recuites à 600°C

Aux forts grossissements on observe une structure colonnaire en « têtes de choux-fleurs » (fig.28), comme l'ont déjà reporté Hones et al [46].

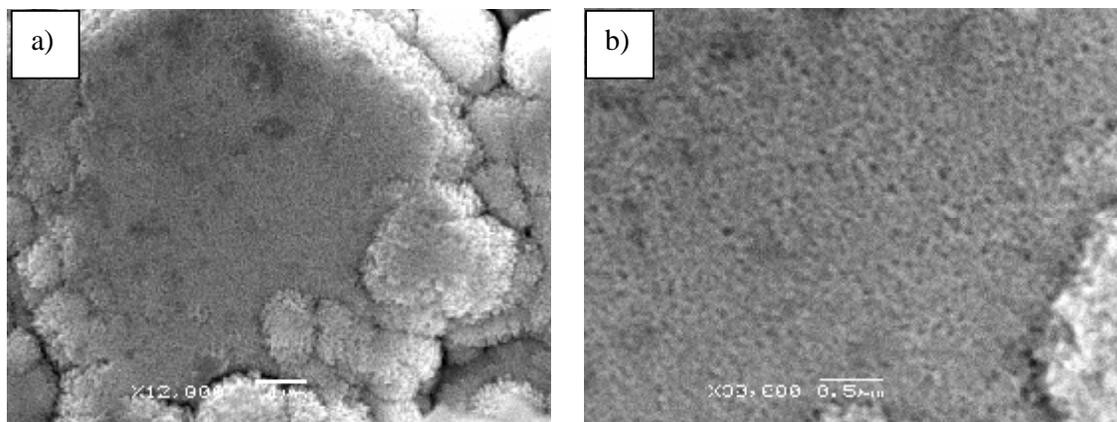


Fig. 28. Surface (MEB), Mo-Cr non recuit : a) x 12000, b) x 30000

■ Micrographies en coupe transversale

La micrographie de la couche Mo-Cr (fig. 29), en coupe transversale montre la structure colonnaire du film. En effet, la couche est constituée de très fines colonnes perpendiculaires au plan du substrat. L'épaisseur de la couche mesurée est de 3µm environ.

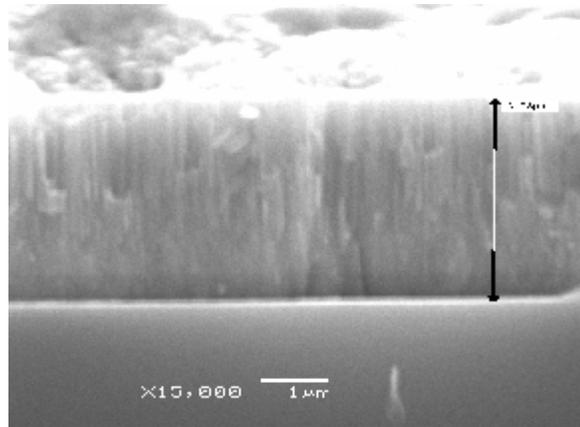


Fig. 29. Coupe transversale d'une couche Mo-Cr avant recuit

■ Test d'usure « calotest »

En utilisant l'appareil « calotest » illustré dans le chapitre II, on a réalisé des essais sur les films Mo-Cr obtenus pour un temps de dépôt de 45mn.

Sur la micrographie (fig. 30) on observe la trace de la bille. Le périmètre de l'empreinte est net et sans endommagement du film. La mesure des paramètres x et y permet de calculer (formule 2) l'épaisseur de la couche.

$$e = \frac{x \cdot y}{2R} \quad (1)$$

Où :

- e : épaisseur du film.
- x : diamètre de la calotte
- y : épaisseur de la couronne
- R : rayon de la bille = 10mm

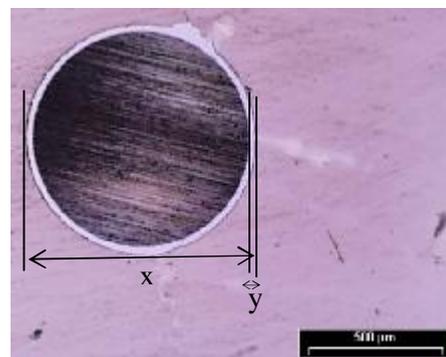


Fig. 30. Empreinte, essais « calotest »,

La mesure des paramètres x et y sur l'empreinte réalisée sur le film Mo-Cr donne une épaisseur de 2.43 μm , environ. Cette valeur est proche de celle obtenue au MEB sur une coupe transversale (§III.2.1.3).

III.2.2. Dépôts des films minces Mo-Cr sur substrats de silicium non polis

Des couches Mo-Cr ont été déposées par pulvérisation magnétron (tab.3), sur des substrats de silicium non poli, deux faces. Leur épaisseur et aire sont de 300 μm et de 1 cm^2 respectivement.

| Composition cible (%) atomique | Temps (mn) | Vide initial (Pa) | Pression travail (Pa) | Puissance (Watts) |
|--------------------------------|------------|-------------------|-----------------------|-------------------|
| Mo : 80 Cr : 20 | 60 | 2.10^{-3} | 2,5 | 250 |

Tab.3. Paramètres expérimentaux de dépôt des couches Mo-Cr

Des recuits thermiques à différentes températures ont été effectués sur les échantillons après dépôt, sous vide, et pendant 1h des différentes températures à l'aide d'un dilatomètre.

III.2.2.1. Analyse EDS

Les spectres EDS obtenus montrent la présence du molybdène (raie L_{α} à 2.29keV). Celle du Chrome (L_{α}) apparaît à 0.57keV. Leur taux de présence dans les films (fig. 31), est proche de celle de la cible (Mo : 80 %, Cr : 20%).

Pour la tension de 5kV, la raie K_{α} du chrome n'apparaît pas, car son énergie d'ionisation est supérieure à celle des électrons incidents. Par contre, l'intensité de la raie K_{α} (0.52 keV) de l'oxygène est plus importante que celle obtenue à 20 kV. Cela est dû au fait qu'à une tension plus forte le volume irradié est plus grand et plus profond. Une étude réalisée sur le CrN [68] a montré que l'épaisseur des couches d'oxydes formés, après recuits jusqu'à 600°C, ne dépasse guère les 15 nm. Ainsi les pics d'oxydes ne peuvent être révélés que par diffraction X en incidence rasante, si la phase est cristallisée [1].

On note aussi la présence, sous forme de trace, d'autres éléments tel que le carbone, etc.

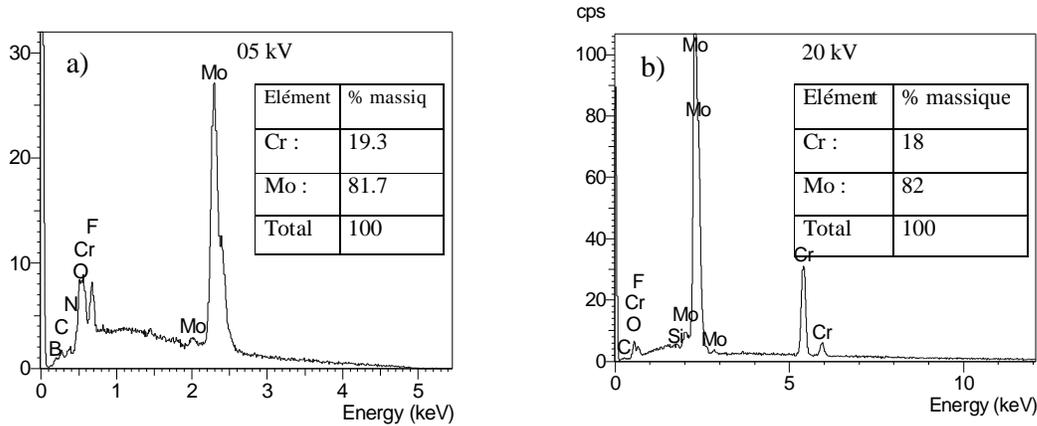


Fig.31. Spectres EDS, MoCr non recuit: a) tension 5kV, b) tension 20kV

III.2.2.2. Analyse DRX : Influence de la température du recuit

La caractérisation, par diffraction des rayons X, des films recuits à différentes températures, a été réalisée en utilisant le rayonnement du cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 1.79 \text{ \AA}$).

On note la présence (fig. 32) :

- D'un pic à 47.5° , relativement intense au niveau de tous les spectres. Il correspond à la phase du molybdène d'orientation (110). Assez large pour le film brut, cette raie s'amenuise en fonction de la température du recuit (fig. 14. a). On note aussi un léger décalage de ce pic d'environ 0.5° vers les grands angles. Ce qui indique l'effet de la température sur la cristallisation, et sur la relaxation des contraintes.
- Deux pics à 69.8° et à 88.6° correspondent à la phase du molybdène d'orientation (200) et (211) respectivement. Leur largeur diminue et leur intensité augmente avec la température. Comme dans le cas du pic (110), on observe un léger décalage de ces pics vers les grands angles.
- Un pic de chrome, interférant avec celui du Mo au niveau des spectres des échantillons non recuits et recuit à 600°C , se singularise à 700°C pour disparaître à 800°C .

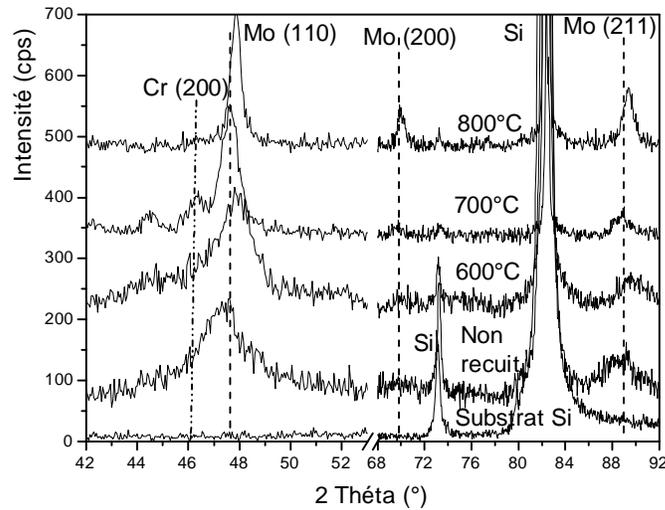


Fig. 32. Spectres DRX, Mo-Cr (60 nm, Si non poli) non recuit et recuits.

D'après les résultats obtenus, on remarque l'absence d'oxydes, on peut alors constater que les couches de Mo-Cr sont stables thermiquement jusqu'à 800°C.

• Taille des grains

Nous avons estimé l'évolution de la taille des grains en fonction de la température en mesurant la largeur à mi-hauteur de la raie (110), et en utilisant la formule de Scherrer :

$$g_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta} \quad (2)$$

- Où :
- $g_{(hkl)}$: taille des grains
 - λ : longueur d'onde du rayonnement ($\lambda_{K\alpha}(Co)$)
 - β : largeur à mi-hauteur
 - θ : l'angle de diffraction

On note (fig. 33), que la taille de grain augmente avec la température de dépôt.

La taille des grains augmente sensiblement avec la température. L'énergie apportée par celle-ci provoque la diffusion de défauts localisés généralement aux joints de grains, pour migrer, vers des sites d'énergie minimale. D'autres, comme les lacunes, peuvent disparaître complètement. Cela crée d'autres grains plus gros avec une longueur de joints moins longue.

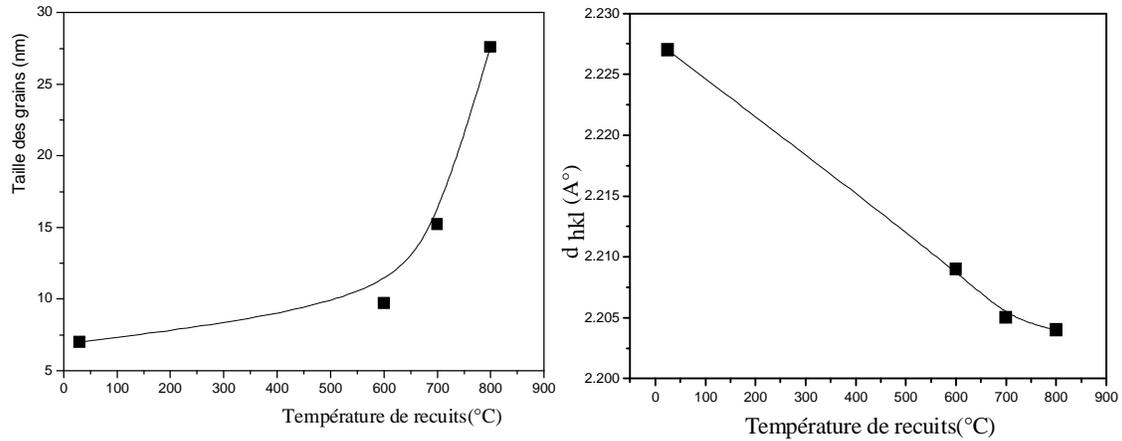


Fig.33. Evolution de la taille de grain et de la distance interréticulaire en fonction de la température.

III.2.2.3. Observation, MEB

● Micrographies des surfaces

Les images MEB du substrat de silicium non poli (fig.34 a) révèle une surface rugueuse, avec des défauts de surface. Cet état de surface provient du fait que la surface ne soit pas polie. La figure 34 b montre la structure de la couche Mo-Cr constituée de globules de taille homogène.

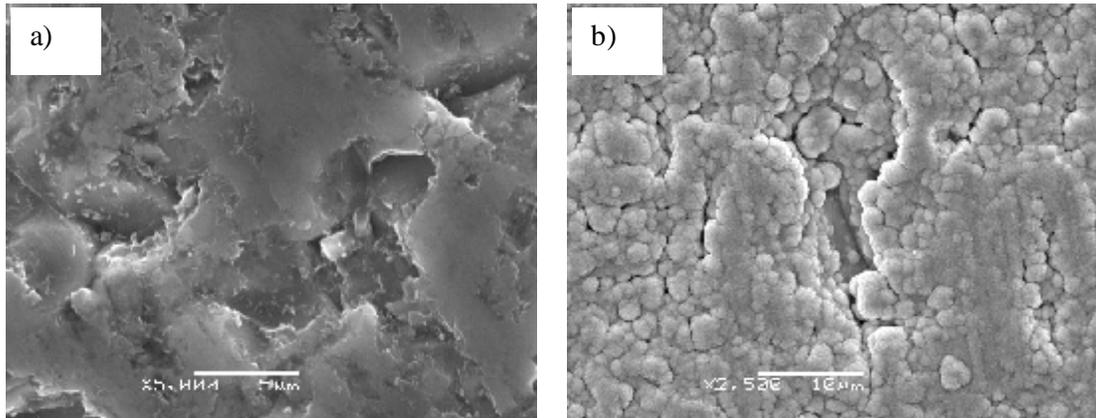


Fig. 34. Images MEB : a) substrat de silicium non poli, b) couche Mo-Cr

A fort grossissement, la micrographie (fig. 35) nous révèle une structure en « têtes de chou-fleur ». Chaque « tête de chou-fleur » est elle-même constituée de nodules qui dénotent la terminaison de colonnes plus fines.

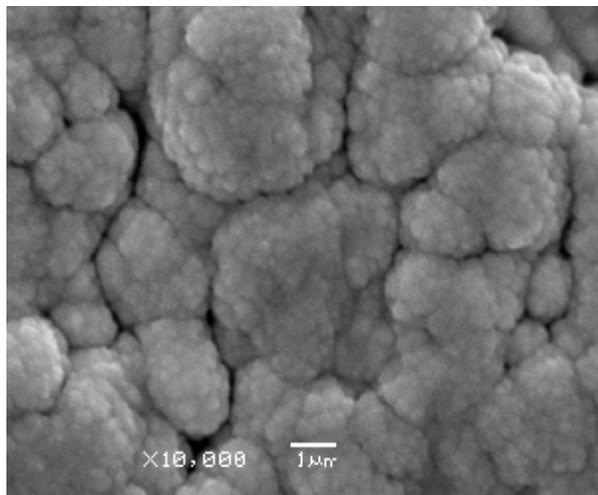


Figure 35. Structure en « choux-fleurs ». Films Mo-Cr bruts

Après recuit, on observe l'apparition progressive des fissures (fig.36). Ce qui indique la mauvaise adhérence des films.

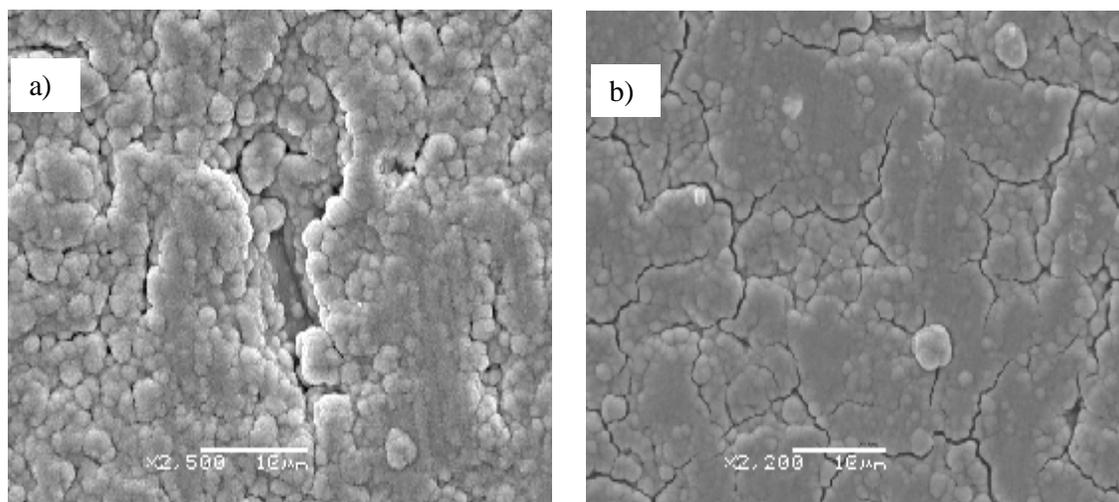


Fig. 36. Images MEB. Films : a) Non recuit, b) 700° C

• Micrographies, coupe transversale

Les micrographies montrent la structure colonnaire des couches. Ces dernières sont fines (100 nm de largeur environ) et perpendiculaires au substrat (fig. 37 b).

L'épaisseur mesurée au MEB (fig. 37 a) est de 2.75 μm. La vitesse de dépôt est de 50 nm/mn environ.

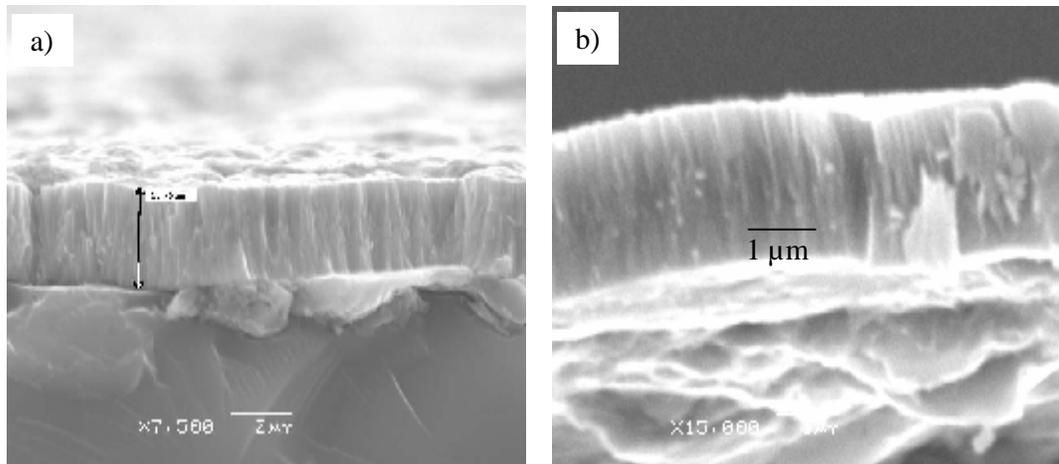


Fig.37. Coupe transverse de couches de Mo-Cr

III.2.2.4. Test d'usure « calotest »

Contrairement au test réalisé sur les films déposés sur le silicium poli et non recuits, l'empreinte obtenue sur le non poli (fig.38) est perturbée sur le pourtour de la calotte. Ce qui montre le caractère non adhérent des films réalisés sur le silicium non poli.



Fig. 38. Empreinte, essais « calotest »

III.2.3. Dépôts des couches minces MoCr sur substrats de Verre : Analyse DRX

Des couches de Mo-Cr ont été déposées (tab.4) sur des substrats de verre, d'épaisseur 2 mm et de 1cm² d'aire.

Différents temps de dépôt ont été choisis pour obtenir diverses épaisseurs du revêtement.

| Composition cible (%) atomique | Vide initial (Pa) | Pression travail (Pa) | Gaz | Puissance (Watts) |
|-----------------------------------|----------------------|--------------------------|-----|----------------------|
| Mo : 80 Cr : 20 | 2.10^{-3} | 2,5 | Ar | 250 |

Tab 4. Conditions de dépôt.

Une caractérisation en diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant le rayonnement du cobalt ($\lambda_{K\alpha} = 1.79 \text{ \AA}$), en configuration Bragg Brentano ($\theta/2\theta$).

• Influence du temps de dépôt

On note la présence des phases suivantes (fig. 39.a) :

- Le spectre DRX du substrat ne révèle aucun pic, vu l'amorphisme du matériau.
- La raie (200) Cr apparaît à 45° sur les spectres des films élaborés pour des temps de dépôt de 8, 15 et 30 mn. Pour le temps de dépôt de 15mn la raie interfère avec celle (110) du molybdène pour 30 et 45mn. Elle disparaît au temps dépôt de 60mn.
- La phase du molybdène (110) apparaît à $74,4^\circ$, à partir de 30 mn de dépôt. Sa cristallisation s'améliore avec le temps de dépôt.
- La raie (210) du chrome, bien cristallisée à 8 et 15mn, disparaît pratiquement pour les temps supérieurs.
- Les raies (310)Cr et (211)Mo sont présentes mais avec une faible intensité.

Remarque : On note la présence des mêmes phases et leur évolution dans les films déposés, dans les mêmes conditions, sur les substrats de verre et de silicium poli (§ III.2.1.2).

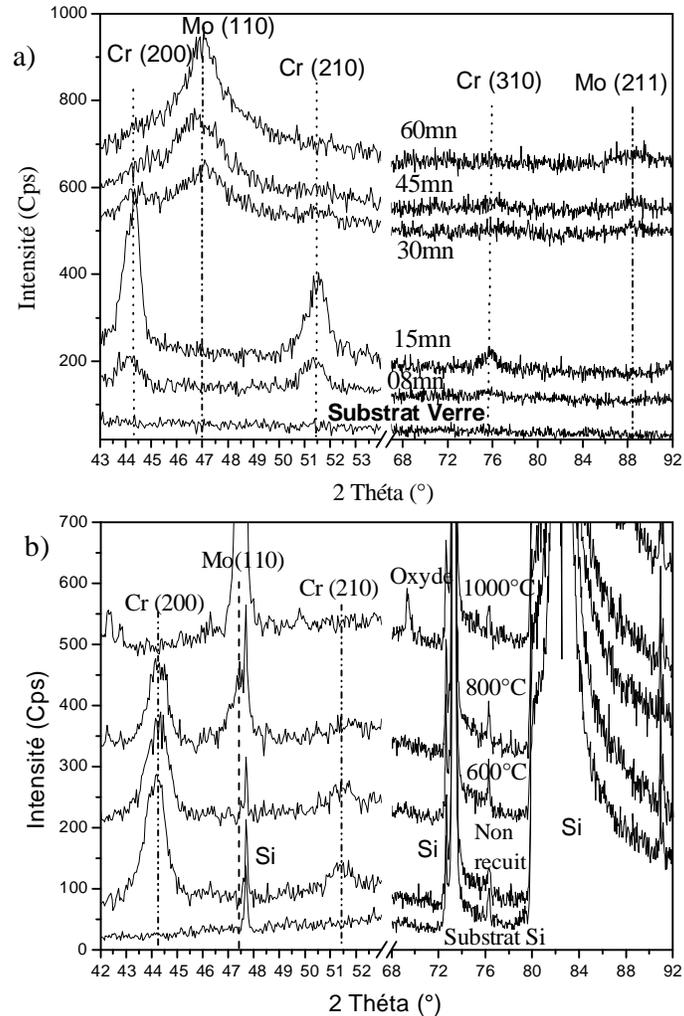


Fig.39. Spectres DRX films Mo-Cr : a) Verre variation du temps de dépôt, b) Si poli /10mn, variation de la température

La figure 39 montre une similitude de l'effet de la température du recuit et du temps de dépôt sur l'évolution des phases. En effet, il y'a apparition (fig. 20b) de la phase du chrome à la température ambiante, pour diminuer à 600°- 800°C, et disparaître à 1000°C. Alors que la nouvelle phase Mo apparaît à 800°C, pour augmenter en intensité à 1000°C.

D'autre part, au temps de dépôt 8 mn la phase du chrome apparaît pour croître à 15mn. Cette phase disparaît pratiquement, pour laisser place à la phase molybdène, dont l'intensité augmente avec le temps de dépôt.

- **Influence du recuit thermique**

Des recuits thermiques à différentes températures ont été effectués sur des échantillons de Mo-Cr déposés sur des substrats de verre, pendant 60mn.

On relève (fig. 40) la signature de mêmes phases, et la même évolution en fonction de la température que dans le cas des dépôts effectués sur les substrats de silicium non poli (§III.2.2.2)

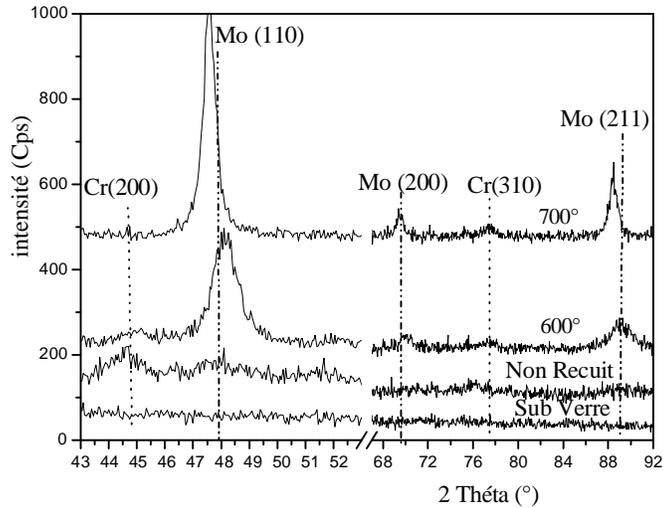


Fig.40 Spectres DRX Mo-Cr/ verre, recuits

III.3. Dépôts des couches minces Mo-Cr-N sur différents substrats

Des dépôts de Mo-Cr-N ont été élaborés en utilisant deux bâtis PVD RF de géométrie différente, dont la description est donnée au chapitre II. Différents mélanges gazeux et types de substrats ont été utilisés (Tab.5). Des recuits thermiques ont été effectués pour étudier quelques propriétés telles que la structure, les contraintes résiduelles et la stabilité thermique des matériaux déposés.

III.3.1. Dépôts Mo-Cr-N, bâti une cible

Des couches de Mo-Cr-N ont été déposées, en utilisant le bâti à une seule cible (§ II), sur des substrats de silicium d'épaisseur 280 μ m et de 1cm² d'aire (tab.4). Le vide initial est de 2.10⁻³ Pa.

| Composition cible (%) | Substrat | Temps (mn) | Pression travail (Pa) | N ₂ (%) | Ar (%) | Puissance (Watts) |
|-----------------------|-------------|------------|-----------------------|--------------------|--------|-------------------|
| Mo : 80 Cr : 20 | Si poli | 10 | 2,5 | Variable | 60 | 250 |
| | Si non poli | 60 | 2,5 | 40 | 60 | 250 |

Tab 5. Conditions de dépôt des films MoCrN

III.3.1.1 Caractérisation des films déposés pendant 10mn : Influence de la pression partielle d'azote

Une série de films a été réalisée en faisant varier la pression partielle d'azote, selon les conditions reportées dans le tableau 5.

● Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre du type « Wayko » et d'un MEB. Il a été noté que l'épaisseur diminue sensiblement (fig. 41), avec la pression partielle d'azote dans le mélange gazeux (Ar + N₂). Ceci est dû à la diminution du nombre d'espèces d'argon ionisées dans le plasma qui pulvérisent la cible. D'où la diminution des atomes éjectés de la cible et la diminution de l'épaisseur de la couche. Lorsque on augmente la pression partielle d'azote, celle de l'argon est diminuée pour avoir une pression totale de travail constante. Le deuxième facteur responsable de cette diminution est le phénomène de nitruration de la cible, qui la durcit et diminue son rendement de pulvérisation. Cette

nituration, résultat d'incorporation des atomes d'azote dans le matériau cible, croît avec le taux d'azote.

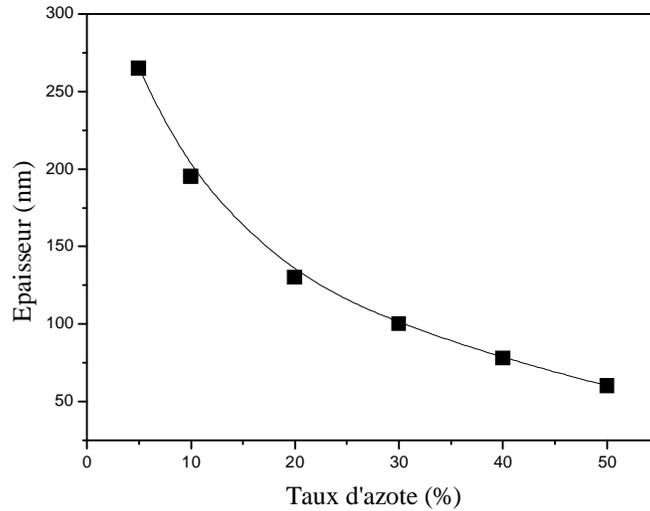


Fig. 41. Variation de l'épaisseur en fonction du taux d'azote.

Le taux d'azote fait diminuer l'épaisseur des dépôts (fig.41). L'épaisseur des films déposés (20mn de temps de dépôt) en utilisant le bâti - une seule cible, passe de 2.75 à 2.24 μ m pour les films élaborés avec et sans présence d'azote respectivement. De même, l'épaisseur des films déposés en utilisant le bâti - deux cibles, passe de 1.65 à 1.37 μ m. Cet effet de l'azote est illustré par les micrographies en coupe transversale obtenues au MEB et qui sont reportées au §.III.3.1.3.

• Analyse DRX

Une caractérisation en DRX des couches élaborées en utilisant le bâti - une seule cible a été menée en utilisant le rayonnement du cobalt ($\lambda_{\text{CoK}\alpha}=1.79 \text{ \AA}$) et la configuration Bragg Brentano ($\theta/2\theta$).

L'ensemble des spectres (fig. 42) ne révèle aucune phase des films déposés avec la variation de la pression partielle d'azote. Leur faible épaisseur ne permet pas d'obtenir des raies de diffraction vu la géométrie ($\theta/2\theta$) du diffractomètre. D'autre part, le caractère amorphe qui est induit probablement par la présence d'azote, ne favorise pas la diffraction. Il est à noter qu'une bonne meilleure cristallisation des films été obtenue pour les films Mo-Cr(sans azote), déposés sur silicium poli et verre (§ III.2.1. § III.2.3). Contrairement aux résultats

précédents, qui montrent la diminution de l'épaisseur en fonction du taux d'azote, le pic du substrat de silicium voit son intensité augmenter avec la présence croissante d'azote. Ceci peut être dû à d'autres propriétés des films telles que la densité, le coefficient d'absorption, qui rendrait probablement les films plus opaques aux RX.

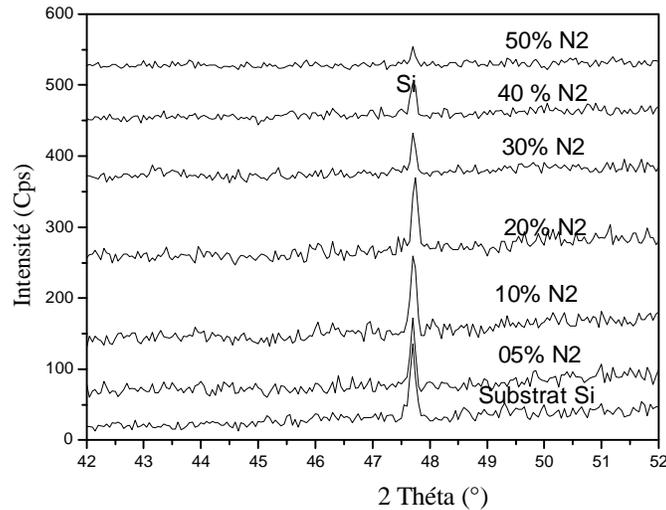


Fig. 42. Spectre DRX, Mo-Cr-N (10mn) : Variation de la pression partielle N₂.

III.3.1.2 Caractérisation des films déposés pendant 60mn

Des recuits thermiques des films MoCrN déposés pendant 60mn (tab. 5), ont été effectués pour différentes températures.

● Analyse EDS

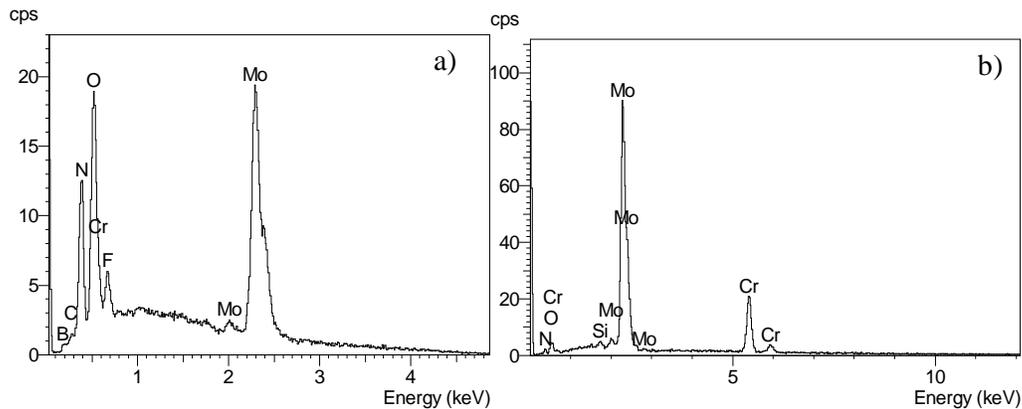


Fig. 43. Spectres EDS, Mo-Cr-N non recuit: a) 5 kV, b) 20kV

Les spectres EDS (fig. 43) montre la présence des éléments tels que le molybdène, chrome, azote et oxygène. La composition est proche de celle de la cible (Mo : 80 %, Cr : 20%). La raie L_{α} du chrome apparaît à 0.57 keV, par contre celle K_{α} (5.41 keV) n'apparaît qu'à 20 kV (fig.21b).

● Analyse DRX : Influence de la température du recuit

Les spectres DR X (fig. 44) des couches Mo-Cr-N/60mn, montrent la présence de pics larges qui subissent une translation vers les 2θ croissants avec la température. Le film non recuit est quasi amorphe. Le spectre relatif au film recuit à 600°C révèle l'existence des raies (111) et (200) du γ -Mo₂N. A partir de 700°C, ces dernières évoluent, par translation, vers les positions des pics de la phase Mo_xCr_yN_z.

Les oxydes ne sont pas mis en évidence par la DRX en montage ($\theta/2\theta$). Le pic qui correspond à l'épaule gauche de la raie (111) peut signer la présence de l'oxyde MoO₂. Seulement, si cela était vrai, ce pic aurait évolué à 700 et 800°C, soit vers une meilleure cristallinité de la même phase, ou vers le pic d'un oxyde tel que le MoO₃ (102). Mais aucune raie d'oxydes ne correspond aux pics composant les spectres de nos échantillons.

Remarque : La présence d'azote favorise l'amorphisme des films élaborés. En effet, les films Mo-Cr (Fig. 13) est mieux cristallisés que ceux Mo-Cr-N (fig. 44).

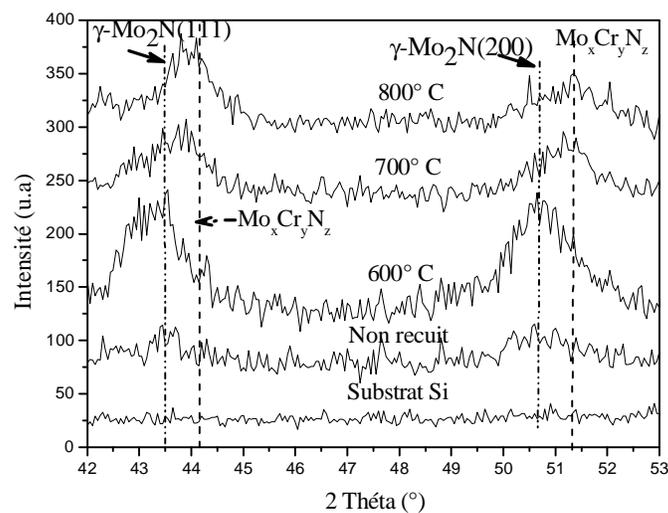


Fig. 44. Spectres DRX des couches MoCrN déposés pendant 60mn.

La taille des grains est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur de la raie (111) (fig. 22), et en utilisant la formule de Scherer (§ III.2.2.2).

La taille des grains est de l'ordre de quelques nanomètres (fig. 45 et 46). Ce qui correspond à la dimension des fines colonnes contenues dans les têtes de choux-fleurs, qui constituent elles mêmes des colonnes d'un micromètre de largeur (fig. 24).

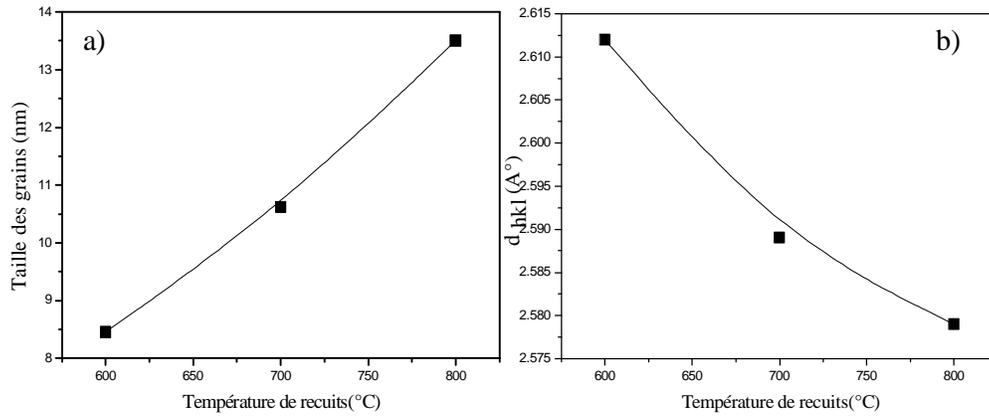


Fig. 45. Evolution de la taille de grain et de la distance interréticulaire en fonction de la température.

III.3.1.3. Analyse MEB

- Micrographies de la surface

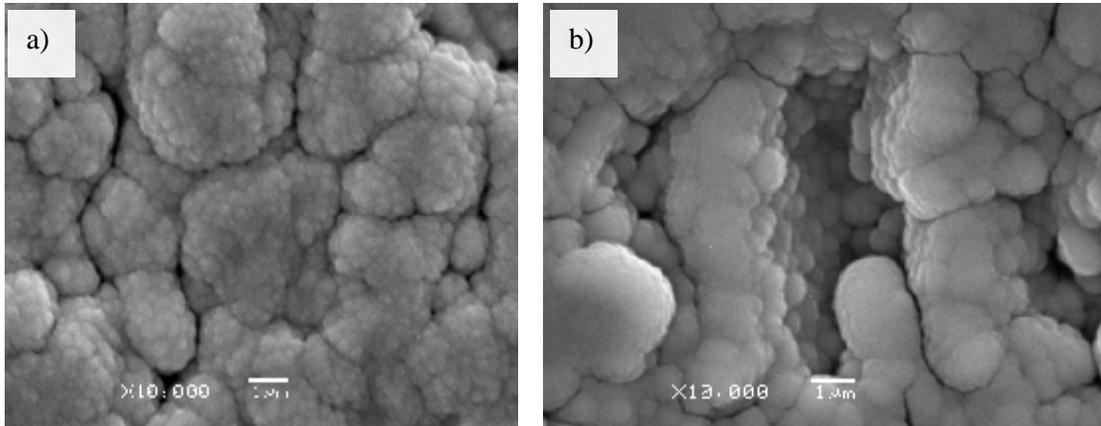


Fig. 46. Micrographies (MEB): a) Mo-Cr, b) Mo-Cr-N

Les micrographies (fig.46) révèlent structure en « têtes de chou-fleur » des films Mo-Cr et Mo-Cr-N. Chaque « tête de chou-fleur » est elle-même constituée de nodules qui

terminent des colonnes plus fines. La structure de Mo-Cr-N semble plus grossière que celle de Mo-Cr, comme le montrent les nodules ou les terminaisons des colonnes qui sont de dimension plus grande. L'effet d'ombrage peut être responsable des vides observés.

Comme il a été noté pour les films Mo-Cr, ceux de Mo-Cr-N subissent aussi un décollement du substrat au recuit de 700°C (fig. 47).

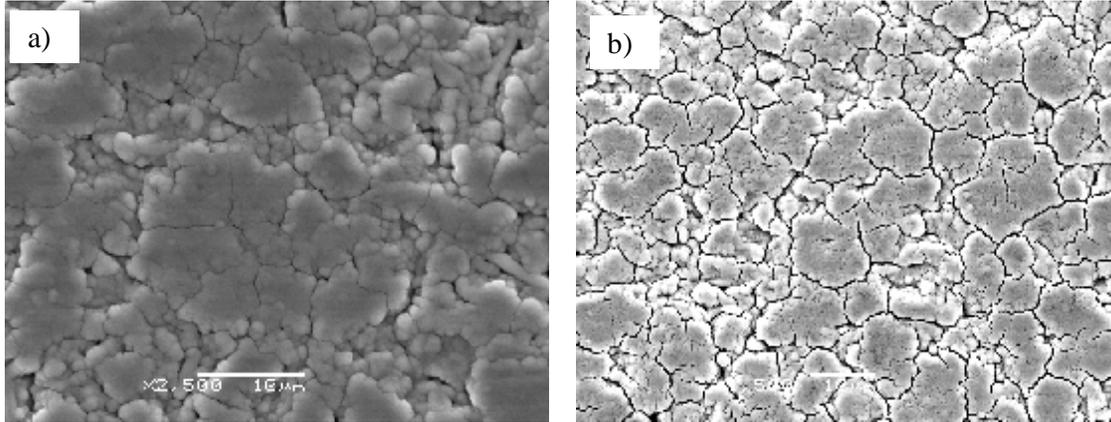


Fig. 47. Micrographies (MEB) des films Mo-Cr-N : a) non recuit, b) recuit 700°C.

● Influence de l'azote sur la morphologie des films

Comme il a été relevé au (§III.3.1.1), la présence d'azote dans les films a une incidence sur l'épaisseur des couches et la largeur des colonnes. Les conditions d'élaboration étant les mêmes, par ailleurs.

En effet, l'épaisseur de la couche Mo-Cr-N, (fig. 48b) est de 2.24 µm (vitesse de dépôt 37,34 nm/mn) alors que la taille des colonnes est de 1.4µm environ (fig. 48d).

Alors que l'épaisseur de la couche Mo-Cr, (fig. 48a) est de 2.75 µm (vitesse de dépôt de 46 nm/mn) et la taille des colonnes ne dépasse guère 1/10 µm environ.

On conclue que l'effet de l'azote, est de diminuer l'épaisseur des films et la largeur des colonnes.

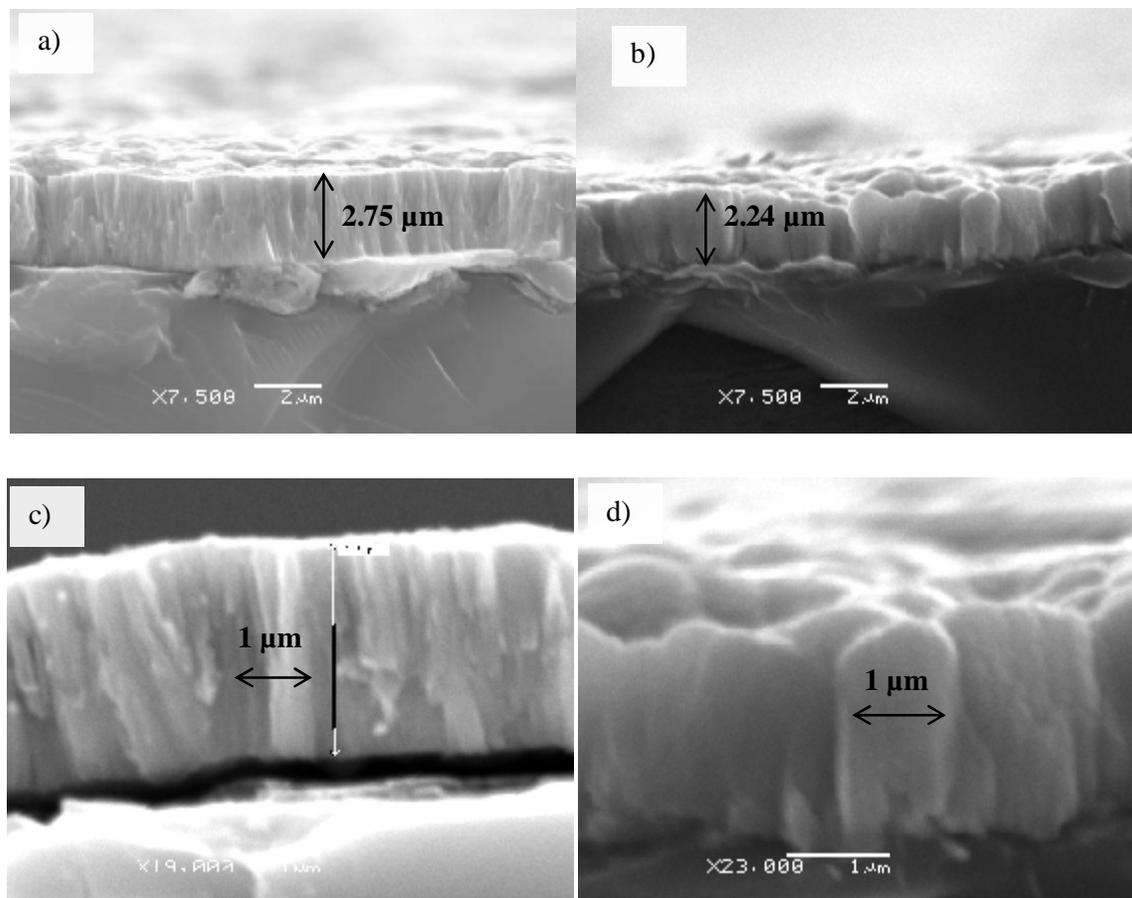


Fig. 48. Micrographies (MEB) a, c) Mo-Cr/60mn, b, d) Mo-Cr-N/60mn

III.3.2. Dépôt des couches Mo-Cr-N, bâti deux cibles

Des couches minces de MoCrN ont été déposés (tab.6) en utilisant le bâti à deux cibles.

| Substrat | Pression vide (Pa) | Temps (mn) | Pression travail (Pa) | Tension cible Mo (-V) (cible Cr / -900V) | Tension cible Cr (-V) (cible Mo / -900V) |
|----------|--------------------|------------|-----------------------|---|---|
| Si poli | 6.10^{-3} | 90 | 4.10^{-1} | 900 | 900 |
| | | | | 700 | 700 |
| | | | | 500 | 500 |
| | | | | 300 | |

Tab.6. conditions de dépôt

Les films ont été déposés sous un plasma constitué de 80% d'argon et 20% d'azote. Les conditions choisies sont les conditions optimales obtenues dans une étude précédent [1, 16, 63, 41], qui ont permis d'obtenir des films CrN stoechiométriques (N/Cr = 1).

III.3.2.1. Analyse EDS

Le spectre EDS montre la présence du molybdène, du chrome et l'azote. Les raies correspondantes sont indiquées sur la figure 49. On note l'absence totale de pics d'oxydes ou d'autres impuretés.

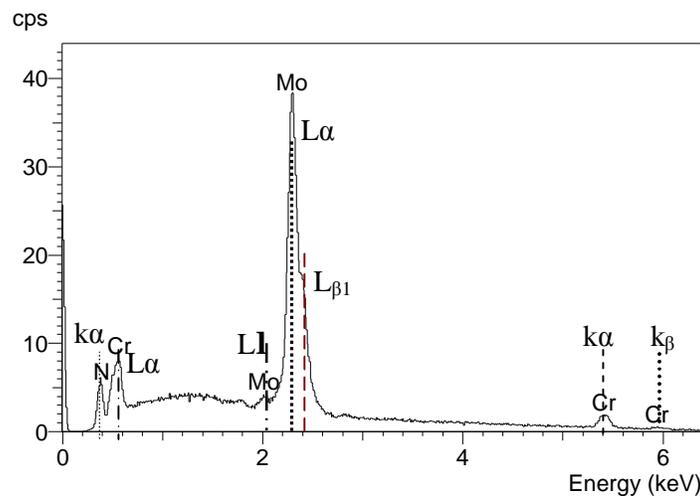


Fig.49. Exemple de spectres EDS des couches MoCrN : -900V Mo -900V Cr.

Les dépôts ont été réalisés en fixant la tension appliquée à la cible du chrome à -900V, puis varier celle de la cible molybdène de -300 à -900V. La même procédure a été suivie pour varier la tension chrome et fixer à -900V celle appliquée au molybdène.

La variation des taux de molybdène, chrome et azote, en fonction de la tension appliquée à la cible est illustrée sur la figure 50. La quantité de molybdène augmente avec la tension appliquée à la cible molybdène (fig. 50a). Elle atteint un maximum de 30% at. environ, à -900V. Alors que le pourcentage atomique du chrome diminue de 75% à 40% at. On note que le pourcentage atomique d'azote reste inchangé avec la tension.

Le taux de chrome augmente avec la tension appliquée à la cible chrome (fig. 50b). Il atteint un maximum de 43% at., environ, à -900V. Alors que le pourcentage atomique du molybdène diminue de 43% à 27% at. On note que le pourcentage atomique d'azote diminue légèrement avec la tension.

Pour une tension appliquée à la cible du chrome de -900V, le pourcentage atomique de ce dernier passe de 60% at. pour une tension sur Mo de -500V, à 47% pour une tension Mo de -900V (fig. 28a). Alors que pour une tension appliquée à la cible de molybdène de -900V, le pourcentage atomique de ce dernier passe de 45% at., pour une tension Cr de -500V, à 27% pour une tension Cr de -900V chrome (fig. 50b). Ce qui vérifie le rapprochement des taux de pulvérisation du chrome (1.1) et celui du molybdène (0.8).

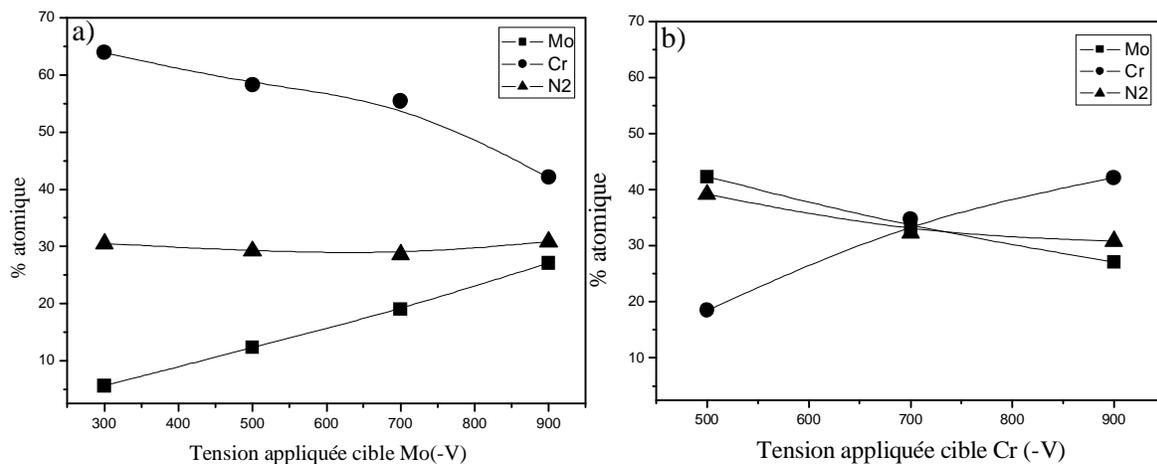


Fig. 50. Variation du pourcentage atomique en fonction de la tension cible.

P. Hones *et al.* [46], et Kwang Ho kim *et al.* [47], ont trouvé des résultats similaires quant à la variation de la composition en fonction de la puissance appliquée à la cible chrome

III.3.2.2. Analyse DRX

L'évolution des spectres DRX en fonction de la tension appliquée à la cible molybdène (fig. 51a), montre la présence de la phase Cr_2N , à -300V. Ceci est validé par la composition (fig. 51a), qui donne 65% Cr, 30% N_2 et 5 % Mo, qui favorise la phase Cr_2N stœchiométrique.

A -500V, la phase Cr_2N coexiste avec la phase non stœchiométrique $\text{Mo}_{0.19}\text{Cr}_{0.53}\text{N}_{0.28}$. A -700 et -900V, la transformation de phase continue pour atteindre $\text{Mo}_{0.27}\text{Cr}_{0.43}\text{N}_{0.30}$. Si on augmentait la tension, au delà de -900V, on atteindrait probablement la phase stœchiométrique MoCrN .

L'évolution des spectres DRX en fonction de la tension appliquée à la cible chrome (fig. 51b), montre l'existence de la phase de $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ (111) pour -500V, dont la raie se trouve en chevauchement avec celle Cr_2N (200). La composition (fig. 28b) donnée par l'analyse EDS confirme l'existence de ces phases. A -700V, on note la transformation de phase vers MoCrN stœchiométrique. Ce qui est confirmé par la composition (fig. 28b), où on relève le même taux de présence de chaque élément.

Au terme de cette analyse DRX, on peut noter les points suivants :

- A faible tension, on a formation d'une phase binaire. $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ et Cr_2N .
- Un changement de la phase binaire vers la phase ternaire $\text{Mo}_x\text{Cr}_y\text{N}_z$ est observé quand la tension appliquée à l'une des cibles augmente.
- La phase stœchiométrique est formée plus rapidement quand on varie la tension appliquée à la cible du chrome. On l'atteint dès -700V (fig.51b). Par contre la stœchiométrie de la dite phase n'est pas atteinte même à la plus haute tension -900V appliquée au molybdène (fig. 51).
- Ce dernier constat met en évidence l'importance du taux de pulvérisation du chrome par rapport à celui du molybdène. Ce qui est validé par la différence des pentes des courbes de variation des taux du chrome et du molybdène en fonction de la tension appliquée (fig. 51).

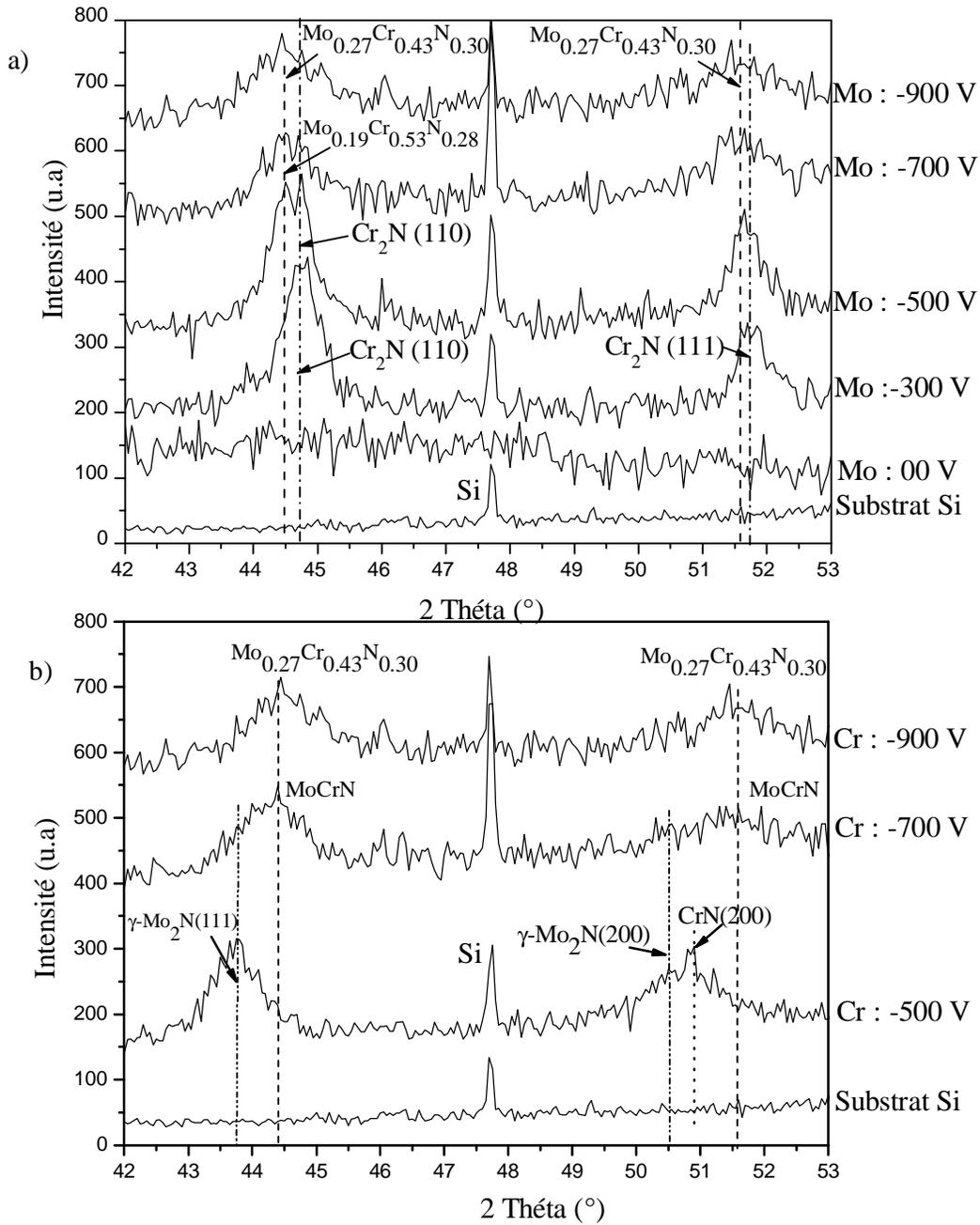


Fig.51. Spectres DRX des couches Mo-Cr-N : a) variation de la tension cible Mo, b) variation de la tension cible Cr.

● Mesure de la taille des grains

La mesure de la largeur à mi-hauteur des différents pics DRX, et l'utilisation de la formule de Scherer, nous ont permis de calculer et d'estimer l'évolution de la taille des grains en fonction de la tension appliquée à la cible.

La taille des grains diminue avec la tension appliquée à la cible chrome comme à la cible molybdène (fig. 52). Mais cette diminution se fait de manière plus sensible (pente plus importante) dans le cas de la variation de la tension cible Mo. On assiste à une compétition entre la cristallisation qui semble meilleure pour le chrome, et les taux de pulvérisation différents des éléments Cr et Mo.

Les composés binaires Mo_2N et Cr_2N se cristallisent avec une taille de grain d'environ 20nm, alors que les phases ternaires se cristallisent avec une taille de grain plus faible.

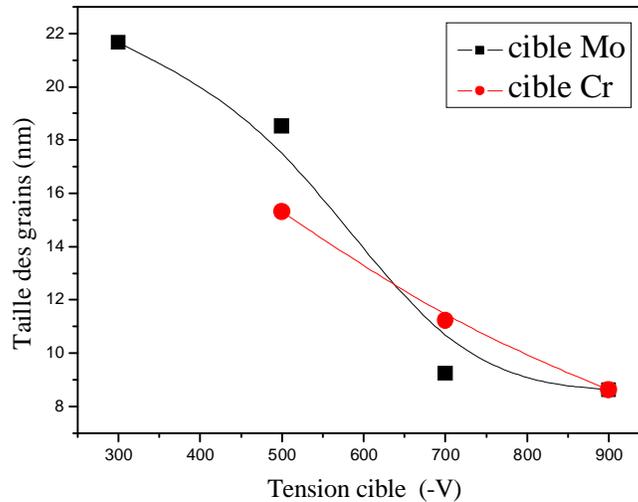


Fig.52. Variation taille de grains Mo-Cr-N en fonction de la tension cible :■ cible Mo, ● cible Cr

● Mesure de la distance interréticulaire

A partir de la formule de Bragg : $2d_{hkl} \sin\theta = \lambda$, on a déduit la variation de la distance interréticulaire en fonction de la tension appliquée.

La distance interréticulaire des couches est proportionnelle au taux de molybdène. La distance d_{hkl} varie de 2.352nm pour Cr_2N , pour atteindre la valeur de 2.368nm pour Mo-Cr-N (fig. 53). Kwang Ho kim *et al.* [47], Eun Young Choi *et al.* [48] ont trouvés des résultats similaires. Cette variation de d_{hkl} est constatée par le déplacement des raies vers les 2θ décroissants (fig. 49a). L'incorporation du molybdène dans la maille Cr_2N provoque la distorsion du réseau atomique, d'où l'augmentation de d_{hkl} , et des contraintes (fig.53).

La distance interréticulaire des couches est inversement proportionnelle au contenu en Chrome (fig. 53). Ceci est dû au changement de phases, de celle riche en molybdène (γ -

Mo₂N) à celle Mo_{0.27}Cr_{0.43}N_{0.30}, pauvre en molybdène. En effet, la distance d_{h01} varie de 2.405nm pour γ -Mo₂N, pour atteindre la valeur de 2.368nm pour Mo-Cr-N (fig. 59). Hornes *et al*, [46] ont trouvé que le paramètre de maille évolue de la même façon dans l'intervalle de pourcentage de chrome étudié.

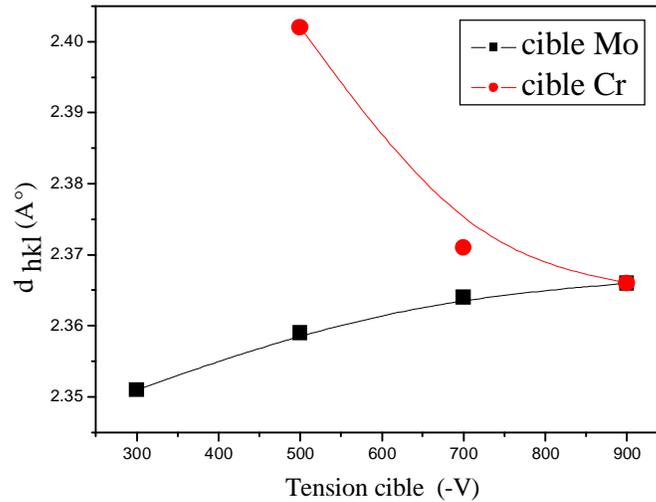


Fig.53. Variation distance interréticulaire films Mo-Cr-N en fonction de la tension cible ■ cible Mo, ● cible Cr

● Mesure de l'épaisseur : effet de l'azote

L'épaisseur des films Mo-Cr-N augmente sensiblement et linéairement avec la tension appliquée à la cible du molybdène que à celle du chrome. La vitesse maximale de dépôt est de 15nm/mn.

L'épaisseur des couches Mo-Cr est plus importante que celles des films Mo-Cr-N déposés dans les mêmes conditions. En effet, l'épaisseur (fig. 54) est de 1.65 μ m pour les films Mo-Cr, alors qu'elle est de 1.37 μ m pour ceux Mo-Cr-N. La présence de l'azote diminue l'épaisseur des films. Ce qui a été constaté pour les couches élaborés à Constantine (§ III.31.1, §III.3.1.3).

La différence des taux de pulvérisation, est confirmée aussi par l'importance relative de la pente de la droite, qui représente la variation de l'épaisseur en fonction de la tension appliquée à la cible chrome, par rapport à celle du molybdène. On notera que la pente de ces droites représente la vitesse de dépôt exprimée en nm/V.

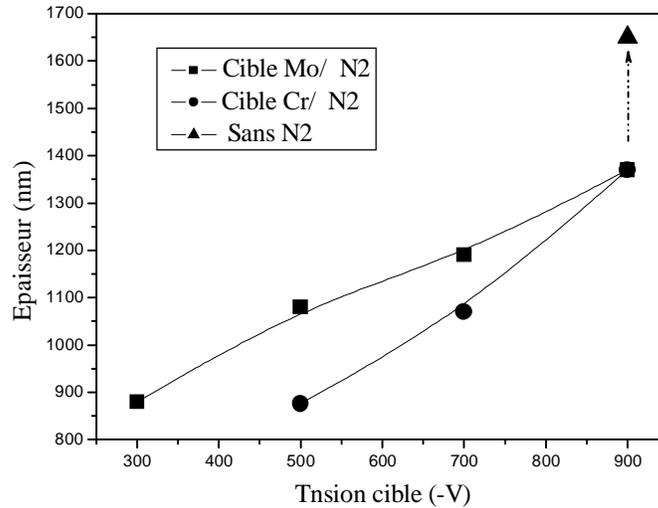


Fig. 54. Variation épaisseur couches Mo-Cr-N en fonction de la tension cible : ■ cible Mo, ● cible Cr

Le spectre des films Mo-Cr révèle seulement la présence de pics de chrome. En effet, d’après l’analyse EDS (fig. 54), la quantité de chrome est plus importante par rapport celle du molybdène (Cr : 80%at, Mo : 20%at).

Le spectre DRX (fig. 55) superposé au précédent indique l’absence de la phase chrome, qui est remplacée par la phase Mo-Cr-N. Ce qui est expliqué par la présence d’azote dans le plasma, qui provoque la nitruration des cibles. En effet, la nitruration formant des nitrures de chrome (Cr-N) et de molybdène (Mo-N), durcie de manière différente les deux cibles. La phase Cr-N semble être moins pulvérisable par rapport à celle Mo-N, ce qui montre la diminution du chrome et l’augmentation du molybdène dans les films Mo-Cr-N.

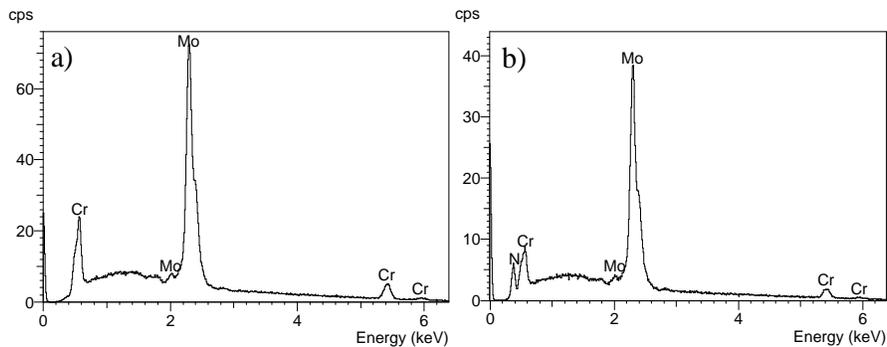


Fig.55. Spectres RDS des films (-900 Cr, -900 Mo): a) Mo-Cr, b) Mo-Cr-N

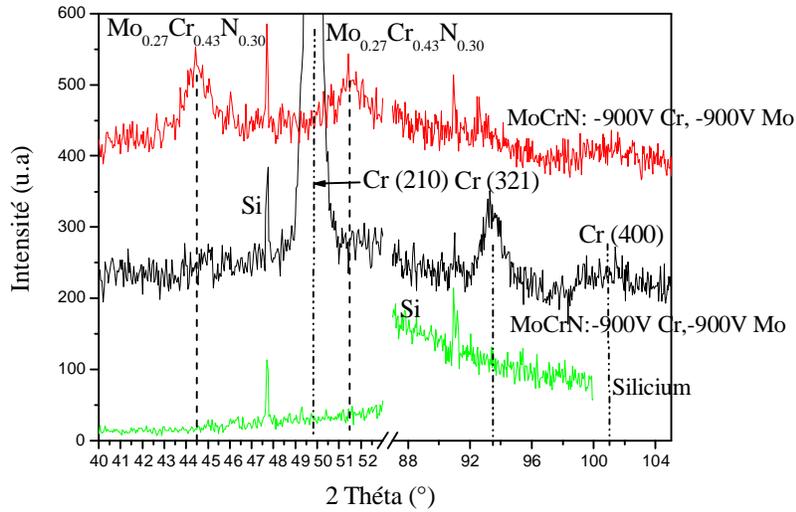


Fig. 56. Spectres DRX des films Mo-Cr et Mo-Cr-N (-900 Cr, -900 Mo)

III.3.2.3. Analyse MEB

Les micrographies en coupe transversale montrent (fig. 57) la structure des films $\text{Mo}_{0.27}\text{Cr}_{0.42}\text{N}_{0.31}$ et $\text{Mo}_{0.17}\text{Cr}_{0.83}$, élaborés avec et sans azote. Les autres conditions restent les mêmes. La structure est colonnaire. On note l'influence de la présence d'azote sur l'épaisseur des films.

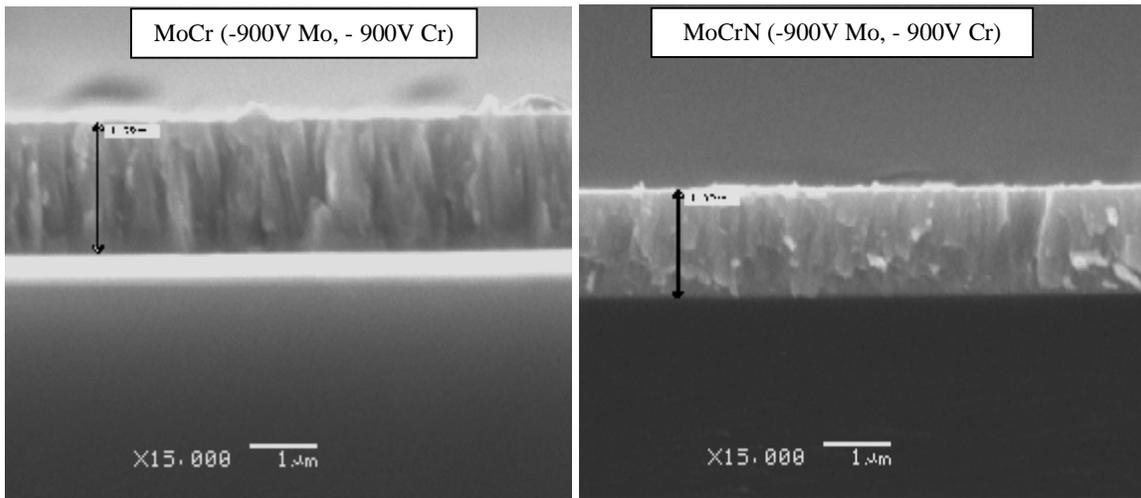


Fig.57. Micrographie de surface (MEB) des couches a) $\text{Mo}_{0.17}\text{Cr}_{0.83}$, b) $\text{Mo}_{0.27}\text{Cr}_{0.42}\text{N}_{0.31}$

La micrographie (fig. 58), révèle une surface parsemée de nodules nanométriques, qui pourrait révéler au fort grossissement les têtes de « choux-fleurs » observés sur les films élaborés à constantine.

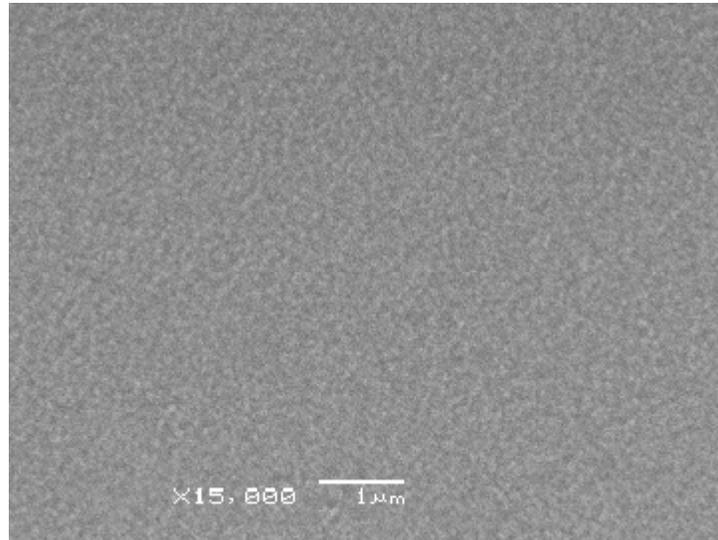


Fig.58. Exemple de la surface (MEB) des couches Mo-Cr-N

III.3.2.4. Détermination des contraintes résiduelles

Nous avons déterminé les contraintes résiduelles dans les échantillons, par interférométrie en utilisant la méthode de anneaux de Newton. L'évolution des contraintes en fonction de la tension appliquée aux cibles est représentée sur la figure ci-après.

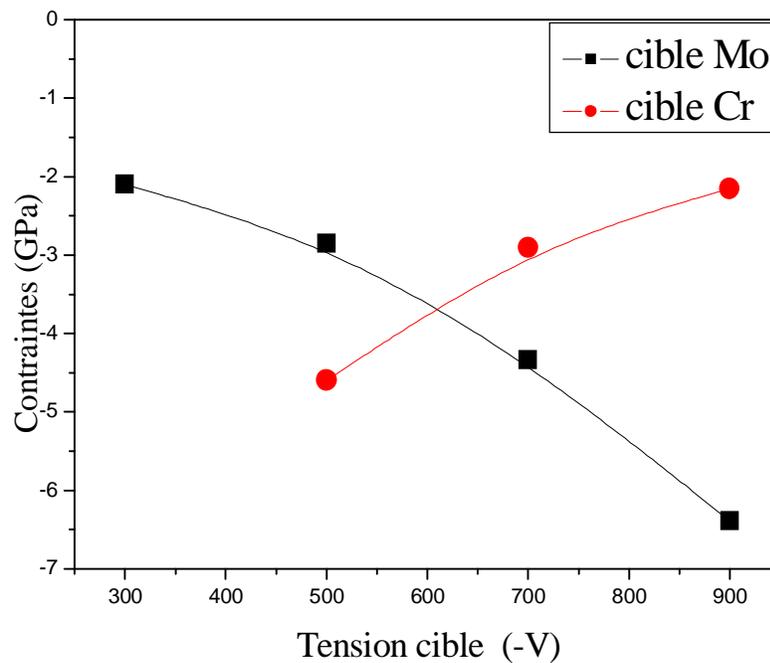


Fig. 59. Variation des contraintes résiduelles en fonction de la tension appliquée à la cible :
■ Mo, ●Cr

La contrainte dans les films Mo-Cr-N est de nature compressive (fig. 59).

Dans le cas de la variation de la tension cible molybdène avec la tension, la quantité de Mo incorporée dans la phase Cr₂N augmente (fig. 59), conduisant à la distorsion du réseau atomique. Ce qui déplace les raies vers les faibles angles (fig. 51a), et fait augmenter d_{hkl} (fig. 32). En effet, la contraintes de compression augmente de 2GPa pour une tension appliquée à la cible de -300V, à 6.5GPa pour une tension de -900V.

Dans le second cas, aux faibles tensions appliquées à la cible Cr, on est en présence de la phase γ -Mo₂N (fig. 51b). Son accroissement conduit à l'incorporation du Cr au détriment du Mo et au changement de phases progressif vers Mo-Cr-N. Comme la taille de l'atome du Cr est inférieure à celle du Mo, on assiste à une relaxation de la contrainte qui diminue tout en restant de compression. Ce qui explique, en outre le déplace des raies vers les grands angles (fig. 51b), et fait diminuer d_{hkl} (fig. 52). En effet, la contrainte diminue de 5GPa pour une tension appliquée à la cible de -300V, à 2GPa pour une tension de -900V.

Conclusion générale

Perspectives

A l'issue de ce travail, nous pouvons dégager les points suivants :

Des couches binaires de Mo-Cr et ternaires de Mo-Cr-N ont été élaborées par PVD magnétron, en utilisant deux bâtis, à une (Constantine) et deux cibles (Cluny).

Différents mélanges gazeux et types de substrats ont été utilisés : silicium poli, silicium non poli et verre. Des recuits thermiques ont été effectués pour différentes températures. L'influence des paramètres de dépôt sur des propriétés mécaniques et structurales, telles que la structure, les contraintes résiduelles et la stabilité thermique des couches déposées a été étudiée.

L'analyse EDS des films Mo-Cr révèle l'existence du chrome et du molybdène. Ceci est en accord avec la composition de la cible (Cr 20% at. Mo 80 % at.), quelque que soit le type du substrat. La présence d'oxygène est montrée dans les films élaborés en utilisant le bâti à une cible. Par contre, aucune trace d'oxygène n'a été détectée sur les films élaborés en utilisant le bâti à deux cibles.

L'épaisseur des films Mo-Cr augmente avec le temps de dépôt. Leur cristallinité se trouve améliorée. Par contre, l'épaisseur des films diminue quand on introduit de l'azote pour former Mo-Cr-N. Au MEB, cet effet de l'azote est matérialisé, sur une coupe transversale où on observe en outre, les colonnes de largeur plus grande que celle de Mo - Cr.

L'analyse MEB des surfaces des films Mo-Cr met en évidence la dépendance de la surface des couches par rapport à celle du substrat. La surface des films élaborés est rugueuse quelque soit le type de substrat de silicium utilisé. Elle est formée de nodules qui donnent une structure dite « choux-fleurs ».

Les recuits à différentes températures augmentent la cristallinité des films. Mais au MEB, on observe l'apparition progressive des fissures, qui indique leur mauvaise adhérence. Ces revêtements s'avèrent disqualifiés pour les applications mécaniques. Car les conditions d'élaboration, essentiellement, ne sont optimales.

La taille des grains, qui est de quelques nanomètres, augmente avec la température, alors que les distances interréticulaires diminuent.

L'épaisseur des films Mo-Cr-N augmente avec la tension appliquée aux cibles. On note que la vitesse de dépôt, quand on varie la tension appliquée à la cible Cr, est relativement plus grande. Cela est dû à la différence des taux de pulvérisation du Cr et Mo.

La taille des grains, qui est de quelques nanomètres, diminue avec la tension cible.

Les distances interréticulaires diminuent avec la tension cible chrome, et augmente avec la tension cible molybdène.

Les contraintes résiduelles sont compressives et augmentent avec la tension cible molybdène. Elle sont de traction et diminuent avec la tension cible chrome.

La nitruration qui engendre la formation des nitrures de chrome (Cr-N) et de molybdène (Mo-N), durcie de manière différente les deux cibles. La phase Cr-N semble être moins pulvérisable par rapport à celle Mo-N, ce qui montre la diminution du chrome et l'augmentation du molybdène dans les films Mo-Cr-N.

Perspectives

Nous espérons d'une part, pousser la caractérisation des films Mo-Cr et Mo-Cr-N, afin d'affiner les résultats obtenus.

Et mener, d'autre part, des essais de coupe de bois, en déroulage et en défonçage pour tester l'usure de l'arête de outil, et regarder si les résultats sont probants.

Références bibliographiques

- [1] Corinne NOUVEAU, Thèse de doctorat N°-21 Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, 2001
- [2] Richard Aimé et Durand Anne-Marie, "le vide – les couches minces – les couches durs", Editions IN FINE, ISBN 2-84046-030-0, 1994
- [3] Richard Aimé et Durand Anne-Marie, " Le pratique du vide et des dépôts de couches minces, Editions IN FINE, ISBN 2-84046-030-6, 1994
- [4] Florent LEDRAPPIER, Thèse doctorat L'ECOLE CENTRALE DE LYON Spécialité : GENIE DES MATERIAUX
- [5] Wikipédia, l'encyclopédie libre, en français, site : www.wikipedia.fr/
- [6] Matthieu VALETAS, Thèse Doctorat de l'Université de Limoges
Discipline / Spécialité : Electronique des hautes fréquences et optoélectronique
N° d'ordre 25-2003, le 27 novembre 2003
- [7] Benoît WATREMETZ, Thèse doctorat Ecole nationale des sciences pour l'ingénieur de Lyon spécialité mécanique n° d'ordre 2006-ISAI – 0057, 2006
- [8] Chafik LABIDI, T H È S E Doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers : Spécialité "Mécanique et matériaux", N°: 2006 ENAM 58, 1er décembre 2006
- [9] WIJNGAARD J. H., Communication Balzers, http://www.balzers.fr/docs/Pdf/Metz_en.pdf
- [10] ZANGARI G., LU, B., LAUGHLIN D.E., LAMBETH D.N., Structure and magnetic properties of SmCo thin films of Cr/ag/Si Templates, Journal of applied physics, 1999, 8, pp 5759-5761.
- [11] YAMAZAKI Y., TAKANO K., TAKAMURA H et al., Magnetic properties of SmCoCu and SmCoCu/Co exchange spring films with high corrosivity, Materials Transactions, 1998, 39, 2, pp 302-307.
- [12] TAKEZAWA M., KIM Y.H., ISHIYAMA K., BABA M., AJIRO N., YAMAGUCHI M., ARAI K.I., Integration of high-frequency carrier-type thin-film magnetic field sensor with SmCo thin film bias magnet, IEEE, 1999, 35, 5.
- [13] MOHAMED ABDOU DJOUADI, Thèse de doctorat, Université de Paris sud (Orsay), 1995
- [14] Hasnaa FAIK-ETIENNE, Thèse de doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2005

- [15] Stéphane ANDRIEU, Thèse de doctorat, laboratoire de physique des matériaux, université H. Poincaré, Nancy. (2003)
- [16] Chafik LABIDI, Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Spécialité "Mécanique et matériaux", 2006
- [17] Lounis CHEKOUR, Thèse de doctorat, université Mentouri, ALGERIE.(2003)
- [18] Matthieu VALETAS, Thèse de doctorat, Ecole doctorale Science – Technologie – Santé Université de LIMOGES, 2003
- [19] FRIESEN T., HAUPT J., GISSLER W., BARNA A., BARNA P. B., Surface and Coatings Technology 48 (1991)169-
- [20] www://.Google.fr/
- [21] Benoit WATREMETZ, thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2006
- [22] FOUQUET VALERIE, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2004
- [23] MORTET VINCENT, thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Haut Cambrésis, 2001
- [24] BURAT OLIVIER, thèse de Doctorat, Université de Paris XI, 1991
- [25] MAURICE F., MENY L., TIXIER R., « Microanalyse et Microscopie Électronique à Balayage », Les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, (1978)
- [26] BOURY Sabine, thèse de doctorat, ENSAM de Cluny. 1998
- [27] BUTAUD PETIT Jean Claude, Mémoire CNAM, ENSAM de Cluny. 1994
- [28] GUIOT ÉRIC, thèse de doctorat, ENSAM de Cluny. 2004
- [29] THIBAUT Bernard, thèse de doctorat, université Monpellier II, 1988
- [30] <http://fr.wikibooks.org/>
- [31] Inspector A., Oles E.J., Bauer C.E., Int. J. Refract. Metals Hard Mater 15 (1997)
- [32] SHEIKH-AHMAD J. Y., MORITA T., Forest Products Journal 52 (2002) 43-
- [33] KUSIAK A., BATTAGLIA J-L., MARCHAL R., International Journal of Thermal Sciences 44 (2005) 289-
- [34] MORTET VINCENT, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Haut Cambrésis, 2001
- [35] GUIOT ÉRIC, Thèse de doctorat, ENSAM de Cluny
- [36] M.A. Djouadi et al. Residual stress control in MoCr thin films deposited by ionized magnetron sputtering. Laboratoire des Plasmas et Couches Minces, Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502-CNRS, Université de Nantes.2006
- [37] D.W. Hoffman, J.A. Thornton, Thin Solid Films 40 (1977) 355.

- [38] F.M. D'Heurle, J.M.E. Harper, *Thin Solid Films* 171 (1) (1989) 81.
- [39] H. Windischmann, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci* 17 (6) (1992) 547.
- [40] G.C.A.M. Janssen, A.J. Dammers, V.G.M. Sivel, W.R. Wang, *Appl. Phys.*
- [41] C. Nouveau et al. Resistance to electrochemical corrosion of CrxNy- and DLC-coated steel tools in the environment of wet wood.(SERAM-ENSAM)Cluny, France. 2005
- [42] UCHIDA M., NIHIRA N., MITSUO A., TOYODA K., KUBOTA K., AIZAWA T., *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 627-
- [43] WENTORF R.H., *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 956
- [44] Peter HONES, Thèse de doctorat: Structural and Electronic properties of Transition Metal Nitrides with Emphasis on Chromium Nitride Based Thin Films. Ecole polytechnique fédérale de LOUSANNE, 2000
- [45] Peter HONES, sputtering deposition of Chromium nitride based ternary compounds for hard coatings, Elsevier edition 1998
- [46] Peter HONES , R. Sanjinés, F.Lévy : electronic, structure and mechanical properties of resistant coatings : the chromium molybdenum nitride system, American vacuum society 1999
- [47] Kwang Ho Kim, Eun Young Choi et al: Syntheses and mechanical properties of Cr–Mo–N coatings by a hybrid coating system. Elsevier 2006
- [48] Eun Young Choi, Myung Chang Kang et al: Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN,CrCN and CrMoN coatings, Elsevier Edition 2007
- [49] S.F.Murray et al. *Lubr. Eng.* 49 (1992) 955
- [50] J.Valli, U. Makela et al. *Vac. Sci. Technol., A* 4 (6) (1986)
- [51] .K. kazmanli, M. Urgan, *Surf. Coating. Technol* 167 (2003) 77
- [52] JCPDS, X Ray index cards, 11-0056
- [53] In- Woong Lyo, Hyo-Sok Ahn, *Surf Coat Technol.*, 163-164 (2003) 413
- [54] Sélim DAGDAG, thèse doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse: Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnelles par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température – haute tension.
- [55] Florent LEDRAPPIER, thèse doctorat L'ECOLE CENTRALE DE LYON Spécialité : GENIE DES MATERIAUX
- [56] Y. Farber, F. Khonsari-Arefi, and J. Amouroux : Thin film deposition of conductive tin oxide from tetramethyltin in a low pressure glow discharge diode reactor"
Thin Solid Films, 241, p. 282, 1994
- [57] Nomura T, Moriguchi H, Tsuda K, Isobe K, Ikegaya A, Moriyama K. *Int J Refract Met Hard Mater* 1999; 17,397.

- [58] Modern metal cutting. Sweden: Tofters Tryckeri AB; 1994. p. I-32.
- [59] M. Uchida, N. Nihira , A. Mitsuo *, K. Toyoda , K. Kubota , T. Aizawa : Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method . Surface and Coatings Technology 177 –178 (2004)
- [60] H. Willmann a,b,*, P.H. Mayrhofer c,d, P.O.A° . Persson et al : Thermal stability of Al–Cr–N hard coatings, Scripta Materialia 54 (2006) 1847–1851
- [61] A. Kayani a, T.L. Buchanan a, M. Kocczyk et al: Oxidation resistance of magnetron-sputtered CrAlN coatings on 430 steel at 800 °C. Surface & Coatings Technology 201 (2006)
- [62] In-Wook Park a, Dong Shik Kang b, John J. Moore a, Sik Chol Kwon c, Jong Joo Rha, Kwang Ho Kim: Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr–Al–N, Cr–Si–N, and Cr–Al–Si–N coatings Surface & Coatings Technology (2006)
- [63] Y. Benlatreche, thèse de Magistère, Université Mentouri de Constantine, 2006.
- [64] F.Mammeri, thèse de magistère, université Mentouri de Constantine, 2006
- [65] Brizuela et al, Surface and Coatings Technology 200, 192-197 (2005)
- [66] Harish C. Barshiliaa,*, Anjana Jainb, K.S. Rajama: Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings. Surface & Coatings Technology Vacuum 72 (2004), 241–248
- [67] Cours de la corrosion des matériaux et alliages, 2ième année magistère, sciences des matériaux.

Résumé

Des couches binaires de Mo-Cr et ternaires de Mo-Cr-N ont été élaborées par PVD magnétron, en utilisant deux bâtis, à une cible (Constantine) et deux cibles (Cluny).

Différents mélanges gazeux et types de substrats ont été utilisés : silicium poli, silicium non poli et verre. Des recuits thermiques ont été effectués pour différentes températures. L'influence des paramètres de dépôt sur des propriétés mécaniques et structurales, telles que la structure, les contraintes résiduelles et la stabilité thermique des couches déposées a été étudiée.

L'analyse EDS des films Mo-Cr révèle l'existence du chrome et du molybdène. Ceci est en accord avec la composition de la cible (Cr 20% at. Mo 80 % at.), quelque que soit le type du substrat. La présence d'oxygène est montrée dans les films élaborés en utilisant le bâti à une cible. Par contre, aucune trace d'oxygène n'a été détectée sur les films élaborés en utilisant le bâti à deux cibles.

L'épaisseur des films Mo-Cr augmente avec le temps de dépôt. Leur cristallinité se trouve améliorée. Par contre, l'épaisseur des films diminue quand on introduit de l'azote pour former Mo-Cr-N. Au MEB, cet effet de l'azote est matérialisé, sur une coupe transversale où on note, l'épaisseur des films Mo-Cr-N moins importante que celles de Mo-Cr. Par, contre la présence de l'azote fait augmenter la largeur des colonnes.

L'analyse MEB des surfaces des films Mo-Cr met en évidence la dépendance de la surface des couches par rapport à celle du substrat. La surface des films élaborés est rugueuse quelque soit le type de substrat de silicium utilisé. Elle est formée de nodules qui donnent une structure dite « choux-fleurs ».

Les recuits à différentes températures augmentent la cristallinité des films. Mais au MEB, on observe l'apparition progressive des fissures, qui indique leur mauvaise adhérence. Ces revêtements s'avèrent disqualifiés pour les applications mécaniques. Car les conditions d'élaboration, essentiellement, ne sont optimales.

L'épaisseur des films Mo-Cr-N augmente avec la tension appliquée aux cibles. On note que la vitesse de dépôt, quand on varie la tension appliquée à la cible Cr, est relativement plus grande. Cela est dû à la différence des taux de pulvérisation du Cr et Mo.

La taille des grains, qui est de quelques nanomètres, diminue avec la tension cible.

Les distances interréticulaires diminuent avec la tension cible chrome, et augmente avec la tension cible molybdène.

Les contraintes résiduelles sont compressives et augmentent avec la tension cible molybdène. Elle sont de traction et diminuent avec la tension cible chrome.

La nitruration qui engendre la formation des nitrures de chrome (Cr-N) et de molybdène (Mo-N), durcie de manière différente les deux cibles. La phase Cr-N semble être moins pulvérisable par rapport à celle Mo-N, ce qui montre la diminution du chrome et l'augmentation du molybdène dans les films Mo-Cr-N.

Il apparaît que les revêtements élaborés sur le bâti deux cibles sont de meilleure qualité. Des tests d'usinage pourront les rendre probants pour des applications telles que la coupe de bois.

المخلص

طبقات رقيقة ثنائية Mo- Cr و طبقات رقيقة ثلاثية Mo- Cr -N جرى تصنيعها اعتمادا على نوعين من الأجهزة, الأول يعتمد على قطعة معدنية واحدة (هدف واحد), مركبة من Mo و Cr. و الثاني يعتمد على قطعتين منفصلتين, واحدة كروم و الأخرى موليبدان (هدفان).

استعملنا عدة خلائط غازية مكونة من الارغون و الأزوت. و عدة أنواع من المواد التي تشكل قاعدة للمادة التي تثبت عليها الذرات المنزوعة: السيلكون والزجاج. معالجة حرارية عند عدة درجات أجريت على هذه الطبقات. قصد رصد التغيرات التي قد تحدث على مستوى خصائصها الفيزيائية و الكيميائية.

التحليل بواسطة EDS يبين وجود الكروم و الموليبدان. و يتماشى ذلك مع تكوين المستهدفة (20 % Cr. و : 80 % Mo). و ذلك مهما كان نوع الركيزة المستخدمة. وجود الأوكسجين يظهر في الطبقات المعدة باستخدام هدف واحد. ولكن لا أثر للأوكسجين في تلك المعدة باستخدام الجهاز ذو مستهدفتين.

سمك الطبقات يزداد مع الوقت. التبلور يزداد. و لكن السمك ينقص مع زيادة كمية الأزوت في الطبقات هذا ما تؤكد البنية المجهرية.

الحبيبات (les grains) قليلة الحجم، تزداد حجما مع الزيادة في درجة الحرارة، في حين المسافة بين المستويات الذرية تتناقص.

سمك الطبقات يزداد مع التوتر المطبق على الهدف و يرجع ذلك إلى اختلاف في معدلات pulvérisation الرش للكروم والمليبدان. في حين أن المسافة بين المستويات الذرية تتناقص مع التوتر المطبق على الهدف الكروم، ويزداد مع التوتر المطبق على الموليبدان.

ان إضافة النيتروجين للمعدن يؤدي إلى تشكيل نترات الكروم (Cr-N) و الموليبدان (Mo-N) التي دورها تؤدي إلى زيادة صلادة الأهداف وبصفة مختلفة. السبب يعود إلى اختلاف في معدلات pulvérisation للمعدنين، والتي أظهرت انخفاضا الكروم و زيادة في الموليبدان في الطبقات الرقيقة.

| | |
|---------------------------|---|
| Introduction | 1 |
|---------------------------|---|

Chapitre I

Généralités sur les couches minces dures

| | |
|---|----|
| I.1. Principe de formation et mécanisme de croissance des couches minces..... | 5 |
| I.2. Quelles propriétés doivent avoir les couches minces? | 7 |
| I.3. Paramètres influençant les propriétés des couches minces..... | 7 |
| I.4. Applications des couches minces dures..... | 8 |
| II. Techniques de dépôt des couches | 9 |
| II.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)..... | 9 |
| II.1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)..... | 10 |
| II.1.1. Evaporation sous vide | 10 |
| II.1.2. Pulvérisation cathodique sous vide..... | 10 |
| II.1.2.1. Procédé diode | 15 |
| II.1.2.2. Procédé triode..... | 16 |
| II.1.2.3. Pulvérisation magnétron..... | 16 |

Chapitre II

Expérimentation

| | |
|---|----|
| II.1. Bâti de pulvérisation magnétron RF à une cible | 22 |
| II.2 Bâti de pulvérisation magnétron RF à deux cibles..... | 27 |
| II.3. Méthodes de caractérisation des couches minces | 31 |
| II.3.1. Diffraction de rayons X | |
| II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 31 |
| II.3.4. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)..... | 33 |
| II.3.5. Analyse tribologique | 36 |
| II.3.5.1. Mesure de l'épaisseur..... | 36 |
| 1. Mesure par profilométrie..... | 36 |
| 2. Mesure de l'épaisseur par «Calotest »..... | 37 |
| II.4.5.2. la dureté..... | 39 |
| II.4.5.5. Mesure des contraintes résiduelles dans les dépôts PVD..... | 39 |
| 1. Mesure par interférométrie | 42 |
| 2. Mesure par DRX | 45 |
| 3. Mesure par profilométrie..... | 45 |
| III. Etude de la stabilité thermique des couches minces..... | 46 |

Chapitre III

Résultats et discussions

| | |
|----------------------------|----|
| III.1 - Etat de l'art..... | 49 |
|----------------------------|----|

| | |
|---|----|
| III.2. Dépôts des couches minces Mo-Cr sur différents substrats..... | 57 |
| III.2.1. Dépôts Mo-Cr sur substrats polis de Silicium | 57 |
| III.2.1.1. Analyse EDS..... | 57 |
| III.2.1.2. Analyse DRX : Influence du temps de dépôt..... | 58 |
| III.2.1.3. Analyse MEB des films Mo-Cr déposés pendant 60mn..... | 59 |
| • Micrographies de la surface..... | 60 |
| • Micrographies en coupe transversale..... | 61 |
| III.2.1.4. Test d'usure « calotest »..... | 61 |
| III.2.2. Dépôts Mo-Cr sur substrats de silicium non polis..... | 62 |
| III.2.2.1. Analyse EDS..... | 62 |
| III.2.2.2. Analyse DRX : Influence de la température du recuit..... | 63 |
| • Mesure de la taille des grains..... | 64 |
| • Mesure de la distance interréticulaire..... | 65 |
| III.2.2.3. Observation au MEB..... | 65 |
| • Micrographies de surface..... | 65 |
| • Micrographies en coupe transversale..... | 66 |
| III.2.2.4. Test d'usure « calotest »..... | 67 |
| III.2.3. Dépôts MoCr sur substrats de Verre : Analyse DRX..... | 67 |
| • Influence du temps de dépôt..... | 68 |
| • Influence du recuit thermique..... | 70 |
| | |
| III.3. Dépôts des couches minces Mo-Cr-N sur différents substrats | |
| III.3.1. Dépôts Mo-Cr-N, bâti une cible..... | 71 |
| III.3.1.1 Caractérisation des films 10nm : Influence de la pression partielle d'azote | |
| • Mesure de l'épaisseur..... | 71 |
| • Analyse DRX..... | 72 |
| III.3.1.2 Caractérisation des films déposés pendant 60mn..... | 73 |
| • Analyse EDS..... | 73 |
| • Analyse DRX : Influence de la température du recuit..... | 74 |
| III.3.1.3. Analyse MEB..... | 75 |
| • Micrographies de la surface | 75 |
| • Influence de l'azote sur la morphologie des films..... | 76 |
| III.3.2. Dépôt des couches MoCrN, bâti deux cibles..... | 78 |
| III.3.2.1. Analyse EDS..... | 78 |
| III.3.2.2. Analyse DRX..... | 80 |
| • Mesure de la taille des grains..... | 81 |
| • Mesure de la distance interréticulaire..... | 82 |
| • Mesure de l'épaisseur..... | 83 |
| III.3.2.3. Analyse MEB..... | 85 |
| • Micrographies en coupe transversale..... | 85 |
| • Micrographies de la surface..... | 86 |
| III.3.2.4. Mesure des contraintes résiduelles..... | 86 |
| | |
| IV. Conclusion générale et perspectives..... | 89 |
| Références bibliographiques..... | 91 |