



Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques

Amel Zairi

► To cite this version:

Amel Zairi. Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques. Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM; École supérieure des sciences et techniques (Tunis), 2013. Français. NNT : 2013ENAM0052 . pastel-00996656

HAL Id: pastel-00996656

<https://pastel.hal.science/pastel-00996656>

Submitted on 26 May 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H È S E

En cotutelle avec

L'Ecole Supérieure Nationale des Ingénieurs de Tunis

(ex ESSTT)

Pour obtenir le grade de docteur délivré par

L'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Présentée et soutenue publiquement par

Amel ZAIRI

Le 12 décembre 2013

Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques

Jury de la thèse

Président :

Mme. Mariana H STAIA, Professeur des Universités, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ingeniería, Venezuela

Rapporteurs :

M. Philippe STEYER, Maître de Conférences HDR, MATEIS, INSA Lyon, France

M. Nicolas MARTIN, Professeur des Universités, FEMTO-ST, ENSMM Besançon, France

Examineurs :

Mme. Corinne NOUVEAU, Maître de Conférences HDR, LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech Cluny, France

M. Ahmed BEN CHEIKH LARBI, Professeur des Universités, LMMP, ENSIT Tunis, Tunisie

M. Alain IOST, Professeur des Universités, MSMP, Arts et Métiers ParisTech Lille, France

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Cluny
Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Tunis (ex ESSTT)
Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés

**T
H
È
S
E**

À

Mes parents, mes frères et ma sœur, mon époux ...

Je dédie mon mémoire.

Remerciements

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle internationale entre l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Tunis (ex ESSTT) et l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) au sein de deux laboratoires : Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés (LMMP) et Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (LaBoMaP). Je remercie donc les ex-directeurs de ces deux laboratoires Professeurs **Habib SIDHOM** et **Rémy MARCHAL**. Egalement j'adresse mes remerciements aux directeurs actuels Professeurs **Ahmed BEN CHEIKH LARBI** et **Gérard POULACHON** pour m'avoir accueillie au sein du LMMP et LaBoMaP.

Tout d'abord, je remercie vivement Messieurs **Philippe STEYER** et **Nicolas MARTIN**, d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse, ainsi que Madame **Mariana H. STAIA** tant pour sa générosité humaine et scientifique et que pour avoir accepté d'être Présidente de mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame **Corinne NOUVEAU**, ma co-directrice de thèse, pour ses directives et ses corrections tout au long de ces années de thèse et pour son soutien aux moments les plus difficiles à Cluny.

Je remercie Monsieur **Ahmed BEN CHEIKH LARBI**, mon co-directeur de thèse, mon précurseur à la recherche et à qui j'exprime ma gratitude de m'avoir encadrée depuis mon projet de fin d'études en 2005.

Ma gratitude à Monsieur **Alain IOST**, mon co-encadrant de thèse et mon responsable au sein du MSMP, pour ses qualités humaines, je le remercie également pour ses encouragements tout au long de ces années, ses conseils et son soutien.

Je remercie pour autant Messieurs **Romaric MASSET**, **Denis BONSEMBIANTE** et **Denis LAGADRILLERE**, techniciens du CER de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ParisTech de Cluny pour leur présence et leur aide. L'ensemble du personnel du centre de

Cluny pour l'aide et le soutien apportés en continu. Particulièrement, je remercie **Nathalie LAROCHE** et **Laurence BRETON** qui étaient toujours présentes pour me soutenir.

Je me dois de remercier aussi toutes les personnes extérieures aux laboratoires qui ont permis de réaliser ce travail. Je nommerai : Messieurs **Luc IMHOFF**, **Nicolas MARTIN** pour tous les essais de MEB-HR, DRX, AFM et autres. Egalement, Madame **Jolenta E. KLEMBERG-SAPIEHA**, Messieurs **Ludvik MARTINU** et **Marwan AZZI**, pour avoir effectué des essais de tribocorrosion au sein de leur laboratoire LARFIS à l'Ecole Polytechnique de Montréal. Sans oublier Madame **Mirela VLAD** de FPInnovations qui a préparé la solution de jus de bois au Québec.

Je remercie également Monsieur **Adrien VAN GORP** pour ses encouragements lors de mes séjours au CER de Lille.

Un grand merci à mes collègues et mes amis qui ont partagé les moments de l'éloignement : Dr. **Yacine BENLATRECHE**, Dr. **Bassel ABDEL SAMAD**, Dr. **Aurélien BESNARD**, Dr. **Maria Rosa ARDIGO** et celui avec qui je partageais le bureau Dr. **Michael James WALOCK** et finalement mes deux amies **Karima ZAIRI** et **Fatma MAGHRAOUI**.

Merci à toute personne qui m'a **vraiment** aidée !

Arts et Métiers ParisTech - Centre de Cluny
Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs de Tunis (ex ESSTT)
Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés

Sommaire

Glossaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
Chapitre I. Les couches minces	5
I.1. Introduction	6
I.2. Types de couches minces	7
I.2.1. Monocouche	9
I.2.2. Multiphases	10
I.2.3. Multicouches	11
I.2.4. Nanocomposites	12
I.3. Etat de l'Art des phases de l'étude	14
I.3.1. Le CrN	16
I.3.2. Le CrSiN	19
I.3.3. L'azote à débit pulsé	21
I.4. Formation d'une couche	25
I.4.1. La nucléation	26
I.4.2. L'interface	26
I.4.3. La croissance	27
I.5. Microstructure des revêtements PVD	28
I.6. Techniques d'obtention des couches	31
I.6.1. Techniques pour dépôts atomistiques	31
I.6.2. Technique pour dépôts granulaires	37
I.6.3. Techniques pour dépôts massifs	37
I.7. Synthèse	38
I.7.1. Caractéristiques des principaux procédés de dépôts	39
I.7.2. Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD	40
I.8. Conclusion	41
Références bibliographiques	42
Chapitre II. Méthodes de caractérisation	49
II.1. Introduction	50

II.2. Procédés d'élaboration des couches minces.....	50
II.2.1. Système de pulvérisation dual magnétron RF.....	50
II.2.2. Système de pulvérisation magnétron DC	53
II.2.3. Substrats.....	54
II.2.3.1. Choix du substrat	54
a. Le silicium (100)	54
b. L'acier XC100.....	54
II.2.3.2. Nettoyage et stockage des substrats.....	54
II.2.3.3. Nettoyage ionique des substrats.....	55
II.2.4. Cibles de pulvérisation.....	55
II.3. Méthodes de caractérisations.....	56
II.3.1. Caractérisations microstructurales.....	56
II.3.1.1. Diffraction de Rayons X	56
II.3.1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)	57
II.3.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
II.3.1.4. Microanalyse X.....	61
II.3.1.5. Spectrométrie de Photoélectrons X (XPS)	62
II.3.1.6. Profilométrie optique	63
II.3.2. Caractérisations Mécaniques.....	64
II.3.2.1. Contraintes résiduelles.....	64
a. Origines des contraintes résiduelles.....	65
b. Détermination des contraintes résiduelles.....	66
II.3.2.2. Dureté et rigidité.....	67
a. Dureté.....	67
b. Module d'élasticité.....	68
II.3.3. Caractérisations tribologiques.....	71
II.3.3.1. Dégradation des matériaux par usure.....	71
II.3.3.2. Dégradation des matériaux par tribocorrosion.....	73
II.3.3.3. Adhérence des matériaux.....	75
II.4. Conclusion.....	77
Références bibliographiques.....	79

Chapitre III. Caractéristiques des couches minces de nitrures de chrome obtenues par pulvérisation cathodique RF et DC.....	81
III.1. Introduction.....	82
III.2. Elaboration et caractérisation des couches de CrN obtenues par pulvérisation cathodique magnétron RF.....	82
III.2.1. Influence de la durée de dépôt.....	82
III.2.2. Effet du gaz réactif.....	91
III.2.3. Conclusion partielle.....	99
III.3. Elaboration et caractérisation des couches de CrN obtenues par pulvérisation magnétron DC.....	100
III.3.1. Influence de la durée de dépôt.....	100
III.3.2. Influence du gaz réactif.....	113
III.3.3. Conclusion partielle.....	124
III.4. Simulation des procédés de pulvérisation cathodique magnétron RF et DC des dépôts de nitrure de chrome.....	125
III.4.1. Simulation par SRIM.....	126
III.4.2. Simulation par SIMTRA.....	126
III.5. Conclusion.....	129
Références bibliographiques.....	131
Chapitre IV. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par injection pulsée du gaz réactif.....	133
IV.1. Introduction	134
IV.2. Influence de la période des pulses.....	135
IV.3. Influence du rapport cyclique	146
IV.4. Conclusion.....	156
Références bibliographiques.....	157
Chapitre V. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si.....	159
V.1. Introduction.....	160
V.2. Dépôt de couches minces de CrSiN avec injection constante du gaz réactif.....	160
V.2.1. Composition et structure.....	161

V.2.2. Propriétés mécaniques.....	172
V.2.3. Propriétés tribologiques.....	174
V.2.4. Conclusion partielle.....	179
V.2.5. Propriétés tribologiques dans un milieu corrosif.....	180
V.3. Dépôt de couches minces de CrSiN avec injection pulsée du gaz réactif.....	185
V.3.1. Composition et structure.....	186
V.3.2. Propriétés mécaniques et tribologiques.....	192
V.4. Conclusion.....	198
Références bibliographiques.....	200
Conclusion générale et Perspectives.....	204
Résumés.....	208

Glossaire

A (mm²)	Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après indentation
AlN	Nitride d'aluminium
AFM	Microscope à Force Atomique
a-	amorphe
Ar	Argon
at. %	Pourcentage atomique
Cr	Chrome
CrN	Nitride de chrome, phase cubique
Cr₂N	Nitride de chrome, phase hexagonale
CrSiN	Chrome-Silicium-Azote
CH₄	Méthane
CrZrN	Nitride de chrome et de zirconium
CrVN	Nitride de chrome et de vanadium
CrMoN	Nitride de chrome et de molybdène
CCHE/g	Unité de mesure du tanin dans une solution de jus de bois
cm	centimètre
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
Cr⁺⁶	Chrome VI ionisé
C	carbone
°C	Degré Celsius
DRX	Diffraction des rayons X
DC	Courant continu (direct Current)
d_{hkl} (nm)	Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
ESCA	Spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments
ECAM	Ecole Catholique d'Arts et Métiers
EPM	Ecole Polytechnique de Montréal
E_f (GPa)	Module d'Young du film

E_s (GPa)	Module d'Young du substrat
e_s (mm)	Epaisseur du substrat
e_f (mm)	Epaisseur du film
eV	Electron-volt
Fe_xO_y	Oxyde de Fer
FEMTO-ST	Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique- Sciences et Technologies
GLAD	GLancing Angle Deposition
hkl	Indices de Miller
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel
H (GPa)	Dureté
HV	Dureté Vickers
ICB	Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
L_{c1}	Charge critique adhésive
L_{c2}	Charge critique cohésive
LaBoMaP	Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
LARFIS	Laboratoire des revêtements fonctionnels et Ingénierie de surface
LMMP	Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés
MSMP	Mechanics, Surfaces and Materials Processing
mTorr	Millitorrs
mm	Millimètres
MeN	Nitride d'un élément métallique (=Me)
mn	Minutes
Mn	Manganèse
ms	Millisecondes
M_{syn}	Perte due à la synergie de l'usure
M_c	Masse perdue suite à la corrosion
M_{tot}	Masse totale
M_{mech}	Masse perdue
MEB	Microscope Electronique à balayage
MEB-HR	Microscope Electronique à balayage-Haute Résolution
MOCVD	Dépôt chimique organométallique en phase vapeur

MZS	Modèle de Zones des structures
N	Azote
nc-	Structure nanocomposite
nc*	Valeur non communiquée
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
PEPVD	Dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma
PACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
P_{max}(N)	Force maximale appliquée par l'indenteur
RF	Radio Fréquence (Radio Frequency)
RGPP	Reactive gas pulsing process
R	Rayon de courbure après dépôt
R₀	Rayon de courbure avant dépôt
SIE	Spectroscopie d'impédance électrochimique
SIMTRA	Code de calcul pour simulation
SRIM	Stopping and range of ions in matter
Simul3D	Logiciel de Simulation
SiC	Carbure de silicium
TiN	Nitrure de titane
T	Température
T_d	Température du dépôt
T₀	Température du substrat
TC1	Thermocouple
v	Volts
WDS	Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ZrN	Nitrure de zirconium
θ (°)	Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
n	Nombre entier appelé ordre de réflexion
λ (nm)	Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX
K_α	Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K

L_{α}	Transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L
σ_m (GPa)	Contrainte résiduelle mesurée
σ_{int} (GPa)	Contrainte résiduelle intrinsèque
σ_{th} (GPa)	Contrainte résiduelle thermique
σ_c (GPa)	Contrainte résiduelle de croissance des phases
σ_{φ} (GPa)	Contrainte résiduelle de changement de phase
ν_f	Coefficient de Poisson du film
ν_s	Coefficient de Poisson du substrat
σ (GPa)	Contrainte résiduelle mesurée

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Propriétés fondamentales requises par l'ensemble revêtement/substrat.....	8
Figure I.2. (a) Image MEB de la coupe transversale d'un revêtement CrN synthétisé par voie sèche [9], (b) Schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire [10].....	9
Figure I.3. Différentes structures des revêtements (a) multicouches, (b) solution solide, (c) nanocomposites.....	10
Figure I.4. (a) Image MEB d'un revêtement multicouche TiN-CrN [11]	11
Figure I.5. Etapes successives de la destruction mécanique du revêtement multicouches et monocouche :I) Etat initial, II) Propagation des fissures, III) Ecaillage [22].....	12
Figure I.6. Modèle de formation des nanocomposites inspiré du modèle proposé par Sandu <i>et al.</i> [25].....	13
Figure I.7. Formation d'une structure nanocomposite TiSiN en fonction du taux de silicium [26].....	13
Figure I.8. Diagramme d'équilibre du système Cr-N.....	17
Figure I.9. Hystérésis de la pression a) et de la vitesse de dépôt b) lors de la pulvérisation métallique en présence d'une atmosphère réactive (N ₂).....	22
Figure I.10. Représentation schématique des débits d'azote.....	23
Figure I.11. Signaux possibles de l'injection du gaz réactif adoptés pour la technique RGPP.....	24
Figure I.12. Courbe typique de l'évolution de la taille des grains en fonction de l'énergie cinétique.....	27
Figure I.13. Structure colonnaire de revêtement atomistique.....	28
Figure I.14. Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Movchan et Demchishin [99].....	29
Figure I.15. Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Thornton [98].....	30
Figure I.16. Schéma de principe de l'évaporation.....	31
Figure I.17. Schéma comparatif des techniques de chauffage pour l'évaporation.....	32

Figure I.18. Schéma de principe du procédé Ion Plating.....	33
Figure I.19. Schéma de principe de la cinétique du CVD.....	34
Figure I.20. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.....	35
Figure I.21. Système à diode à courant continu.....	36
Figure I.22. Système à courant alternatif ou RF.....	36
Figure I.23. Système à magnétron.....	37

Chapitre II

Figure II.1. Bâti PVD NORDIKO 3500.....	50
Figure II.2. Schéma de vide du système de pulvérisation cathodique à magnétron.....	51
Figure II.3. (a) Intérieur de l'enceinte de dépôt, (b) caches cibles.....	52
Figure II.4. (a) Montage mécanique des échantillons, (b) Porte-substrats.....	52
Figure II.5. Bâti de pulvérisation cathodique DC.....	53
Figure II.6. Illustration de la loi de Bragg [2].....	56
Figure II.7. Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.....	57
Figure II.8. Principe du dispositif de l'AFM.....	58
Figure II.9. (a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière [5].....	59
Figure II.10. Schéma de principe du MEB.....	60
Figure II.11. Bilan énergétique de l'XPS.....	62
Figure II.12. Représentation schématique du principe de l'interférométrie.....	63
Figure II.13. (a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100, (b) Franges d'interférences	64
Figure II.14. Déformation composite film-substrat.....	66
Figure II.15. Schéma du système de nanoindentation.....	67
Figure II.16. Courbe théorique charge - déplacement pour un matériau élasto-plastique.....	68
Figure II.17. Système de nanoindentation MTS.....	71
Figure II.18. Deux corps solides en contact.....	71
Figure II.19. Tribomètre configuration Pion/Plan CER Arts et Métiers ParisTech de Lille.....	73
Figure II.20. Principe schématique de la machine TriboCorr.....	73
Figure II.21. Machine de Tribocorrosion -Ecole Polytechnique de Montréal.....	

LARFIS.....	75
Figure II.22. Dispositif de scratch-test CER Arts et Métiers ParisTech de Lille.....	76
Figure II.23. (a) Micrographie d'un essai de scratch-test, (b) évolution de la charge normale progressive et variations de l'émission acoustique en fonction de l'état des fissures.....	77
Chapitre III	
Figure III.1. Suivi de la vitesse de dépôt de Cr et CrN.....	83
Figure III.2. Analyse EDS d'une couche de Cr_xN_y	84
Figure III.3. Images AFM (gauche) et MEB (droite) pour respectivement les surfaces et les sections transversales des échantillons en Cr_xN_y obtenus avec des épaisseurs différentes, a) Epaisseur= 0,44 μm (30 min), b) Epaisseur= 1,13 μm (90 min) c) Epaisseur= 2,39 μm (180 min).....	85
Figure III.4. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y obtenus en fonction du temps de dépôt.....	87
Figure III.5. Evolution de l'état de contraintes en fonction de l'épaisseur des couches obtenues.....	88
Figure III.6. Evolution des propriétés mécaniques en fonction des épaisseurs.....	89
Figure III.7. Relation propriétés mécaniques/contraintes résiduelles.....	90
Figure III.8. Evolution de la vitesse de dépôt du Cr_xN_y en fonction de la pression partielle d'azote.....	92
Figure III.9. Images MEB (droite) et AFM (gauche) pour respectivement les sections transversales et les surfaces des échantillons en Cr_xN_y obtenus avec des pressions partielles différentes d'azote.....	93
Figure III.10. Relation Dureté/taille des colonnes.....	96
Figure III.11. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y obtenus à différents pourcentages de l'azote introduit dans l'enceinte.....	97
Figure III.12. Relation Contraintes internes/ pression partielle de l'azote.....	98
Figure III.13. Evolution de l'épaisseur de CrN en fonction du temps de dépôt.....	101
Figure III.14. Variation de la composition atomique en fonction des épaisseurs.....	102
Figure III.15. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y à différentes épaisseurs.....	103
Figure III.16. Images MEB-HR (X 100000) de la surface et coupe transversale des couches a) et c) pour 0,44 μm d'épaisseur et b) et d) pour 2,75 μm d'épaisseur.....	104
Figure III.17. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.....	105
Figure III.18. Modèle de croissance des couches de nitrure de chrome par pulvérisation magnétron	

RF.....	106
Figure III.19. (I) Images AFM des couches a) 0,44 μm d'épaisseur b) 1,5 μm d'épaisseur et c) 2,75 μm d'épaisseur.....	107
Figure III.20. Corrélation entre les propriétés mécaniques et les contraintes internes des couches Cr_xN_y obtenues par pulvérisation DC.....	108
Figure III.21. Variation du coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur de la couche.....	110
Figure III.22. Corrélation entre dureté et résistance à l'usure des revêtements avec différentes épaisseurs.....	111
.	
Figure III.23. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N : (A) épaisseur = 0,44 μm , (B) épaisseur = 1,5 μm , (C) épaisseur = 2,75 μm	112
Figure III.24. Diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.....	116
Figure III.25. Corrélation contraintes, rapport N/Cr et pourcentage d'azote dans le plasma.....	118
Figure III.26. Images AFM montrant la morphologie des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma (a) 0%, (b) 10,5 %, (c) 21 %, (d) 52,5 % sur des substrats en Si.....	119
Figure III.27. Relation Propriétés mécaniques/rapport N/Cr.....	120
Figure III.28. Evolution du Coefficient de frottement et du coefficient spécifique d'usure.....	121
Figure III.29. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N et leurs analyses EDS : (a) % N_2 = 0 %, (b) % N_2 = 21 %, (c) % N_2 = 52.5 %.....	124
Figure III.30. Angle d'incidence θ , angle azimuthal ϕ	127
Figure III.31. Distribution énergétique	127
Figure III.32. Distribution angulaire : (a) de l'angle d'incidence, (b) de l'angle azimuthal	128

Chapitre IV

Figure IV.1. Empilement structural en alternance	134
Figure IV.2. Images MEB-HR des revêtements obtenus avec T = 40s et T = 160s	138
Figure IV.3. Morphologie des couches Cr_xN_y obtenues en variant la période des pulses T	139
Figure IV.4. Diffractogrammes de rayons X pour les couches Cr_xN_y obtenues en variant la valeur de la période des pulses T	140

Figure IV.5. Evolution de l'état des contraintes en fonction de la période des pulses	141
Figure IV.6. Composition chimique donnée par analyse XPS	142
Figure IV.7. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période	142
Figure IV.8. Paramètres géométriques caractéristiques de l'usure d'une couche	143
Figure IV.9. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N : T = 10 s et T = 320 s	145
Figure IV.10. Forme rectangulaire de l'injection du gaz réactif d'un dépôt Cr_xN_y (T= 10 s, $\alpha = 0,84$).....	146
Figure IV.11. Diffractogrammes de rayons X des couches Cr_xN_y obtenues en variant le rapport cyclique α	148
...	
Figure IV.12. Morphologie de l'état de surface des couches pulsées avec variation le rapport cyclique	150
Figure IV.13. Images MEB-HR des surfaces et des coupes transversales des couches pulsées à différents rapports cycliques	152
Figure IV.14. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N : $\alpha = 0 \%$, $\alpha = 56 \%$ et $\alpha = 100 \%$	155

Chapitre V

Figure V.1. Relation entre ratios N/Si, N/Cr et Cr/Si avec la tension de polarisation sur la cible de silicium.....	163
Figure V.2. Diffractogrammes de rayons X des couches de CrSiN en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de silicium ($U_{Cr} = -900V$)	164
Figure V.3. Diagramme de phase ternaire des couches CrSiN [4]	165
Figure V.4. Images MEB et AFM des couches de CrSiN obtenues à différentes tensions d'auto-polarisation de la cible de silicium	166
Figure V.5. Evolution de la taille des grains et de la rugosité RMS en fonction du pourcentage de Si.....	167
Figure V.6. Diffractogrammes de rayons X des couches obtenues en fonction de la tension de polarisation appliquée sur la cible de chrome	170
Figure V.7. Micrographies par microscope électronique à balayage des dépôts CrSiN obtenus avec variation de la tension de la cible de chrome	171

Figure V.8. Analyse par EDS des débris des revêtements ayant subis des essais de frottement (5N, 20 mm/s)	177
Figure V.9. (a) Endommagement dû à l'action de l'usure, (b) formation des fosses dues à l'action de la corrosion	181
Figure V.10. Potentiel à circuit ouvert des couches minces de CrSiN obtenues avec différentes tensions de polarisation de la cible de silicium	183
Figure V.11. Diffractogrammes de rayons X des couches de CrSiN déposées sur Si (100) en fonction du rapport cyclique	187
Figure V.12. Images MEB-HR des surfaces et coupes transversales des couches de CrSiN obtenues avec variation du rapport cyclique	190
Figure V.13. Images AFM des revêtements de CrSiN en fonction du rapport cyclique	191
Figure V.14. Evolution de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée des diamètres des grains des couches de CrSiN	193
Figure V.15. Images optiques des traces de scratch-test des couches de CrSiN en fonction du rapport cyclique	196

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1. Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et hexagonal [56-66]	18
--	-----------

Chapitre II

Tableau II.1. Conditions expérimentales de nettoyage des cibles et substrats.....	55
Tableau II.2. Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées....	78

Chapitre III

Tableau III.1. Conditions opératoires des dépôts de CrN obtenus par pulvérisation magnétron RF	82
Tableau III.2. Composition des couches de Cr_xN_y déterminées par EDS pour différentes épaisseurs de dépôt	84
Tableau III.3. Variation de dimensions des colonnes et de la rugosité des couches avec leurs épaisseurs	86
Tableau III.4. Compositions et épaisseurs des revêtements en fonction de la pression partielle d'azote	92
Tableau III.5. Influence de la pression partielle de l'azote sur la taille des colonnes, la rugosité et les propriétés mécaniques	95
Tableau III.6. Conditions opératoires des revêtements présentant l'effet de la durée de dépôt	101
Tableau III.7. Corrélation entre paramètres d'usure et épaisseur de la couche	109
Tableau III.8. Conditions opératoires des revêtements avec variation du pourcentage d'azote	114
Tableau III.9. Composition chimique des revêtements obtenus avec différents pourcentages d'azote	114
Tableau III.10. Résultats des dimensions des traces d'usure relatives aux couches et le volume usé	122
Tableau III.11. Principales caractéristiques des couches obtenues par pulvérisation	

cathodique RF et DC	130
---------------------------	-----

Chapitre IV

Tableau IV.1. Conditions opératoires des couches pulsées avec variation de la période des pulses	136
Tableau IV.2. Composition chimique et épaisseurs des couches pulsées avec variation de la période T	136
Tableau IV.3. Corrélation entre paramètres d'usure et la période des pulses	144
Tableau IV.4. Composition chimique et épaisseurs des couches pulsées avec variation du rapport cyclique	147
Tableau IV.5. Corrélation rapport cyclique et propriétés mécaniques des revêtements pulsés	149
Tableau IV.6. Propriétés tribologiques des revêtements pulsés avec différents rapports cycliques	154

Chapitre V

Tableau V.1. Conditions opératoires des couches minces de CrSiN.....	161
Tableau V.2. Composition chimique des revêtements CrSiN obtenus avec variation de la tension de polarisation sur la cible de silicium.....	162
Tableau V.3. Composition chimique des revêtements CrSiN obtenus avec variation de la tension de polarisation sur la cible de chrome	169
Tableau V.4. Propriétés mécaniques des couches CrSiN en fonction du taux de silicium.....	174
Tableau V.5. Comportement tribologique des couches obtenues avec différents taux de silicium.....	175
Tableau V.6. Composition chimique, taille des grains, rugosité RMS (Rq) des couches CrSiN obtenues à différents rapports cycliques.....	186
Tableau V.7. Propriétés mécaniques des couches de CrSiN en fonction des rapports cycliques	192
Tableau V.8. Composition chimique, taille des grains et rugosité RMS (Rq) des couches de CrSiN obtenues à différents rapports cycliques.....	194
Tableau V.9. Charges critiques des couches de CrSiN obtenues en mode	

Introduction Générale

Introduction générale

Les matériaux les plus utilisés dans l'industrie des outils de coupe présentent un essor économique vu leur coût assez bas. En revanche, ils s'avèrent insuffisants pour supporter les différentes sollicitations d'ordre mécaniques et tribologiques et même physicochimiques que peut subir un matériau en service (tournage, fraisage, emboutissage...).

Les traitements de surface restent la solution adéquate pour améliorer la performance d'une surface. Ces traitements ont évolué au cours des années, ils consistent dans les transformations structurales, les traitements thermochimiques de diffusion et les traitements de conversion qui constituent un ensemble de sollicitations technologiquement bien adaptées permettant d'améliorer les performances des nouveaux matériaux obtenus après traitement.

De nouvelles technologies ont été installées depuis une vingtaine d'années. Ces technologies sont liées au vide, on les appelle aussi les nanotechnologies. Ces dernières constituent les traitements de surface par application des revêtements en couches minces ($< 10 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Différentes méthodes de production des couches minces découlent des nanotechnologies. On cite essentiellement les techniques PVD, dépôts physiques en phase vapeur, qui se basent sur la pulvérisation cathodique ou l'évaporation et les techniques CVD, dépôts chimiques en phase vapeur, qui se basent sur des réactions chimiques à moyenne ou haute température. Ces techniques permettent de déposer une couche superficielle qui apporte des améliorations remarquables dans la tenue en service des pièces mécaniques, particulièrement les outils de coupe. Les propriétés spécifiques visées par un revêtement nécessitent l'obtention d'une structure particulière qui détermine la qualité des couches. Cette structure particulière dépend étroitement des conditions opératoires associées aux procédés de dépôt.

Le choix du procédé et du type de système de revêtement est primordial et dépend de l'application qui motive le choix de la couche (CrN, TiN, ZrN, ou encore multicouches ...).

L'objectif de ce travail consiste à synthétiser, optimiser et caractériser des couches à base de nitrure de chrome et de nitrure de chrome-silicium pour les applications aux outils de coupe du bois. Ce matériau vivant présente plusieurs défauts qui nuisent à son usinage, tels que la silice, l'eau, la colle etc... Ces défauts et autres mènent à des arrêts fréquents des machines lors de l'opération de l'usinage, cela a un impact économique énorme lié à l'arrêt de la production. En outre, la vibration des outils influence la qualité du produit fini et endommage les machines. Dans ce contexte, le développement de nouveaux revêtements est un enjeu très

important pour augmenter la durée de vie des outils de coupe des matériaux et en particulier pour les outils de coupe destinés à l'usinage bois.

Le choix du système Cr-N se base sur les propriétés intéressantes que représente ce système de revêtement du point de vue mécanique et tribologique mais surtout thermique. Les propriétés visées pour ce type d'application sont bien évidemment l'adhérence des couches et les propriétés mécaniques et tribologiques. D'une part, ce travail consiste à corrélérer ces propriétés aux propriétés intrinsèques des couches comme la structure, la composition, les contraintes internes générées ... et d'autre part à déterminer l'influence du choix de la méthode de pulvérisation, de la manière avec laquelle on pulse le gaz réactif, et enfin l'addition de silicium sur la qualité du système Cr-N du point de vue mécanique et tribologique.

Ce mémoire de thèse est constitué de cinq chapitres. Le chapitre I parle des couches minces en général, leur définition, leur mode d'obtention ainsi qu'une synthèse bibliographique qui représente l'Etat de l'Art des systèmes étudiés : CrN et CrSiN.

Le chapitre II présente les techniques expérimentales utilisées : à savoir les systèmes d'élaboration puis les techniques de caractérisation physico-chimiques, mécaniques et tribologiques employées.

Le chapitre III consiste à étudier les caractéristiques des couches minces de nitrures de chrome obtenues par deux méthodes différentes de pulvérisation cathodique magnétron. La différence entre ces deux méthodes réside dans la source de la tension de polarisation de la cible de chrome. On a fait varier la quantité du gaz réactif et la durée de dépôt dans les deux cas. Des caractérisations microstructurales et physico-chimiques ont été réalisées. Ces résultats ont été corrélés par la suite avec les caractéristiques mécaniques et tribologiques afin de pouvoir comparer l'apport de ces deux méthodes dans la performance des dépôts de nitrures de chrome.

Le chapitre IV est dédié à l'étude des caractéristiques microstructurales, mécaniques et tribologiques des couches minces de nitrures de chrome en utilisant la méthode de pulvérisation réactive à gaz pulsé, ou ce que l'on appelle dans la littérature la RGPP. On a adopté un signal rectangulaire pour l'injection pulsée de l'azote et on a étudié l'effet de la variation de la période des pulses ainsi que le rapport entre le temps d'injection du gaz par

rapport à la période choisie : c'est le rapport cyclique α . Des caractérisations diverses ont été réalisées afin de montrer l'apport éventuel de cette nouvelle méthode de dépôt et la comparer avec la méthode conventionnelle de pulvérisation cathodique.

Le chapitre V a été consacré à l'étude de l'influence du dopage des couches de nitrures de chrome avec un troisième élément tel que le silicium. Ce chapitre comprend deux parties. La première partie s'intéresse à la détermination du comportement des couches minces élaborées en fonction du taux de silicium dans les couches. La variation du taux de silicium est obtenue par application de différentes tensions de polarisation sur la cible de silicium et sur la cible de chrome. Les caractéristiques mécaniques et tribologiques sont révélées et étudiées en fonction de ces paramètres de dépôt. La deuxième partie est dédiée à l'étude des caractéristiques de ces couches en adoptant l'injection pulsée du gaz réactif.

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

Chapitre I

Les couches minces

I.1. Introduction

Les couches minces déposées sous vide sont devenues omniprésentes dans plusieurs domaines de l'industrie mécanique. De nombreuses méthodes sont exploitées pour déposer de telles couches et il convient de caractériser leurs différentes propriétés pour situer leur niveau de performance.

Ces revêtements issus de matériaux convenablement choisis pour leur qualité physique, chimique ou mécanique permettent d'améliorer les performances d'une pièce vis-à-vis d'une application donnée telle que la résistance à l'usure, à la fissuration, au frottement ...

Les matériaux susceptibles d'être utilisés comme revêtements durs ont été classés par Holleck [1] selon la nature de leur liaison chimique. On distingue :

- Les matériaux à caractère métallique qui offrent une ténacité importante et une bonne adhérence tels que les carbures et les nitrures de métaux de transition.
- Les matériaux à caractère covalent de dureté très élevée comme les borures, les carbures et nitrures de silicium, d'aluminium et de bore.
- Les matériaux à caractère ionique qui ont une bonne stabilité chimique. Parmi les matériaux ioniques, Holleck cite les oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane et de béryllium.

On peut les classer aussi en fonction de la taille des espèces qui les constituent. On distingue trois types de dépôts :

- Dépôts massifs.
- Dépôts granulaires.
- Dépôts atomistiques.

Les **dépôts massifs** sont constitués par des particules d'une taille supérieure à cent micromètres. Ils se caractérisent par une grande quantité de matière déposée en une fois. Leurs applications bien connues sont la peinture ou l'impression [2].

Les **dépôts granulaires** sont constitués par des espèces dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. On mentionne que la qualité d'un dépôt est influencée non seulement par sa composition chimique, mais aussi par sa morphologie et ses phases cristallines [2]. L'industrie concernée par ce type de dépôts est l'aéronautique ainsi que l'industrie automobile.

Les **dépôts atomistiques** concernent les films minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 μm . Ils sont constitués par des molécules, des atomes ou des ions. Au début, ces espèces se

trouvent au sein d'une source du matériau appelée cible qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. La cible peut prendre la configuration d'une poudre, un fil ou un barreau, c'est sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent et influencent la composition du dépôt. La distribution doit être suffisamment homogène pour qu'un dépôt condensé sur un substrat ait la composition chimique et l'homogénéité désirées [2]. Ces dépôts sont essentiellement employés dans l'industrie électronique, mécanique et les domaines esthétiques.

Les revêtements durs forment une classe de matériaux minces dont la caractéristique principale est de posséder une dureté supérieure à celle de leur substrat. Cette propriété rend ce type de matériau particulièrement adapté à certaines applications mécaniques. Une des fonctions la plus importante est de diminuer l'usure et ainsi d'augmenter la durée de vie du substrat revêtu. L'utilisation des revêtements durs n'est pas universelle. Leurs propriétés et mode d'utilisation sont influencés par les propriétés physico-chimiques du matériau de dépôt, mais aussi par d'autres conditions technologiques et d'exploitation.

Dans ce qui suit, nous allons présenter l'Etat de l'Art des couches minces de Cr-N, des nanocomposites élaborés à partir des nitrures des matériaux de transition MeN (Me= Cr, Ti ...) et des multicouches.

I.2. Types de couches minces

L'histoire des couches minces date des années soixante quand des revêtements ont été déposés pour la première fois par voie humide avant que la voie sèche ne soit développée.

Un des objectifs pour lesquels sont développées les couches minces est de conférer des propriétés fonctionnelles que le substrat ne peut pas posséder : c'est l'ingénierie de surface qui s'est bien développée dans les années 70 par l'optimisation des propriétés de surface (l'effet de l'état de surface des substrats ainsi que des traitements effectués sur les propriétés tribologiques et mécaniques des revêtements tels que la résistance à la corrosion et à l'usure, l'adhérence ... ont été étudiés), la technologie des surfaces (techniques de traitement de surfaces traditionnelles (traitements thermiques et thermochimiques, par plasma, Ion Plating...) ainsi qu'aux nouvelles technologies PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), traitement par laser, etc)) et la caractérisation des surfaces (l'effet de différents paramètres de traitement de surfaces sur les propriétés physicochimiques, structurales, morphologiques et mécaniques des revêtements obtenus).

Un matériau revêtu par une couche mince est alors composé du substrat (métallique, polymère, composite ou encore du bois ...) sur lequel on trouve un film qui couvre sa surface comme montré sur la figure I.1. L'ensemble se compose d'une couche superficielle, le revêtement) d'une couche tampon ou d'accrochage et du substrat.

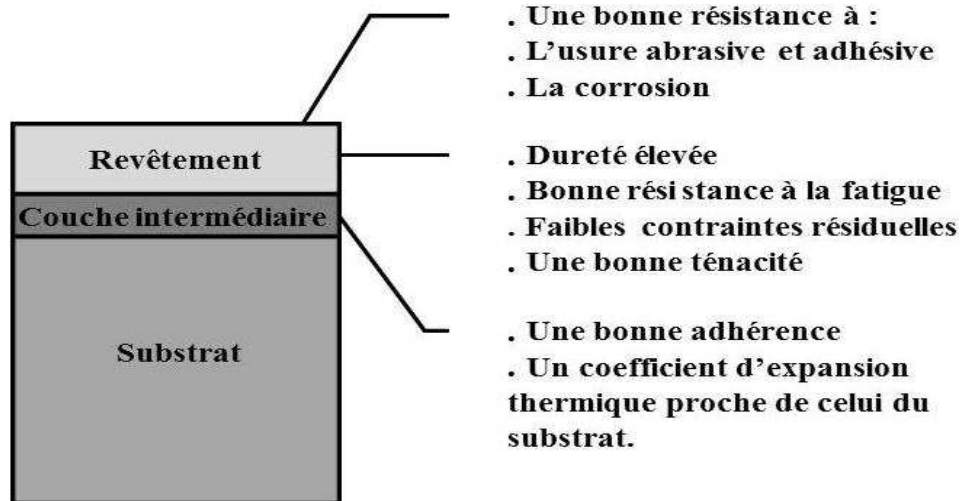


Figure I.1. Propriétés fondamentales requises par l'ensemble revêtement/substrat.

Ce système revêtement/substrat doit répondre aux problèmes industriels tout en assurant quelques propriétés fondamentales recherchées par les ingénieurs de surface. On demande que la surface du revêtement soit résistante à l'usure abrasive et adhésive, ait une bonne stabilité thermique et chimique à haute température et par conséquent une bonne résistance à la corrosion. Le revêtement lui-même doit avoir une dureté élevée, une bonne résistance à la fatigue afin de résister aux efforts de coupe permanents, de faibles contraintes résiduelles pour éviter de générer la fissuration de la couche durant les essais de coupe, et une bonne ténacité pour éviter son détachement par écaillage. Finalement, on trouve souvent dans cette architecture une couche intermédiaire. Cette dernière, pour disposer d'une bonne adhérence sur le substrat doit avoir un coefficient d'expansion thermique proche de celui du substrat.

Les revêtements peuvent être classés de différentes manières selon le nombre de couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multiphasés), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non.

Dans ce qui suit, on présentera les définitions et classifications utilisées pour les couches minces (monocouche, multicouches, nanocomposites...) ainsi que l'Etat de l'Art.

I.2.1. Monocouche

On appelle monocouche une couche unique homogène et continue qui est déposée sur une surface. Cette conception de revêtement a été étudiée de manière rigoureuse dans les années 1970 [3] par des procédés sous vide. Les premières applications ciblées étaient pour l'usinage utilisant des outils de coupe de découpage et de perçage afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques de ces outils et leur durée de vie.

Le premier dépôt à avoir été commercialisé fut TiC en 1969 [4]. Ce film, synthétisé par CVD thermique, marqua le début d'une nouvelle génération de revêtements pour laquelle d'autres propriétés allaient s'avérer prépondérantes, comme par exemple la résistance à l'oxydation ou à la corrosion. Depuis, les dépôts de couches minces furent déclinés pour la plupart des familles de matériaux, les plus célèbres d'entre elles étant les oxydes de métaux (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ...), les carbures (TiC , SiC ...) ou encore les nitrures (TiN , CrN , AlN ...).

Historiquement les premiers revêtements en chrome réalisés par voie électrolytique présentait des inconvénients marquants [5] comme la fragilisation des substrats en acier causée notamment par l'hydrogène, la faible vitesse de dépôt et surtout la production d'éléments polluants comme le Cr^{+6} . Pour cette raison, des procédés par voie sèche ont été développés. Parmi ces derniers, on trouve les dépôts PVD qui ont remplacé l'ancienne technologie. Ces techniques présentent des avantages importants tels que l'absence de pollution et un meilleur contrôle des propriétés de dépôts par la maîtrise des phénomènes physiques du plasma utilisé. Certes, cette méthode PVD entraîne un coût très élevé lié aux réacteurs utilisés, mais les propriétés que possèdent les revêtements élaborés sont meilleures (la dureté, les contraintes internes, la structure, la stœchiométrie...) et sont aussi plus reproductibles.

Une des limites de ce type de revêtements est le mode de croissance. En effet, en utilisant les voies sèches de pulvérisation les couches tendent à avoir une croissance colonnaire [6-8].

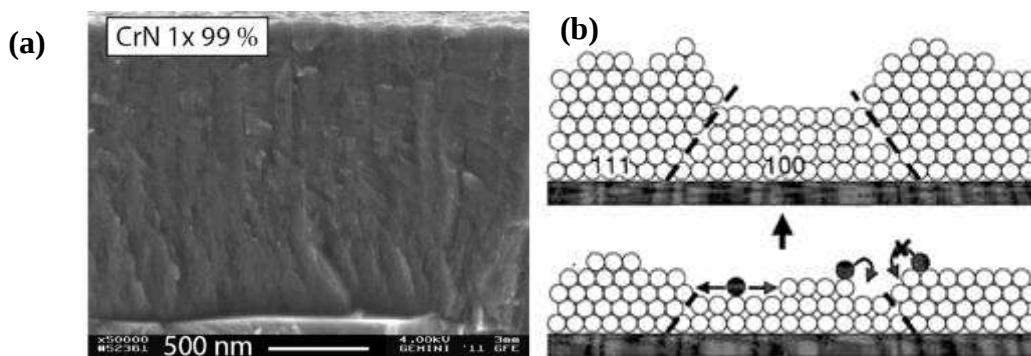


Figure I.2. (a) Image MEB de la coupe transversale d'un revêtement CrN synthétisé par voie sèche [9], (b) Schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire [10].

La figure I.2 (a) représente la morphologie de croissance d'un dépôt CrN. Cette microstructure est liée directement à des mécanismes compétitifs entre direction et vitesse de croissance. Pour mieux comprendre ce mode de croissance, la figure I.2 (b) illustre le début de la croissance d'un tel dépôt aboutissant à une structure colonnaire. Greene *et al.* [11] ainsi que Hones [10], ont décrit le mécanisme qui débute par une phase de nucléation. Par la suite, la surface sera recouverte de grains de différentes orientations cristallographiques. La plus grande mobilité des atomes adsorbés sur les plans (100), couplée à la forte énergie de liaison des plans (111) favorise une croissance préférentielle selon la direction perpendiculaire au substrat. Cette morphologie particulière de croissance en grains allongés (colonnes) mène à l'apparition d'espaces entre les colonnes qui permet la diffusion des espèces jusqu'au substrat. C'est pour cette raison qu'il faut contrôler le mode de croissance pour l'adapter aux applications qui nécessitent une résistance physico-chimique comme la corrosion, l'oxydation, l'adhérence ...

I.2.2. Multiphases

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, et donc un meilleur comportement tribologique ou mécanique, on doit contrôler la composition et/ou l'architecture des revêtements.

Une méthode utilisée pour obtenir des revêtements avec de nouvelles propriétés qui peuvent être indépendantes de celles du matériau initial présent est la superposition de couches de faibles épaisseurs : c'est la conception des multicouches (figure I.3a).

Dans le même contexte, le contrôle de la composition est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé. L'ajout de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution (figure I.3b). Une fois la limite de solubilité atteinte, une seconde phase est formée : on parle alors de nanocomposite (figure I.3c).

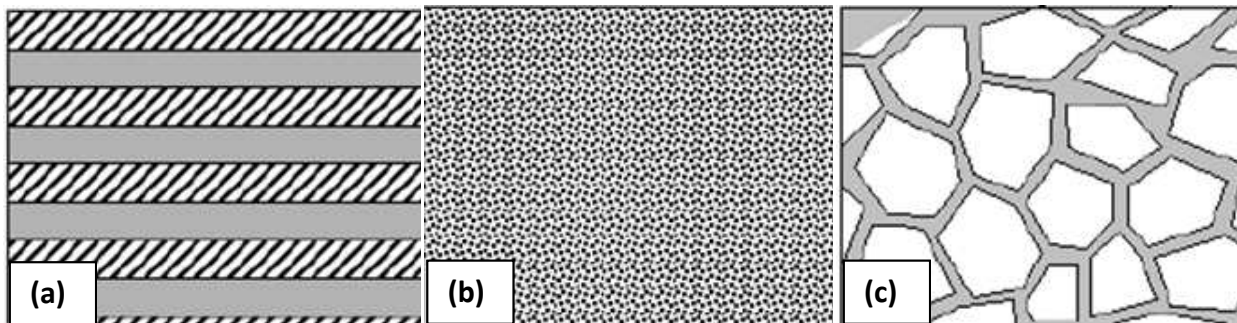


Figure I.3. Différentes structures de revêtements (a) multicouches, (b) solution solide et (c) nanocomposites.

I.2.3. Multicouches

Comme leur nom l'indique, les multicouches sont une alternance de plusieurs couches superposées et parallèles. Selon leur épaisseur on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine ou centaine de nanomètres, ou de super réseaux si la période est inférieure à dix nanomètres. En 1970, Koehler a posé les bases théoriques des propriétés de revêtements multicouches [12] dont l'objectif est d'augmenter la dureté en réduisant le mouvement des dislocations. La taille réduite des grains, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, a pour conséquence l'augmentation de la dureté par effet Hall-Petch.

De plus, la présence de plusieurs matériaux permet de combiner leurs propriétés au sein d'une même structure. A titre d'exemple on cite le système TiN/CrN [13] (figure I.4) qui a été réalisé dans l'objectif d'améliorer la résistance à l'oxydation de TiN par l'ajout de CrN qui est connu pour sa bonne résistance thermique tout en gardant la dureté élevée de TiN.

D'autres types de matériaux ont fait l'objet d'études comme le CrN combiné au Cr pour cumuler les propriétés mécaniques et tribologiques, les multicouches TiN/NbN, TiN/AlN, TiN/TaN, TiN/VN, TiAlCN/VCN sont aussi étudiées par les scientifiques [14-18].

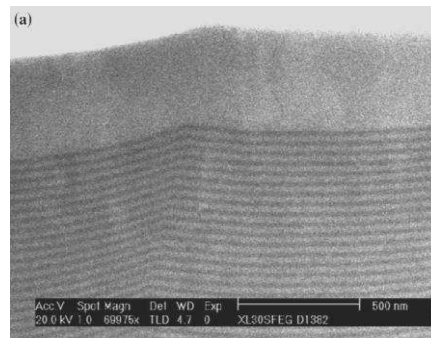


Figure I.4. (a) Image MEB d'un revêtement multicouches TiN-CrN [13].

Les revêtements multicouches sont classés en deux catégories :

- **Ordinaires** : ils sont constitués de quelques monocouches simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Chaque sous-couche présente une propriété différente. A titre d'exemple, on cite une multicouche industrielle dont la couche extrême est de frottement réduit éventuellement anticorrosion, la couche intermédiaire présente de bonnes propriétés mécaniques et la couche interne présente une bonne adhérence ; c'est le cas d'un revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{TiC}$.
- **Modulés** : ce sont des revêtements composés d'un grand nombre de couches minces. Le revêtement est composé de matériaux de structures différentes. Dans ce cas, la dureté totale

peut présenter une augmentation de 20 % par rapport à la phase la plus dure (exemple TiC/TiB₂) [19].

Les propriétés d'usage des revêtements multicouches (forte dureté, faible taux d'usure, tenue à l'oxydation) sont généralement obtenues par la multiplication du nombre d'interfaces parallèles au substrat. L'accumulation des couches conduit à une amélioration des taux de recouvrement en limitant l'impact défavorable des défauts de croissance [20]. Comme pour la structure nanocomposite, les interfaces permettent également de limiter la diffusion des espèces [21].

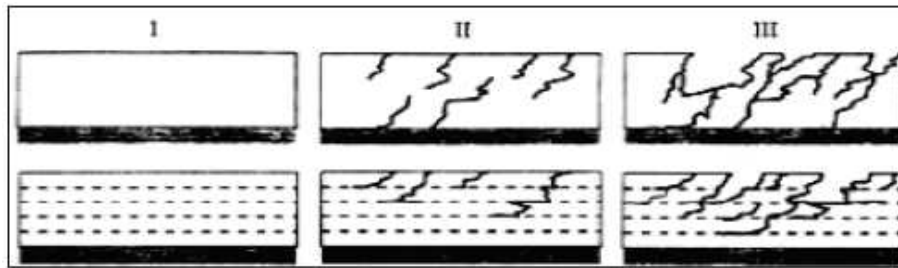


Figure I.5. Etapes successives de la destruction mécanique du revêtement multicouches et monocouche : I) Etat initial, II) Propagation des fissures, III) Ecaillage [22]

Une autre propriété remarquable des films stratifiés est leur capacité à influencer la dynamique des fissures. Mendibide *et al.* [13] ont montré en particulier le rôle de la déviation des fissures induite par la succession des strates sur la résistance à l'usure des films TiN/CrN. La croissance épitaxiale des deux matériaux conduit à l'apparition d'un champ de contraintes alternées au niveau des interfaces (figure I.4.b). Ce système conduit à une déviation et à la propagation des fissures parallèlement aux interfaces (figure I.5), ce qui augmente significativement la résistance à l'usure du revêtement multicouches en comparaison avec un revêtement monocouche.

I.2.4. Nanocomposites

Comme mentionné ci-dessus, contrôler l'architecture d'un revêtement peut être un paramètre déterminant pour modifier ses propriétés. Il y a une vingtaine d'années un nouveau concept d'architecture de la structure, la structure nanocomposite, a été proposé par Veprék *et al.* [23]. Ce concept consiste à exploiter un élément ternaire et/ou quaternaire pour former une structure multiphasée. Le choix de l'élément d'addition est important pour pouvoir favoriser la ségrégation au détriment de la diffusion. L'ajout d'un élément permet la ségrégation au niveau des joints de grains de la matrice ce qui confère à cette dernière une croissance nanométrique. En fonction du taux de l'élément ajouté dans le dépôt de nitrure MeN (dont Me peut être Cr, Zr, Ti etc), la structure va changer.

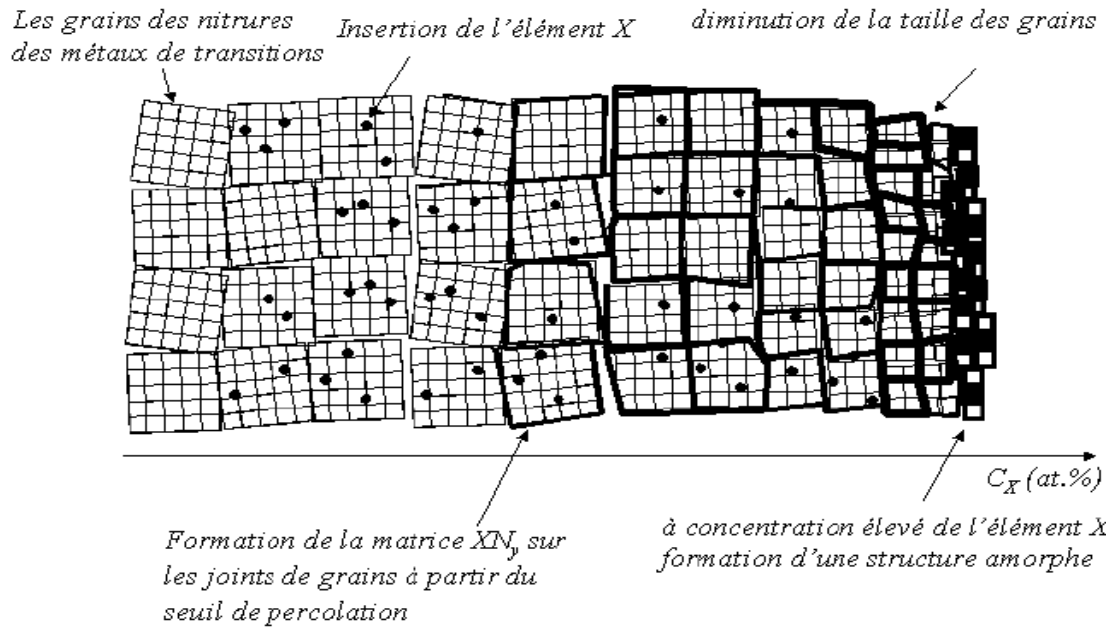


Figure I.6. Modèle de formation des nanocomposites inspiré du modèle proposé par Sandu *et al.* [24].

Pour des faibles quantités de l'élément X (Si, Mo, Al, ...), on aura un phénomène d'insertion dans les sites interstitiels des mailles de MeN comme le montre le modèle proposé par Sandu [24]. Ce phénomène continue à se produire jusqu'à la limite de solubilité. Une fois cette dernière atteinte dans la structure cristalline, l'élément X forme un nouveau nitrure XN_y initialement au niveau des joints des grains ce qui peut être dû à l'énergie de surface élevée des nitrures. Pour une quantité suffisante d'élément X, les cristaux de MeN croissent alors par nucléation dans une matrice de XN_y qui les enveloppe. La figure I.6 résume ce qui précède en présentant le modèle de Sandu *et al.* [24]. On parle alors d'un élément amorphisant X qui en contrôlant son taux de présence dans la couche, permet d'obtenir un nanocomposite. Il s'agit donc d'une valeur seuil à partir de laquelle on aura une structure biphasée.

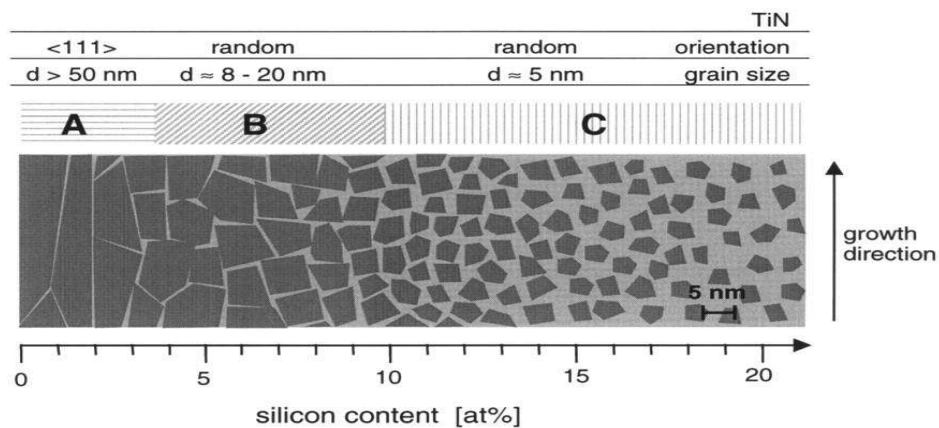


Figure I.7. Formation d'une structure nanocomposite de TiSiN en fonction du taux de silicium [26].

L'augmentation de la quantité de silicium permet de fractionner progressivement la microstructure colonnaire de TiN initialement formée, en nano-grains de TiN enrobés dans une matrice amorphe de Si_3N_4 (figure I.7). Pour la plupart des nanocomposites, cette transformation microstructurale s'accompagne généralement d'une perte de l'orientation préférentielle au profit d'un système polycristallin. De plus, la microstructure initialement colonnaire tend à devenir plus dense et compacte et la taille des grains diminue fortement.

Les nanocomposites les plus étudiés sont : TiN- Si_3N_4 [25-28], CrSiN [29-32], ZrSiN [33] et AlSiN [34]. L'augmentation des interfaces lors de la ségrégation mène à diminuer la taille des grains ce qui défavorise la diffusion des espèces comme l'oxygène, la diffusion des atomes des grains ce qui limite les phénomènes de recristallisation ([35-37], [28]).

Ce sont aussi ces interfaces qui sont responsables des propriétés mécaniques importantes et exceptionnelles parfois données par la littérature. En effet, la dureté des nanocomposites ne suit pas une loi classique des mélanges. Par exemple, TiN a une dureté d'environ 28 GPa et Si_3N_4 d'environ 20 GPa alors que Niederhofer *et al.* [36] rapportent des duretés pour un revêtement nc-TiN/a-SiN allant jusqu'à 105 GPa. D'autres équipes ([24], [38], [39]), évoquent des valeurs de dureté plus modestes pour le même revêtement, mais tout de même comprises entre 35 et 45 GPa. Le mécanisme de durcissement principal semble être une mobilité réduite des dislocations. En effet, dans les matériaux massifs comme dans les films minces, un durcissement par l'intermédiaire des joints de grains peut être obtenu. En diminuant la taille des cristallites, la densité de joints de grains augmente et permet ainsi de bloquer les dislocations.

I.3. Etat de l'Art

On s'est particulièrement intéressés dans cette étude aux couches de nitrures de chrome car ce sujet demeure le principal thème des travaux de recherche de l'équipe Matériaux du LaBoMaP depuis plus d'une décennie pour des applications destinées à l'usinage du bois et de ses dérivés.

Les premiers essais ont été menés par Beer *et al.* [40-41] où des revêtements de TiN, (Ti,Zr)N, Cr ainsi qu'une nitruration ionique d'un acier faiblement allié de type 60SMD8 ont été testés en déroulage du hêtre. Aucune amélioration de la résistance à l'usure n'a été observée si ces revêtements sont réalisés sur les deux faces de l'arête de l'outil de coupe, cela a été expliqué par la faible adhérence des couches sur les substrats en acier. En revanche, l'usure a diminué fortement, pour les outils nitrurés ayant un revêtement de Cr sur la seule

face d'attaque [40]. Ces revêtements ont été comparés avec du CrN et W-C:H (DLC avec des précipitations de WC) qui se sont montrés beaucoup plus résistants en diminuant l'usure des outils de plus de 50% pour le CrN [42] et de 38% pour le W-C:H [41].

Djouadi *et al.* [43,44] ont travaillé sur le système CrN obtenu par pulvérisation triode, sous différentes conditions de dépôts. Il a été remarqué alors qu'un mélange argon/azote dans le plasma favorise la formation de CrN et Cr₂N ce qui permet d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, et diminue par conséquent l'usure des outils de coupe [43]. Il a aussi été montré que le dépôt de CrN cubique ou de Cr₂N hexagonal sur les deux faces de l'arête permet d'avoir de meilleures performances que lorsque seule la face d'attaque ou de dépouille est revêtue [44].

Le système CrN a été optimisé, par pulvérisation magnétron, dans une étude menée par Nouveau *et al.* [45], où il a été constaté qu'un mélange de 80% d'argon et de 20% d'azote dans le plasma permet d'avoir du CrN cubique ayant de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Ce système a été comparé avec celui obtenu à 100% d'azote, avec Cr₂N obtenu à 10% d'azote et 90% d'argon ainsi qu'avec des multicouches à base de CrN et Cr₂N. Les tests de dureté ont montré que le CrN obtenu avec 100% d'azote et le Cr₂N sont plus durs que le CrN obtenu à 20%. Cependant ce dernier adhère mieux sur les substrats en WC-Co ce qui leur confère une meilleure résistance à l'usure. D'autre part, l'utilisation des multicouches de CrN + Cr₂N a donné des résultats prometteurs.

En outre, Labidi *et al.* [46] ont effectué une comparaison entre plusieurs traitements de surface (CrN, TiN, multicouches CrN/Cr₂N, nitruration ionique et un traitement duplex (nitruration + CrN)). Ces traitements ont été testés en usinage de plusieurs types de bois où il a été constaté que tous les outils modifiés résistent mieux à l'usure que l'outil de base. La nitruration ionique et le traitement duplex semblent apporter la meilleure résistance à l'usure abrasive, alors que le CrN s'est montré beaucoup plus résistant aux chocs et à l'abrasion.

Plus tard, Tlili *et al.* [47] ont développé des revêtements de type multicouches en CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN. Ils ont étudié l'influence de l'ajout de l'aluminium dans le système Cr-N. Dans un premier temps, ils ont montré que l'ajout de faibles quantités d'aluminium modifie fortement les propriétés thermiques des couches. La couche de CrAlN constitue alors une très bonne barrière thermique. Il s'avère que le taux d'aluminium est optimal pour une teneur de 5 % dans les couches. En se basant sur ce résultat, des couches ont été développées avec variation des contraintes internes soit avec un maximum donc un pic Pc ou un état stabilisé (Pt).

Quant à Benlatreche *et al.* [48], ils ont repris les couches de CrAlN et ont étudié aussi des revêtements à base de CrVN. Ils ont remarqué que l'utilisation des couches minces de CrAlN et CrVN améliorerait la résistance à l'usure des outils en carbure de tungstène. Cependant, plus le pourcentage d'Al ou de V augmente, plus la résistance à l'usure diminue. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les faibles pourcentages en éléments d'addition (5% d'Al et 2,4% de V) sans pour autant améliorer les performances par rapport aux couches binaires VN ou CrN.

D'après ce qui précède, on constate l'importance des couches minces à base du système Cr-N dans l'amélioration de la performance mécanique et tribologique des outils de coupe utilisés dans l'usinage du bois. Pour ces raisons, on a choisi de poursuivre ces travaux en étudiant des revêtements en Cr_xN_y obtenus par deux méthodes d'élaboration. Par ailleurs, ce travail de thèse s'intéressera à l'ajout d'un nouvel élément d'addition dans le système Cr-N : le Si, afin d'obtenir des couches ternaires de CrSiN dont les caractéristiques mécaniques et tribologiques pourraient être plus élevées et avoir une meilleure adhérence sur les substrats.

Ces travaux de thèse ont donc consisté à optimiser les systèmes CrN et CrSiN obtenus avec des bâtis de dépôt DC et RF respectivement. Par ailleurs, lors de cette étude on a réussi à élaborer des couches de CrN et CrSiN avec la technique RGPP (Reactive Gas Pulsing Process) qui consiste brièvement à pulser l'injection du gaz réactif, dans notre cas l'azote. Cette étude se présente comme la première, à l'échelle de la communauté scientifique qui s'intéresse à l'élaboration et à la caractérisation des couches minces avec des nanotechnologies.

Dans ce qui suit, un Etat de l'Art des systèmes CrN et CrSiN que l'on a étudiés, puis des revêtements obtenus par la technique RGPP est présenté.

I.3.1. Le CrN

Les nitrures des métaux de transition sont formés par l'incorporation d'atomes d'azote dans les sites interstitiels de la structure cristalline des métaux. Ces nitrures, de formule chimique MeN (TiN , CrN par exemple, $\text{Me} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Zr} \dots$), suscitent un intérêt important dans le domaine industriel pour leurs propriétés mécaniques intéressantes. Ces propriétés mécaniques sont étroitement liées au type de liaison chimique [49]. On cite que les liaisons qui peuvent assurer de bonnes propriétés mécaniques sont de type iono-covalent. Parmi les nitrures dotés de caractéristiques qui intéressent la famille des mécaniciens tribologues se trouvent les nitrures de titane et de chrome.

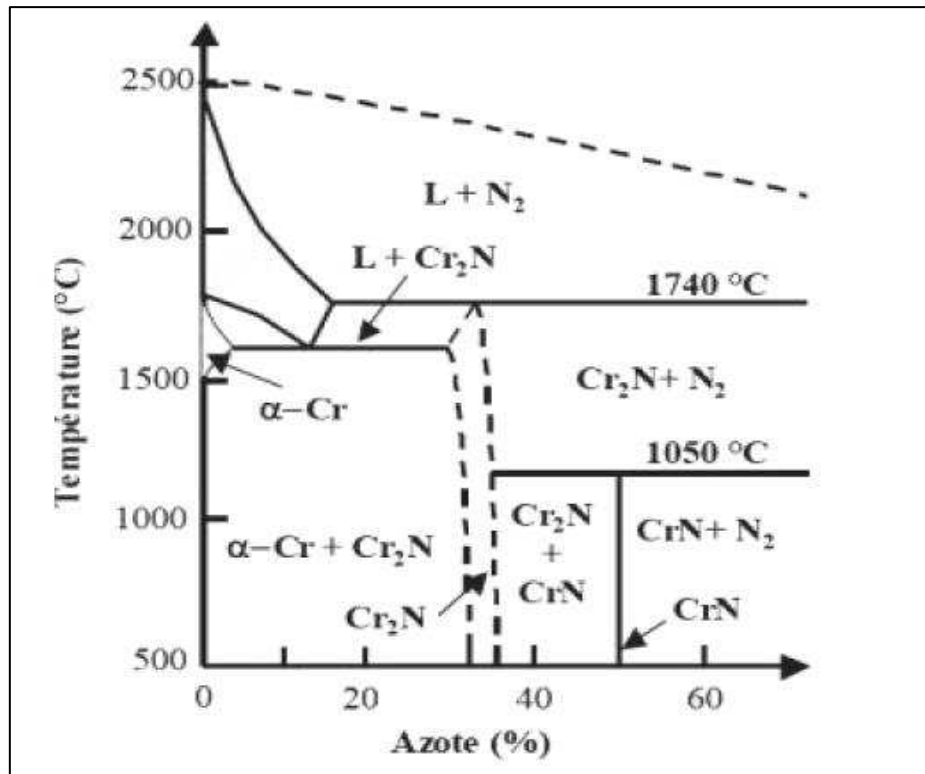


Figure I.8. Diagramme d'équilibre du système Cr-N.

Le TiN a été pendant longtemps le nitrure le plus couramment utilisé en raison de ses bonnes propriétés tribologiques et mécaniques pour la résistance à l'usure. Cependant, l'inconvénient majeur que représente ce système est son oxydation rapide et sa faible stabilité thermique (jusqu'à 600°C) [50]. Pour cette raison, le LaBoMaP s'est intéressé au nitrure de chrome. Depuis une quinzaine d'années, les travaux de recherche du LaBoMaP se sont concentrés sur l'optimisation et l'amélioration de ces nitrures. Cette étude vient pour les compléter et appliquer de nouveaux paramètres de dépôt dans le but d'améliorer la performance du système Cr-N. Bien que le Cr-N possède des propriétés mécaniques moins bonnes que le TiN, ces dernières sont compensées par une meilleure résistance à l'oxydation pour des températures plus élevées (800°C) [50]. Le choix de ce système s'est aussi porté grâce à sa bonne aptitude d'adhérence sur les couteaux en acier rapide et allié, ce qui permet de doubler la durée de vie des outils de coupe [51-53]. Ces bonnes propriétés, et le domaine élargi des applications de ce système (outils de coupe, roulements et pistons, implants, prothèses, revêtements décoratifs, revêtements autolubrifiants ...) sont à l'origine du choix fait dans cette étude.

Le système du nitrure de chrome est largement étudié depuis longtemps. Il est connu pour cristalliser sous deux formes de composés définis [53] : le nitrure de chrome cubique CrN et le nitrure de chrome hexagonal Cr₂N (figure I.8).

La température et la polarisation du substrat sont responsables essentiellement de la taille des grains ce qui affecte la dureté par exemple.

Tableau I.1. Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et hexagonal [54-63]

Propriétés	Cr ₂ N	CrN
Structure cristalline	hexagonale	c.f.c. (NaCl)
Paramètres de maille a (nm)	0,2752-0,2775	0,4130-0,4150
c (nm)	0,4448-0,4483	-
Microdureté Vickers (HV _{0,05})	1570-2100	1100-1800
Température de décomposition (°C)	1500-1650	1083-1500
Coefficient d'expansion thermique ($\cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)	9,41 (20-1100°C)	2,3 (20-800°C) 7,5 (850-1040°C)
Stabilité à l'oxydation (°C)	nc	700
Densité (g/cm ³)	6,54	6,18
Module d'Young (GPa)	nc	255
Contrainte (GPa)	-1,5/-2	+0,1/-2,5
Coefficient de frottement / 100Cr6/S45C/ S45C	nc	0,5-0,57 0,9 (TiN : 1,3)
Charge critique L _{C2} (N) : sur 100Cr6 sur acier rapide	40-30 40-50	27-40 57-70
Couleur	nc	gris argent-brun
Diverses	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H ₂ SO ₄ concentré ou l'eau régale	Attaqué par HCl sec, H ₂ SO ₄ concentré et l'eau régale

Le diagramme d'équilibre du système Cr-N met en évidence que la phase hexagonale est dépendante de la température et que son domaine d'existence varie entre 30,3 à 33,3 % atomique d'azote. Ce dernier est suivi par un domaine où coexistent les phases cubique et hexagonale. Quant à la phase stœchiométrique CrN, elle cristallise selon le réseau cubique à faces centrées (type NaCl). L'obtention des phases dépend des paramètres de dépôt.

Les principales propriétés des couches CrN et Cr₂N sont données dans le tableau I.1. Les couches de Cr₂N présentent des valeurs de dureté plus importantes que celles de CrN cubique. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase hexagonale coexiste avec le chrome pur, et dans certains cas, avec la phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles ayant un effet sur la morphologie des revêtements qui seront plus denses [10].

Les revêtements CrN cubique présentent des contraintes internes (en tension ou en compression) de l'ordre de +0,1 à -2,5 GPa, ce qui est extrêmement faible en comparaison des revêtements de TiN déposés dans les mêmes conditions pour lesquelles les contraintes internes peuvent atteindre -11,2 GPa [50], ou encore -12 GPa [64] pour des couches de nitrures de bore. Les contraintes dépendent étroitement des paramètres de dépôt.

Du point de vue tribologique, les revêtements du système Cr-N présentent un coefficient de frottement de l'ordre de $0,5 \pm 0,3$, des résistances à l'usure et à la corrosion élevées [65] ainsi qu'une bonne adhérence surtout sur acier.

Les propriétés des couches minces de nitrure de chrome dépendent des conditions opératoires de dépôt tel que la pression partielle du gaz réactif, la durée de dépôt. On a focalisé notre étude sur l'optimisation de ce type de système de couches minces en tenant compte du choix de la méthode de dépôt, des conditions opératoires de chacune des méthodes utilisées à savoir, l'épaisseur de la couche, la quantité d'azote introduite dans le plasma, l'injection pulsée de l'azote et l'addition d'un élément ternaire comme le silicium pour obtenir des couches ternaires de CrSiN.

I.3.2. Le CrSiN

Des études récentes ont montré que l'addition d'un troisième élément au système binaire améliore considérablement leurs propriétés stœchiométriques, structurales, mécaniques et tribologiques [66, 67]. Cette addition a pour but de créer des nouvelles phases et de combiner leurs bonnes propriétés en vue d'améliorer celles de la couche ternaire ainsi obtenue. Pour le CrSiN, différentes études ont été menées, et la formation de la structure nanocomposite nc-CrN/a-SiN_x a été observée suite au phénomène de démixtion. Ce type de revêtements est utilisé pour des applications soumises à d'importantes sollicitations mécaniques ([68-72], [25]) ou dans des milieux agressifs ([70], [73-75]).

Shumann *et al.* [76] ainsi que Martinez *et al.* [32], ont étudié ses propriétés thermoélectriques mises en œuvre pour une application thermocouple utilisable à hautes températures. Les dépôts de couches minces de CrSiN sont généralement synthétisés par pulvérisation

magnétron. Comme nous l'avons vu précédemment, CrSiN est composé de deux phases, l'une sous forme cristalline, CrN, et l'autre sous forme amorphe, SiN_x. L'introduction de silicium au CrN conduit à une perte des orientations préférentielles initiales ([69], [74], [77]) ainsi qu'à une amorphisation, qui se traduit par une diminution notable de la taille des grains et une perte de la structure colonnaire qui constitue la spécificité de ce type de couches. Les tailles de grains obtenues sont de l'ordre de quelques nanomètres.

La teneur en silicium semble jouer un rôle important sur l'évolution de la dureté ([32], [71], [77-79]). En effet, des pics de dureté jusqu'à 34 GPa sont observés pour certaines concentrations en silicium. Plusieurs hypothèses sont avancées pour justifier cette évolution de la dureté. Benkahoul *et al.* [71] attribuent ce durcissement à la formation d'une solution solide de substitution Cr(Si)N pour une teneur en silicium de 2,3 at.%, qui correspondrait également à la limite de solubilité de Si dans la structure CrN.

Mercs *et al.* [79], invoquent quant à eux, la formation de la structure nanocomposite nc-CrN/a-SiN_x pour une concentration de 2,5 at.% Si tandis que Lee *et al.* [77] prennent en compte les deux déductions précédentes.

Masuko *et al.* [73] ainsi que Yamamoto *et al.* [72] ont étudié le comportement tribologique de CrSi_xN pour $0 < x < 0,8$ dans l'eau. Pour ces deux études, les auteurs montrent le lien entre la concentration en silicium et l'évolution du coefficient de frottement. Plus la quantité de silicium augmente et plus le frottement diminue jusqu'à atteindre une valeur autour de 0,015 significative d'un frottement ultra faible. Pour ces auteurs, la cause de la diminution du coefficient de frottement provient de la formation d'un tribofilm autolubrifiant riche en silicium et en oxygène. Pour Park *et al.* [78], la diminution du coefficient de frottement provient de la formation d'un film Si(OH)₄ autolubrifiant et d'une surface plus lisse durant l'essai de frottement. D'autres auteurs, comme Mercs *et al.* [79] ou Ouyang *et al.* [80] rapportent un effet du plan utilisé comme pièce frottante. En effet, l'agglomération des débris d'usure au niveau du contact modifie les paramètres tribologiques. Mercs *et al.* constatent ainsi la formation d'un film de Fe_xO_y qu'ils considèrent comme ayant des propriétés de glissement favorables. Ouyang *et al.* [80] ont observé quant à eux, une modification totale du tribocontact par l'augmentation de l'aire de contact due à l'agglomération de débris, mais aussi par modification de la nature des composés présents due à la diffusion de l'oxygène dans les fissures créées. Dans la plupart des cas, l'ajout de silicium au nitrure de chrome aboutit à une amélioration des propriétés des revêtements vis-à-vis de l'oxydation. Thobor-Keck *et al.* [30] ont étudié le comportement de CrN et CrSiN soumis à des traitements thermiques de 750 et 900°C pendant deux heures. Leur étude montre qu'un effet du silicium est visible dès une

concentration de 3% at. de Si. De plus, la structure nanocomposite permet de réduire significativement la formation de la phase Cr_2N tant au niveau de l'élaboration qu'au niveau des tests d'oxydation. La phase amorphe SiN_x jouerait ainsi selon eux le rôle d'une barrière de diffusion. Les mêmes observations ont également été reportées par Kim *et al.* [75] qui constatent que les premiers pics d'oxyde détectés par diffraction des rayons X sont différés dans l'échelle des températures quand la concentration en silicium augmente. Les auteurs proposent également un mécanisme de diffusion faisant intervenir la diffusion externe du chrome, de l'azote et du silicium, alors que l'oxygène subit une diffusion interne. Enfin, cette équipe s'est également intéressée à la thermodynamique du système CrSiN pour différentes concentrations en silicium, entre 800 et 1000°C. Pour conclure, il paraît indéniable que l'ajout de silicium au nitrure de chrome aboutit à une augmentation des caractéristiques des matériaux tant du point de vue des propriétés mécaniques, que des propriétés tribologiques, ou physico-chimiques. Il existe cependant des disparités importantes dans les résultats de la littérature, par exemple sur les mécanismes entrant en jeu lors de frottements sévères.

En ce qui concerne cette étude, on a étudié l'influence de la teneur de silicium sur les différentes caractéristiques des couches élaborées. La variation de la teneur de silicium a été obtenue différemment : la variation de la tension de polarisation appliquée sur la cible de silicium, sur la cible de chrome et en pulsant le débit du gaz réactif.

I.3.3. L'azote à débit pulsé

La pulvérisation cathodique conventionnelle consiste à déposer un film du même matériau que la cible métallique. Cette est une méthode classique et bien maîtrisée. L'introduction des gaz réactifs est généralement suivie par la formation de composés et d'alliages. On parle alors de la pulvérisation cathodique en mode réactif [81,84].

L'introduction de gaz réactif comme l'oxygène (O_2), l'azote (N_2) ou le méthane (CH_4), en présence du plasma provoque des collisions entre les atomes réactifs et les électrons. Ces collisions permettent la dissociation, l'excitation ou l'ionisation du gaz réactif.

Ces espèces créées peuvent réagir avec les différentes surfaces qu'elles rencontrent (substrat et parois). Ce phénomène est accompagné par un domaine d'instabilité du processus de pulvérisation qui se manifeste par une évolution non linéaire du système. Ce type d'évolution se retrouve en premier lieu dans la composition du film dont la teneur en atomes du gaz réactif n'est pas du tout proportionnelle au débit entrant. Une boucle d'hystérésis est obtenue en fonction du débit du gaz réactif. Cette hystérésis affecte certains paramètres électriques ou

autres caractéristiques des couches. Parmi ces caractéristiques, on cite la tension de la cible, la pression partielle du gaz réactif, la vitesse de dépôt, la composition chimique ...

La figure I.9 présente une évolution typique de la pression de gaz réactif en fonction de son débit dans l'enceinte de pulvérisation. On observe la présence du phénomène d'hystérésis causé par l'évolution de la composition de la surface de la cible.

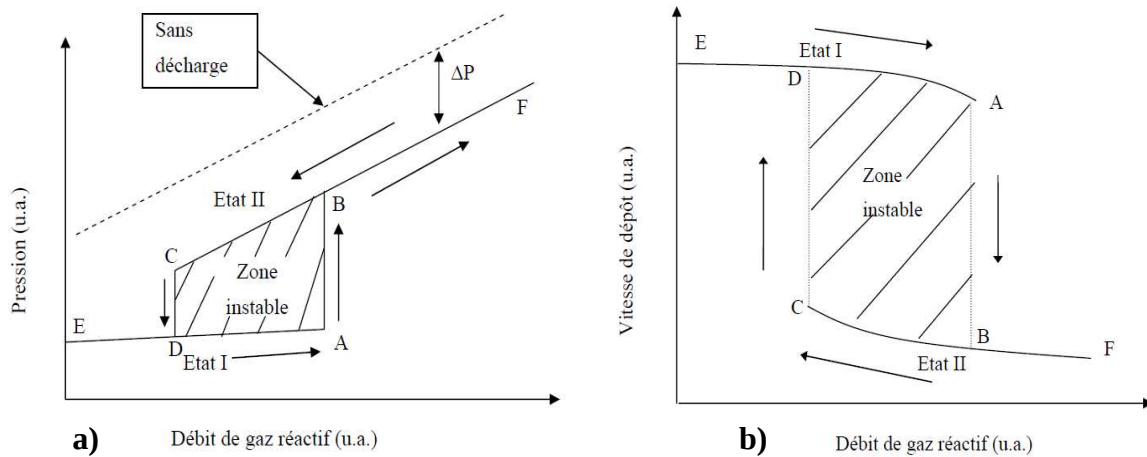


Figure I.9. Hystérésis de la pression a) et b) de la vitesse de dépôt lors de la pulvérisation métallique en présence d'une atmosphère réactive (N₂).

Deux états se manifestent dans cette boucle d'hystérésis. L'état I présente le régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et l'état II, le régime de pulvérisation composé (RPC).

L'état I est caractérisé par une variation négligeable de pression (E-A) : le métal de la cible est dopé par le gaz réactif qui est consommé par la cible et l'enceinte par effet Getter.

A partir d'un seuil de débit de gaz réactif, il se forme un composé à la surface de la cible. La différence de rendement de pulvérisation entre le matériau de la cible et le composé de surface engendre une augmentation brusque de la pression (A-B) et une chute de la vitesse de dépôt : ceci indique que la surface est totalement empoisonnée (saturation des sites d'absorption sur les parois de réacteur et de la cible). Ensuite, on observe une diminution du débit de gaz réactif, accompagnée par une diminution linéaire de la pression : c'est l'état II.

On peut conclure que selon le taux de débit de gaz réactif, le point de fonctionnement passe de A à B et de C à D. Les parties (AB) et (CD) définissent le domaine d'hystérésis. D'après Audisio *et al.* [85] la meilleure combinaison entre la stœchiométrie et le taux de pulvérisation se trouve souvent dans cette zone. L'objectif est de combiner une vitesse de dépôt élevée avec la stœchiométrie du revêtement désirée.

Dans ce contexte on parlera de la RGPP (reactive gas pulsing process). C'est une technique originale pour développer de nouveaux matériaux que l'on ne peut obtenir en utilisant une

injection constante à cause du domaine d'instabilité RPE vers RPC qui limite les stœchiométries possibles.

En 1980, Aranson *et al.* furent les premiers à utiliser l'injection pulsée d'azote pour développer des films de nitrure de titane [86]. Par cette technique, on peut garder constante la pression partielle d'azote au cours du dépôt alors qu'elle diminue de façon significative après cinq minutes d'allumage du plasma en fonctionnement classique.

Une vanne piézoélectrique est utilisée pour contrôler les temps d'injection (t_{ON}) et de coupure (t_{OFF}) du gaz réactif.

Plus tard, Sproul *et al.* [87] développent et améliorent cette vanne piézoélectrique au profit de l'oxygène. Ses travaux ont permis l'obtention de revêtements à base d'oxydes. Cette technique a été reprise pour développer des oxydes de silicium [88,89] et de titane [90,91]. Martin *et al.* ont réussi à préparer des oxynitrides de titane en pulsant de l'oxygène ou en utilisant H_2O pour les obtenir [92,93].

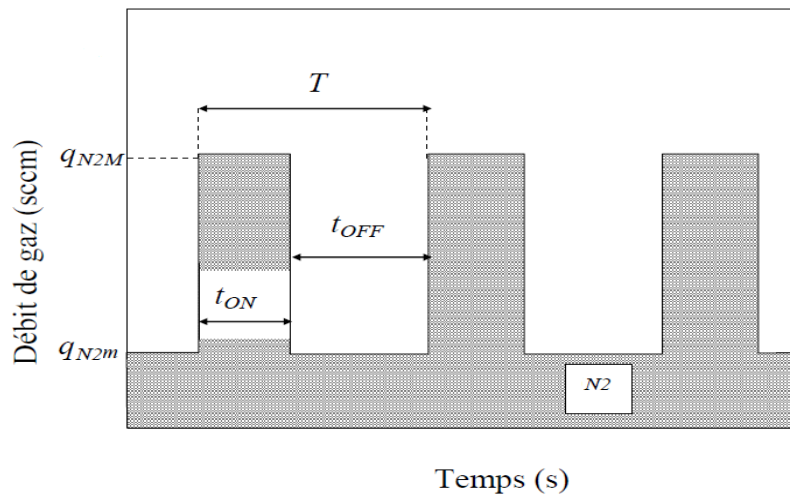


Figure I.10. Représentation schématique des débits d'azote.

T : période du signal rectangulaire (s), t_{ON} : temps d'injection(s), t_{OFF} : temps de coupure (s), q_{N2m} : débit minimum d'azote (sccm), q_{N2M} : débit maximum d'azote (sccm).

L'injection pulsée, dans notre cas, consiste à introduire l'azote sous flux non constant tout en gardant le flux d'argon constant durant le dépôt. Ceci se fait en pilotant les débits massiques de chacun des gaz par l'intermédiaire d'un programme informatique. Ce programme permet de contrôler les temps d'injection et de coupure de l'azote ainsi que la période T du signal rectangulaire choisie comme montré sur la figure I.10.

D'autres formes de signaux sont possibles pour injecter le gaz dans l'enceinte de dépôt. Dans la figure I.11, Martin *et al.* [94] ont regroupé toutes les formes de signaux possibles telles que rectangulaire, exponentielle, sinusoïdal, triangulaire

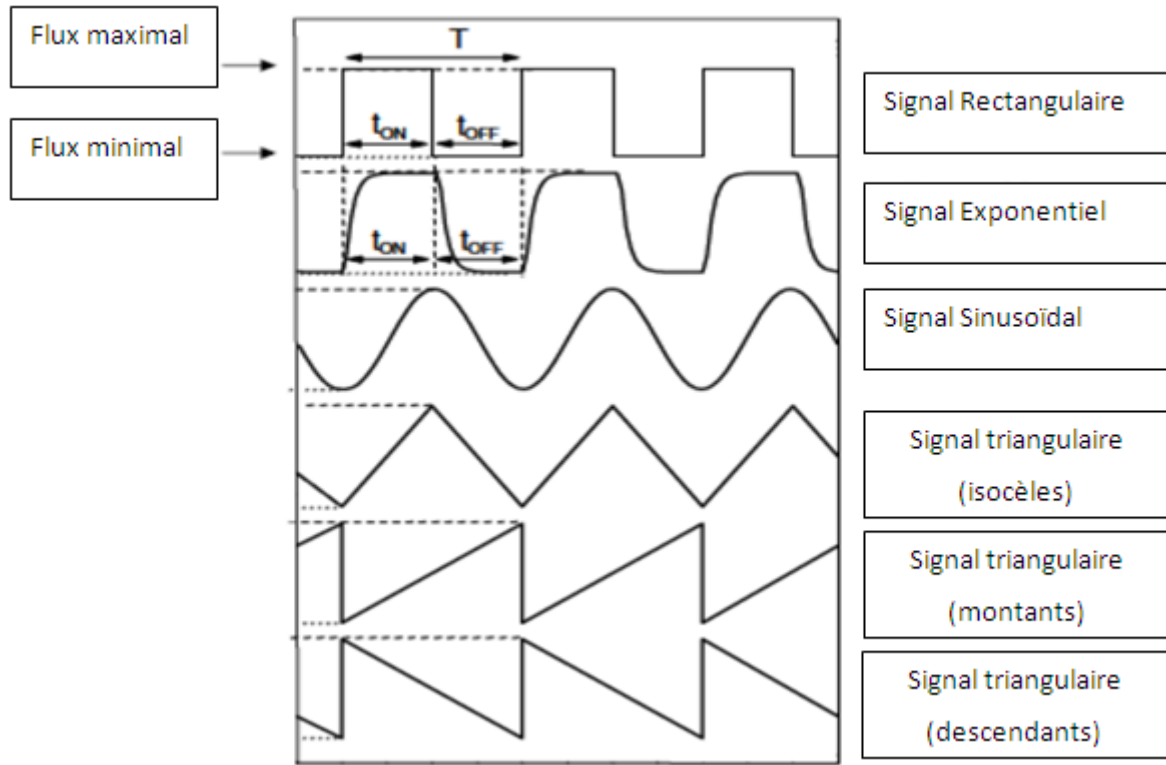


Figure I.11. Signaux possibles de l'injection du gaz réactif adoptés pour la technique RGPP

Par cette technique on peut faire varier la forme du signal, la période T et/ou le rapport cyclique α du signal sont décrits par l'équation I.1 :

$$\frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} = \frac{t_{ON}}{T} \quad (\text{Équation I-1})$$

Martin *et al.* [94] ont étudié l'influence du choix de la forme de signal dans l'élaboration des couches en TiON. Il paraît selon leur étude que les signaux rectangulaires et exponentiels sont les signaux les plus appropriés pour déposer l'oxynitride de titane. Ils ont aussi observé la possibilité de contrôler l'alternance entre le mode nitruré et le mode oxydé de ces revêtements, ce qui leur a permis de déposer différentes couches avec différents comportements optiques et une large gamme de propriétés. L'importance de deux signaux rectangulaires et exponentiels pour avoir de meilleurs résultats est corrélée au fait que, lors de l'utilisation de ces signaux, un arrêt total de l'injection de l'oxygène est réalisé pendant un temps donné. Ce temps d'arrêt permet de reconstituer le processus lors de l'état nitruré du

dépôt. En effet, l'exécution d'un temps t_{OFF} assez long pendant une période T est très importante pour la reconstitution du processus.

Dans une autre étude menée aussi par Martin *et al.*, les auteurs se sont focalisés sur l'influence du rapport cyclique α dont l'expression est donnée par l'équation I.1 [95].

En se basant sur ce qui précède, on a étudié le comportement de couches minces à base de nitrures de chrome en adoptant l'injection pulsée de l'azote. Cette étude paraît la première à être réalisée puisque la méthode de RGPP a été essentiellement conçue pour obtenir des oxynitrures. De ce fait, on a étudié l'influence de la période des pulses ainsi que du rapport cyclique sur les caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches obtenues.

Dans ce qui suit, une synthèse bibliographique montre comment une couche mince peut se former, par quelle méthode de dépôt, et pourquoi.

I.4. Formation d'une couche

La condensation des espèces sur le substrat est suivie par leur nucléation et leur croissance. Cette condensation dépend des variables qui sont associées au procédé de dépôt, au matériau du dépôt et au matériau du substrat.

En ce qui concerne le procédé, les variables les plus significatives sont :

- L'énergie cinétique des espèces au contact avec le substrat,
- La vitesse de croissance du dépôt,
- Le flux d'espèces de contamination.

En ce qui concerne le choix du matériau de dépôt et de substrat, il faut tenir compte de la compatibilité de leurs propriétés thermiques (dilatation thermique α) et mécaniques (module d'élasticité). Ces propriétés sont indispensables pour des températures élevées, puisqu'après refroidissement du dépôt, l'incompatibilité entre le coefficient de dilatation thermique du matériau du dépôt et celui du substrat mène à la génération de contraintes thermiques. Ces contraintes peuvent dépasser le seuil de résistance du matériau et le fissurer.

La phase de nucléation du dépôt s'arrête à une épaisseur d'environ 100 nm [96]. La surface du substrat devient alors entièrement couverte par le film et la phase de croissance du dépôt commence à partir de cette épaisseur. Cette phase détermine la microstructure des dépôts et par conséquent les propriétés physico-chimiques et l'adhérence au substrat.

I.4.1. La nucléation

Les changements d'état de la matière consistent en l'apparition des points de transformation pour aboutir à une nouvelle structure physique ou chimique : c'est le phénomène de nucléation. Lors de la pulvérisation, les espèces arrivant sur le substrat perdent leur composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Puisque ces espèces sont hors équilibre thermodynamique avec le substrat, elles sont en état de mouvement sur toute la surface. Par conséquent, elles interagissent entre elles et produisent ce que l'on appelle des « clusters » ou nucleis qui sont instables et tendent à se désadsorber [1].

Sous l'effet de collision avec d'autres espèces adsorbées, les clusters commencent à croître et à former des îlots jusqu'à être stables à partir d'une taille critique. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimensions jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

I.4.2. L'interface

L'interface entre le dépôt et le substrat est déterminante pour son adhésion. En général, les nucleis croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale qui dépend d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique des substrats [1].

On parle de différents types d'interfaces [96] :

Interface abrupte : ce type d'interface a lieu lors d'un changement abrupt de composition chimique entre le dépôt et le substrat. Cette interface se caractérise par une très faible adhérence car les adatoms adhèrent au substrat par de faibles forces de Van der Waals. Cette adhérence peut être améliorée par une activation de la surface.

Interface diffusée : ce type d'interface a lieu lors d'un changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface sans formation de composé chimique. On parle de ce type d'interface si les matériaux de dépôt et de substrat sont solubles l'un dans l'autre et que la température T_d et le temps de dépôt t_d permettent la diffusion. Ce type d'interface est caractérisé par une très bonne adhérence intrinsèque et en service.

Interface de pseudo diffusion : ce type d'interface a lieu au cours de la formation graduelle de composé chimique lors du dépôt, par exemple pendant l'évaporation ou l'implantation ionique.

Interface composée : ce type d'interface a lieu lors de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Cette nouvelle phase peut s'accompagner d'un changement de volume d'où l'introduction de contraintes mécaniques pouvant provoquer une fissuration à l'interface. Néanmoins, la formation de composés à l'interface favorise l'adhérence du dépôt sur le substrat.

I.4.3. La croissance

Dans cette étape de formation du film, les atomes commencent à se regrouper à la surface et forment des germes. Les îlots deviennent plus grands : c'est le phénomène de coalescence. Si la température augmente, la croissance et la mobilité des espèces agglomérées évoluent considérablement. Les îlots croissent, tout en laissant des canaux et des porosités sur le substrat. On passe alors d'état d'îlots discontinus à celui de réseau poreux.

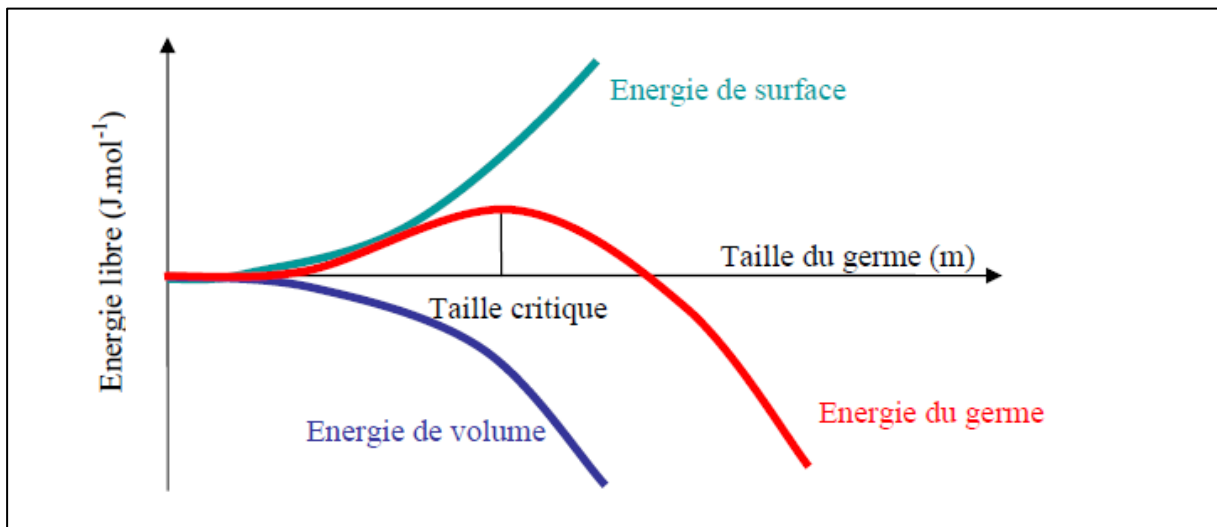


Figure I.12. Evolution de l'énergie du germe en fonction de l'énergie de surface et de volume.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation dépend entre autre de la température du substrat et de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres, séparément ou conjointement, aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que, pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation (germes), qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible

diamètre. On définit également l'énergie du germe qui possède deux contributions : l'énergie de surface et celle de volume (Figure I.12).

L'énergie de surface est positive et augmente en fonction de la taille du germe, alors que l'énergie de volume est négative et diminue avec la taille du germe. Pour continuer à croître, le germe tend à minimiser son énergie totale. De ce fait, il doit dépasser une taille critique à partir de laquelle la contribution volumique est plus importante que la contribution surfacique. L'énergie de volume tend à diminuer l'enthalpie libre du germe alors que l'énergie de surface tend à l'augmenter. Lors des premiers stades de croissance d'un germe, la surface augmente plus vite que son volume. Un germe qui ne reçoit pas suffisamment d'atomes pour arriver à la taille critique où l'énergie de volume deviendra prépondérante face à l'énergie de surface, ne pourra pas continuer à croître et sera recouvert par des germes plus « performants ». C'est ainsi que l'on pourra observer dans les premiers nanomètres d'épaisseur d'une couche, des colonnes avortées.

I.5. Microstructure des revêtements PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements atomistiques obtenus par PVD se caractérise par des grains en forme de colonnes [97]. Cette morphologie a été observée lors de plusieurs études microstructurales comme représenté sur la figure I.13.

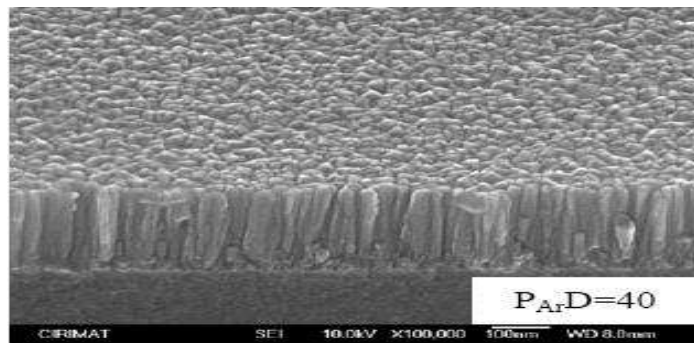


Figure I.13. Structure colonnaire de couche mince.

La forme des grains dépend notamment des variables suivantes : température du substrat, pression partielle de gaz plasmagène ou gaz réactif, énergie des ions bombardant la surface de dépôt en phase de croissance, épaisseur du dépôt.

Pour les dépôts granulaires, la taille influence considérablement les phénomènes de la nucléation des grains et de la croissance du dépôt. La microstructure d'un dépôt dépend du : procédé de projection, du matériau projeté et du matériau du substrat. Les dépôts granulaires sont composés de lamelles poreuses. Cette porosité résulte de la fusion incomplète des particules projetées et d'un contact imparfait entre les lamelles.

Pour les dépôts massifs, la microstructure du dépôt dépend du procédé, du matériau de dépôt, et du matériau de substrat. On note que la microstructure des dépôts massifs résulte de la solidification rapide du bain liquide provoquée par la source d'énergie dans le substrat.

Modèles de structures des couches minces :

Les analyses ont permis de créer un modèle de zones de structure (MZS) [98]. Ce modèle a été proposé par Movchan et Demchishin [99] pour des couches épaisses ($> 10 \mu\text{m}$) élaborées par PVD. Ces zones ont été définies en fonction de la température normalisée T_d/T_f , de la pression partielle d'Argon pendant la pulvérisation cathodique et de l'énergie des espèces qui bombardent la surface du dépôt lors de sa croissance par IP (Ion Plating ou Dépôts Ioniques) ; T_d et T_f sont respectivement la température de dépôt et la température de fusion du substrat. La figure I.14 présente les différentes zones observées.

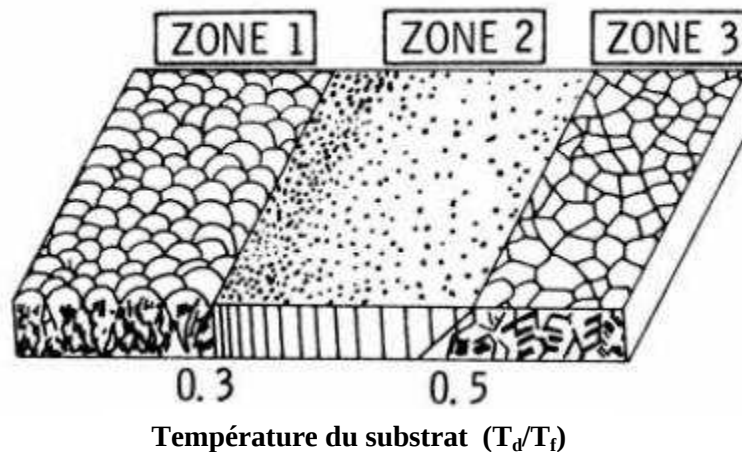


Figure I.14. Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Movchan et Demchishin [99].

La **Zone 1** s'étend jusqu'à :

- $T_d/T_f < 0,25-0,3$ pour l'évaporation ;
- $T_d/T_f < 0,3$ pour la pulvérisation cathodique en fonction de la pression d'Argon ;
- $T_d/T_f < 0,4$ pour les dépôts ioniques en fonction de l'énergie des espèces qui bombardent la surface.

Les grains dans cette zone sont sous forme de colonnes séparées par des espaces vides : ce sont des pores. Le microscope électronique à balayage (MEB) montre de plus que ces colonnes sont plus fines : ce sont des nano colonnes.

Les films qui cristallisent dans cette zone ont alors une faible résistance mécanique latérale et ne sont pas denses.

La **Zone 2** est obtenue pour les dépôts dont :

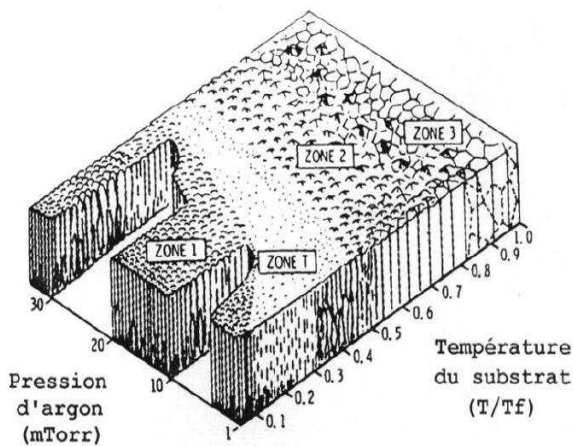
- $T_d/T_f \leq 0,5$ pour l'évaporation ;
- $T_d/T_f \leq 0,75$ pour la pulvérisation et les dépôts ioniques.

Elle se caractérise par des grains sous forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les films qui cristallisent dans cette zone n'ont pas de pores. Les propriétés mécaniques des dépôts de cette zone se rapprochent de celles du matériau massif [98].

La **Zone 3** est obtenue pour les dépôts dont :

- $T_d/T_f > 0,5$ pour l'évaporation ;
- $T_d/T_f > 0,75$ pour la pulvérisation et pour les dépôts ioniques.

Les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions. Les films cristallisés dans cette zone ont des grains équiaxiaux qui caractérisent les matériaux massifs.



Zone I : Structure poreuse : cristallites effilés séparés par une microporosité.

Zone T : Structure de transition, grains fibreux structure dense.

Zone II : Grains colonnaires

Zone III : Structure en grains cristallisés.

Figure I.15. Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Thornton [98].

Thornton [98] a développé une approche basée sur le modèle MZS pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression d'Argon en fonction de T_d/T_f . Les films ont été observés au MEB en section transverse. Il a constaté les mêmes phénomènes que Movchan et Demchischin [99], avec toutefois une zone supplémentaire, la zone T ou de transition, qui a été mise en évidence.

La **Zone T** se manifeste pour les dépôts qui sont :

- Pulvérisés pour $0,1 < T_d/T_f \leq 0,5$ en fonction de la pression partielle d'Argon.
- Obtenus par dépôts ioniques pour $T_d/T_f \leq 0,5$ en fonction de l'énergie des ions.

Cette zone se caractérise par des grains en forme de fibres arrangés d'une façon plus compacte que dans la zone I, les espaces vides autour des grains disparaissent alors. Cela est dû à l'énergie de bombardement qui permet de déplacer les atomes dans les directions latérales.

Lors de cette étude, on s'est basé sur les modèles décrits ci-dessus pour analyser la croissance des couches élaborées.

I.6. Techniques d'obtention des couches

Le dépôt est formé à partir d'espèces qui peuvent être des atomes, des molécules, des particules solides ou des particules liquides. Ces espèces provenant d'une source sont transportées vers un substrat à travers un milieu de type passif (vide, basse pression, air à pression atmosphérique, atmosphère inerte...) qui ne modifie pas la composition chimique des espèces. Le milieu peut être actif : plasma, gaz réactif, liquide...

Ce transport d'espèces peut être effectué par diverses techniques selon le type de dépôt désiré.

I.6.1. Techniques pour dépôts atomistiques

Les techniques atomistiques sont utilisées pour réaliser des dépôts sur des métaux et alliages, des céramiques, des semi-conducteurs ou des polymères. Ces techniques sont nombreuses et varient selon le principe physique employé. Dans la suite, nous présentons l'essentiel de ces techniques.

a) Dépôts par évaporation

Cette technique consiste à évaporer un matériau par chauffage d'une charge située dans un creuset, par la suite les particules évaporées de la charge seront transférées vers un substrat et condensées à la surface de ce dernier. Le principe de l'évaporation est montré à la figure I.16.

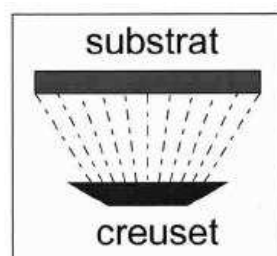


Figure I.16. Schéma de principe de l'évaporation.

Différents types de dépôts par évaporation sont classés selon la méthode de chauffage de la source (**Figure I.17**) [101] :

Chauffage par effet Joule : Ce type de dépôt est réalisé par une source dont le matériau est sous forme de granules. Le matériau est mis dans un élément chauffant. La température de chauffage atteint 1000°C. Le chauffage par effet Joule s'applique facilement pour évaporer les éléments.

Chauffage par bombardement électronique : Cette technique permet de réaliser des dépôts épais (plusieurs dizaines de micromètres). Le chauffage par bombardement électronique peut entraîner une contamination du matériau à évaporer si le creuset dans lequel il est contenu n'est pas refroidi à l'eau.

Chauffage par arc électrique : Cette technique permet d'évaporer une grande quantité de matière. Elle se caractérise par un arc électrique dont le courant est très important et dont la tension est faible. La diffusion des vapeurs de la cible se fait à travers différents milieux tels que le vide, le gaz réactif ou le plasma.

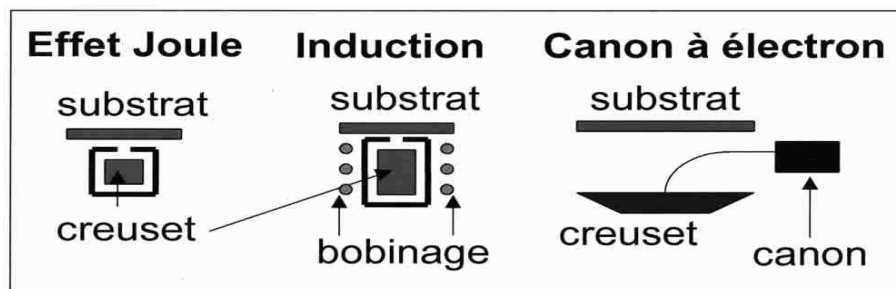


Figure I.17. Schéma comparatif des techniques de chauffage pour l'évaporation.

b) Dépôts Ioniques

Cette technique fait partie de la famille des procédés PEPVD (Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition). Le principe de l'ion Plating, ou encore dépôts ioniques, associe celui de l'évaporation et de la pulvérisation : le matériau est dans un premier temps pulvérisé ou évaporé puis les vapeurs ou particules arrachées de la source sont ionisées dans un plasma et viennent se condenser sur le substrat (Figure I.18). Le substrat est éloigné de la cible d'une distance de 20 à 30 cm et mis à un potentiel négatif [101].

Base des dépôts ioniques :

Le comportement d'un ion qui se dirige vers une surface dépend de sa nature et de celle des atomes rencontrés, et plus encore de son énergie. La mécanique quantique nous enseigne que plus l'énergie de l'ion est élevée et plus il « voit » petit.

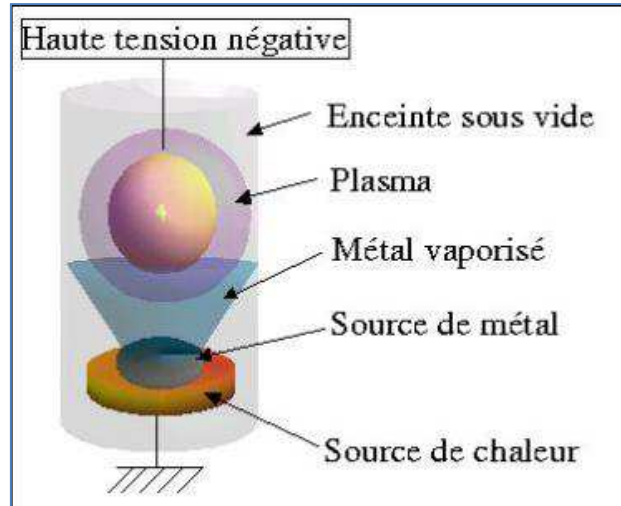


Figure I.18. Schéma de principe du procédé Ion Plating.

L'unité d'énergie choisie étant l'électronvolt, c'est-à-dire l'énergie acquise par un ion mono chargé accéléré sous 1 volt, si l'ion possède moins de quelques centaines d'eV il voit la surface globalement et ne franchit pratiquement pas la première couche. S'il a une énergie de 500 eV à 300 keV environ, il individualise bien les atomes et pénètre dans la surface en déclenchant une cascade brutale de collisions ; ces chocs atomiques lui font perdre une énergie par unité de longueur que l'on appelle improprement « pouvoir d'arrêt nucléaire ». Il s'arrêtera à quelques dizaines ou milliers de distances atomiques. C'est le domaine de l'implantation ionique qui se produit lors de dépôts ioniques et aussi de la technique SIMS. A plus haute énergie, il ne voit plus les atomes mais les électrons et les noyaux ; c'est le domaine de fortes ionisations (d'où un pouvoir d'arrêt dit électronique), avec très peu de déplacements atomiques.

c) Dépôts par ablation laser

Cette technique donne la possibilité d'obtention de dépôts stœchiométriques. La dimension maximale d'un substrat revêtu par ablation laser est de 125 mm de diamètre [2]. De plus, il est difficile au cours de sa fabrication de garantir l'homogénéité de son épaisseur de dépôt sur une grande surface, les vitesses de dépôt sont très grandes. Si l'on ne fait pas bouger la cible lors d'un dépôt, celle-ci s'usera très vite, et un filtre est nécessaire pour éviter d'avoir des particules de 1 μm de diamètre dans les couches. Cette méthode présente toutefois l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués sous ultravide.

d) Dépôts chimiques en phase vapeur CVD

Dans le cadre des dépôts chimiques en phase vapeur, la pièce à revêtir est mise en présence de différents gaz réactifs. Souvent, les réactions chimiques entre ces gaz et le substrat forment à la surface des composés définis.

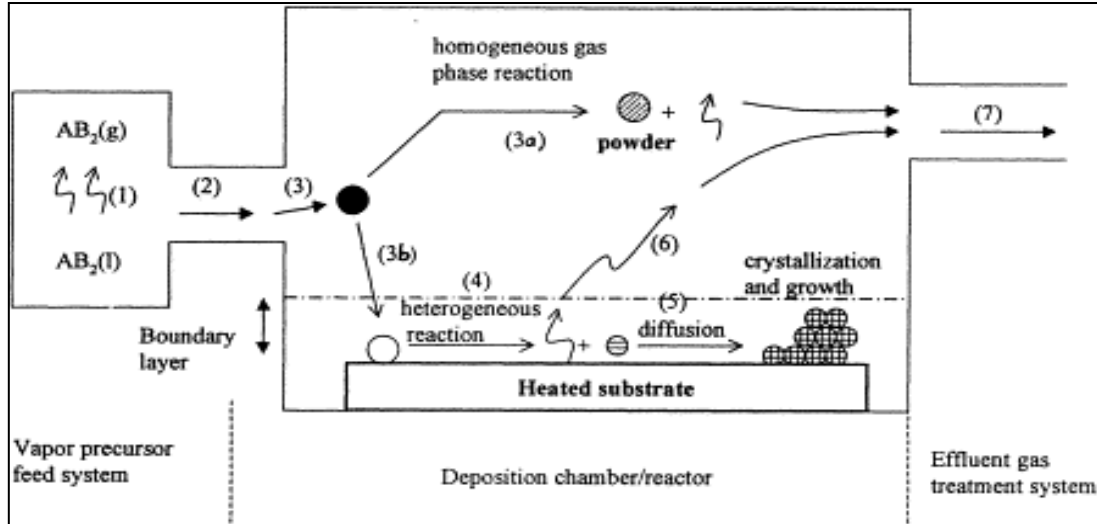


Figure I.19. Schéma de principe de la cinétique du CVD.

Cette technique présente le risque de contamination du revêtement par des produits de réaction. De plus, à la sortie de la chambre de réaction, on retrouve dans les gaz évacués des produits extrêmement toxiques et dommageables pour l'environnement comme l'acide chlorhydrique.

La cinétique de cette méthode de dépôt est présentée dans la figure I.19.

- (1) Convection du réactif gazeux (flux dynamique),
- (2) Diffusion du réactif vers le substrat,
- (3) Adsorption du réactif sur le substrat,
- (4) Réaction chimique de l'espèce adsorbée,
- (5) Désorption des produits gazeux de la réaction,
- (6) Diffusion de ces produits à travers la couche limite,
- (7) Evacuation des gaz du système.

Les procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) peuvent être classés comme suit :

- CVD thermique ;
- CVD assisté par plasma ;
- CVD assisté par laser ;
- MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) à partir de précurseurs organométalliques).

e) Dépôts par pulvérisation cathodique

Les dépôts par pulvérisation ou « sputtering » sont obtenus par bombardement ionique au cours duquel un transfert de moment se produit entre des ions projectiles et les espèces de la cible comme exposé dans la figure I.20. Les vapeurs au cours de cette technique sont générées par les collisions élastiques entre les ions qui bombardent la surface de la cible et les atomes qui la constituent. En fait, un atome sort de la cible après une cascade de collisions sur une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible [2]. L'enceinte d'installation de pulvérisation est évacuée et remplie par un gaz plasmagène. Une décharge électrique crée le plasma et les ions négatifs sont accélérés vers la cathode ou cible, polarisée sous un potentiel négatif.

Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux de toutes les variétés, sauf pour les matériaux diélectriques où il faut utiliser un système à courant alternatif ou radio fréquence (RF).

La pulvérisation se déroule de telle façon que les couches d'atomes sont éjectées les unes après les autres. Lors de la pulvérisation d'une cible céramique, la composante la plus volatile est éjectée plus facilement. C'est pourquoi les oxydes et les nitrures deviennent souvent déficitaires en oxygène ou en azote.

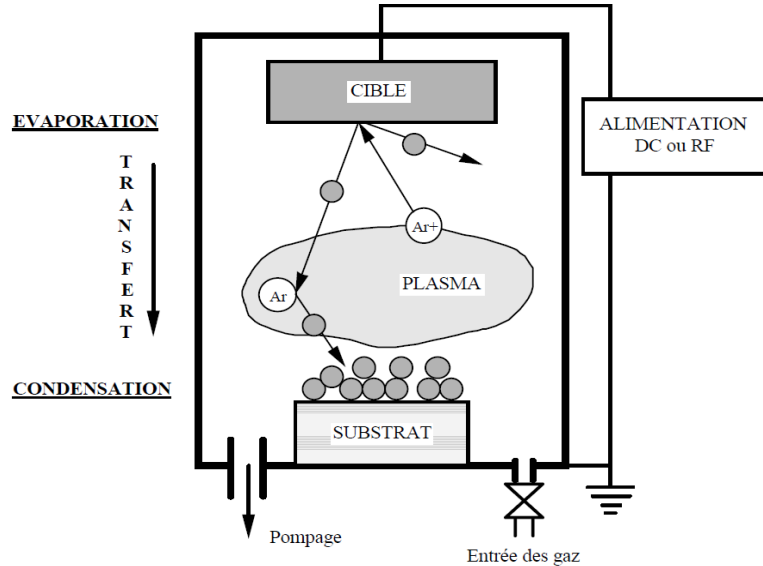


Figure I.20. Schéma de principe de la pulvérisation cathodique.

Pour avoir une pulvérisation réactive, on ajoute au gaz neutre (l'argon) un gaz réactif tel que l'azote ou l'oxygène. La pulvérisation réactive présente les avantages suivants :

- Utilisation de cibles métalliques (Ti, Ta, Cr...) pour obtenir des dépôts d'oxydes, de nitrures, de carbures etc

- Utilisation de systèmes de pulvérisation à courant alternatif ou RF pour obtenir des dépôts diélectriques,
- La possibilité de préparer des multicouches avec des dépôts métalliques et diélectriques.

Techniques de dépôt par pulvérisation cathodique :

Il existe différents systèmes de pulvérisation :

Système à diode à courant continu (Figure I.21) : C'est le système le plus simple de pulvérisation cathodique. La cathode est la cible et l'anode est mise au potentiel de la terre. Le système est simple, mais la vitesse de dépôt est faible et son prix est élevé.

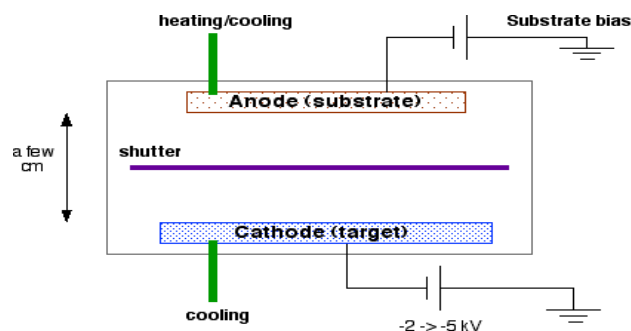


Figure I.21. Système diode à courant continu

Système à courant alternatif ou à radio fréquence (RF) (Figure I.22) : C'est un système adapté aux couches diélectriques.

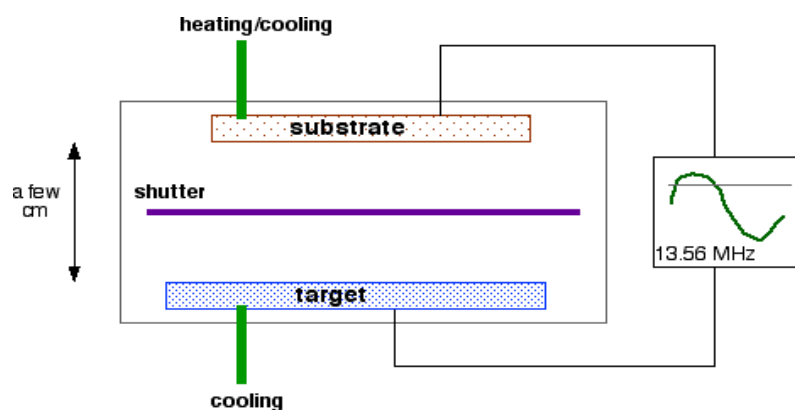


Figure I.22. Système à courant alternatif ou RF

Système à magnétron

Un champ magnétique vient se superposer perpendiculairement au champ électrique créé par la cathode et permet de prolonger les trajectoires des électrons qui effectuent un mouvement circulaire autour des lignes de champ. Par la suite, ces électrons sont capables d'ioniser plus d'atomes et d'augmenter la concentration des ions dans le plasma.

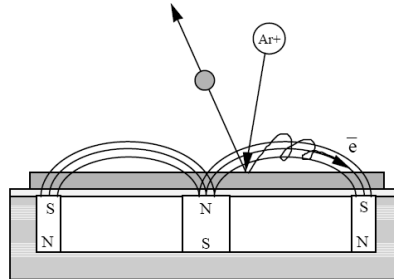


Figure I.23. Système à magnétron.

On utilise (**Figure I.23**) des :

- Magnétrons plans pour les substrats plans,
- Magnétrons rotatifs pour l'intérieur des cylindres,
- Magnétrons à cathode creuse pour l'extérieur des cylindres,
- Magnétrons à cathode hémisphérique pour l'extérieur des surfaces sphériques.

I.6.2. Technique pour dépôts granulaires

Les techniques de dépôts granulaires font partie des techniques de projection thermique. La morphologie des matériaux utilisés pour la projection thermique joue un rôle très important. Il existe divers procédés de projection :

- Dépôts par projection à flamme,
- Dépôts par projection plasma à l'air,
- Dépôts par projection à l'arc,
- Dépôts par la projection à haute vitesse (HVOF),
- Dépôts par la projection plasma sous vide.

I.6.3. Techniques pour dépôts massifs

Pour ces techniques, la formation du dépôt a lieu en présence d'une phase liquide. Le substrat peut être fondu par flamme, par arc, par plasma ou par laser.

On cite les procédés suivants :

- Dépôts par plasma à l'arc transféré,

- Dépôts par rechargement laser.

I.7. Synthèse

Dans ce qui suit, on présente une synthèse concernant les caractéristiques des techniques expérimentales de dépôt ainsi que les avantages et les inconvénients des procédés PVD et CVD.

I.7.1. Caractéristiques des principaux procédés de dépôts [53]

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Pulvérisation	C.V.D.
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à 75 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Jusqu'à 25 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 $\text{\AA}/\text{mn}$)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : ▪ Des substrats de formes complexes ▪ Dans des trous borgnes de petit diamètre	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	oui	oui	oui	oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0,1 à 0,5 eV	Peut-être élevée 1 à 1000 eV (et plus)	Peut-être élevée 1 à 100 eV	Peut-être élevée en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz inerte	Non (sauf assistance par un canon à ions externe)	oui	oui	Possible en PACVD
Perturbations introduites à l'interface de croissance	non	oui	oui	oui
Chauffage du substrat par moyens externes	oui	oui ou non	oui ou non	oui en CVD oui ou non en PACVD

I.7.2. Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD [53]

Avantages / inconvénients				
Ion Plating	Evaporation	Pulvérisation		C.V.D.
- vitesse de dépôt élevée -matériel simple - prix de l'équipement faible -faible température du substrat (dépôt sur matières plastiques) -bien adapté pour applications électriques et optiques	-vitesse de dépôt élevée -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement -faible température de dépôt -possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -bien adapté pour applications mécaniques, électriques	diode	magnétron	-très grande pureté des matériaux déposés -dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes -possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer -possibilités de contrôler facilement la stœchiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés -facilité de dopage du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés -possibilités de dépôt de couches épitaxiales -possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex). -possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles -possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) -possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt -bonne adhérence entre couche et support -vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D. -possibilité de travailler à pression atmosphérique
		-possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -maîtrise de la stœchiométrie des composés ou composition des alliages -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement	-idem système diode -vitesse de dépôt élevée -faible température de dépôt (revêtement sur plastiques) -bien adapté pour applications optiques, mécaniques, électriques et décoration	
- mal adapté pour dépôts réfractaires - difficultés pour déposer des alliages - faible pouvoir de recouvrement aux basses pressions - adhérence faible des dépôts - dépôts parfois poreux et non uniformes en épaisseur	-coût matériel élevé -contrôle de la stœchiométrie du dépôt parfois délicat -dépôts non uniformes en épaisseur	-faible vitesse de dépôt -coût matériel élevé -dépôts non uniformes en épaisseur	-dépôts non uniformes en épaisseur -coût matériel élevé -cible pouvant être sensible à la fissuration -réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse	- connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes - température élevée souvent nécessaire - gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs -possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs - dans certains cas, temps de réaction long -uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler - précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.

I.8. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions des couches minces les plus courantes dans l'industrie (monocouche, couche ternaire, multicouches, multiphases). La formation et la microstructure de ces couches ont été abordées, et mène à conclure que l'obtention des couches est un phénomène complexe qui tient compte des phénomènes physiques et du type de méthode utilisé pour synthétiser un dépôt. Le choix de la méthode de dépôt est alors primordial, ce choix peut être un paramètre déterminant quant aux propriétés mécaniques et tribologiques des futures couches. Pour cette raison on a présenté une synthèse à la fin du chapitre qui montre les caractéristiques de chacune des méthodes de dépôt ainsi que leurs avantages et inconvénients.

La synthèse bibliographique a montré que les caractéristiques des couches minces de Cr_xN_y sont fortement dépendantes des conditions opératoires de dépôt. Sa cristallisation dans la phase cubique CrN ou hexagonale Cr_2N peut déterminer son état d'adhérence sur les substrats. Ces couches peuvent changer de comportement lors de l'addition d'un tiers élément comme l'a indiqué l'état de l'art dédié aux couches dopées au silicium. Ces dernières ont montré des caractéristiques qui dépendent de la teneur en silicium dans les couches.

D'après ce qui précède, d'autres travaux restent à mener pour améliorer les propriétés des revêtements à base de nitrure de chrome. On a donc focalisé notre étude sur ce type de couches au vu de leur importance industrielle notamment pour des applications sur outils de coupe destinés aux matériaux métalliques ou autres.

Références bibliographiques

- [1] V.S.H. Hollek, Surface and Coating Technology, 76-77, 1995, 328-336.
- [2] Lech Pawlowski, Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003, pp153.
- [3] A.Aubert, R.Gillet, A. Gaucher, J.P. Perrat, Thin Solid Films, 108 (1983) 165-172.
- [4] S. Soderberg, M. Sjastrand, B. Ljungberg, Metal Powder Report, 56 (2001) 24-30.
- [5] K.O. Legg, H. Graham, Surface and Coatings Technology, 81 (1996), 99-105.
- [6] S. Bull, D. Rickerby, Surface and Coatings Technology, 43 (1990), 732-744.
- [7] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Surface and Coatings Technology, 107(1998), 183-190.
- [8] Hong-Ying Chen, Fu-Hsing Lu, Thin Solid Films, 515 (2006), 2179-2184.
- [9] N. Bagcivan, K.Bobzin, S.Thieb, Journal of Applied Physics, 46 (2013), 8,.
- [10] P. Hones, “Structural and electronic properties of transition metal nitride with emphasis on chromium nitride based thin films”, thèse de doctorat de l'EPFL de Lausanne, 2000.
- [11] J.E. Greene et al., Surface and Coatings Technology, 94 (1997), 403-408.
- [12] J.S. Koehler, Physical Review B, 2 (1970), 547-551.
- [13] C. Mendibide, J. Fontaine, P. Steyer, C. Esnouf, Tribology Letters, 17(2004), 779-789.
- [14] M. Z.Huq, J. P.Celis, J. Meneve, L. Stals, D. Schruvers, Surface and Coatings Technology, 113 (1999) 242-250.
- [15] D.Mcintyr, J.E.Greene, G.Hakasson, J.Sundgren, W.D.Munz, Journal of Applied Physics, 67 (1990) 1542-1553.
- [16] Zhou .M, Asaki R, Higachi K, Soe W.H, Yamamoto R., Surface and Coatings Technology. 130 (2000) 9-14
- [17] W.H Zhang, J.H. Hsieh, Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 240-247
- [18] Y Massianai, A Medjahed, P Gravier, J.P.Croussier, Thin Solid Films, 217 (1992) 31-37
- [19] E. Wolfe Douglas, S Jogender, N.Krishnan, Surface and Coatings Technology 165 (2003), 8-25
- [20] Ph. Steyer,A.Mege, D. Pech, C. Mendibide, J. Fontaine, J-F.Pierson, C. Esnouf, P. Goudou,Surface and Coatings Technology, 202(2008), 2268-2277
- [21] N. Fukumoto, H. Ezura, T. Suzuki, Surface and Coatings Technology, 204 (2009), 902-906
- [22] N.Fukumoto, H.Ezura, K.Yamamoto, A.Hotta, T.Suzuki, Surface and Coatings Technology, 203 (2009) 1343-1348.

- [23] S. Veprek, S. Reiprich, *Thin Solid Films*, volume? (1995) 64-71.
- [24] C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 2297-2903.
- [25] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Surface and Coatings Technology*, 146 (2001), 201-208.
- [26] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, J. Dian, *Surface and Coatings Technology*, 86 (1996), 394-401.
- [28] S. Veprek, M. J. Veprek-Heijman, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008), 5063-5073.
- [29] C. Sandu, S. Harada, R. Sanjinés, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010), 1907-1913.
- [30] A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A. Dehlinger, D. Pilloud, J. F. Pierson, C. Coddet, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005), 264-268.
- [31] M. Benkahoul, P. Robin, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, *Surface and Coatings Technology*, 203(2009), 934-940.
- [32] E. Martinez, R. Sanjines, O. Banakh, F. Lévy, *Thin Solid Films*, 447 (2004), 332-336.
- [33] C. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, J. Patscheider, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2009), 969-972.
- [34] A. Pelisson, M. Parlinska-Wojtan, H. Hug, J. Patscheider, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007), 884-889.
- [35] Y. Shen, Y. Lu, Z. Liu, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006), 6474-6478.
- [36] A. Niederhofer, P. Nesledek, H.D. Monnling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek, *Surface and Coatings Technology*, 120 (1999), 173-178.
- [37] H. Mannling, D. S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, *Surface and Coatings Technology*, 146 (2001), 263-267.
- [38] H. Zhao, Q. Fan, L. Song, T. Zhang, E. Shi, X. Hu, *Applied Surface Science*, 252 (2006), 3065-3072.
- [39] S. Ma, J. Procházka, P. Karvánková, Q. Ma, X. Niu, X. Wang, D. Ma, K. Xu, S. Vepřek, *Surface and Coatings Technology*, 194 (2005), 143- 148.
- [40] P. Beer, R. Marchal, J. C. Butaud, A. Sokolowska, M. Lambertin, S. Miklaszewski, *Proceedings of the 13th International Seminar on Wood Machining*, Vancouver, Canada, 699-707, 1997.

- [41] P. Beer, M. A. Djouadi, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, A. Czyzniewski, W. Precht, Vacuum 53 (1999) (1-2), 363-366.
- [42] P. Beer, M. A. Djouadi, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, S. Miklaszewski, Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999), 264-268.
- [43] M. A. Djouadi, P. Beer, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, W. Precht, C. Nouveau, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999), 508-516
- [44] M. A. Djouadi, C. Nouveau, P. Beer, M. Lambertin, Cr_xN_y hard coatings deposited with PVD method on tools for wood machining, Surface and Coatings Technology 133-134 (2000), 478-483.
- [45] C. Nouveau, E. Jorand, C. D. Petit, C. Labidi, M.A. Djouadi, Wear 258 (1-4) (2005), 157-165.
- [46] C. Labidi, R. Collet, C. Nouveau, P. Beer, S. Nicosia, M. A. Djouadi, 200 (1-4) (2005), 118-122.
- [47] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse n°2010- ENSAM-0059.
- [48] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse n°2011-ENSAM-0014
- [49] F. Lévy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, C. Wiemer, Surface and Coatings Technology 120-121 (1999) 284-290.
- [50] B. Navinsek, P. Panjan, A. Cvelbar, Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings, Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 155-161.
- [51] B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, Surface and Coatings Technology, 97 (1997) 182-191.
- [52] J. Jagielski, A.S. Khanna, J. Kwinski, Applied Surface Science, 156, (2000), 47-64.
- [53] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, n° 21-2001, pp61.
- [54] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, F. Rick, J. Holland, Surface and Coatings Technology 97 (1997) 661-668
- [56] Y.L. Su, S.H. Yao, Wear 205 (1997) 112-119.
- [57] G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berger, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 184-191.

- [58] O. Knotek, W. Bosch, M. Atzor, W.D. Munz, D. Hoffmann, J. Goebel, High Temperatures – High Pressures 18 (1986) 435-442.
- [59] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Surface and Coatings Technology 115 (1999) 9-16.
- [60] L.E. Toth, Academic Press New-York and London, 1971
- [61] R. Kieffer, D. Fister, E. Haidler, Metallurgy 26(2) (1972) 128-132
- [62] P. Pascal, J. Amiel, J. Aubry, A. Cnretien, “Nouveau traité de chimie minérale”, Tome XIV, Masson et compagnie Editeurs, 1959.
- [64] Vincent Mortet, «Croissance et caractérisation de couches minces de nitrure d’aluminium et de nitrure de bore cubique obtenues par pulvérisation triode », Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, 2001.
- [65] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, B.Deepthi, K.S. Rajam, Surface and Coatings Technology, 201 (2006) 2193-2201.
- [66] J. R. Roos, J. P. Celis, E. Vancoille, H. Veltrop, S. Boelens, F. Jungblut, J. Ebberink, H. Homberg, Thin Solid Films 193-194 (1), 547-556, 1990
- [67] Y. Setsuhara, T. Suzuki, Y. Makino, S. Miyake, T. Sakata, H. Mori, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 106 (1-4), 120-125, 1995
- [68] S. Lee, Y. Hong, Surface and Coatings Technology, 202 (2007), 1129-1134.
- [69] E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, Surface and Coatings Technology, 203 (2008), 776-780.
- [70] G. Kim, B. Kim, S. Lee, Surface and Coatings Technology, 200 (2005), 1814-1818.
- [71] M. Benkahoul, P. Robin, S. Gujrathi, L. Martinu, J. Klemberg-Sapieha, Surface and Coatings Technology, 202(2008), 3975-3980.
- [72] K. Yamamoto, T. Sato, M. Takeda, Surface and Coatings Technology, 193 (2005), 167-172.
- [73] M. Masuko, A. Suzuki, Y. Sagae, M. Tokoro, K. Yamamoto, Tribology International, 39 (2006), 1601-1608.
- [74] Y. Yoo, J. Hong, J. Kim, H. Lee, J. Han, Surface and Coatings Technology, 201(2007), 9518-9523.
- [75] Jung Wook Kim, Kwang Ho Kim, D.B. Lee, J.J. Moore, Surface and Coatings Technology, 200 (2006), 6702-6705.
- [76] J. Schumann, C. Gladun, J. Monch, A. Heinrich, J. Thomas, W. Pitschke, Thin Solid Films, 246 (1994), 24-29.

- [77] H. Lee, W. Jung, J. Han, S. Seo, J. Kim, Y. Bae, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005), 1026- 1030.
- [78] I. Park, D. S. Kang, J. J. Moore, S. C. Kwon, J. J. Rha, K. H. Kim, *Surface and Coatings Technology*, 201(2007), 5223-5227.
- [79] D. Mercks, N. Bonasso, S. Naamane, J. Bordes, C. Coddet, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005), 403-407.
- [80] J. H. Ouyang, S. Sasaki, *Surface and Coatings Technology*, 187(2004), 343-357.
- [81] W. D. Westwood, *Physics of Thin Films*, 14 (1989) pages?.
- [82] N. Martin, Thèse n° 620, Université de Franche-Comté, 1997.
- [83] S. Berg, T. Nyberg, *Thin Solid Films*, 476 (2005) 215-230.
- [84] W.D. Sproul, D. J. Christie, D.C. Carter, *Thin Solid Films*, 491 (2005) 1-17
- [85] S. Audisio, M. Caillet, A. Gallerie, H. Mazille, *Presses polytechniques et universitaires Romandes* (1998).
- [86] A.J. Aranson, D. Chen, W.H. Class, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 535-540.
- [87] W.D. Sproul, *Surface and Coating Technology*, 33 (1987) 73-81.
- [88] R. P. Howson, N. Danson, I. Safi, *Thin Solid Films*, 351 (1999) 32-36.
- [89] N. Danson, G. W. Hall, R. P. Howson, *Thin Solid Films*, 289 (1996) 99-106.
- [90] H. Sekiguchi, A. Kanzawa, T. Imai, T. Honda, *Journal of Vacuum Science and Technology, A*, 12 (1994) 3176-3179.
- [91] H. Sekiguchi, T. Murakami, A. Kanzawa, T. Imai, T. Honda, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A14(1996) 2231-2234.
- [92] N. Martin, O. Banakh, A. M. E. Santo, S. Springer, R. Sanjinès, J. Takadoum, F. Lévy, *Applied Surface Science*, 185 (2001) 123-133.
- [93] N. Martin, A. R. Bally, P. Hones, R. Sanjinès, F. Lévy, *Thin Solid Films*, 377-378 (2000) 550-556.
- [94] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7720–7726.
- [95] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 7727–7732.
- [96] D. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Noyes, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1998.
- [97] Stéphanie Capdeville, « Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semiconductrices destinées à la réalisation de microbolomètres », université Toulouse III-PAUL SABATIER UFR P.C.A, 2005, pp51.

- [98] J.A. Thornton, Journal of Vacuum Science and Technology 11 (1974), 666.
- [99] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved, 28 (1969) 653.
- [100] <http://www.isytech-plasma.com/APPLICAZIONI>
- [101] L. Tomasini, La revue de métallurgie-CIT, 2001, pp 411-419.

Chapitre II

Techniques Expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches pour cette étude à savoir le bâti de pulvérisation RF (Arts et Métiers ParisTech CER-Cluny), le bâti de pulvérisation DC (Institut FEMTO-ST Besançon) avec son système pulsé. Les différentes méthodes de caractérisation utilisées pour déterminer le comportement microstructural, mécanique et tribologique des couches étudiées sont également abordées dans ce chapitre.

II.2. Procédés d'élaboration des couches minces

Différentes possibilités se présentent pour améliorer le système Cr-N. Le choix du procédé d'élaboration peut être un facteur déterminant pour la qualité des couches. Lors de ce travail de thèse on présentera deux techniques de dépôt :

- La pulvérisation magnétron Radio Frequency (RF) ou radio fréquence
- La pulvérisation magnétron Direct Current (DC) ou courant continu

II.2.1. Système de pulvérisation dual magnétron RF

Le système NORDIKO 3500 (**figure II.1**) est le bâti de pulvérisation cathodique Radio Fréquence RF utilisé pour déposer les couches de Cr, CrN et CrSiN (par injection constante et pulsée d'azote) au LaBoMaP de Cluny.

Ce bâti est composé de trois parties principales : un système de pompage, une enceinte de dépôt et une armoire électrique.



Figure II.1. Bâti PVD NORDIKO 3500

Deux pompes assurent un vide secondaire au sein de la chambre de dépôt. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes Alcatel 2063C. La vitesse de pompage de cette pompe est de 18 l/s et une pression de base ultime à 0,02 Pa est atteinte. La pression est contrôlée par la jauge de thermocouple TC1 sur la figure II.2. Une fois le vide primaire atteint (environ 7 Pa), une pompe cryogénique CTI Cryo Torr-8 avec un cryogénérateur type 8200 à refroidissement par eau prend la relève pour atteindre l'ultra vide souhaité.

Une jauge Penning à cathode froide (Alcatel CF2P, indiquée PG sur la figure II.2), munie d'un contrôleur Alcatel FN121, est utilisée pour mesurer la pression au-dessous de 1 Pa. Ce système de pompage peut assurer un vide allant jusque 5.10^{-4} Pa.

Des générateurs RF appliquent une modulation de potentiel de la cible. Ceci évite le problème de l'accumulation de la charge et permet d'avoir des plasmas stables. En outre, le système RF peut être utilisé pour des cibles de matériaux semi-conducteurs voire non conducteurs avec une légère dégradation de la vitesse de dépôt.

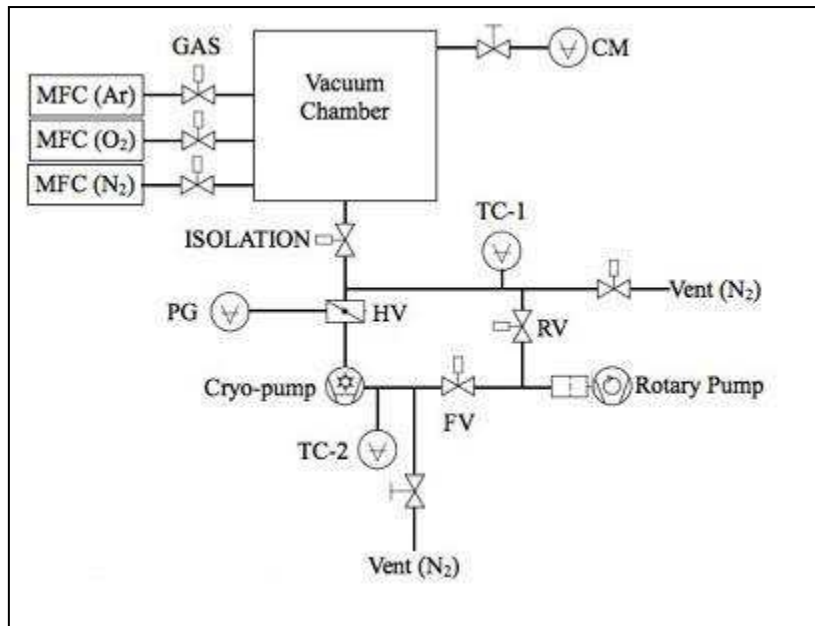


Figure II.2. Schéma du système de pompage de pulvérisation cathodique à magnétron.

A l'origine, le système de pulvérisation Nordiko 3500 était équipé d'une seule cathode (ou cible) magnétron plan et circulaire de 4 pouces de diamètre, 3 mm d'épaisseur, associée à un générateur RF (Nordiko SG-1250, 1,25 kW et 13,56 MHz). Ce système a été modifié par la suite et possède aujourd'hui deux cathodes magnétron (Figure II.3) permettant de déposer des revêtements ternaires et quaternaires. La seconde cathode est indépendante de la première et possède son propre générateur RF. Les générateurs RF sont équipés de boîtiers d'impédance

permettant de minimiser la puissance réfléchie par les cibles et d'optimiser la tension d'auto polarisation envoyée sur ces dernières.

Les deux cibles sont dans une configuration confocale. Par rapport à la normale du porte-substrats (c'est à dire l'axe vertical), les magnétrons sont à des angles de $+45^\circ$ et -45° , respectivement, et sont à environ 80 mm du centre du porte-substrats (Figure II.3 (a)).

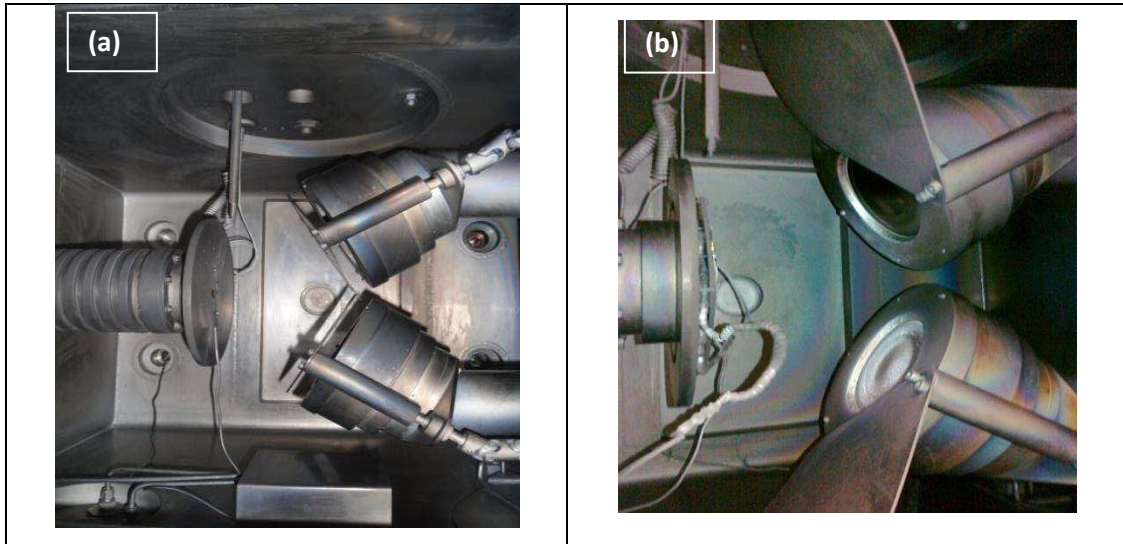


Figure II.3. (a) Intérieur de l'enceinte de dépôt, (b) caches-cibles.

En outre, chaque cache-cible (Figure II.3(b)) est piloté par une unité de commande SIEMENS C7-621. Le dispositif de commande des caches présente l'interface principale pour contrôler le temps de dépôt, et par conséquent l'épaisseur du film résultant.

L'enceinte contient un porte-substrats vertical (figure II.4 (b)) sur lequel les échantillons sont fixés avec du ruban adhésif de carbone conducteur dans le cas de dépôt sans chauffage. Pour les dépôts effectués avec chauffage, les substrats sont maintenus par des vis (figure II.4 (a)).

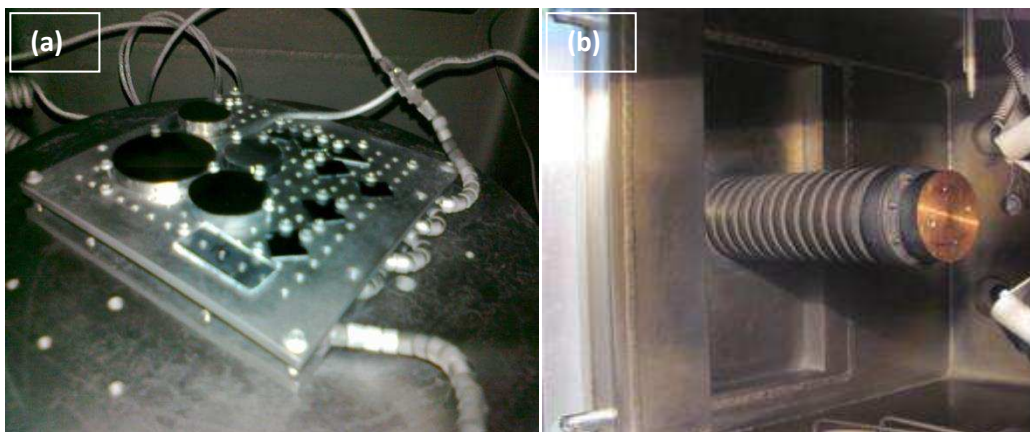


Figure II.4. (a) Montage mécanique des échantillons, (b) Porte-substrats

Le porte-substrats est situé à l'extrémité d'une électrode refroidie au pétrole désaromatisé. Cette électrode fournit le chemin conducteur nécessaire à la fois pour le nettoyage de l'échantillon (avant le dépôt) et la polarisation de ce dernier (en cours de dépôt).

Le porte-substrats est alimenté par un générateur DC avec un contrôle digital de 12 kV. L'argon est utilisé comme gaz neutre et l'azote comme gaz réactif lors des dépôts de nitrures.

II.2.2. Système de pulvérisation magnétron DC

Des revêtements de CrN ont été déposés par un système de pulvérisation cathodique DC (figure II.5). Une collaboration avec l'institut FEMTO-ST (Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique - Sciences et Technologies) nous a permis de réaliser ces couches avec ou sans injection pulsée des gaz.

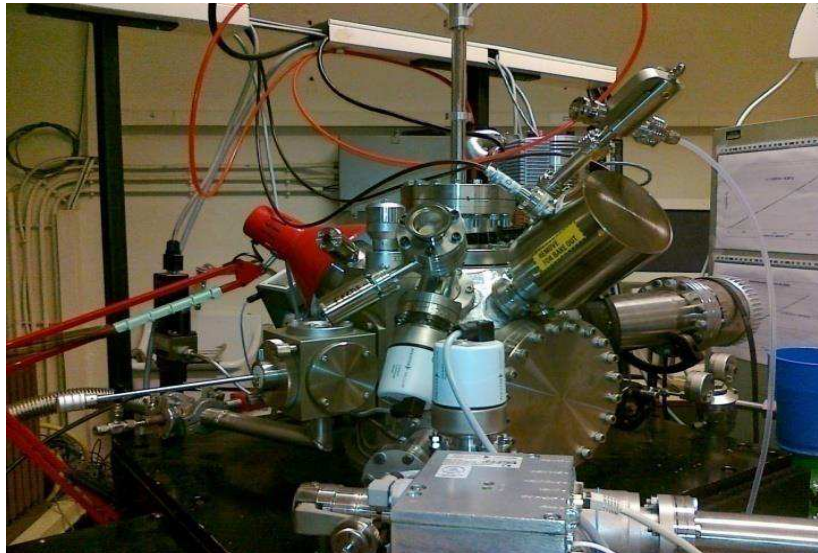


Figure II.5. Bâti de pulvérisation cathodique DC.

Le maintien du vide dans l'enceinte est assuré par un groupe de pompage composé de deux pompes à palettes et d'une pompe turbomoléculaire. Un vide résiduel de 10^{-5} Pa peut être atteint. L'enceinte est équipée d'un sas d'introduction des échantillons d'un volume de 1 litre permettant de maintenir en permanence l'enceinte de dépôt sous vide secondaire. L'introduction des gaz est contrôlée par des débitmètres massiques. L'enceinte a une capacité de 50 litres et est équipée d'un plateau amovible qui se positionne sur un porte-substrats par un dispositif en queue d'aronde. La distance entre la cible et le substrat est de 55 mm. La cible est alimentée par un générateur DC et refroidie à l'eau.

II.2.3. Substrats

II.2.3.1. Choix du substrat

Le choix du substrat est très important vu son influence sur la qualité des dépôts et leurs caractéristiques. Lors de mon travail de thèse j'ai été amenée à travailler sur différents types de substrats tels que l'acier XC100, le silicium Si (100), le verre et l'acier inoxydable AISI 316L.

a) Le silicium (100)

Des substrats en silicium (100) polis miroir ont été utilisés et ont servi comme surface de référence pour la rugosité du substrat. Des échantillons de Si de 10 mm² de surface et 380 µm d'épaisseur ont été découpés à l'aide d'un stylet en diamant à partir de wafers de 4 pouces de diamètre. La découpe est réalisée de façon à contraindre le moins possible les substrats avant dépôt. Les échantillons en silicium sont essentiellement destinés pour des caractérisations physico-chimiques, la détermination des contraintes résiduelles et la vérification des propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité).

b) L'acier XC100

C'est un acier au carbone extra dur dont la composition chimique en pourcentage massique est : 1% de C, 0.55% de Mn, 0.25% de Si, le reste étant constitué de fer, que l'on trempe à l'eau ou à l'huile et qui est souvent utilisé pour les lames courtes. Ce type d'acier présente après une trempe à l'eau une profondeur de trempe faible et un cœur non dur (< 1 GPa). Sa ténacité dépendra de la grosseur des grains. En effet, plus les grains seront fins plus l'acier sera tenace.

Des barreaux en XC100 ont été découpés en échantillons de 22 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Les échantillons ont subi une trempe à l'eau à 800 °C suivie d'un revenu à 200 °C. Ce traitement confère au matériau une dureté de 4 GPa (400 HV). Une rectification a ensuite été faite suivie d'un polissage avec des papiers abrasifs de SiC (granulométrie de 180 à 2400). Ce polissage a permis d'obtenir une rugosité R_t de 0,5 µm pour ces échantillons (les outils de coupe du bois comme les plaquettes carbure ont une rugosité R_t proche de 0,9 µm). Les échantillons en acier ont servi lors des caractérisations mécaniques et tribologiques des couches (dureté, module d'élasticité, adhérence, frottement et tribocorrosion).

II.2.3.2. Nettoyage et stockage du substrat

L'étape suivante est le nettoyage qui consiste à mettre les échantillons, dans un bac à ultrasons avec une solution d'éthanol pendant 10 minutes.

Cette technique élimine les saletés que laissent les produits de polissage et les impuretés de type organique comme la résine, les graisses, hydrocarbures...et/ou solide comme la poussière, les poudres de silicium ...

A ce stade, les échantillons sont prêts à être stockés dans l'attente de leur chargement dans l'enceinte de dépôt. Le stockage est fait soit dans des boîtes spécifiques, si le dépôt se fait dans un laps de temps court, soit dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation dans le cas où le dépôt serait réalisé quelques jours après la phase de nettoyage.

II.2.3.3. Nettoyage ionique des substrats

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat *in situ* avec des ions d'argon Ar^+ pour éliminer les contaminations résiduelles. De plus ce type de nettoyage (ou « etching ») du substrat permet de créer des sites d'accrochage ou de nucléation pour le futur revêtement.

II.2.4. Cibles de pulvérisation

Afin de réaliser les dépôts, des cibles de chrome et de silicium ont été utilisées. La cible de chrome de diamètre 101,6 mm et d'épaisseur 31,25 mm, présente une pureté de 99,95%. La cible de silicium présente les mêmes dimensions que celle du chrome mais est pure à 99,99% et dopée au bore.

De même que pour les substrats, un nettoyage ionique des cibles avant chaque dépôt est nécessaire. Ce nettoyage consiste à décaper la surface de la cible par des ions argon énergétiques. Le tableau II.1 présente les conditions de décapage de la cible et des substrats.

Tableau II.1. Conditions expérimentales de nettoyage des cibles et substrats

Décapage substrat		Décapage cible		
Générateur DC		Générateur RF		
Pression (μbar)	20	Cible	Cr	Si
Gaz	Ar	Pression (μbar)	10	
Tension (V)	$-12 \cdot 10^3$	Gaz	Ar	
Largeur du pulse (μs)	12	Puissance (W)	290	70
Période du pulse (ms)	10	Tension (V)	-600	-240
Température de la pompe cryogénique (K)	13			
Temps (mn)	5			

II.3. Méthodes de caractérisations

Les techniques de caractérisation sont classées selon la propriété recherchée dans un revêtement. Dans le but de déterminer les phases au sein des couches, leurs structures ainsi que leurs morphologies, on a eu recours à la diffraction des rayons X (DRX), à la microscopie à force atomique (AFM), à la microscopie électronique à balayage (MEB) et à la spectrométrie de photoélectrons (XPS). Dans le paragraphe suivant on présente les bases théoriques de ces techniques.

II.3.1. Caractérisations microstructurales

II.3.1.1. Diffraction de Rayons X

Un matériau est en général un poly cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction des indices de Miller h,k,l (figure II.6) [1]. Cette distance est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau. La distance inter réticulaire des plans $\{hkl\}$, sur lesquels est effectuée la mesure, est liée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg [2] donnée par l'équation II.1:

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

Avec :

λ [nm]: longueur d'onde monochromatique ;

n : ordre de diffraction ;

d_{hkl} [nm]: distance inter réticulaire des plans ;

θ [°]: angle de diffraction.

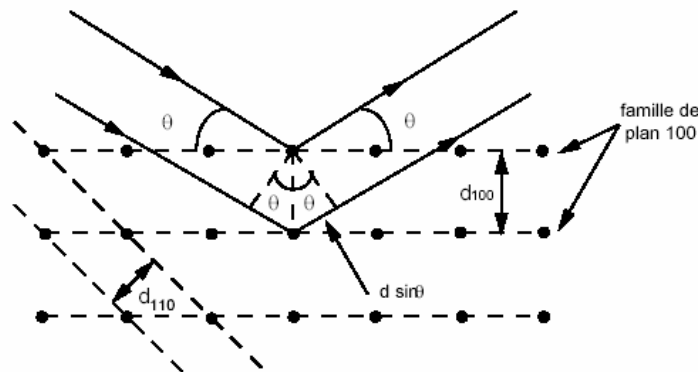


Figure II.6. Illustration de la loi de Bragg [2].

Toute déformation va se traduire par une variation de cette distance d_{hkl} qui conduit au déplacement d'un pic de diffraction de $\Delta 2\theta$.

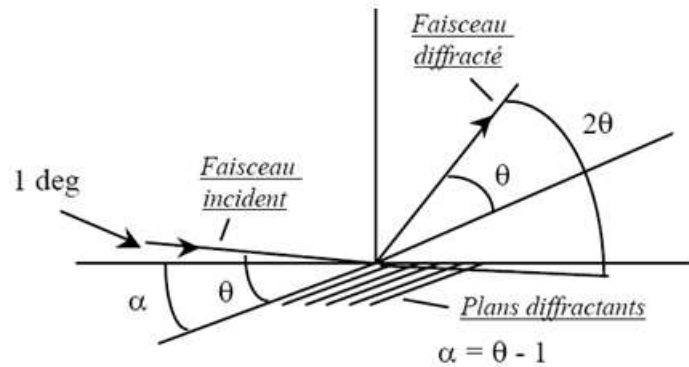


Figure II.7. Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.

Les couches épaisses, dont l'épaisseur est supérieure à 10 μm [3], et les couches minces sont analysées différemment. Pour les couches minces, la méthode utilisée est la diffraction des rayons X en faible incidence ou à incidence rasante comme représenté sur la figure II.7, pour éviter le signal dominant du substrat par rapport au dépôt. Le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et interagit avec la surface du dépôt sous un angle faible. Les angles d'incidence peuvent varier entre 1 et 10° [3].

Un diffractomètre Bruker D8 focus de l'institut FEMTO-ST a été utilisé pour caractériser nos couches. Il est équipé d'une source de Co ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$) et a été utilisé en configuration Bragg-Brentano ou en mode θ - 2θ . Les analyses ont été réalisées entre 20 et 80°, le générateur a une tension de 35 kV et une intensité de 40 mA, le pas de comptage était de 0,02°/s.

En outre, un diffractomètre de marque « Philips X'pert thin film X-ray diffractometer » du département de Physique de l'UAB-USA a été aussi utilisé. Un tube en cuivre ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), travaillant à 45 kV, 40 mA a été employé pour générer des rayons X dans les conditions ambiantes du laboratoire. Ce diffractomètre a été utilisé en mode à incidence rasante avec un angle d'incidence de 5°. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fiches de diffraction répertoriées dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD). Cette technique de diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure des couches et de confirmer la composition chimique obtenue par microanalyse X.

II.3.1.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est couramment employé pour caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. Son principe est relativement simple. Une pointe très fine (20-30 nm de rayon) [4], montée à l'extrémité d'une lame élastique appelée « cantilever »

est mise en contact ou maintenue à quelques nanomètres de la surface à inspecter. La détection des forces inter atomiques entre la pointe et l'échantillon modifie l'inclinaison du cantilever suivant les dénivellations de la surface. Pour quantifier ces variations, un faisceau laser est envoyé à la surface de la lame.

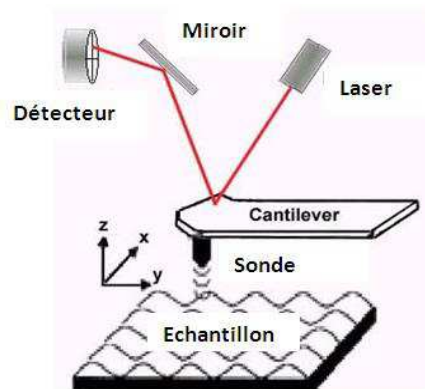


Figure II.8. Principe du dispositif de l'AFM [4].

La position du faisceau réfléchi sur une barrette de cellules photo électriques est directement reliée à l'inclinaison du cantilever. L'enregistrement des déplacements successifs de la lame donne une cartographie de la surface étudiée. La figure II.8 présente le schéma de principe de l'AFM (Atomic Force Microscopy). L'AFM trouve tout son intérêt dans l'analyse des couches minces ou des revêtements. Elle permet d'analyser des matériaux isolants comme conducteurs dans l'air, dans une atmosphère contrôlée ou encore dans une solution.

L'appareil utilisé pour ce travail est un Digital Instrument Nano-scope V multimodes.

Ses caractéristiques sont :

- Balayage (x, y) de quelques nm jusqu'à 140 μm et jusqu'à 3 μm en z,
- Résolution atomique et résolution en z de l'ordre de la fraction de nm,
- Analyse multimodes : mode contact et mode résonant

Le mode contact

En mode contact, les forces principales d'interaction entre la pointe et la surface à étudier sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). On peut soit mesurer les variations de tension pour maintenir constante la flexion du levier (mode à force constante) pour des surfaces très rugueuses ou au contraire mesurer les mouvements du levier (mode à force variable) dans le cas de surfaces plus planes.

Les modes résonants (tapping)

Généralement, le mode contact associé au fonctionnement de l'AFM permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la force totale lorsque l'on travaille sur des

matériaux fragiles, ce qui peut générer l'endommagement de la pointe et de l'échantillon. On peut éviter ces inconvénients en travaillant en milieu liquide, les forces de capillarité sont alors supprimées, mais il existe toujours l'effet des forces de friction. Dans ce cas pour pallier cet inconvénient, des modes résonants ont été développés : ceci consiste à faire osciller le levier près de sa fréquence de résonance au moyen d'un élément piézo-électrique. Dans ce travail, le mode adopté est celui du mode contact.

II.3.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur l'interaction rayonnement / matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en contact avec une surface celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes (Fig.II.9a). L'interaction n'est pas seulement surfacique, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau (Fig.II.9b). D'ailleurs, les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume. Le faisceau pénètre dans la matière d'une profondeur de l'ordre du micromètre.

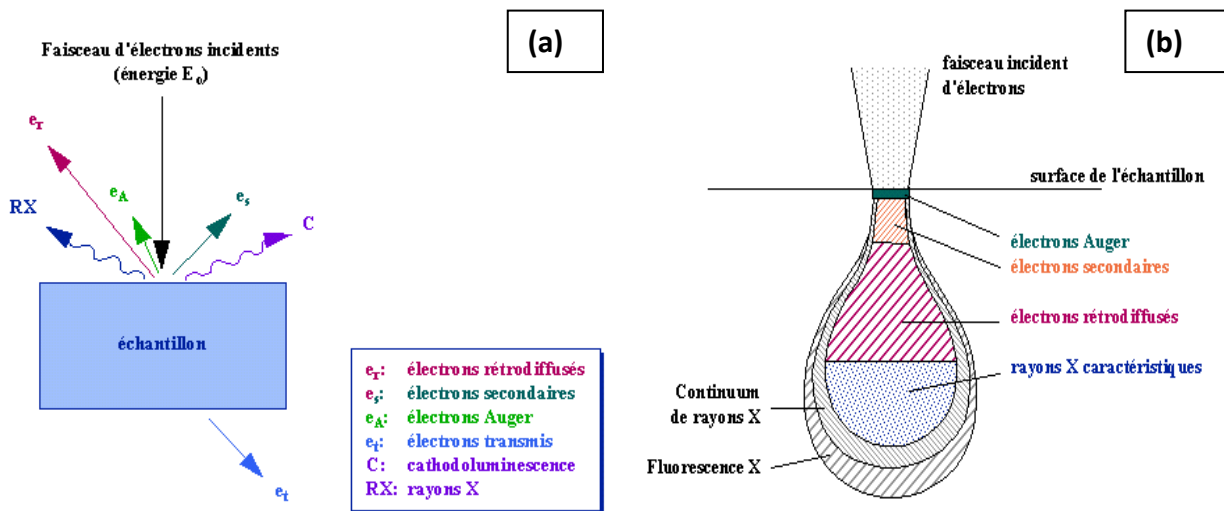


Figure II.9. (a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière [5].

La technique de microscopie électronique à balayage nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le MEB a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Un avantage majeur du MEB vis-à-vis de la microscopie optique est la très grande profondeur de champ qui peut être obtenue (jusqu'à quelques mm).

C'est la longueur focale qui définit la profondeur de champ de manière proportionnelle. En revanche, la profondeur de champ est inversement proportionnelle à la résolution. Une résolution de l'ordre du nanomètre peut être obtenue pour une longueur focale courte. Ainsi, le MEB permet à la fois d'observer le relief des surfaces et de très petits détails.

Un MEB est constitué de deux éléments spécifiques : la colonne électronique et la chambre d'analyse (Fig. II.10).

Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (filament de tungstène) au sommet de la colonne (A), puis il est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques (C). Le faisceau est dévié par un système de balayage constitué d'un diaphragme (D) et de deux bobines défectrices (E). Le faisceau d'énergie E_0 entre dans la chambre d'analyse et balaye la surface de l'échantillon (H). Le détecteur d'électrons secondaires (G) détecte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface. Ces électrons sont de faible énergie (< 50 eV). Ils renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (F) détecte les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction. Ces électrons sont de forte énergie ($E \approx E_0$).

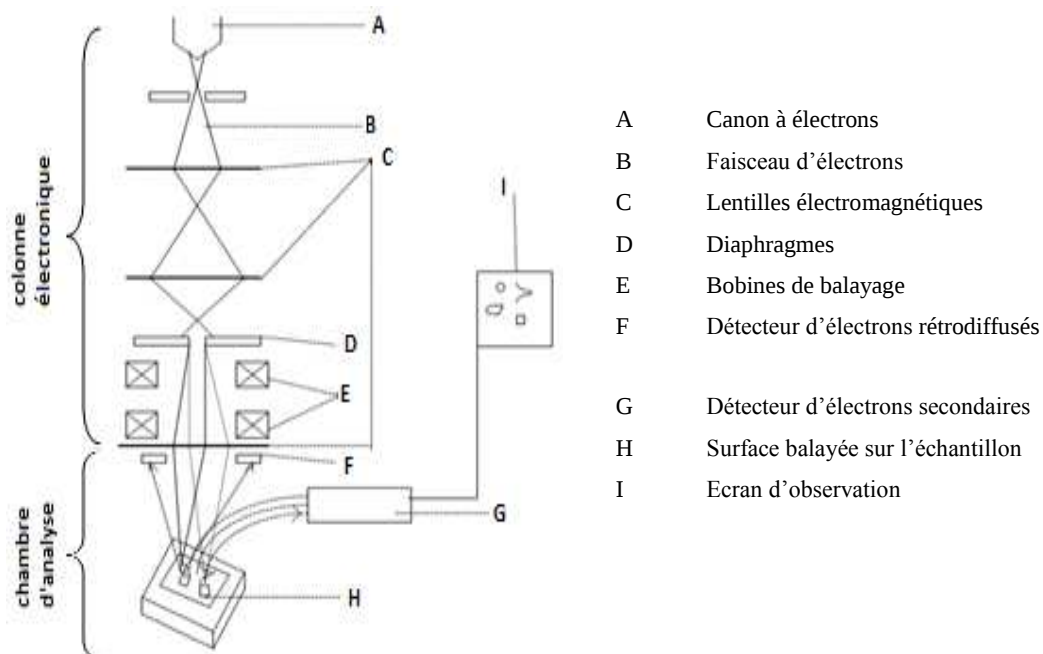


Figure II.10. Schéma de principe du MEB.

Ils renseignent sur le relief de l'échantillon, mais également sur les contrastes de composition chimique, le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés étant proportionnel à la racine carrée de Z (Z = numéro atomique). En revanche, ils ne permettent pas d'effectuer la qualification et la quantification de la composition chimique [6,7].

La technique du MEB a permis d'observer la morphologie de surface et au niveau de la section transverse du revêtement après clivage, de mesurer l'épaisseur du revêtement, d'observer la microstructure ainsi que le mode de croissance et enfin de qualifier les interfaces film/substrat.

Un MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10kV, localisé au LaBoMaP de Cluny) et équipé de deux techniques de microanalyses X (EDS et WDS) a été utilisé pour quantifier la composition des couches et déterminer leurs épaisseurs.

En outre, un MEB-FEG à haute résolution (Jeol JSM-6400F de l'ICB : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne à Dijon) a été employé pour imager les revêtements en utilisant des grossissements de $\times 40\,000$ et $\times 80\,000$, permettant d'obtenir une résolution qualitative de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

II.3.1.4. Microanalyse X

La qualification et la quantification de la composition chimique sont effectuées grâce à l'EDS ou la WDS [8]. Suite à leur ionisation par des électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X ayant une énergie spécifique et dont l'ordre de grandeur est le keV.

a) Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon [9].

b) Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement [10].

Couplés au MEB, ces détecteurs WDS et EDS (Oxford INCA x-act du LaBoMaP-Cluny) permettent de faire des analyses chimiques qualitatives et quantitatives des surfaces, avec une pénétration d'environ 1 μm variable selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau. Les détecteurs positionnés d'une façon adéquate (dans ce travail, en croisant la surface de l'échantillon à une distance de 10 mm de la sortie de la colonne) permettent de récolter un maximum de photons X caractéristiques de chaque élément émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

II.3.1.5. Spectroscopie de Photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X appelée XPS ou encore ESCA (spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments) permet de connaître la composition élémentaire, l'état électronique et chimique des éléments contenus dans les dix premiers nanomètres de la surface d'un matériau donné.

C'est une technique à ultraviolette qui consiste à mesurer les photoélectrons émis par un échantillon (Figure II.11) après qu'il ait été irradié par des rayons X d'aluminium ou de magnésium, tel que décrit par l'effet photoélectrique d'Einstein. En effet, en absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h\nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. Avec cette technique on peut déterminer tous les éléments chimiques que contient un matériau sauf l'hydrogène et l'hélium.

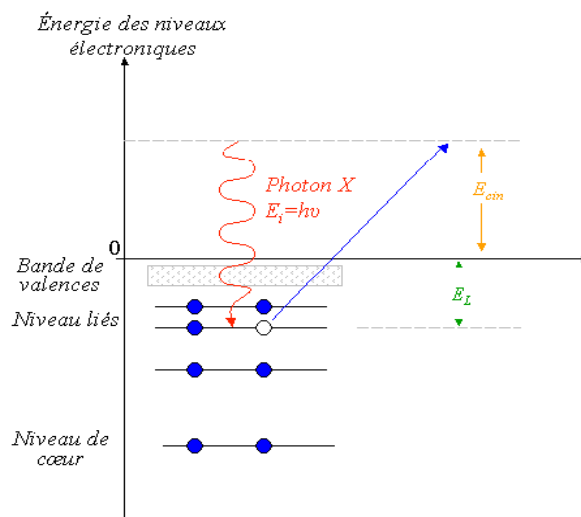


Figure II.11. Bilan énergétique de l'XPS.

Certaines analyses ont été faites au LaRFIS (Laboratoire des revêtements fonctionnels et ingénierie de surface de l'école polytechnique de Montréal EPM) avec un spectromètre

«Riber SIA 100» utilisant la raie K_{α} de l'aluminium comme source de rayons X. La pression dans la chambre d'analyse était de $1,99.10^2$ Pa tandis qu'elle était de $2,79.10^{-2}$ Pa lors du décapage à l'argon. Le décapage de la surface des échantillons a été réalisé dans certains cas afin d'éliminer la couche superficielle oxydée. D'autres analyses ont été assurées avec le spectromètre (XPS-Auger PHI 5000 Versa probe, analyseur hémisphérique - 16 channeltrons, de l'ICB). Les conditions du bombardement étaient : température ambiante, tension d'accélération de 5 keV, pression de la chambre de 4.10^{-5} Pa et un angle d'incidence par rapport à la normale à la surface égal à 60° . La taille du faisceau est $< 1 \mu\text{m}$ de diamètre. Le flux d'ions était d'environ 5.10^{16} ions $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les photoélectrons émis par l'échantillon ont été détectés normalement à la surface. Cette méthode permet de déterminer la composition chimique des couches de manière plus précise. En ce qui concerne ce travail, la méthode a permis de déterminer le mode de croissance de certains revêtements en monocouche ou en multicouches.

II.3.1.6. Profilométrie optique

Le profilomètre optique fonctionne selon le principe de l'interféromètre de Michelson (figure II.12). Un faisceau lumineux passe par un objectif qui le focalise sur la surface de l'échantillon. Au sein de l'objectif, il est séparé par une lame semi-réfléchissante. D'un côté, le faisceau de référence se réfléchit sur un miroir de référence fixe ; de l'autre côté, le faisceau de mesure se réfléchit sur l'échantillon observé. Celui-ci se translate suivant l'axe d'incidence du faisceau de mesure. Ainsi chaque hauteur de l'échantillon passe dans le plan focal de l'objectif. La recombinaison des deux faisceaux crée des franges d'interférence lumineuses, claires là où les deux faisceaux sont en phase, et sombres dans le cas contraire.

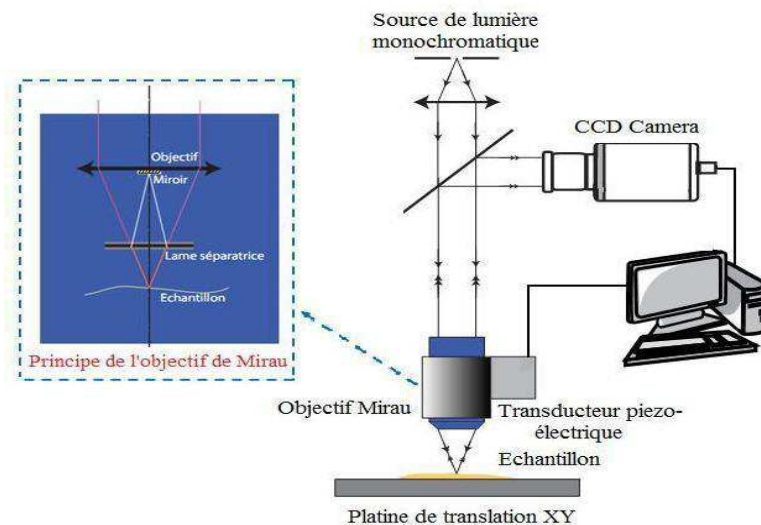


Figure II.12. Représentation schématique du principe de l'interférométrie [11].

L'écart de hauteur sur la surface de l'échantillon entre deux franges claires vaut le quart de la longueur d'onde du faisceau lumineux. Un logiciel fait la corrélation entre le glissement des franges lors du déplacement de la table porte-échantillons et la hauteur connue de cette table porte-échantillons. Le résultat est un relevé topographique de la surface de l'échantillon.

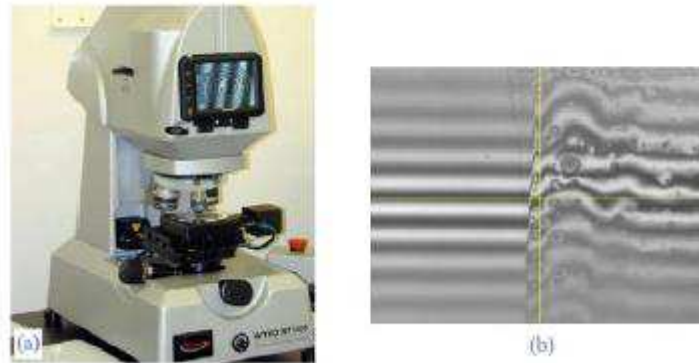


Figure II.13. (a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100, (b) Franges d'interférences.

Le profilomètre optique utilisé au LaBoMaP est un Wyko NT-1100 de marque VEECO (Figure II.13). Cette technique permet de cartographier la topologie de surface en 3D, de déterminer la rugosité de surface et d'estimer le volume d'usure après des essais de tribométrie en exploitant les cartographies 3D des traces de frottement.

II.3.2. Caractérisations mécaniques

II.3.2.1. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être définies comme les contraintes, au sens mécanique du terme, présentes au sein d'un matériau lorsque celui-ci n'est pas soumis à une action mécanique extérieure. Elles ne sont pas spécifiques aux films minces ou aux matériaux de faible épaisseur ($< 10\mu\text{m}$). Un matériau massif présente aussi, localement, des contraintes résiduelles non négligeables. Dans une structure mécano-soudée par exemple, des contraintes se développent localement près des soudures. Dans le cas des couches minces, les contraintes résiduelles s'expriment de façon prépondérante, portant parfois atteinte à l'intégrité des microstructures.

a) Origines des contraintes résiduelles

D'une manière générale, on classe les contraintes résiduelles selon trois ordres [12]. Les contraintes d'ordre I sont des contraintes macroscopiques. Pour un matériau multiphasé, elles se répercutent sur plusieurs grains.

Les contraintes d'ordre II sont les contraintes résiduelles présentes à l'échelle du grain. La différence de constitution des grains, leur orientation, leur taille sont à l'origine de ces contraintes [13].

Enfin, les contraintes d'ordre III sont les contraintes résiduelles microscopiques. Elles peuvent être dues à la présence d'éléments interstitiels, de lacunes ou autres défauts au sein du réseau cristallin.

En ce qui concerne les matériaux massifs, les deux méthodes les plus utilisées pour mesurer les contraintes résiduelles sont la technique de diffraction des rayons X, et la technique dite du trou (hole-drilling). Pour les couches minces, on peut utiliser la méthode des rayons X en mode rasant, la méthode des anneaux de Newton ou encore la méthode de courbure.

Dans le cas des films minces, on considère trois types de contraintes résiduelles :

- les contraintes d'origine thermique,
- les contraintes intrinsèques,
- les contraintes de structure (négligeables dans notre cas).

Le premier type de contraintes, les contraintes thermiques, est clairement identifié. On trouve son origine dans la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux solidaires. L'élaboration des microsystèmes étant rarement effectuée à leur température d'utilisation, les contraintes thermiques s'expriment par une déformation des différents éléments lors du refroidissement de la structure. Ces contraintes peuvent être classées dans la catégorie des contraintes résiduelles d'ordre I, puisqu'elles agissent de manière globale sur la structure. Les contraintes intrinsèques sont dues au procédé d'élaboration des couches et apparaissent durant la croissance. Elles peuvent se traduire par des contraintes résiduelles d'ordre I, II ou III.

Dans les microsystèmes, chaque couche ou multicouche présente des contraintes intrinsèques inhérentes à son mode d'élaboration. Il est difficile de faire des généralités concernant leur origine. En revanche, on peut tout de même citer quelques exemples : défauts, lacunes, contamination, problème de diffusion d'oxygène vers l'intérieur de la couche causant une expansion volumique, différence de taille des atomes de chaque composant, oxydation de

surface, vitesse de croissance, dislocations d'interfaces dans les monocristaux, tension de surface...

b) Détermination des contraintes résiduelles

Dans les couches minces, on met en évidence les contraintes résiduelles soit par des mesures locales, soit par des mesures globales [14,15]. Les méthodes locales visent à mesurer des modifications cristallographiques (changement des distances interatomiques par exemple).

Dans un cas comme dans l'autre, on cherche à quantifier les contraintes résiduelles, pour cela une approche phénoménologique est utilisée. On vise alors la détermination de la relation qui relie la contrainte au paramètre que l'on observe. Le plus simple sera de mesurer les contraintes dans les films minces via la déflexion d'un échantillon sous l'action de celles-ci.

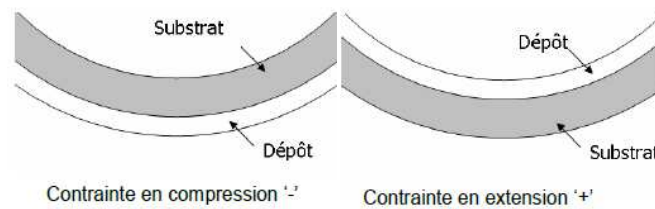


Figure II.14. Déformation composite film-substrat [16].

La profilométrie optique est aussi une méthode de détermination des contraintes internes en exploitant la formule de Stoney (équation II-2) [17].

Des hypothèses sont prises en compte pour pouvoir garantir la validité des mesures. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère, que la composante 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 l'équation II.2:

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{Équation II-2})$$

Avec :

- 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

Pour déterminer les contraintes résiduelles par profilométrie, des substrats de Si (100) d'épaisseur 380 μm ont été utilisés, avec comme constante:

$$\frac{E_s}{(1-\nu_s)} = 1,805 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2.$$

Selon le type de déflexion du composite observé, on décidera du signe de la contrainte mesurée. Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension. Par conséquent, on lui attribuera un signe positif. Si la courbure est de forme convexe, elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative (Figure II.14).

II.3.2.2. Dureté et rigidité

a) Dureté

Compte tenu de la finesse des revêtements, des mesures par micro-indentation ne seraient pas fiables puisqu'à cette échelle l'indenteur traverserait de part en part le revêtement.

La nanoindentation peut résoudre ce problème par l'utilisation d'un indenteur en diamant de forme conique, ou pyramidale à base triangulaire de type Berkovich comme montré sur la figure II.15.

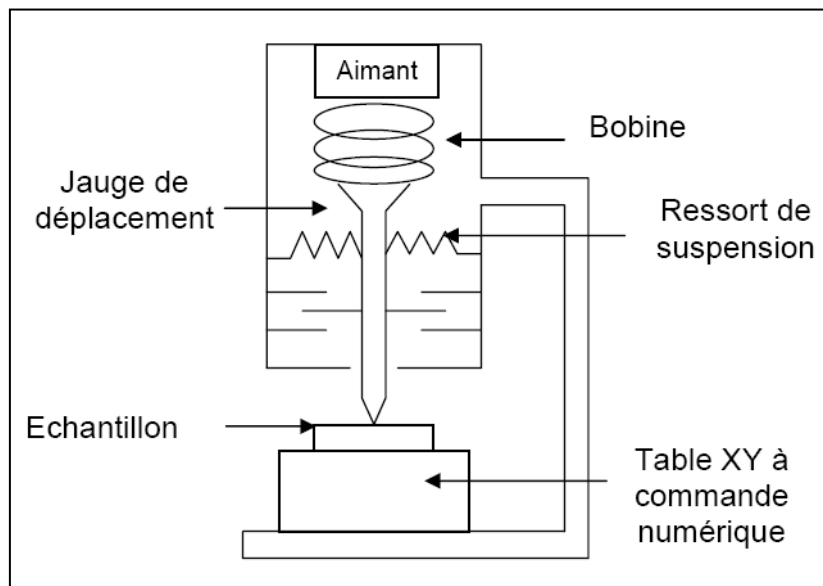


Figure II.15. Schéma du système de nanoindentation.

Cette technique d'indentation appliquée sur la surface des dépôts atomistiques permet d'enregistrer la charge appliquée P sur la surface en fonction du déplacement de l'indenteur d comme présenté sur la figure II.16.

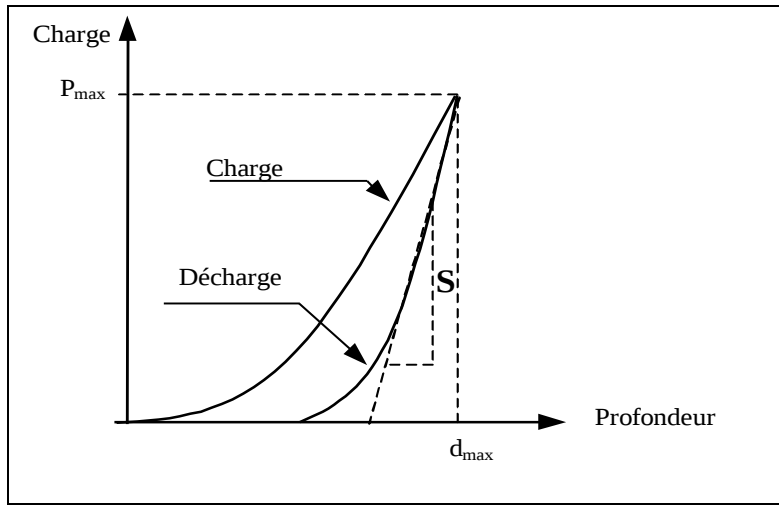


Figure II.16. Courbe théorique charge - déplacement pour un matériau élastoplastique.

L'interprétation des courbes obtenues permet de valoriser différentes grandeurs mécaniques telles que la dureté, le module d'élasticité et la ténacité. En outre, ces courbes nous indiquent le comportement de la couche.

On mentionne que les indentations à l'échelle nanométrique permettent de déterminer les propriétés mécaniques des couches minces sans qu'elles soient influencées par le substrat. En effet, la contribution du substrat est généralement considérée comme négligeable quand l'enfoncement maximal de l'indenteur est inférieur au dixième de l'épaisseur du dépôt [18] (en fait cette « règle » n'est qu'une approximation, la profondeur de pénétration à partir de laquelle le substrat influence la mesure dépend des caractéristiques mécaniques de la couche déposée et du substrat). L'épaisseur des couches minces pour des dépôts PVD étant de quelques micromètres, les charges appliquées doivent être de l'ordre de quelques dizaines de mN.

Il faut mentionner que cette technique de nanoindentation s'appuie sur le modèle d'Oliver-Pharr [18] qui permet de déterminer l'évolution de la dureté et du module d'Young en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur et d'en déterminer les caractéristiques.

b) Module d'élasticité

L'enregistrement de l'évolution de la charge P en fonction de la profondeur d'indentation d , permet d'observer un hystérésis entre les cycles charge et décharge, dû à la déformation élastoplastique lors de la charge.

Les propriétés élastiques sont déterminées à partir de la courbe de décharge. Le module d'élasticité du dépôt peut être calculé à l'aide des équations II.3 et II.4 suivantes :

$$S = \frac{dP}{dd} = \frac{2 \times E_{rel} \sqrt{A}}{\sqrt{\Pi}} \times \beta = \frac{P_{max}}{d_{max} - d_0} \quad (\text{Équation II-3})$$

$$\frac{1}{E_{rel}} = \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} + \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \quad (\text{Équation II-4})$$

Avec :

β une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur :

- Indenteur à base triangulaire : $\beta = 1,034$
- Indenteur à base carrée : $\beta = 1,012$
- Indenteur à base circulaire : $\beta = 1,0$

S : la raideur de contact pour la portion de décharge ;

P [N]: la charge de l'indentation ;

d [mm]: la profondeur de pénétration ;

A [mm²]: l'aire de projection d'indentation sur la surface de dépôt ;

ν_d : le coefficient de Poisson du dépôt ;

ν_{ind} : le coefficient de Poisson du matériau de l'indenteur ;

E_d [GPa]: le module d'élasticité du dépôt ;

E_{ind} [GPa]: le module d'élasticité du matériau de l'indenteur ;

E_{rel} [GPa] : le module d'élasticité relatif.

La fonction d'aire $A(d)$ pour une géométrie parfaite est donnée par l'équation II.5 :

$$A = C_0 \times d_c^2 \quad (\text{Équation II-5})$$

Avec

C_0 : une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur égale à :

- Indenteur à base carrée : $C_0 = 2,598$.
- Indenteur à base triangulaire : $C_0 = 24,5$.

d_c : la profondeur de pénétration au cours de l'indentation se calcule par l'équation II.6 suivante :

$$d_c = d_{Max} - \varepsilon \frac{P_{Max}}{S} \quad (\text{Équation II-6})$$

Où ε est une constante géométrique qui vaut :

- 1,00 pour un indenteur à base carrée,
- 0,72 pour un indenteur conique,
- 0,75 pour un indenteur à base triangulaire.

Le module d'élasticité des dépôts atomistiques dépend :

- Du procédé et des paramètres de dépôt qui déterminent sa microstructure (porosité, forme des grains, contact entre les grains),
- De la méthode appliquée pour déterminer le module,
- Du matériau du dépôt.

Le système de type NANO Indenter XP (figure II.17) permet de manière rapide et fiable d'accéder aux données mécaniques à l'échelle submicronique. Il faut définir simplement la charge maximale, ou la profondeur d'indentation, pour des mesures courantes de dureté et de module d'élasticité.



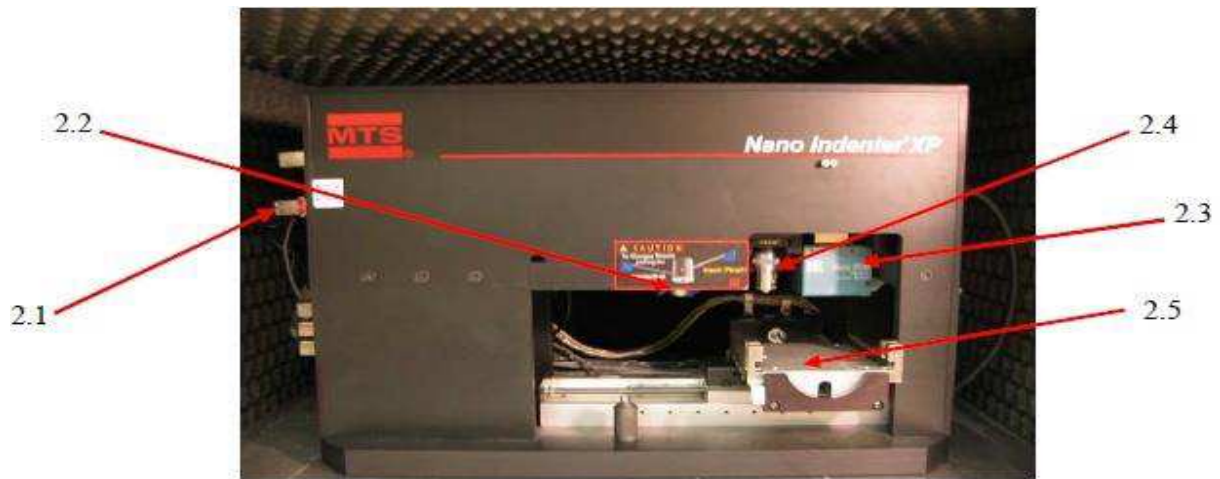


Figure II.17. Système de nanoindentation MTS du centre Arts et Métiers de Lille.
 (1.1) Support d'isolation de vibration, (1.2) table pneumatique, (1.3) nanoindenteur XP, (1.4) détecteur de vibrations de la table pneumatique, (2.1) Communication Mode Cable, (2.2) Indenteur XP, (2.3) Indenteur DCM, (2.4) Microscope, (2.5) déplacement X, Y.

Les propriétés mécaniques, à savoir les mesures de rigidité ou de dureté, ont été étudiées en mode dynamique en continu c'est-à-dire en adoptant la méthode CSM (continuous stiffness measurement). L'indenteur utilisé est un diamant Berkovich à trois faces avec un demi-angle au sommet de $65,27^\circ$. Le mode CSM est utilisé en imposant une amplitude d'oscillation de 4 nm et une fréquence de 45 Hz. Le chargement maximal P était de 750 mN.

II.3.3. Caractérisations tribologiques

II.3.3.1. Dégradation des matériaux par usure

L'usure est une conséquence du frottement, de l'abrasion.... D'une manière générale, le frottement apparaît lorsque l'on déplace deux corps en contact l'un par rapport à l'autre, comme c'est le cas par exemple en usinage. Par conséquent, l'usure est définie comme la perte progressive de matière de la surface d'un corps par suite du mouvement relatif par rapport à un autre corps en contact (Figure II.18).

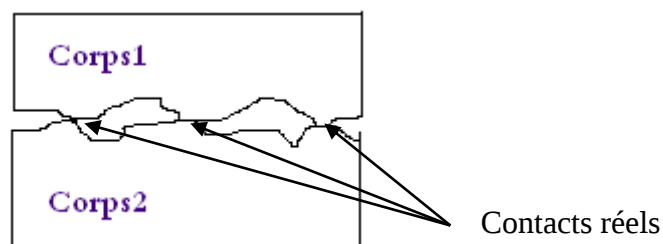


Figure II.18. Deux corps solides en contact.

La notion de troisième corps est instaurée par Berthier en 1996 [19]. En effet, le troisième corps est formé de particules qui se détachent des deux premiers corps. Ce phénomène assure plusieurs fonctions. Il peut participer à l'accommodation de la vitesse de glissement entre les deux premiers corps, supporter réellement la charge appliquée au contact et séparer les deux matériaux. L'arrachement définitif de ces particules du contact construit l'usure. Pour cela, on ne parle plus de perte de masse des matériaux mais de perte de troisième corps.

En général, on distingue deux modes fondamentaux d'usure : l'usure adhésive et l'usure abrasive.

- L'usure adhésive se traduit par le transfert de matière d'une pièce frottant sur la surface d'un solide antagoniste.
- L'usure abrasive quant à elle est produite par l'action de corps étrangers durs et pulvérulents, présents entre deux surfaces en mouvement relatif ou encastrés dans l'une des deux surfaces. En fonction de la nature et de la granulométrie des corps étrangers ainsi que de la rugosité et du module d'élasticité des matériaux en frottement, les surfaces se déforment soit élastiquement, soit plastiquement. L'usure abrasive se manifeste par la formation de sillons et la création de micro copeaux.

Il ressort donc que le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux, mais qu'il dépend des caractéristiques mécaniques et structurales des deux matériaux en contact et des conditions de sollicitation.

Des essais d'usure ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre TriboTester au CER Arts et Métiers ParisTech de Lille (Figure II.19). La bille est en acier (100Cr6, de diamètre 1000 mm) et le plan est animé d'un mouvement alternatif. Cette configuration entraîne une expulsion des débris d'usure en dehors de la zone de frottement. La charge appliquée au contact est de 5 N avec un frottement alternatif toutes les 8 s. Le temps de frottement est de 45 mn ce qui correspond à 5000 cycles du mouvement. La température de tous les essais étant ambiante et l'humidité est de 38 %.



Figure II.19. Tribomètre configuration Pion/Plan CER Arts et Métiers ParisTech de Lille.

De plus, grâce au tribomètre, nous pouvons avoir une idée qualitative de l'adhérence de la couche sur le substrat. En effet, si lors d'un essai la couche ne résiste pas au frottement et qu'elle se désagrège, ou si des fissures apparaissent ainsi que des arrachements le long de la trace d'usure, c'est qu'elle n'a pas une bonne adhérence.

II.3.3.2. Dégradation des matériaux par tribocorrosion

La tribocorrosion est un terme utilisé pour décrire la dégradation des matériaux due à la combinaison des actions électrochimiques (corrosion) et tribologiques (frottement) [20,21]. Due à un effet synergétique, la perte des matériaux peut être plus importante que la somme des pertes dues à l'usure et à la corrosion prises séparément.

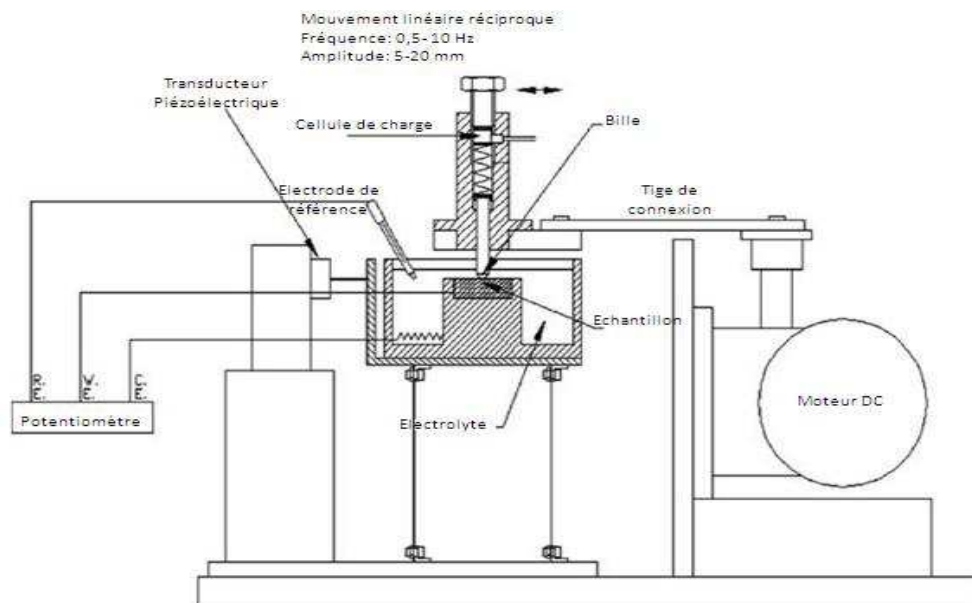


Figure II.20. Principe schématique de la machine Tribocorr [22].

De nombreuses équipes de recherche ont tenté de quantifier la synergie d'un tribosystème dans un environnement agressif. En revanche, peu d'investigations présentes dans la littérature traitent les phénomènes de l'usure combinée à la corrosion pour les couches minces.

Un dispositif expérimental a été conçu et construit pour faire des tests d'usure dans des milieux corrosifs à l'université de McGill à Montréal-Canada [23]. La configuration bille-sur-plan, en mode glissant, a été utilisée dans ce dispositif, où le contact entre la bille et l'échantillon est complètement immergé dans l'électrolyte (Figure II.20). Pour notre étude, l'électrolyte sera constitué de jus de bois de chêne rouge préparé par le Centre de Recherche sur la Forêt FPInnovations (Québec, Canada).

L'échantillon est également connecté à un potentiomètre afin de contrôler les paramètres électrochimiques, tels que le potentiel et le courant (figure II.21).

Des techniques électrochimiques ont été utilisées pour contrôler la cinétique des réactions de corrosion, pour évaluer séparément le rôle de la corrosion et de l'usure dans la dégradation totale du matériau, et pour évaluer aussi la synergie entre eux. A la suite de cette synergie, la masse réelle perdue peut être supérieure à la somme des pertes dues à l'usure et à la corrosion agissant séparément [24,25]. La perte de masse totale pourrait être exprimée par l'équation II-7 suivante :

$$M_{\text{tot}} = M_{\text{mech}} + M_c + M_{\text{syn}} \quad (\text{équation II-7})$$

Avec M_{tot} la masse totale, M_{mech} la masse perdue suite au frottement, M_c la masse perdue suite à la corrosion et M_{syn} la perte due à la synergie de l'usure et de la corrosion. En outre, le frottement et l'usure modifient la sensibilité du matériau à la corrosion ce qui peut influencer les conditions de frottement [26], on peut donc écrire (Equation II. 8) que :

$$M_{\text{syn}} = M_{c\text{-usure}} + M_{\text{usure-c}} \quad (\text{équation II-8})$$



Figure II.21. Machine de Tribocorrosion-Ecole Polytechnique de Montréal LARFIS.

L'interaction entre les processus tribologiques et électrochimiques est très complexe. Cette interaction est d'intérêt croissant et attire de plus en plus l'attention de groupes de recherche. La plupart des tests de tribocorrosion impliquent la combinaison de techniques électrochimiques avec des expériences tribologiques dans des solutions électrolytiques. Trois électrodes sont généralement utilisées pour mesurer et contrôler les paramètres électrochimiques à savoir le potentiel et le courant d'une surface conductrice soumise à des tests d'usure classiques.

Les techniques électrochimiques comprennent la mesure du potentiel en circuit ouvert, la polarisation potentiodynamique, la polarisation potentiostatique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Ces techniques sont largement utilisées dans les sciences de corrosion pour caractériser les matériaux en termes de résistance à la corrosion et sont de plus en plus souvent appliquées dans des expériences de tribocorrosion afin de suivre *in situ* et en temps réel l'effet de l'usure mécanique sur la cinétique des réactions de corrosion.

Les essais de tribocorrosion ont été réalisés sur des revêtements déposés sur acier XC100. On a respecté les mêmes conditions que pour les tests d'usure afin d'étudier l'effet de la solution du jus de bois sur les revêtements avant, pendant et après usure. Le choix du jus de bois a été basé sur le fait que les applications visées par l'élaboration des couches dans ce travail de thèse sont bien les outils de coupe du bois. La préparation de la solution du jus de bois sera détaillée au chapitre 5 de ce manuscrit.

II.3.3.3. Adhérence des matériaux

Certaines conditions doivent être assurées pour juger de la bonne qualité d'un couple revêtement/substrat. La zone interfaciale conditionne la tenue en service mécanique de l'ensemble. En effet, sous une sollicitation mécanique externe ou l'effet de contraintes

résiduelles, le matériau de la couche doit être adhérent au substrat pour assurer son rôle de revêtement de protection.

Pour déterminer l'état d'adhérence, plusieurs méthodes sont à disposition. Parmi elles, le scratch-test qui consiste à déplacer un indenteur à une vitesse constante à la surface d'un matériau revêtu tout en augmentant progressivement la charge normale appliquée notée L (figure II.22).

Lors du chargement, une fissuration se crée dans la couche précédant son arrachement pour un niveau de charge supérieur. Étant donné que cette charge critique se produit souvent dans le domaine de déformation plastique de la couche, son analyse reste difficile à réaliser.

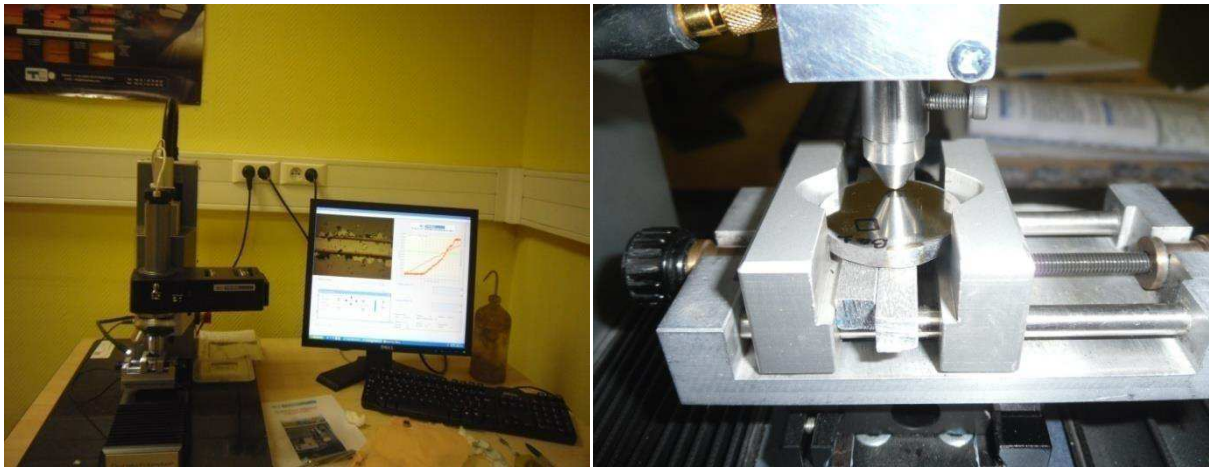


Figure II.22. Dispositif de scratch-test CER Arts et Métiers Lille.

Steinmann *et al.* [27] ont montré que l'adhérence d'un revêtement dépend d'un grand nombre de paramètres intrinsèques relatifs aux conditions de l'essai (notamment la nature de l'indenteur, la vitesse de sollicitation ...) mais aussi des paramètres extrinsèques relatifs à l'échantillon comme la procédure de préparation du substrat, sa dureté et l'épaisseur du revêtement en question.

Les essais de scratch-tests ont été réalisés au CER Arts et Métiers ParisTech de Lille en utilisant un « Scratch Tester Millenium 200 » équipé d'un microscope optique, d'un système de détection de l'émission acoustique et d'un capteur de force tangentielle comme le montre la figure II.23.

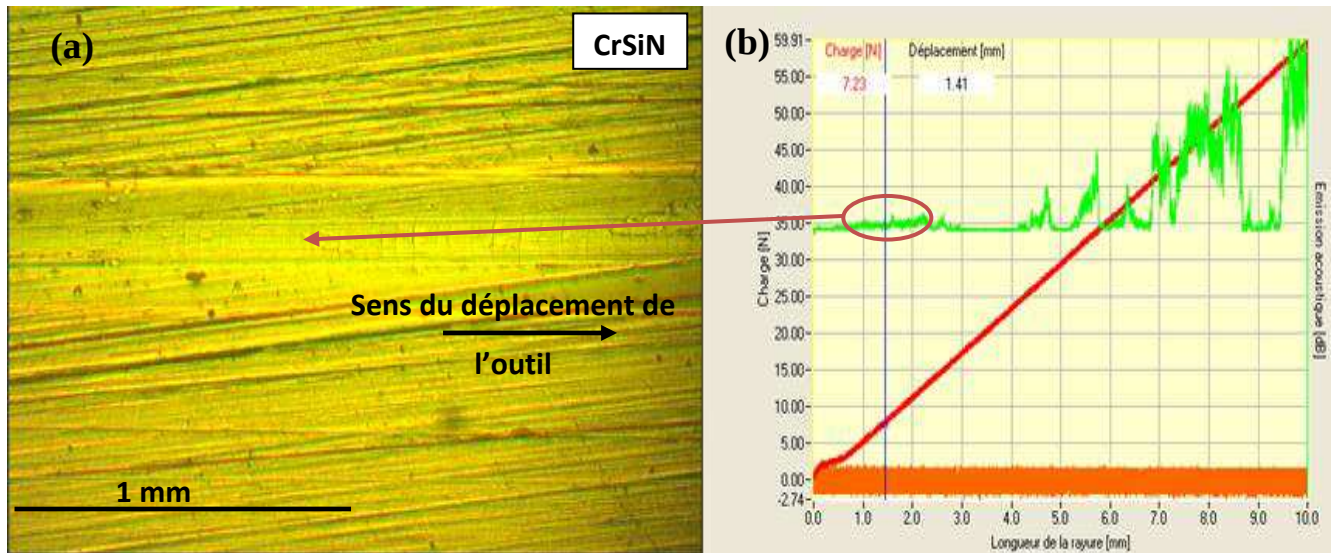


Figure II.23. (a) Micrographie d'un essai de scratch-test, (b) évolution de la charge normale progressive et variations de l'émission acoustique en fonction de l'état des fissures.

La charge normale est appliquée par l'intermédiaire d'un moteur électrique. La charge minimale est de 0,1 N et la charge maximale est de 200 N. Tous les essais ont été effectués avec une pointe conique en diamant de type Rockwell C de 200 μm de rayon et d'angle au sommet de 120°. L'appareil permet de faire des essais sur une longueur de rayage maximale de 30 mm. Nous avons calibré la sensibilité acoustique entre 5 et 16 et sélectionné manuellement avec le microscope la zone de départ de la rayure. La fréquence d'acquisition des données est de 5 kHz. Pour nos tests de scratch-test nous avons appliqué un effort progressif de 200 N sur une longueur de 10 mm.

Selon les émissions acoustiques et les observations optiques on peut qualifier et quantifier la qualité de l'adhérence du revêtement. La charge critique L_{C1} est une charge critique adhésive qui est accompagnée par l'apparition de fissures au niveau du bord de la piste et/ou de fissures perpendiculaires à la trace du scratch. La charge L_{C2} est une charge critique cohésive qui annonce le délaminage des couches. Au-delà de ces deux charges apparaît une charge critique L_{C3} qui présentera la délamination totale du revêtement.

II.4. Conclusion

Le dépôt de couches minces par méthodes PVD est un procédé qui appartient à la famille des traitements de surface sous vide. Il est destiné à améliorer les différentes caractéristiques des matériaux de base. L'optimisation des conditions opératoires est nécessaire pour obtenir des couches pouvant être utilisées en industrie. L'ensemble des techniques utilisées pour caractériser les dépôts de ce travail est regroupé dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées

TECHNIQUE	Propriété recherchée	LIEU
Système Nordiko RF	Revêtement	LaBoMaP- Cluny
Système de pulvérisation DC	Revêtement	FEMTO-ST-Besançon
MEB	Epaisseur+morphologie	LaBoMaP-Cluny
EDS+WDS	Composition chimique	LaBoMaP-Cluny
MEB-HR	Morphologie de croissance des couches	ICB-Dijon
DRX	Phases+ structures cristallines	FEMTO-ST- Besançon UAB-USA ECAM-Lyon
XPS	Composition chimique et état énergétique	ICB-Dijon LARFIS-Montréal
AFM	Morphologie + rugosité	LMMP-Tunis
Profilomètre Optique	Epaisseur, largeur et profondeur de la trace d'usure	LaBoMaP-Cluny MSMP-Lille
Nanoindentation	Dureté et rigidité	MSMP-Lille
Tribomètre	Coefficient de frottement, coefficient spécifique d'usure	MSMP-Lille
Scratch-test	Adhérence L_{c1}, L_{c2} et L_{c3}	MSMP-Lille
Tribocorrosion	Potentiel à circuit ouvert, coefficient de frottement, coefficient spécifique de l'usure	LARFIS-Montréal

Références Bibliographiques

- [1] Jun PENG, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, n°432, 2006, pp12-13.
- [2] W. H. Bragg, The universe of light Macmillan New York (1934).
- [3] Lech Pawlowski, Dépôt physiques Techniques, Microstructures et Propriétés, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003, pp153.
- [4] P.M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd ed., William Andrew, 2009.
- [5] D. Lagadrillère, Méthodes d'analyse par spectrométrie.
- [6] <http://www-ipcms.u-strasbg.fr/IMG/pdf/microanalyseX-08.pdf>
- [7] F. Maurice, L. Meny, R. Tixier, Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, Les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, 1978
- [8] A. Perrin, Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours d'André Perrin de l'Université de Rennes 1), http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html. 04/11/2011 (11/03/2011).
- [9] R. Fliti, Master 2R (IMS) LaBoMaP, Caractérisation en usure de revêtements par tribométrie haute température pour des applications mécaniques (2012).
- [10] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse n°2010-ENSAM-0059.
- [11] D. François, Techniques de l'ingénieur, Essais mécaniques des métaux : Essais de dureté, M123.
- [12] J.L. Lebrun, Contraintes résiduelles et hétérogénéités de structures et de déformations : Classification et méthodes expérimentales de détermination. Mécanisme et Mécanique Des Matériaux Multifonctionnels, page 41, 1997.
- [13] K. Inal, J.L. Lebrun, Approches numériques et expérimentales du passage micro-macro dans des aciers austéno-ferritiques. 40e Colloque de Métallurgie, volume 8, pages 69– 74, Saclay, France, 1998. J. Phys. IV France.
- [14] A.G. Evans, J W Hutchinson, The thermomechanical integrity of thin films and multilayers, Acat Metall. Mater., 43(7):2507–2530, 1995.
- [15] M.F. Doerner, W.C. Oliver, G M Pharr, F.R. Brotzen, Thin Films: Stresses and Mechanical Properties II, volume 188. Materials Research Society, 1990.

- [16] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de doctorat ENSAM de Cluny, 2001 pp 29.
- [17] G. G. Stoney, Proc. R. Soc. (London) A82, 172, 1909
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Journal of Materials Research, vol 7 (1992) 1564-1582.
- [19] Y. Berthier, M. Godet's, Tribology, 32 (1996) 21-30.
- [20] P. Ponthiaux, S. Mischler, C. Richard, F. Wenger, De la tribocorrosion, 2004, pp. 229-255.
- [21] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, 46(2001), 3913-3929.
- [22] M. Azzi, M. Benkahoul, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapeiha, L. Martinu, Wear 267 (2009) 882-889.
- [23] M. Azzi, "Role of synergy between wear and corrosion in degradation of materials", Thèse de doctorat de l'université de McGill, Canada.
- [24] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, Wear, 237 (2000) 63.
- [25] S. Mischler, E. Rosset, G.W. Stachowiak, D. Landolt, Wear, 167 (1993) 101.
- [26] S. Mischler, Tribology International, 41 (2008) 573-583.
- [27] P.A Steinmann, Y. Tardy, H.E. Hintermann, Thin Solid Films, 96(1985), 45-51.

Chapitre III

Caractéristiques des couches minces de nitrures de chrome obtenues par pulvérisation cathodique RF et DC

III.1. Introduction

Malgré les travaux réalisés pour synthétiser et caractériser des revêtements en nitrures de chrome qui sont omniprésents dans diverses applications industrielles, d'autres études restent encore à mener et à approfondir.

Certes les propriétés des films en pulvérisation cathodique magnétron sont étroitement liées aux paramètres de dépôt comme la tension de polarisation, la pression du gaz réactif, la durée de dépôt, la température. En revanche, la méthode de dépôt utilisée est aussi un paramètre déterminant pour la qualité des revêtements. Dans ce chapitre on s'intéresse à étudier l'influence du choix de la méthode de dépôt : la pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence RF et à courant continu DC, sur les propriétés mécaniques et tribologiques du système Cr-N.

III.2. Elaboration et caractérisation des couches en CrN obtenues par pulvérisation cathodique magnétron RF

Etant donné que les différentes propriétés d'un revêtement sont directement affectées par les paramètres de dépôt, des essais mécaniques et tribologiques sont effectués systématiquement pour les caractériser. De plus, une analyse de la structure et de la composition est réalisée par DRX pour révéler les phases en présence dans les revêtements.

III.2.1. Influence de la durée de dépôt

Tout d'abord, on commence par étudier l'influence de la durée de dépôt et suivre l'évolution de la vitesse de dépôt sur des substrats en silicium (100). Dans ce qui suit, on discutera l'influence de la durée de dépôt sur la composition, la structure et sur les propriétés mécaniques des couches de CrN. Les conditions expérimentales de cette première étude sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Conditions opératoires des dépôts de CrN obtenus par pulvérisation magnétron RF

Pourcentage d'Argon	80 %
Pourcentage d'azote	20 %
Pression de travail	0,4 Pa
Polarisation de la cible de chrome	-900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Temps de dépôt (mn)	30, 60, 90, 120 et 180
Décapage cible et substrat	oui

On rappelle que le choix de la pression de travail est important pour des revêtements destinés à des applications mécaniques. Cette pression doit être la plus faible possible, car la présence d'un très grand nombre d'espèces dans le plasma affecte la qualité des revêtements. La densité des particules augmente avec la pression de travail ce qui provoque un nombre important de collisions entre les espèces initialement présentes dans le plasma et les espèces pulvérisées. L'énergie cinétique, et par conséquent la mobilité de surface de ces particules pulvérisées décroît, ce qui est défavorable à la croissance de films compacts. On travaillera avec des pressions de l'ordre de 0,4Pa.

A la suite de chaque dépôt, des mesures d'épaisseurs des couches obtenues ont été effectuées pour déterminer la vitesse de dépôt du Cr et du Cr_xN_y . La vitesse de dépôt est plus grande pour le chrome (18,87 nm/min) que pour le Cr_xN_y (13,77 nm/min) comme le montre la figure III.1. Ces valeurs de vitesse vont servir pour réaliser des couches avec une épaisseur précise, selon l'application souhaitée, sans avoir recours au contrôle *in situ* de ce paramètre.

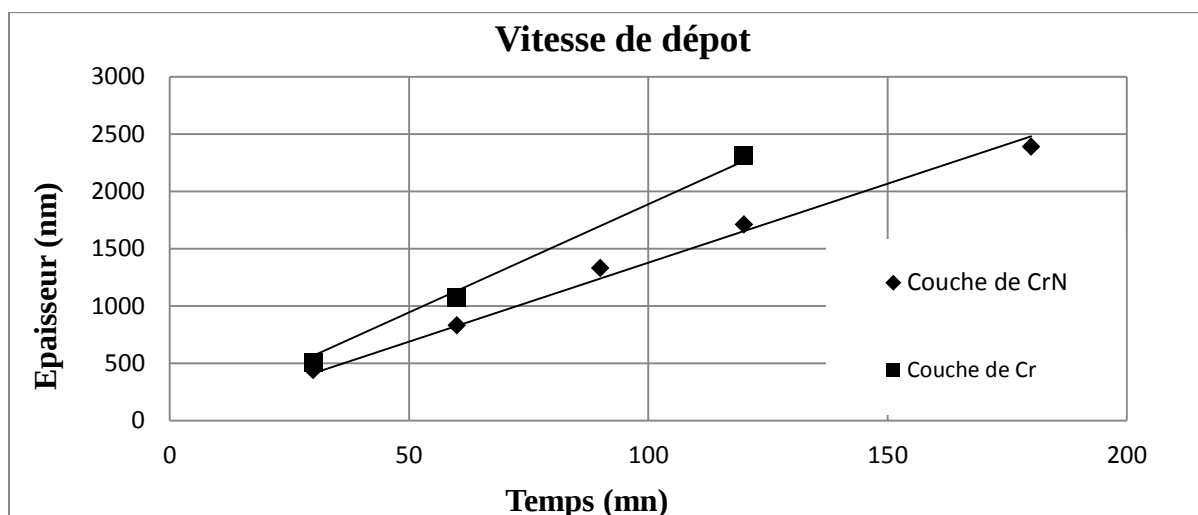


Figure III.1. Suivi de la vitesse de dépôt de Cr et CrN.

Par rapport à des études antérieures, on remarque que ces vitesses sont différentes de celles trouvées par Nouveau [1]. Ceci est dû aux différentes modifications effectuées sur le bâti de pulvérisation comme l'ajout d'un deuxième magnétron, le changement de la distance cible-substrat, la vitesse de pompage etc. A partir de ces vitesses, on pourra déterminer le temps nécessaire pour obtenir des couches avec des épaisseurs de 2 μm , cette valeur est choisie pour réaliser plus tard des essais de nanoindentation dans de bonnes conditions.

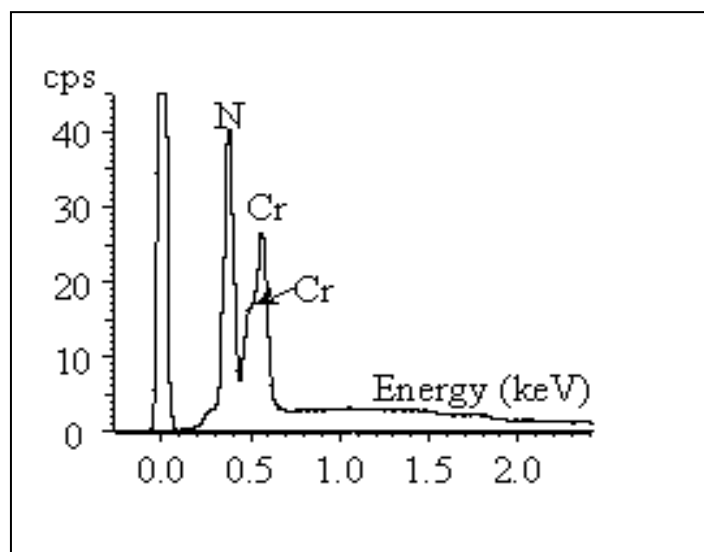


Figure III.2. Analyse EDS d'une couche de Cr_xN_y .

Une analyse en composition par EDS a été effectuée après chaque dépôt pour déterminer les pourcentages atomiques des constituants des revêtements. Les spectres EDS (figure III.2) montrent la présence des éléments Cr, N et O. On a observé la raie K_α de l'azote à 0,3924 keV, les raies $L_{\alpha1,2}$ du chrome à 0,573 et 0,5 keV et celle de l'oxygène K_α à 0,53 keV. Le tableau III.2 résume la composition de chaque revêtement.

Tableau III.2. Composition des couches de Cr_xN_y déterminées par EDS pour différentes épaisseurs de dépôt.

Temps de dépôt (mn)	Epaisseur (μm)	N (% at.)	O (% at.)	Cr (% at.)	N/Cr
30	0,44	42,2	5,7	52,1	0,81
60	0,83	46,5	3,8	49,7	0,94
90	1,13	52,3	3,1	44,6	1,17
120	1,57	41,3	5,6	53,1	0,78
180	2,39	47,8	5,4	46,8	1,02

Etant donné la contamination par l'oxygène dont le pourcentage varie entre 3,1 et 5,7 % at., les couches peuvent être cristallisées selon la phase CrN stœchiométrique voire sous-stœchiométrique. Ceci peut être attribué aux erreurs de mesure ou à l'inhomogénéité du

revêtement malgré le fait que tous les substrats aient été mis dans la zone d'homogénéité du porte-substrats [1].

Des observations au MEB de la coupe transversale des revêtements déposés sur des substrats en silicium permettent de vérifier, après clivage, les épaisseurs des couches qui sont indiquées dans le tableau III.2 ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie.

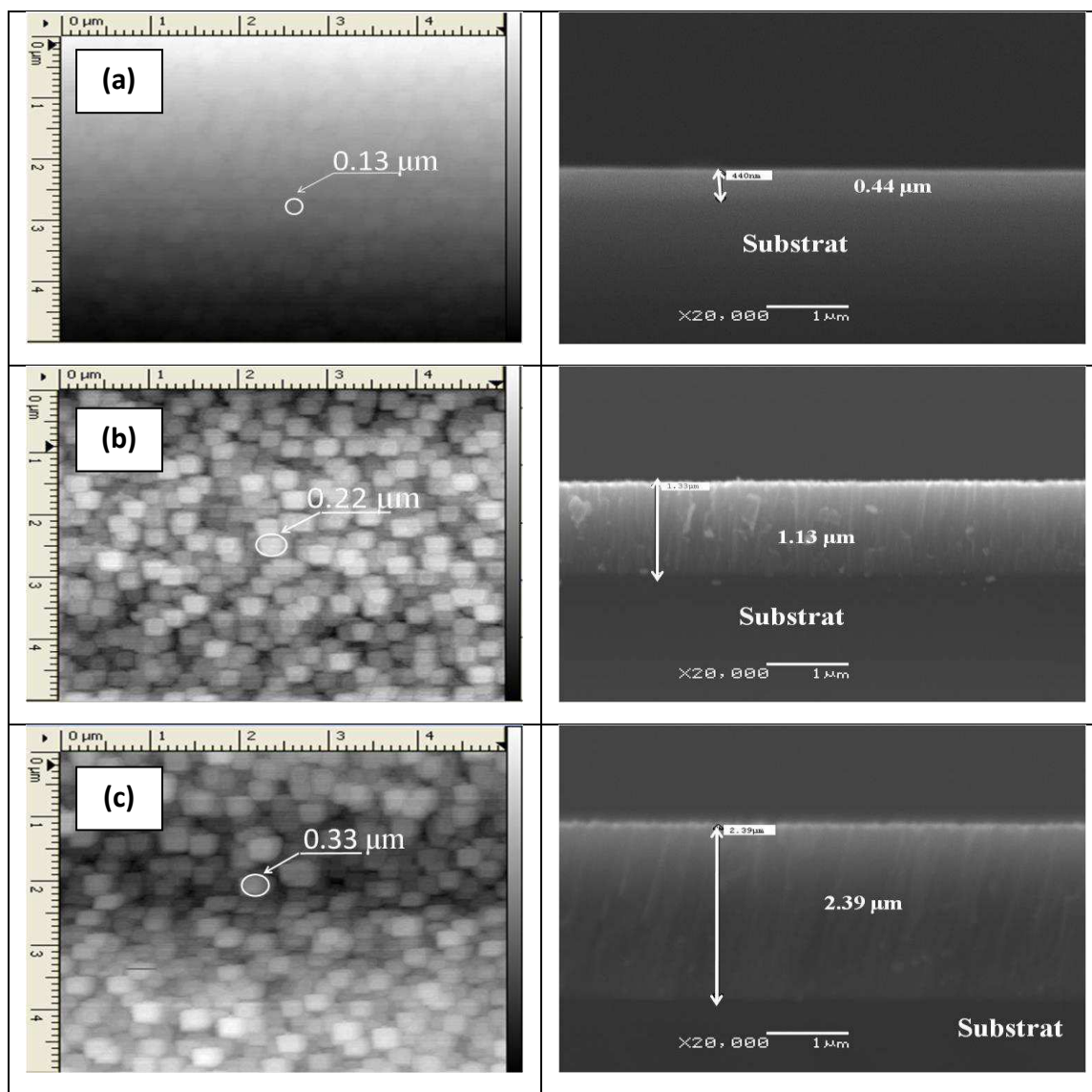


Figure III.3. Images AFM (gauche) et MEB (droite) pour respectivement les surfaces et les sections transversales des échantillons en Cr_xN_y obtenus avec des épaisseurs de a) 0,44 μm , b) 1,13 μm et c) 2,39 μm .

Une première interprétation de ces micrographies MEB mène à dire que le mode de croissance de ces films varie avec l'épaisseur de dépôt. Une croissance colonnaire marquée est observée sur les images MEB en coupe transversale.

Pour des faibles épaisseurs (0,44 μm), la couche est dense avec une dimension moyenne des colonnes de l'ordre de 0,13 μm . Elle passe à 0,33 μm pour un revêtement de 2,39 μm d'épaisseur comme montré sur la figure III.3c obtenue en AFM.

Tableau III.3. Variation de dimensions des colonnes et de la rugosité des couches avec leurs épaisseurs.

Epaisseur (μm)	Diamètre des colonnes (μm)	Rugosité RMS (nm)
0,44	0,13	44,9
0,83	0,18	30,2
1,13	0,2	15,7
1,57	0,22	8,8
2,39	0,33	4,7

On résume dans le tableau III.3 les valeurs de taille des colonnes et de rugosité RMS en fonction des épaisseurs. On observe qu'une épaisseur de la couche plus importante conduit à élargir les colonnes en croissance. En effet, au début de la croissance de la couche on commence par créer des îlots qui vont coalescer et gêner le mouvement de dislocations. On observe aussi sur les images AFM que la densité surfacique des colonnes diminue avec l'épaisseur, ce qui corrobore le fait que les colonnes sont plus grosses. Les couches devraient montrer une dureté qui diminue lorsque leur épaisseur augmente. On remarque que la rugosité diminue en fonction de la largeur des colonnes. La rugosité passe de 44,9 nm à 4,7 nm, ce qui prédit une surface plus lisse et une transformation de la structure des couches lorsque l'épaisseur de la couche change. On note, d'après cette évolution de la rugosité, que l'on a une transformation entre la zone 1 et la zone T caractérisée par une croissance plus dense et fibreuse (Figure I.12).

Hones [2] a modélisé le processus de dépôt comme la croissance de colonnes coniques, de différents diamètres, induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Figure III.3). Ce constat expliquerait que, pour des faibles épaisseurs, il y a présence de colonnes relativement identiques et de peu d'espaces vides, donc des couches relativement denses. Pour des épaisseurs plus élevées, la croissance en cônes induirait des espaces vides de plus en plus grands entre les colonnes, comme on peut le voir clairement sur la figure III.3, et donc une croissance moins dense.

Pour comprendre l'influence de l'état de cristallisation des couches, des analyses en DRX en incidence rasante ont été effectuées à l'UAB (Université d'Alabama de Birmingham (USA)) en utilisant une cathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$.

La figure III.4 présente les diffractogrammes de rayons X des revêtements en fonction de leur épaisseur.

On constate que quelle que soit l'épaisseur de la couche, les films sont tous cristallisés avec des intensités différentes selon l'épaisseur correspondante. Pour des faibles épaisseurs ($0,44 \mu\text{m}$), les pics de diffraction correspondent respectivement aux plans (011) et (110) des phases CrN et Cr pour les angles théoriques $38,05^\circ$ et $44,14^\circ$ (fiches ICDD numéros : 03-065-6914 et 00-001-1250). Les pics expérimentaux sont situés respectivement aux angles $38,5^\circ$ et $44,1^\circ$, ces pics sont légèrement décalés vers les grands angles par rapport aux positions théoriques sur la figure III.4. Lors de la croissance de la couche on enregistre les mêmes diffractions qui coïncident bien cette fois avec les valeurs théoriques. L'orientation cristalline (011) de la phase CrN devient prédominante au détriment de la phase Cr (110) à partir d'une épaisseur de $1,57 \mu\text{m}$.

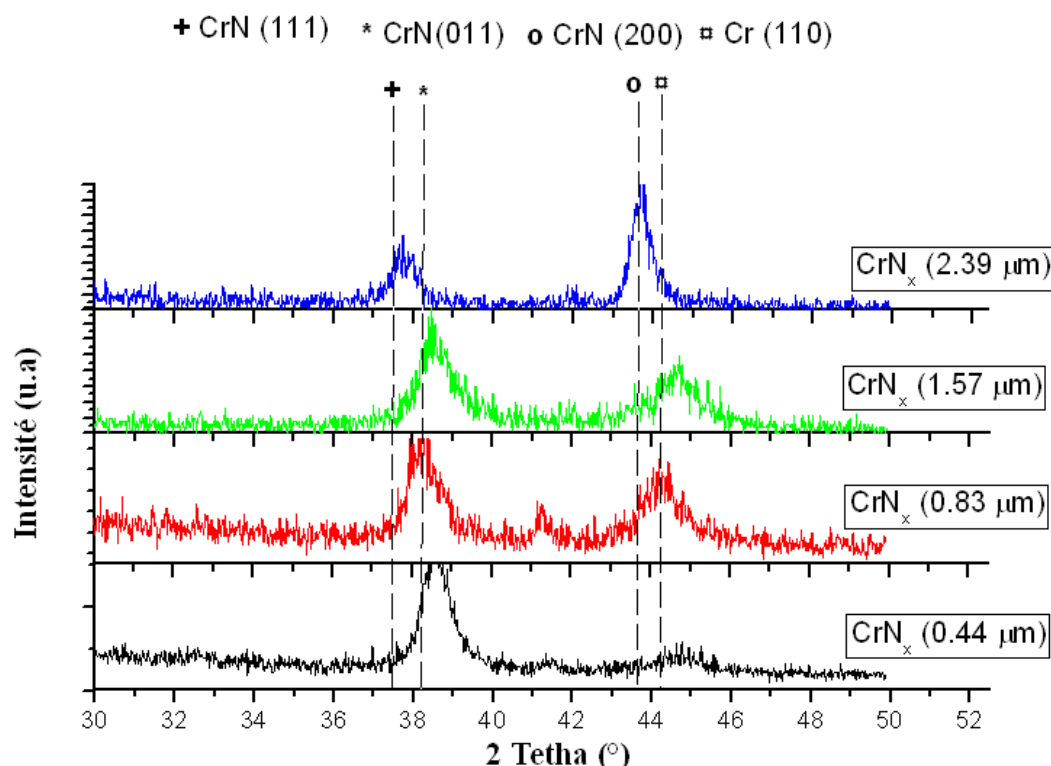


Figure III.4. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y obtenus en fonction du temps de dépôt.

Pour des épaisseurs plus importantes ($2,39\text{ }\mu\text{m}$), apparaissent les plans (111) et (200) de la phase CrN. Malgré la basse température de dépôt (environ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), les revêtements sont cristallisés en accord avec les travaux de Hones [2], Nouveau [1] et Gautier [3]. Ces évolutions sont évidemment liées aux conditions de dépôt choisies qui vont déterminer l'état d'orientation cristalline ainsi que la densification. En effet, le bombardement ionique au cours de la croissance de la couche peut provoquer des dommages au sein du réseau cristallin. Pelleg *et al.* [4] reportent l'évolution de la texture observée dans les couches minces à la minimisation de l'énergie libre qui se compose à la fois de l'énergie de surface et de celle de déformation. Si l'énergie de surface domine, les nitrures de structure cubique présentent l'orientation préférentielle (200) qui possède la plus faible énergie de surface. Par contre, si c'est l'énergie de déformation qui domine, alors l'orientation préférentielle des couches est (111).

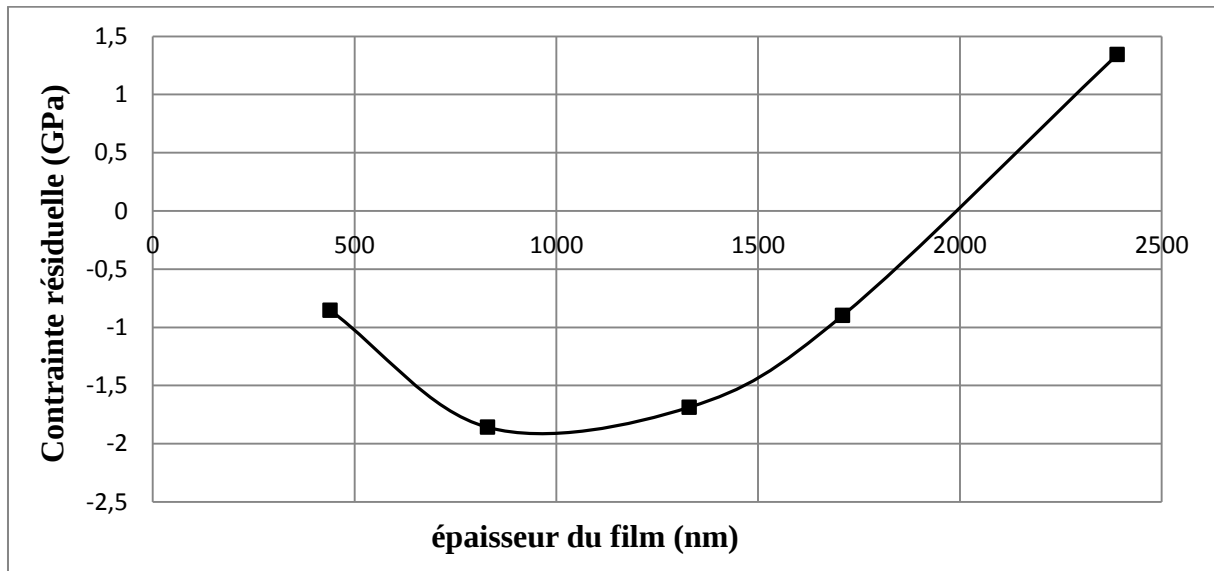


Figure III.5. Evolution de l'état de contraintes en fonction de l'épaisseur des couches obtenues.

Les revêtements obtenus dans le cadre de cette étude possèdent un état de contraintes en compression lorsque les épaisseurs sont inférieures à $2\text{ }\mu\text{m}$. Ces contraintes internes varient entre -0,5 et -2 GPa et sont la conséquence directe de décalage des pics aux plus grands angles ce qui signifie des petites distances inter réticulaires d_{hkl} . A partir de $2\text{ }\mu\text{m}$, les couches sont contraintes en tension (figure III.5) ce qui peut justifier les espaces vides dans ces revêtements ainsi qu'une densité plus faible. En outre, on observe qu'aux plus grandes épaisseurs on a enregistré des pics de diffraction quasiment aux positions théoriques ce qui explique peu de contraintes.

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des revêtements déposés sur des substrats en acier XC100.

La figure III.6 montre l'effet de l'épaisseur de la couche sur la dureté et le module d'Young des films de Cr_xN_y . La dureté et le module d'Young évoluent de la même manière que les contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur. On observe que pour les faibles épaisseurs, entre 0,44 et 0,83 μm , les duretés varient entre 16,5 et 14 GPa et les modules d'Young entre 225 et 208 GPa. Pour les épaisseurs qui dépassent 2 μm , les valeurs de dureté et de module d'élasticité chutent respectivement à 8,4 et 179 GPa. On confirme bien ici que les couches les plus épaisses, qui semblaient selon les observations au MEB et en AFM les moins denses, sont les moins contraintes et les moins dures.

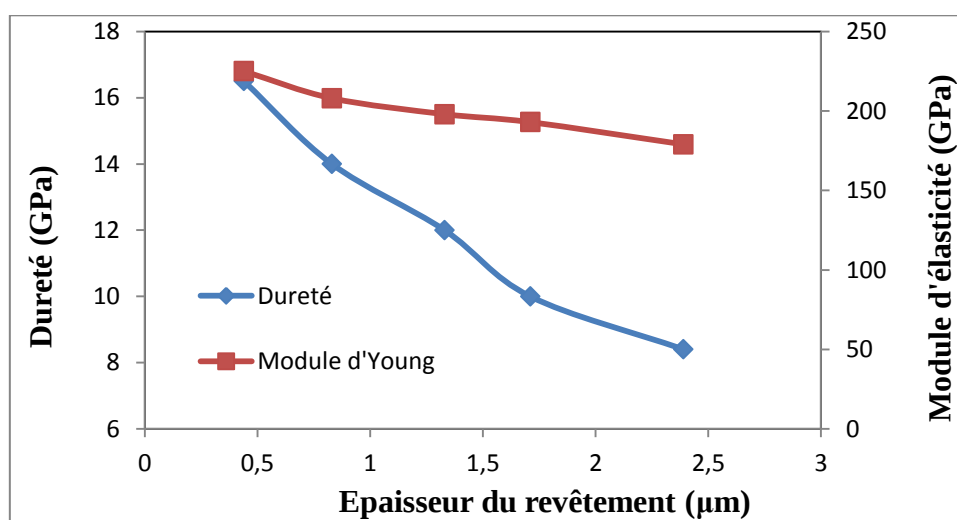


Figure III.6. Evolution des propriétés mécaniques en fonction des épaisseurs

Pour mieux comprendre l'évolution des propriétés mécaniques, on a tracé les variations de la dureté et du module d'Young en fonction des contraintes internes des couches. La figure III.7 présente une évolution décroissante de ces propriétés lorsque les contraintes de compression diminuent puis passent en tension lorsque l'épaisseur de la couche dépasse 2 μm .

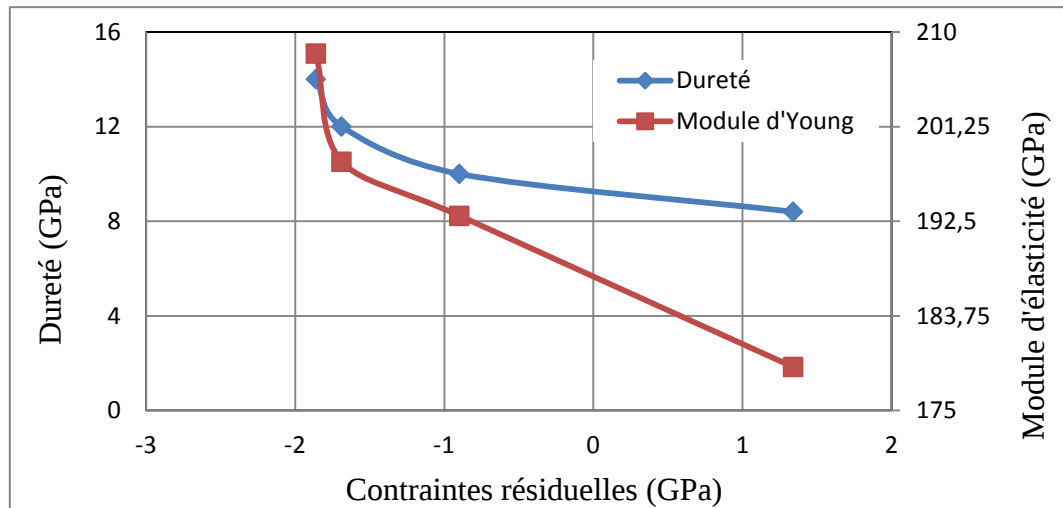


Figure III.7. Relation propriétés mécaniques/contraintes résiduelles.

La dureté des couches de CrN dépend de la taille des grains. C'est le paramètre majeur qui est défini par la relation de Hall et Petch [5]. Cette relation précise la variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille des grains selon l'équation:

$$\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2} \quad (\text{équation III-1})$$

Avec σ_0 la limite d'élasticité du monocristal, k une constante dépendant du matériau et d la taille moyenne des grains. En effet, lorsque la taille des grains augmente, cela engendre une diminution de la densité des joints des grains, qui jouent le rôle d'obstacles pour les dislocations, ce qui favorise la propagation de ces dernières.

Dans le but d'ajuster le temps de dépôt nécessaire pour obtenir une couche la moins contrainte possible, tout en ayant de bonnes propriétés mécaniques, on a étudié l'influence de la durée de dépôt. On adoptera alors une durée de 90 minutes pour la suite.

Etant donné que le procédé de dépôt est réactif, les propriétés mécaniques et tribologiques sont très sensibles aux contenus de l'azote dans les couches obtenues. De ce fait, il est important de chercher la pression partielle optimale du gaz réactif pour avoir la quantité d'azote adéquate et nécessaire pour obtenir des couches stœchiométriques. Ce type de structure confèrera aux couches un bon comportement vis-à-vis de l'adhérence des revêtements d'après Nouveau [1].

III.2.2. Effet du gaz réactif

Pour cette étude, on a adopté les mêmes conditions de dépôt que celles présentées dans le tableau III.1. On a fait varier la pression partielle d'azote, à cause de son rôle important dans l'obtention ou non d'un nitrure donné. Bien que le procédé de pulvérisation réactive ait montré son efficacité pour obtenir différents types de revêtements (métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou non...), il présente des inconvénients majeurs au niveau de l'instabilité du système lié à la quantité d'azote introduite. Certes il faut une quantité critique pour pouvoir nitrurer la cible ; cette valeur est accompagnée par le dépôt de ce que l'on appelle un composé de nitrure sur les surfaces réceptrices du système. Pour cette raison, il fallait que l'on dépose avec une quantité d'azote plus importante, suffisante pour pouvoir nitrurer la cible et former le nitrure de chrome.

Ceci peut toutefois nous mener à utiliser un excès d'azote qui aura certainement un impact direct sur les caractéristiques structurales et mécaniques des revêtements obtenus, ainsi que sur leur vitesse de dépôt. On rappelle que les dépôts ont été réalisés à une température de 200 °C sur des substrats en silicium orienté (100) ou sur acier XC100.

On commence par une analyse des compositions chimiques par EDS des revêtements obtenus après chaque variation de pression partielle. Le tableau III.4 présente la composition de chaque dépôt et son épaisseur en fonction de la pression partielle d'azote. On rappelle que la pression totale de travail est fixe et égale à 0,4 Pa. C'est alors le mélange gazeux qui est modifié pour chaque revêtement en jouant sur les pressions partielles d'argon et d'azote.

Les épaisseurs sont toutes déterminées de la même manière à partir des observations en MEB des coupes transversales.

Les spectres EDS obtenus après analyse des échantillons montrent la présence des éléments Cr, N et O. On observe la raie K_{α} de l'azote à 0,3924 keV, celle de l'oxygène à 0.5249 keV, et les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et 0,5 keV. Le taux d'oxygène ne dépasse pas 4 % at., ce qui est relativement acceptable pour un bâti qui ne possède pas un système de sas isolant la chambre de dépôt et un vide secondaire réalisé de l'ordre de 10^{-6} mbar.

Tableau III.4. Compositions et épaisseurs des revêtements en fonction de la pression partielle d'azote.

Pression partielle d'Azote (10^{-2} Pa)	Pourcentage d'azote (%)	Flux d'azote (sccm)	Flux d'Argon (sccm)	Epaisseur (μm)	% at. N	% at. O	% at. Cr	N/Cr
6	15	3	17	1,13	39,4	3,9	56,7	0,7
7,2	18	3,6	16,4	1,26	35,9	3,6	60,5	0,6
8	20	4	16	1,33	52,3	3,1	44,6	1,17
12	30	6	14	1	53,6	3	43,4	1,23
16	40	8	12	0,84	50	2,7	47,4	1,05
24	60	12	8	0,78	52,8	2,2	45	1,17

L'augmentation de la pression partielle d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le revêtement Cr_xN_y et une diminution de la teneur en chrome. A partir de $8 \cdot 10^{-2}$ Pa, on obtient des couches légèrement sur-stœchiométriques (avec des rapports N/Cr qui varient entre 1,05 et 1,23) accompagnées par une légère contamination par l'oxygène qui diminue avec l'élévation de la pression partielle d'azote.

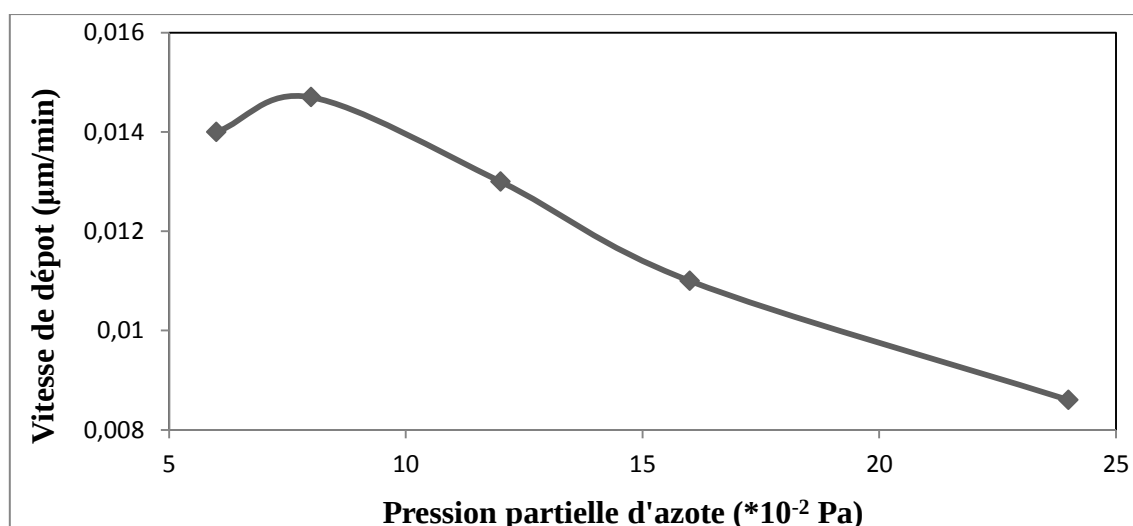


Figure III.8. Evolution de la vitesse de dépôt du Cr_xN_y en fonction de la pression partielle d'azote.

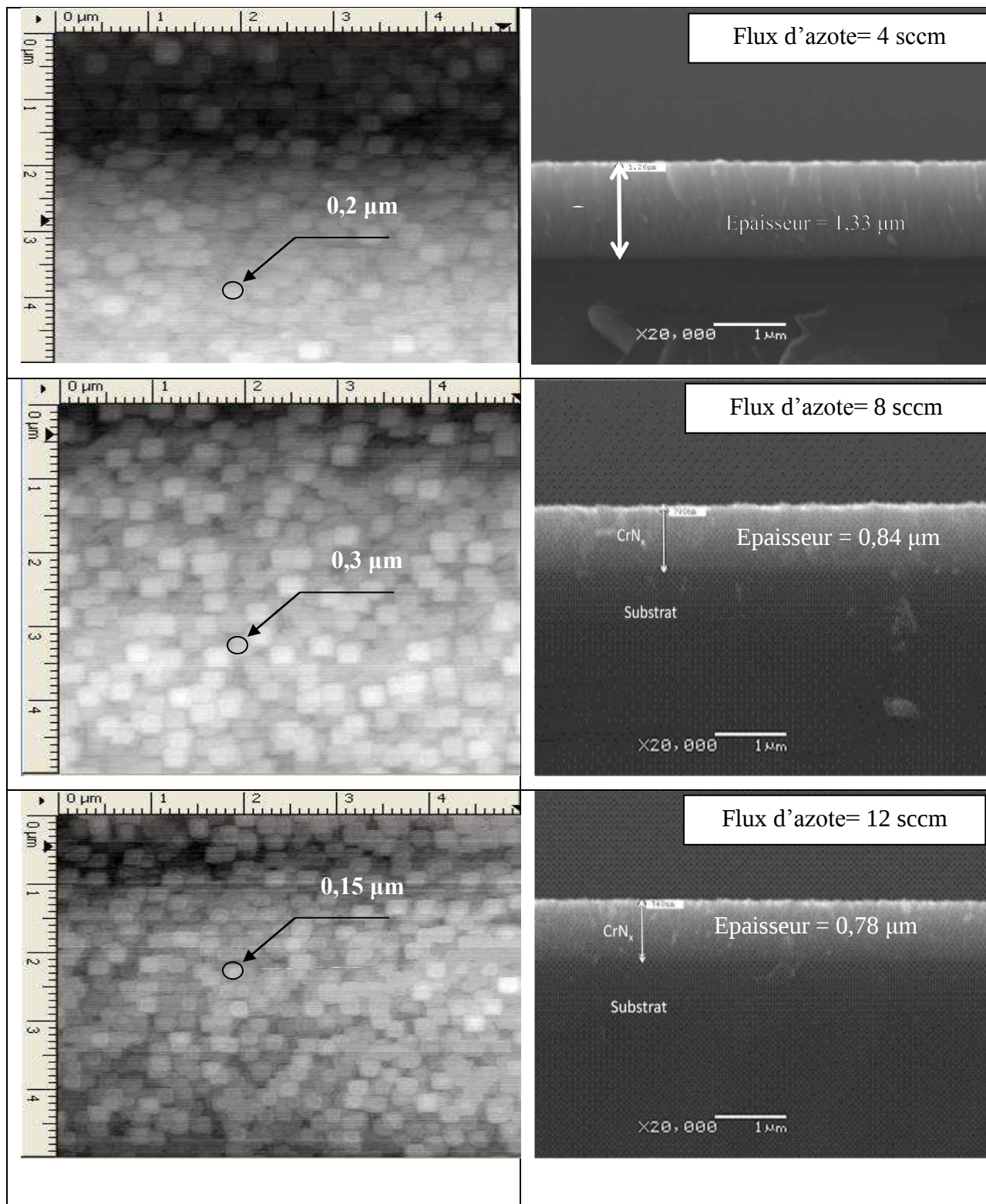


Figure III.9. Images MEB (droite) et AFM (gauche) pour respectivement les sections transversales et les surfaces des échantillons en Cr_xN_y obtenus avec des pressions partielles différentes d'azote.

Il est connu que les espèces les plus légères sont celles qui sont les plus pulvérisées, et dans le cas du dépôt de Cr_xN_y , c'est l'azote. Lorsque le flux des particules ionisées au voisinage du substrat augmente, ceci élève l'énergie des espèces ioniques ce qui entraîne le phénomène de re-pulvérisation des atomes des films. Ce phénomène induit la chute de la vitesse de dépôt comme constaté sur la figure III.8. La pression partielle de l'azote affecte alors l'épaisseur des revêtements.

Des observations en microscope électronique à balayage et AFM ont été réalisées. Il est à noter que la croissance de ces revêtements est colonnaire. Cette structure colonnaire se trouve dans la zone de transition entre les zones T et I comme spécifié dans le modèle de zones de structure de Thornton [6].

La morphologie de croissance des couches est très sensible à la pression partielle d'azote. En effet, pour des faibles pressions, le taux de pulvérisation est plus élevé puisque la quantité d'azote introduite ne permet pas de fabriquer un composé sur la cible ainsi que sur les parois réceptrices. De ce fait, lorsque l'on augmente la pression partielle d'azote, on augmente les espèces dans l'enceinte ce qui entraîne le dépôt d'un composé nitruré.

Etant donné que le gaz réactif réagit plus rapidement avec le métal, ici le chrome, qu'avec la couche composée nitrurée, le rendement de pulvérisation diminue. D'autre part, le nouveau composé présente un coefficient d'émission secondaire plus faible que le métal pur [7-9]. Un compromis doit être trouvé entre choisir une pression qui permet de nitrurer la cible de chrome sans toutefois déposer le composé nitruré, ou dépasser une certaine valeur critique pour pouvoir pulvériser le métal en présence de ce composé.

Le tableau III.5 montre la relation entre la taille des colonnes et l'augmentation de la pression partielle d'azote. Pour des faibles pressions ($6-7,2 \cdot 10^{-2}$ Pa), la couche est bien dense avec une taille moyenne des colonnes comprise entre 0,2 et 0,17 μm . Cette dernière passe à 0,3 μm si la pression atteint une valeur de $16 \cdot 10^{-2}$ Pa, puis diminue une fois la pression élevée jusqu'à $24 \cdot 10^{-2}$ Pa pour atteindre la valeur de 0,15 μm .

Tableau III.5. Influence de la pression partielle de l'azote sur la taille des colonnes, la rugosité et les propriétés mécaniques.

Pourcentage d'azote (%)	Pression partielle ($\cdot 10^{-2}$ Pa)	Taille moyenne des colonnes (μm)	Rugosité RMS (nm)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)
15	6	0.2	17,64	11	172
18	7,2	0,17	12,23	12	198
30	12	0.28	13,76	10	176
40	16	0,3	4,5	8	125
60	24	0,15	10,6	15	218

Les images AFM de la figure III.9 montrent des micrographies de la surface des revêtements obtenus avec différents flux d'azote (selon la variation de la pression partielle de l'azote).

La topographie présentée vérifie que l'on a une structure colonnaire avec quelques microporosités ce qui correspond à la zone 1 du modèle de structure de Thornton (Figure I.12). Les couches présentent des surfaces homogènes au niveau de la forme des nodules qui constituent la surface d'une couche, la taille de ces nodules varie entre 0,15 et 0,3 μm selon le pourcentage d'azote introduit dans l'enceinte de dépôt. La rugosité quant à elle, diminue lorsque la taille des colonnes augmente. Cette évolution montre que les valeurs de la rugosité RMS ne dépasse pas les 20 nm, ce qui prouve que les couches sont lisses ou très peu rugueuses dans la globalité.

Dans la suite, on s'intéresse à l'évolution des propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité et contraintes résiduelles) des couches dans le but de déterminer comment elles sont influencées en fonction de la quantité d'azote, mais aussi par leurs propriétés structurales. Dans ces conditions de dépôt, les valeurs de dureté et de module d'élasticité déterminées par nanoindentation sont données dans le tableau III.5. Ces valeurs ne varient pas de manière significative avec la pression partielle d'azote.

Néanmoins, on constate des valeurs maximales entre 12 et 15 GPa de dureté lorsque P_{N_2} atteint $7,2$ et 24.10^{-2} Pa. Ceci peut être justifié par l'effet de la taille des colonnes qui est du même ordre pour ces deux couches : $0,17$ et $0,15$ μm respectivement.

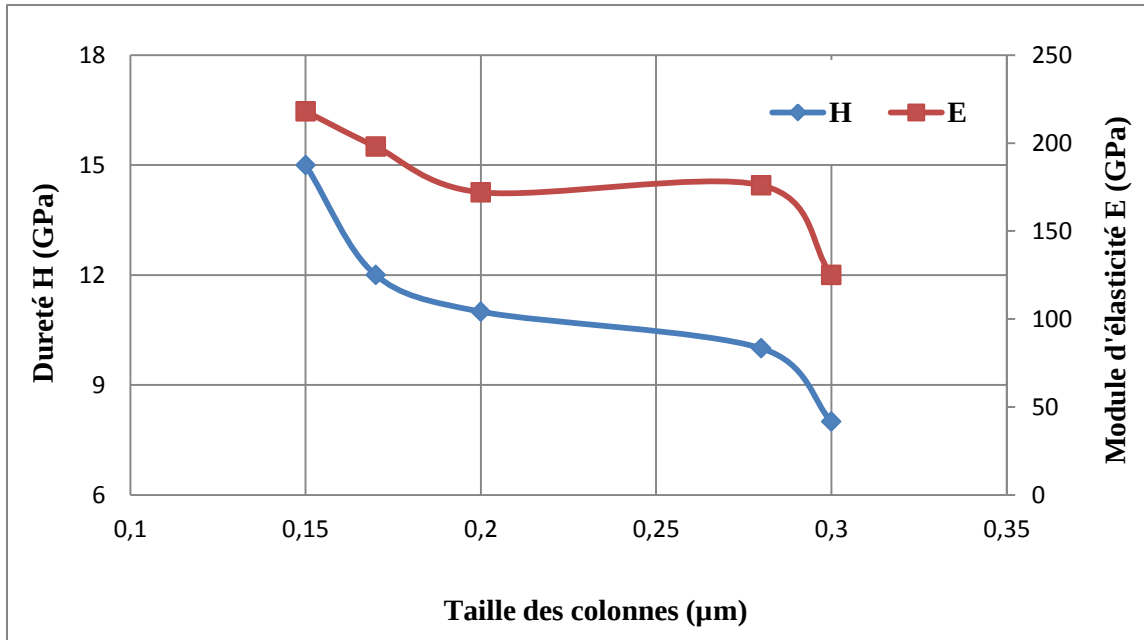


Figure III.10. Relation Dureté/taille des colonnes.

La figure III.10 montre la relation inversement proportionnelle entre la dureté et la taille des colonnes dans le revêtement, ceci peut être expliqué par l'effet de Hall et Petch.

D'un autre côté, les images AFM (Figure III.9) montrent aussi un état dense de ces revêtements, ce qui constitue un milieu favorable et dense en joints de grains. Ces joints de grains forment des obstacles et freinent le déplacement de dislocations dans les couches. Ce phénomène engendre l'amélioration des propriétés mécaniques.

Les diffractogrammes de rayons X des dépôts obtenus avec différentes pressions partielles d'azote sont représentés sur la figure III.11.

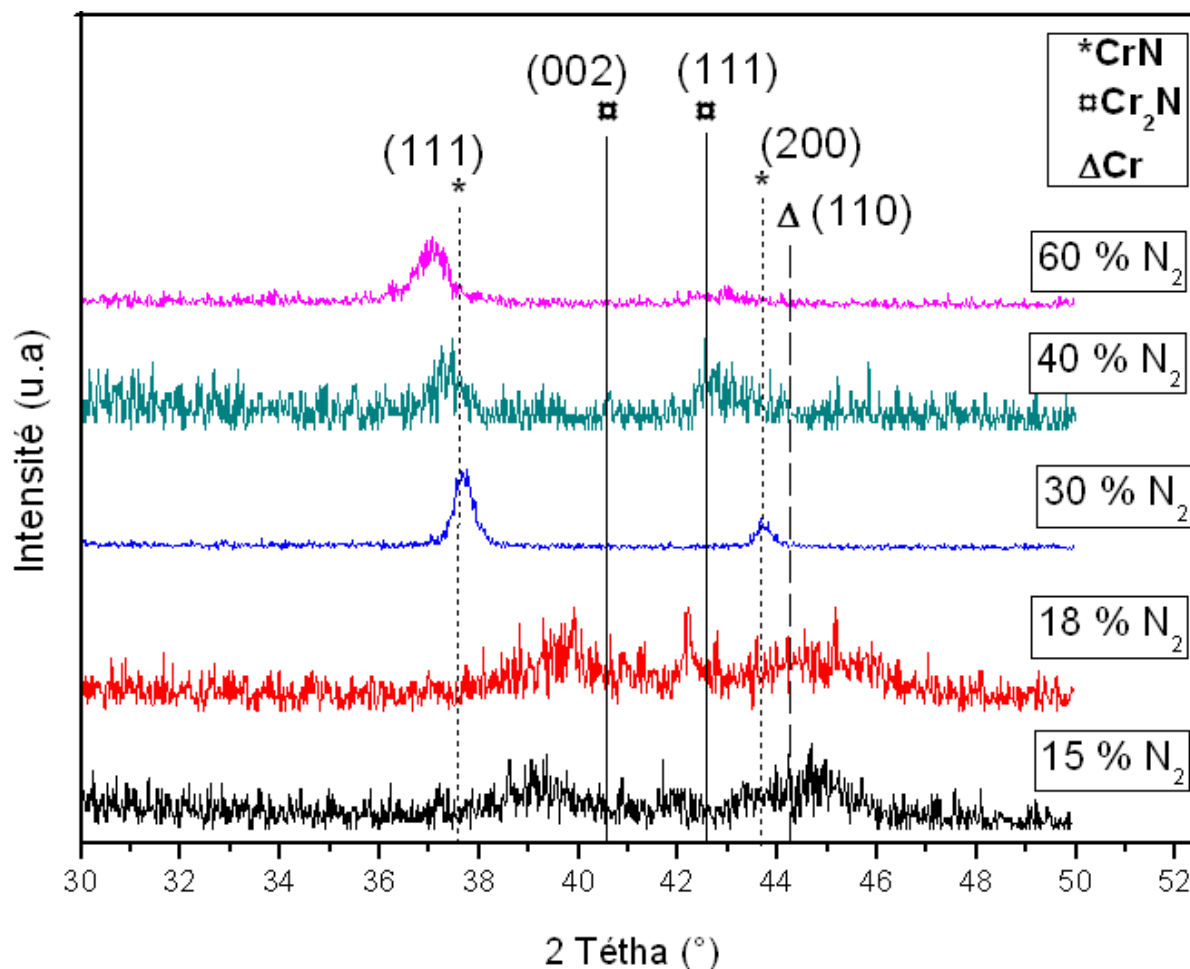


Figure III.11. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y obtenus à différents pourcentages d'azote introduit dans l'enceinte.

A basse pression, où la quantité d'azote est relativement faible (15 %), le diffractogramme de cette couche présente des pics larges qui indiquent que la couche est mal cristallisée. Cet état de cristallisation peut être dû au fait que le dépôt est réalisé sans chauffage du substrat. Eventuellement, on peut attribuer à cette couche la diffraction des phases Cr₂N selon les plans (002) à 40,6° (fiche ICDD numéro 00-001-1232) et Cr selon les plans (110) à 44,14° (fiche ICDD numéro 00-001-1250).

Lorsque l'on introduit 18 % d'azote ($P(N_2) = 7,2 \cdot 10^{-2}$ Pa), on observe sur le spectre de la couche concernée la diffraction de la phase Cr₂N selon les plans (111) à 42,6° (fiche ICDD numéro 00-035-0803), ce qui confirme la présence de la phase hexagonale.

Une transformation de structure est à signaler lorsque la quantité d'azote dépasse les 30 %. En effet, on a alors diffraction de la phase CrN légèrement sur-stœchiométrique selon le ratio N/Cr égal à 1,23 (tableau III.4). La phase CrN diffracte selon les plans (111) et (200) à 37,53°

et $43,73^\circ$ (fiche ICDD numéro 01-011-0065). Les positions théoriques coïncident avec celles trouvées expérimentalement.

A 60 % d'azote ajouté dans le plasma, ce qui correspond à une pression de $24 \cdot 10^{-2}$ Pa, on ne détecte que la phase CrN (111) à $37,53^\circ$ (fiche ICDD numéro 01-011-0065). La position du pic de diffraction de cette phase est décalée vers les petits angles. Ce décalage est traduit par des distances inter-réticulaires plus grandes, ce qui peut être expliqué par un écart de la stœchiométrie de ces couches, le rapport N/Cr étant supérieur à 1 (ratio de 1,17), et donc à l'insertion probable d'atomes d'azote en sites interstitiels [1,10]. En outre ce résultat prédit un état moins contraint de la couche ce qui est en accord avec les mesures de contraintes internes reportées sur la figure III.12.

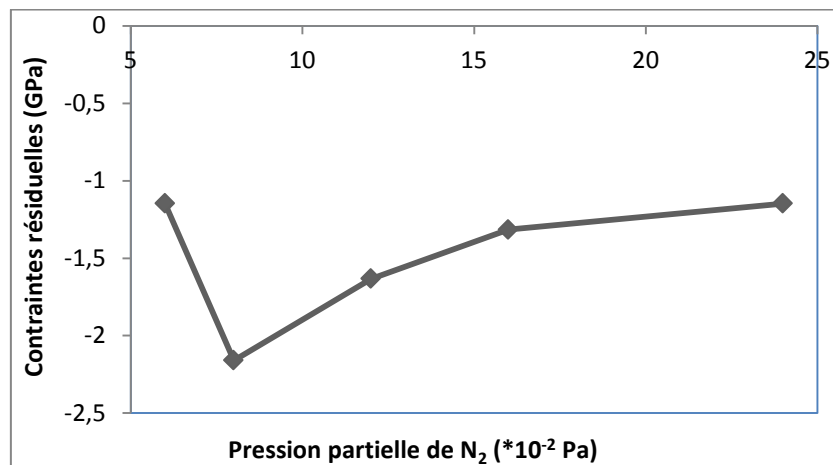


Figure III.12. Relation contraintes internes/ pression partielle d'azote.

On rappelle que l'évolution de l'orientation préférentielle observée dans les couches minces est liée à la minimisation de l'énergie libre qui se compose à la fois de l'énergie de surface et de celle de déformation. Si l'énergie de surface domine, les nitrures de structure cubique présentent une orientation préférentielle (200) qui possède la plus faible énergie de surface. Par contre, si c'est l'énergie de déformation qui domine, alors l'orientation préférentielle des couches est (111). Dans ce sens, Anders *et al.* [11] ont développé et modifié le modèle de structure de Thornton décrit dans le chapitre 1 en remplaçant le rapport T_d/T_f par T^* et la pression par E^* , une énergie normalisée, décrivant le mouvement des atomes. L'énergie des atomes est celle qui détermine le processus de diffusion selon Mahieu *et al.* [12].

Pour notre cas, c'est un effet de l'énergie des atomes qui détermine l'orientation préférentielle, et on note que selon la quantité d'azote on a obtenu des orientations préférentielles différentes pour les phases CrN et Cr₂N.

III.2.3. Conclusion partielle

Dans cette partie de notre étude, on a élaboré des couches de nitrures de chrome en modifiant la quantité d'azote dans le plasma. Il est apparu que les caractéristiques des couches dépendent de la quantité du gaz réactif. Ce travail a permis de révéler les points suivants :

- La vitesse de dépôt en mode réactif est influencée par l'introduction d'azote dans le plasma ce qui confirme la formation d'un élément composé sur la cible de chrome, élément qui constitue un empoisonnement ou une pollution.
- Les images AFM ont montré une morphologie des surfaces des couches homogènes et denses dans la globalité, la croissance étant colonnaire avec des microporosités lorsque la quantité d'azote augmente. En revanche, ces couches présentent une rugosité RMS (*Rq*) qui ne dépasse pas les 20 nm.
- Quant aux rayons X, les diffractogrammes réalisés en configuration Bragg-Brentano, ont montré que la phase en présence dans la couche est sensible à la quantité d'azote dans le plasma. A basse pression du gaz réactif (15 % d'azote), on constate que les phases en présence sont essentiellement le chrome pur et la phase hexagonale Cr₂N mal cristallisés. Lorsque la quantité d'azote augmente, la cristallisation des phases s'améliore. La phase stœchiométrique CrN peut être obtenue à partir de 20 % d'azote ce qui est prouvé par le rapport N/Cr qui est de l'ordre de 1,17 et justifié par des spectres donnés pour des quantités de 30, 40 et 60 %. On a observé aussi que l'orientation préférentielle des phases dépend de la quantité d'azote et par la suite des phénomènes énergétiques lors du dépôt.
- Toutes ces variations des propriétés physico-chimiques et structurales ont des conséquences sur les propriétés mécaniques des couches. En effet, on a observé une diminution de ces propriétés lors de l'ajout d'azote jusqu'à 40 %. La dureté et le module d'élasticité passent respectivement de 12 GPa et 198 GPa à 8 GPa et 125 GPa pour des quantités de 18 % et 40 % ; ceci est lié essentiellement à la transformation des phases dans les couches. A 60 % d'azote dans le plasma, les propriétés atteignent 15 GPa de dureté et 218 GPa de module d'élasticité.

D'après ce qui précède, on conclut que les propriétés mécaniques, bien qu'elles soient dépendantes des conditions de dépôt en mode réactif, ne présentent pas une évolution linéaire bien précise. Ce phénomène est la conséquence directe de la déposition réactive.

Après avoir étudié l'influence de la durée de dépôt et de la quantité d'azote sur les propriétés physico chimiques, structurales et mécaniques des couches de nitrures de chrome, il est essentiel d'étudier l'influence des mêmes paramètres de dépôt mais cette fois-ci par pulvérisation cathodique magnétron DC sur les caractéristiques des couches de CrN [8, 9, 13-16].

III.3. Elaboration et caractérisation des couches de CrN obtenues par pulvérisation magnétron DC

L'objectif de cette partie est de déterminer les avantages et les limites du procédé de pulvérisation cathodique magnétron en mode DC lors de l'élaboration des couches minces à base de nitrure de chrome. La littérature montre que cette technique est prometteuse vu qu'elle offre un meilleur contrôle de la composition chimique des revêtements. En outre avec cette méthode on pourrait élaborer différents types de dépôt comme les alliages, les métaux et les conducteurs. On s'intéresse dans cette étude à l'influence de la durée de dépôt et de la quantité d'azote sur les propriétés des couches de nitrures de chrome. Comme évoqué au chapitre 2 de ce mémoire, on a utilisé un système de pulvérisation cathodique en mode DC. A l'issue de cette étude, une comparaison montrant des propriétés des couches de CrN obtenues par pulvérisation magnétron RF et DC sera présentée pour juger de l'apport et des limites de chaque méthode.

III.3.1. Influence de la durée de dépôt

Comme présenté précédemment, le bâti de pulvérisation magnétron DC a été exploité pour déposer des couches de différentes épaisseurs. Les revêtements obtenus sont déposés dans un milieu avec une pression de travail constante de 0,2 Pa et une vitesse de pompage lors des dépôts de 13 l/s. La température de dépôt étant de 25°C, donc la seule source de chaleur sera le plasma obtenu pour réaliser les dépôts. Dans le tableau III.6, on résume les principales conditions opératoires de dépôt adoptées. On a choisi de respecter les conditions opératoires de la méthode RF dans la mesure du possible. A ce stade de l'étude, on a donc choisi de prendre un mélange gazeux proche de 20 % et 80 % respectivement pour l'azote et l'argon comme pour le dépôt en mode RF et on a fait varier le temps de dépôt.

Tableau III.6. Conditions opératoires des dépôts de CrN obtenus par pulvérisation magnétron DC.

Pourcentage d'argon (%)	79
Pourcentage d'azote (%)	21
Pression du travail (Pa)	0,2
Polarisation de la cible de chrome (-V)	389
Courant (mA)	200
Distance cible-substrat (mm)	55
Temps de dépôt (mn)	20, 45, 65, 86, 107 et 126
Décapage cible et substrat	oui

L'influence de l'épaisseur du film sur la composition, la structure, les propriétés mécaniques et tribologiques a été étudiée. Comme montré sur la figure III.13, l'épaisseur de la couche augmente avec le temps de dépôt. On obtient de cette évolution une vitesse de dépôt de l'ordre de 22 nm/min. Cette vitesse est nettement supérieure à celle obtenue par pulvérisation cathodique en mode RF qui était de l'ordre de 13,77 nm/min comme montré sur la figure III.1.

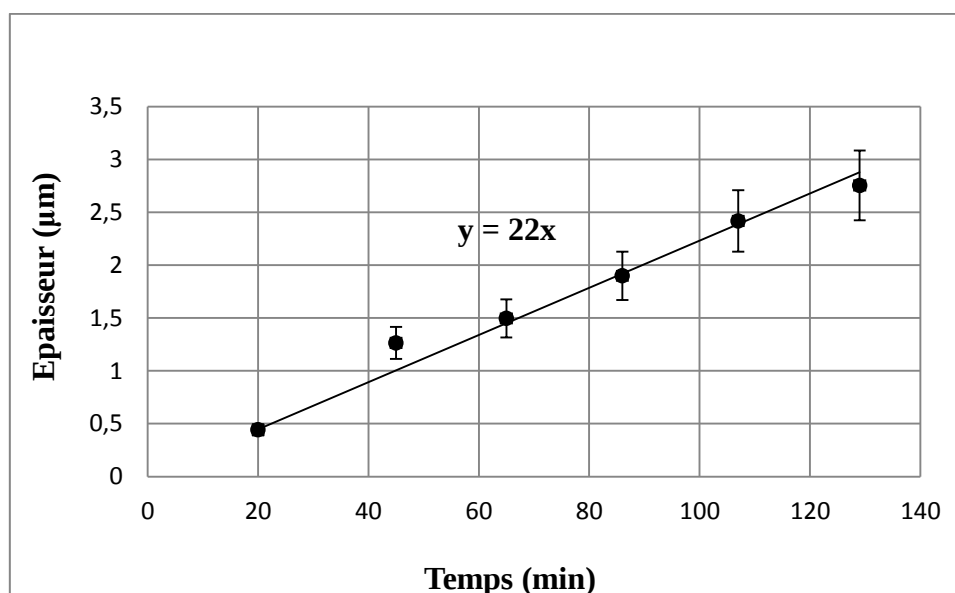


Figure III.13. Evolution de l'épaisseur des couches de CrN en fonction du temps de dépôt.

L'analyse des spectres EDS permet de déterminer la composition atomique des couches après chaque dépôt. La présence de chrome, d'azote et d'oxygène est mise en évidence par la

présence des raies correspondantes : la raie K_{α} de l'azote à 0,3924 keV, celle de l'oxygène à 0,5249 keV, et les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et 0,5 keV. On mentionne que le taux d'oxygène ne dépasse pas 2,5 %at., ce qui indique que les dépôts ne sont pas pollués grâce à la présence d'un sas comme système d'isolation de la chambre de dépôt. Ce système garde cette dernière en permanence sous vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar.

La figure III.14 montre que quelle que soit l'épaisseur de la couche (0,5 ou 2,7 μm), la composition est très reproductible et constante.

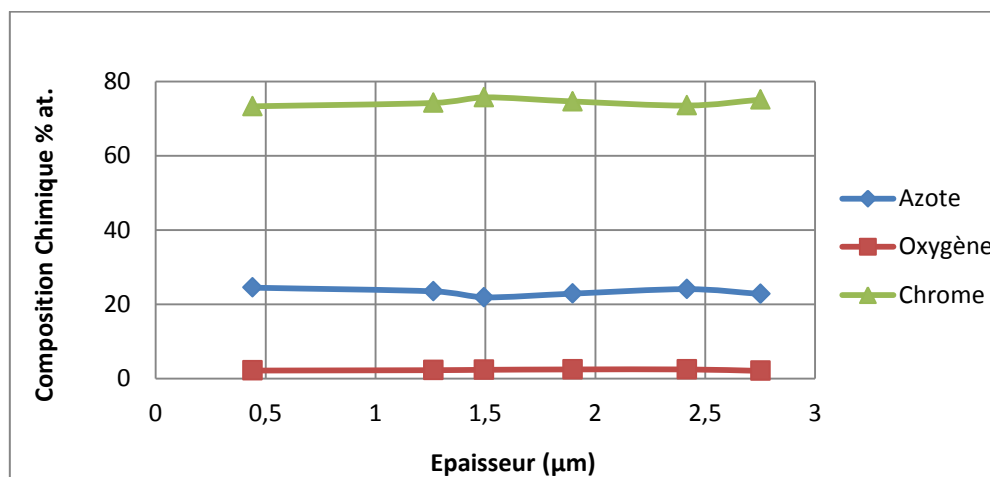


Figure III.14. Variation de la composition atomique en fonction des épaisseurs.

Les valeurs moyennes de chrome et d'azote sont respectivement de l'ordre de 74,4 et 23,29 % at. Les couches sont donc sous-stœchiométriques en azote avec un ratio N/Cr de l'ordre de 0,3. On rappelle que pour la pulvérisation cathodique en mode RF la composition chimique était relativement sensible à la durée de dépôt. On note aussi que le rapport N/Cr est nettement supérieur à 0,3, ce qui peut être dû au choix de la pression totale de travail qui est liée au système de pulvérisation.

Des analyses par DRX ont été réalisées à l'Institut FEMTO-ST sur des revêtements déposés sur des substrats de Si orienté (100) en configuration Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) avec une cathode de Cobalt dont la longueur d'onde est de 1,7889 Å. Des fiches ICDD ont été exploitées pour déterminer les positions théoriques de diffraction des plans correspondant aux phases au sein des couches.

On observe sur la figure III.15 une variation de comportement des couches malgré un ratio N/Cr quasiment constant quelle que soit l'épaisseur de la couche déposée.

Pour des faibles épaisseurs (0,44 μm), on observe un seul pic large qui présente éventuellement l'association de deux phases Cr et Cr_2N qui cristallisent selon les plans (111)

et (102) respectivement à $51,74^\circ$ et $54,6^\circ$ (fiches ICDD numéros 00-001-1232 et 00-079-2159). La largeur de ce pic prouve un état mal cristallisé de la phase hexagonale Cr_2N accompagnée par la présence du chrome pur. Au fur et à mesure que l'épaisseur des couches augmente, le chrome disparaît au profit de nouvelles orientations de la phase hexagonale. A partir de $1,5 \mu\text{m}$, la phase Cr_2N commence à être mieux cristallisée selon les plans (111) (fiche ICDD numéro 00-001-1232) à 51° (position expérimentale) légèrement décalée vers les grands angles par rapport à la position théorique de $50,42^\circ$. On note également la naissance d'une nouvelle orientation de la phase Cr_2N selon les plans (112) à 67° (fiche ICDD numéro 00-001-1232).

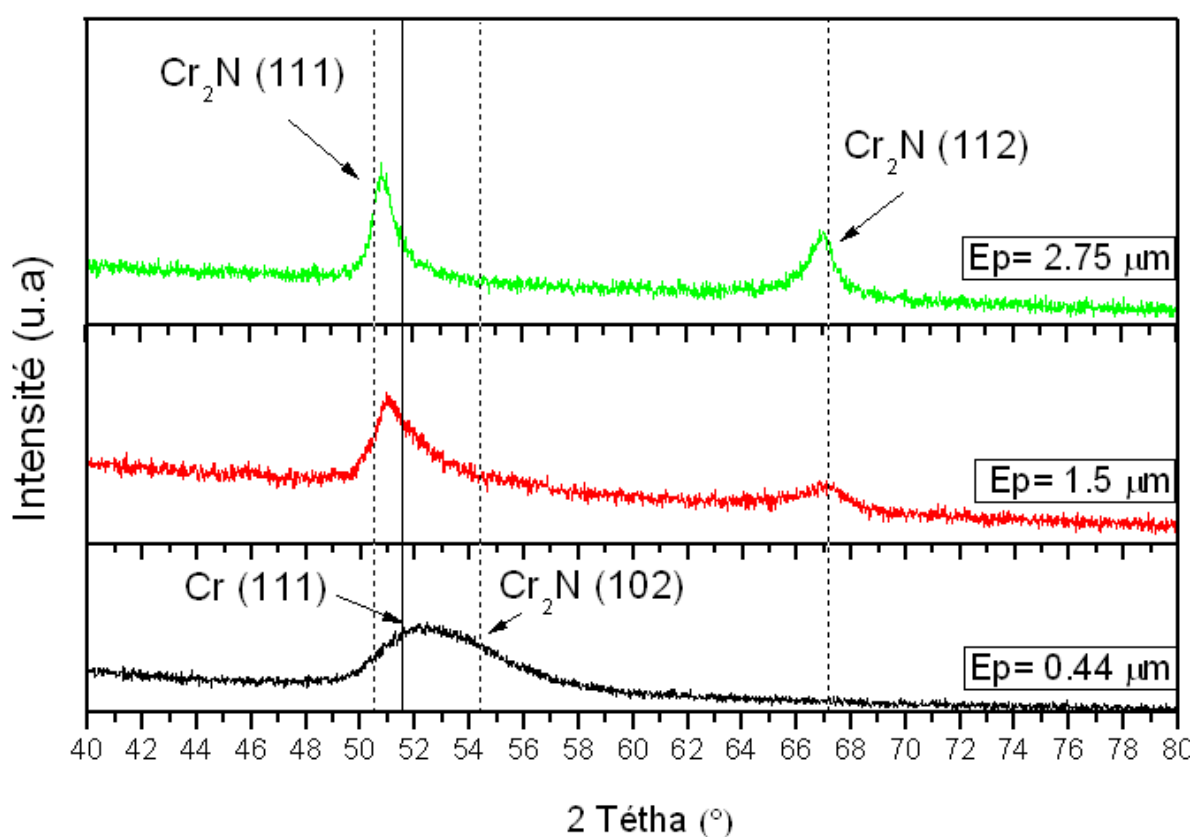


Figure III.15. Diffractogrammes des films de Cr_xN_y à différentes épaisseurs.

Finalement, la couche la plus épaisse ($2,57 \mu\text{m}$) montre un état de meilleure cristallisation selon l'orientation (111) qui peut être lié à la minimisation de l'énergie libre comme l'expliquent Pelleg *et al.* [4]. Comme évoqué précédemment, cette énergie se compose à la fois d'une énergie de surface et de celle de déformation. Dans ce cas on peut affirmer que l'énergie qui domine est celle de déformation liée aux plans (111). Les angles expérimentaux sont décalés vers les grands angles donc des distances inter-réticulaires plus petites, ce qui montre que les contraintes internes de compression sont en train de diminuer.

Des observations au MEB à haute résolution des échantillons revêtus ont été également effectuées. Les images qui représentent la section transversale des échantillons montrent que la croissance est colonnaire, dense et fibreuse quelle que soit l'épaisseur (figure III.16 (c et d)), c'est une croissance typique des revêtements PVD et plus précisément pour les couches de nitrures de chrome comme vu au chapitre 1.

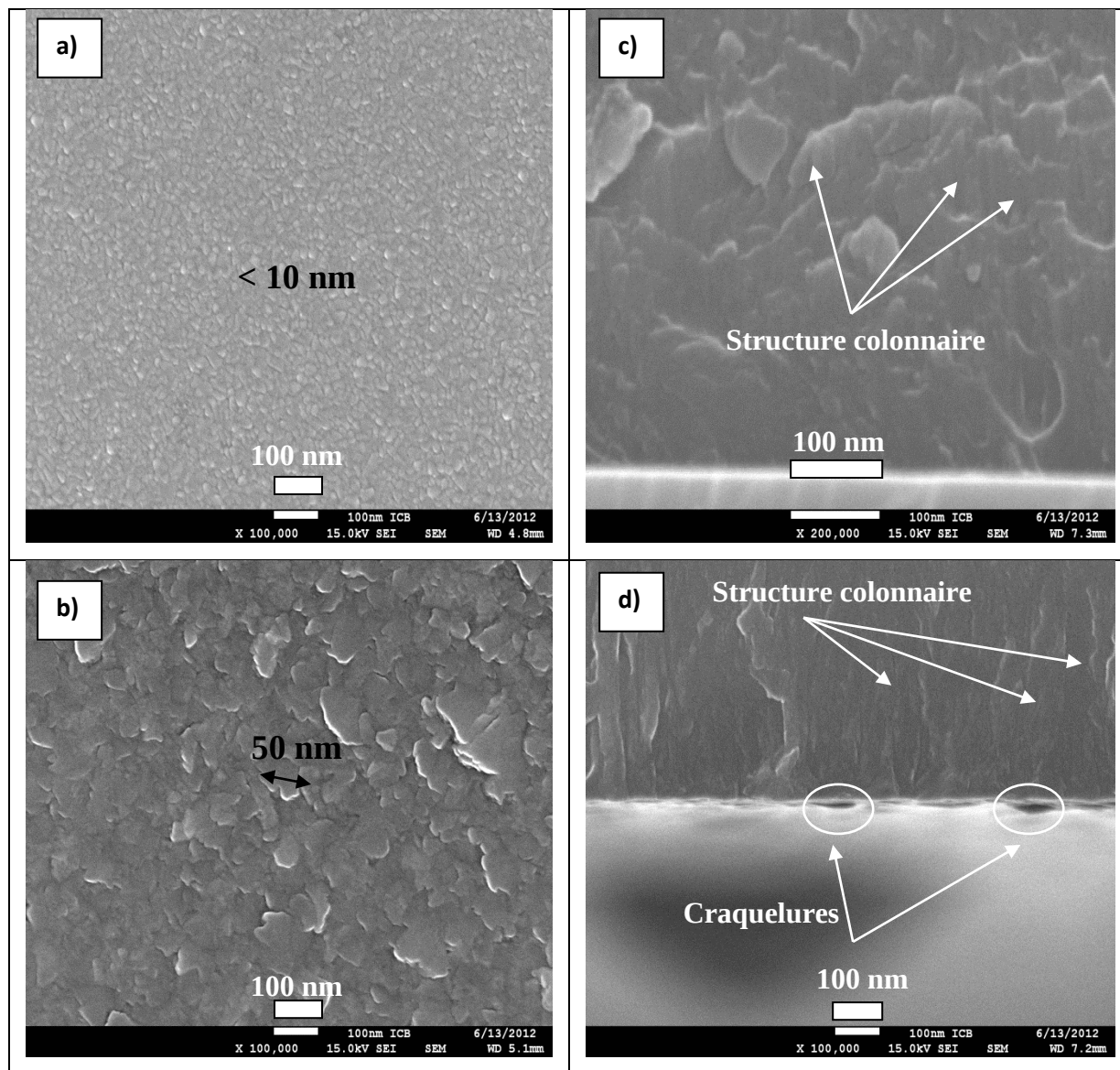


Figure III.16. Images MEB-HR (X 100000) de la surface et coupe transversale des couches a) et c) pour 0,44 μm d'épaisseur et b) et d) pour 2,75 μm d'épaisseur.

Ces images des coupes transversales montrent également l'état des interfaces couche/substrat. En effet, la couche à faible épaisseur est adhérente vu l'état sans défaut de l'interface alors

que celle de $2,57\text{ }\mu\text{m}$ présente des craquelures au niveau de l'interface (figure III.16d). Ces résultats peuvent prédire l'état d'adhérence de ces couches en fonction de l'épaisseur.

À partir de la morphologie des surfaces on peut affirmer que les couches se comportent différemment en fonction de leurs épaisseurs. Pour de faibles épaisseurs, la surface de la couche (Figure III.16a) présente des sommets de colonnes arrondis et très denses. La largeur des colonnes ne dépasse pas 10 nm . Cette morphologie de surface est semblable à celle donnée par le modèle des zones de structure de Thornton et qui correspond à la zone II où les colonnes sont bien droites et denses grâce à la mobilité importante des atomes pendant le processus de dépôt par pulvérisation cathodique DC et à la faible énergie de surface ce qui mène à avoir une croissance sphérique des sommets de colonnes.

En revanche, les couches plus épaisses ($2,75\text{ }\mu\text{m}$) présentent une croissance des colonnes denses fibreuse avec des nanoporosités et une largeur des colonnes qui s'évalue environ à 50 nm . Cette structure correspond à la zone I du modèle de structure de Thornton. Les sommets des colonnes sont plutôt aplatis qu'arrondis (Figure III.16b). On note que cette structure prédit une prédominance de l'énergie de surface ce qui a comme conséquence l'aplatissement des sommets de colonnes.

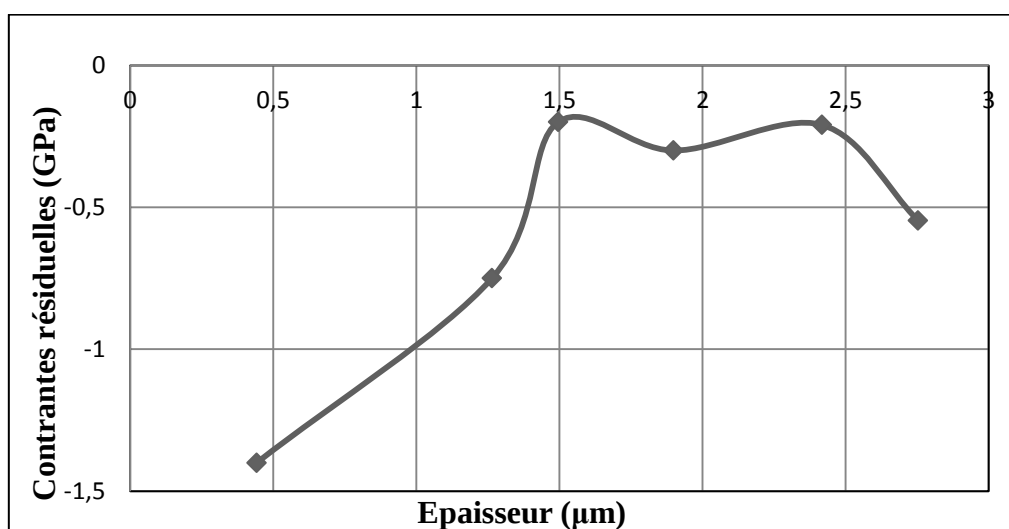


Figure III.17. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.

On observe sur la figure III.17 que les contraintes internes varient avec l'épaisseur. Elles sont élevées pour les faibles épaisseurs et diminuent lorsque les couches sont épaisses. Ces contraintes subissent un état de relaxation dû au changement des phases lorsque l'épaisseur de la couche varie comme le montre les résultats de DRX vus précédemment. De ce fait, l'évolution de l'orientation de la phase hexagonale paraît responsable de la diminution des

contraintes lorsque l'épaisseur de la couche augmente. On note également que le pic de contraintes est obtenu pour des épaisseurs plus importantes que celles déterminées par Nouveau lors de ces travaux d'optimisation des revêtements de Cr_xN_y [1]. En effet, la contrainte de la couche de Cr_2N passe par un maximum pour 150 nm puis diminue jusqu'à un plateau à partir de 500 nm. Dans notre cas, le maximum des contraintes est enregistré à 0,44 μm ce qui peut être justifié par la présence de dislocations. Ces dislocations sont le résultat de la création des îlots qui vont coalescer par la suite. Ceci est en adéquation avec le modèle de Rickerby qui montre une croissance colonnaire bien cylindrique et denses. Par contre, la diminution des contraintes est due à la relaxation en surface de la couche [17,18]. En effet, lorsque les revêtements sont plus épais, les contraintes n'évoluent plus de manière significative. Les couches se montrent alors dans un état d'équilibre ce qui indique que le bombardement ionique n'a plus d'effet, ou devient négligeable avec la croissance colonnaire des couches régie par des effets d'ombrage comme le montre le modèle de Hones [2] (figure III.18).

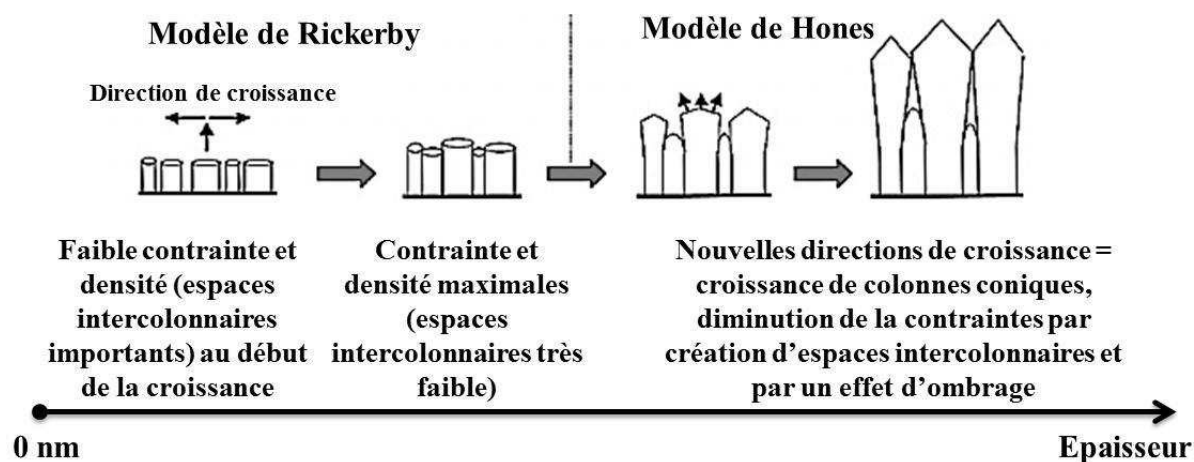


Figure III.18. Modèle de croissance des couches de nitrure de chrome par pulvérisation magnétron RF [1].

Pour mieux expliquer le phénomène de croissance des couches dans de telles conditions, Nouveau a adopté alors un modèle de croissance qui combine les modèles de Rickerby [19,20] et Hones [2]. Le modèle de Rickerby corréle l'augmentation de l'épaisseur des couches à l'augmentation des diamètres de colonnes alors que celui de Hones relie la croissance des colonnes à la diminution des contraintes. Ce dernier schématise le processus de dépôt comme la croissance de colonnes coniques de différents diamètres induisant des effets d'ombrages et des espaces vides de plus en plus importants en fonction de l'épaisseur de la

couche. Ce phénomène est bien vérifié par les images AFM de la figure III.19, où l'on observe au début des têtes des grains cylindriques qui se transforment en forme conique lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Les résultats issus de l'AFM montrent également que la rugosité RMS (R_q) ne dépasse en aucun cas les 15 nm. On conclut alors que ces couches sont tout de même très peu rugueuses et par conséquent qu'elles ont un bon état de surface.

Ce modèle de croissance (figure III.18)) est vérifié ici dans le cas de couches obtenues par pulvérisation cathodique DC.

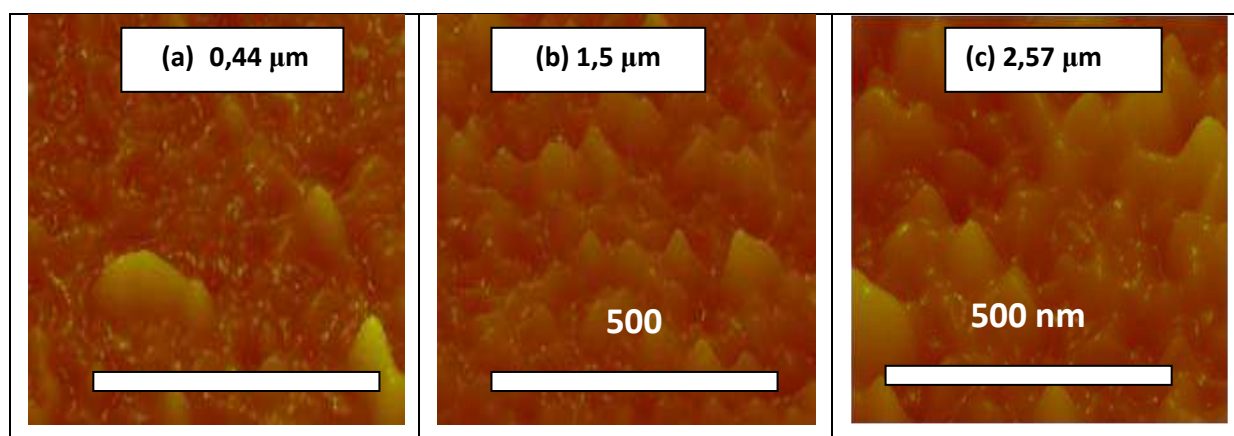


Figure III.19. Images AFM des couches de a) 0,44 µm, b) 1,5 µm et c) 2,75 µm d'épaisseur.

D'après ce qui précède on peut conclure que, dans le cas de la pulvérisation cathodique en mode DC et dans les conditions présentes de dépôt, les couches obtenues sont colonnaires et denses et que la rugosité RMS ne dépasse pas 15 nm. Cet ordre de grandeur de la rugosité confirme que les couches présentent un état de surface non rugueux. Selon les ratios N/Cr et les résultats de DRX, la structure qui domine est la phase Cr_2N . Cette phase cristallise dans le système hexagonal comme l'indique les fiches ICDD citées ci-dessus. Elle présente des orientations préférentielles qui dépendent de l'épaisseur de la couche et qui seront responsables du type d'énergie qui domine (de surface ou de déformation) et par conséquent de l'état de contrainte des couches. On a observé également que les couches de faibles épaisseurs présentent un état contraint de compression et que ces contraintes diminuent au fur et à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci est expliqué par les modèles de croissance de Rickerby, Hones et Nouveau. Bien que la composition chimique des couches minces en nitrures de chrome obtenues en mode DC reste inchangée, les propriétés structurales et morphologiques évoluent.

Dans la suite de cette partie, on étudie l'effet de la durée de dépôt sur les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de CrN obtenues par pulvérisation DC.

Des essais mécaniques ont été réalisés sur des couches par nanoindentation en mode CSM sur des substrats en acier XC100. Les essais ont été réalisés en déplacement imposé dans le but de différencier les caractéristiques du film de celles du substrat. L'évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction des épaisseurs montre que les propriétés mécaniques diminuent avec les contraintes internes (figure III.20). Dans l'ensemble les couches présentent des valeurs de dureté et de module d'élasticité non négligeables respectivement entre 25 et 29 GPa, 29 et 334 GPa. On observe en l'occurrence que plus la couche est épaisse et moins elle est contrainte. A nouveau, ce sont les couches les plus contraintes qui sont les plus dures comme vu précédemment dans le cas des couches obtenues par pulvérisation RF.

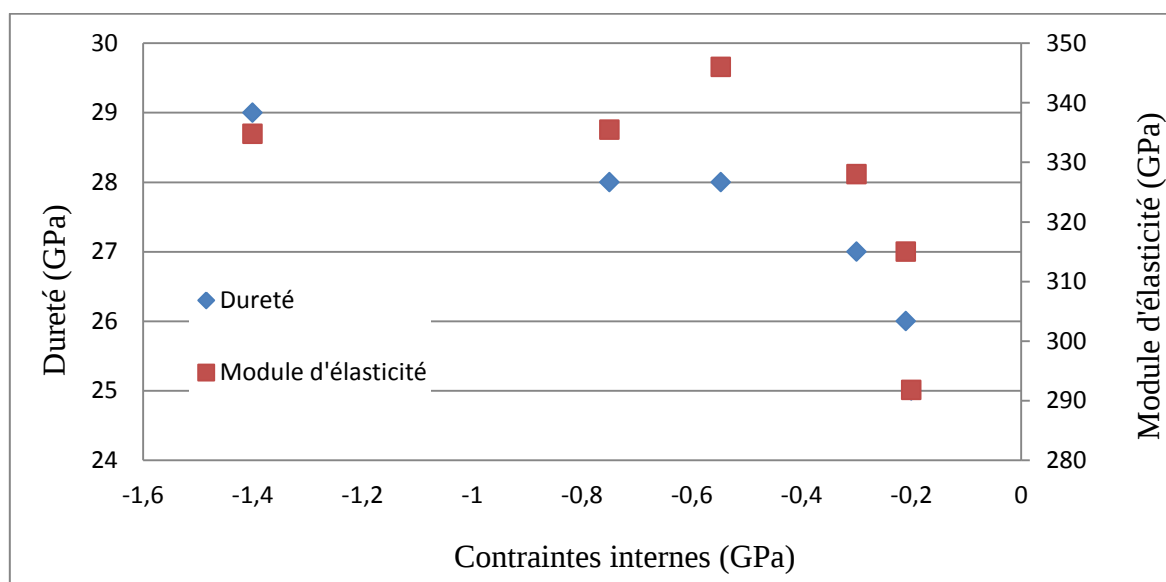


Figure III.20. Corrélation entre les propriétés mécaniques et les contraintes internes des couches Cr_xN_y obtenues par pulvérisation DC.

On constate que les propriétés mécaniques des couches dépendent de l'état des contraintes au sein des couches. En effet, la dureté et le module d'élasticité diminuent lorsque les contraintes de compression sont moins importantes dans la couche. Cette régression peut être attribuée aux phases en présence. En effet, à faible épaisseur, on a observé sur les spectres de DRX la coexistence de deux phases Cr et Cr_2N de dureté et de module d'élasticité relativement plus élevés par rapport aux autres couches. Ceci est peut-être dû à la présence du chrome pur dans cette couche. Lorsque la phase hexagonale est seule dans la couche on remarque que la dureté diminue légèrement et passe de 29 à 25 GPa pour une épaisseur de l'ordre de 1,5 μm .

La couche à 2,57 μm présente des propriétés plus importantes grâce à l'état de cristallinité de la couche et l'orientation de la phase Cr_2N selon les plans (111). La variation des propriétés mécaniques dépend également de la taille des grains.

Pour étudier le comportement tribologique de ces couches vis-à-vis de l'usure, des essais de frottement en mode alternatif ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre de type « bille sur plan ». La bille étant en acier 100Cr6 de 10 mm de diamètre. Tous les essais ont été réalisés sur des substrats en acier XC100 de 22 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur revêtus de Cr_xN_y . L'environnement des essais était identique pour chaque essai : à l'air avec une humidité de 38 %, une température de 22°C et sans lubrification. Le mouvement alternatif est donné à la bille avec un débattement de 5 mm, une vitesse de déplacement de 20 mm/s et une force normale appliquée de 5 N.

Après réalisation des essais d'usure, les échantillons ainsi que les billes ont été examinés par profilométrie optique afin de déterminer les largeurs, profondeurs et volumes d'usure de chaque revêtement. A partir de ces paramètres on a calculé les coefficients spécifiques d'usure qui sont présentés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Corrélation entre paramètres d'usure et épaisseur de la couche.

Epaisseur (μm)	Largeur de la trace d'usure (mm)	Profondeur de pénétration (μm)	Coefficient spécifique de l'usure ($10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}^{-1}$)
0,44	0,63	0,3	0,75
1,3	0,56	0,98	2,19
1,5	0,8	1,64	3,34
1,89	0,7	1,9	2,78
2,5	0,34	2,4	2,7
2,75	0,75	0,8	2,41

Le tableau III.7 montre que, quelle que soit l'épaisseur de la couche, la profondeur d'usure est quasiment inférieure ou égale à cette dernière, ce qui peut indiquer une résistance satisfaisante contre l'usure pour des revêtements en CrN élaborés par pulvérisation magnétron DC.

D'un autre côté, l'évolution du coefficient de frottement montre que le comportement tribologique des couches varie en fonction du nombre de cycles réalisés. Ceci indique des

modifications qui sont localisées essentiellement à la zone du contact et qui sont des indicateurs du mécanisme de dégradation des couches.

Sur la figure III.21, on a choisi de présenter l'évolution du coefficient de frottement de trois couches représentatives du système Cr_xN_y en fonction de l'épaisseur. On observe que pour toutes les couches on a une élévation du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue lors de l'essai.

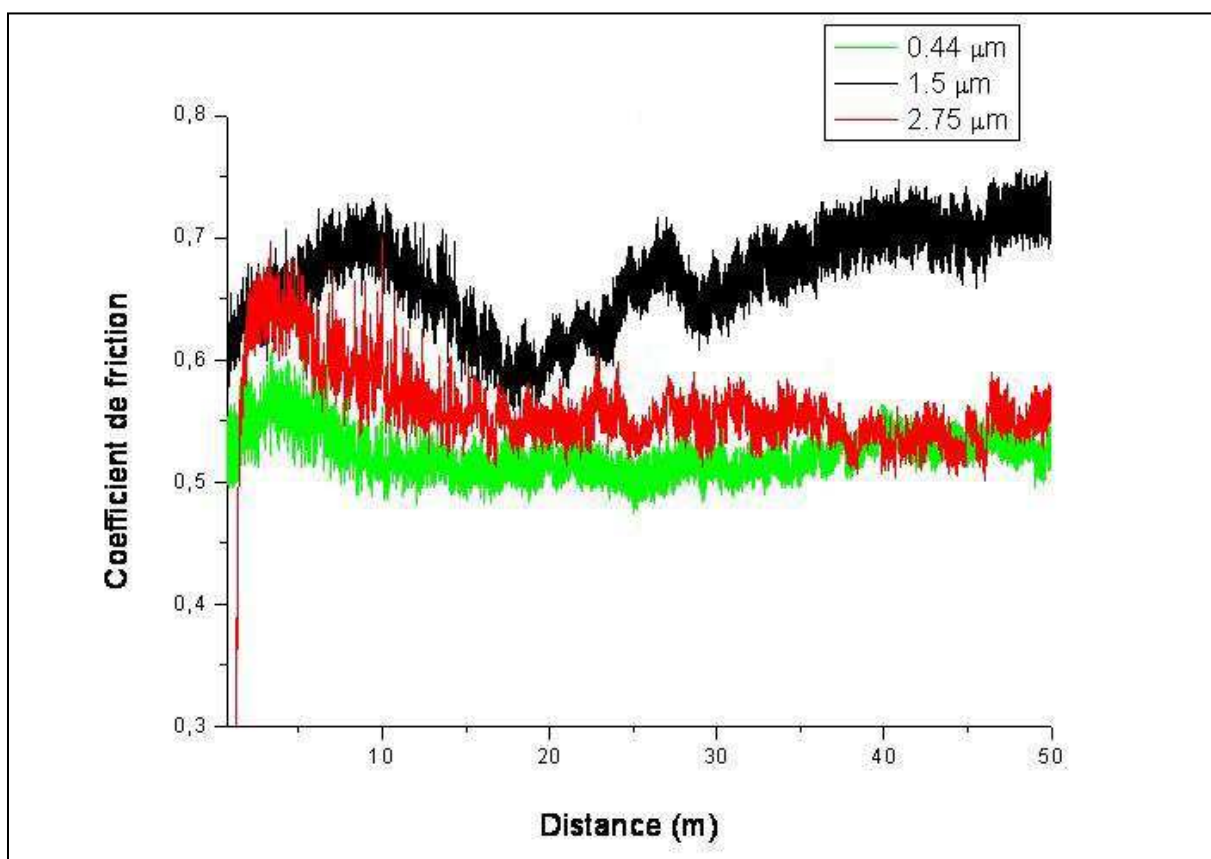


Figure III.21. Variation du coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur de la couche.

Cette élévation du coefficient de frottement renseigne sur la présence d'une couche auto protectrice en oxyde de chrome qui se forme lors du test d'usure. Cette élévation du coefficient de frottement est suivie par un pic qui indique la fin d'une phase qui est la phase de transition. Par la suite, les courbes tendent à décroître et le coefficient de frottement se stabilise. Avec l'augmentation du nombre de cycles ou de la distance parcourue, la diminution du coefficient de frottement mène à dire que le comportement tribologique passe d'un contact de deux corps à un comportement où un troisième corps intervient pour jouer le rôle de lubrifiant et atténuer ainsi le coefficient de frottement. Ce troisième corps ne peut être que constitué des débris issus du frottement entre la bille et le revêtement. On observe aussi sur

cette même figure que la phase de transition est atteinte après un nombre de cycles qui diffère d'une épaisseur à une autre. Pour une épaisseur de 1,5 μm , le coefficient de frottement peut atteindre une valeur de 0,6-0,7. Cette valeur diminue avec l'usure de la couche en question. Les couches de 0,44 et 2,75 μm montrent des coefficients de frottement plus faibles à la fin du test (en moyenne de 0,55).

D'après ce qui précède, il apparaît que l'épaisseur de la couche peut influencer la chronologie de l'apparition de la phase de transition lors de l'essai d'usure. Ceci est essentiellement dû aux contraintes internes dans les couches qui sont responsables de leur déformation plastique. On observe bien sur la figure III.22 que plus la couche est dure, et moins son coefficient spécifique d'usure est important.

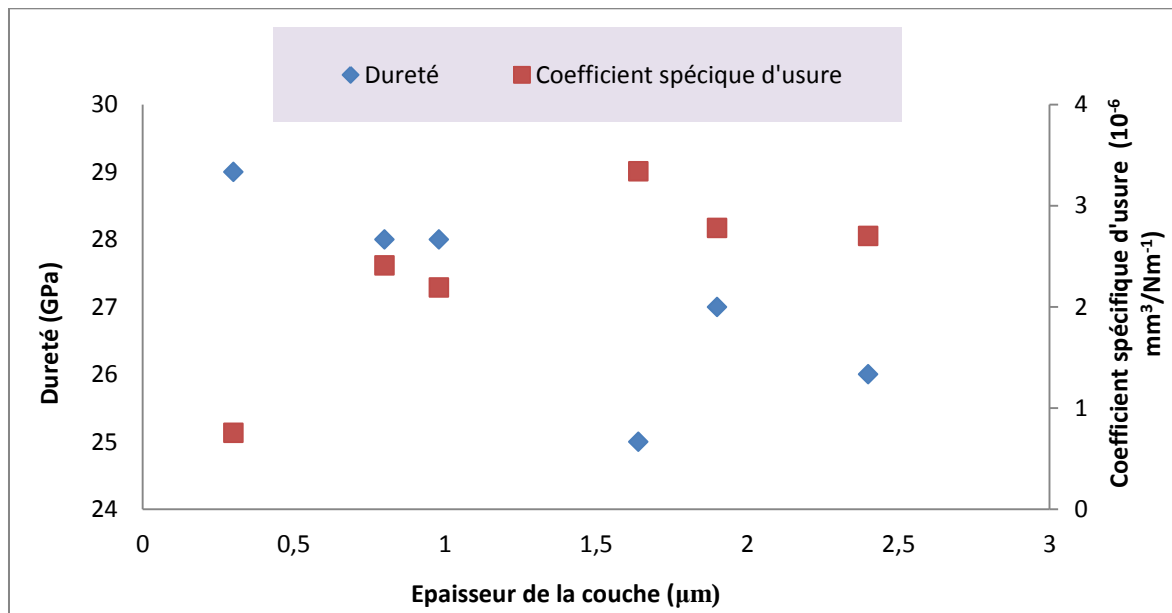


Figure III.22. Corrélation entre dureté et résistance à l'usure des revêtements en fonction de l'épaisseur des couches.

La rugosité des couches peut également accélérer ou retarder la période de rodage avant que l'on atteigne la transition, ceci par élimination des aspérités présentes sur les surfaces.

La couche d'épaisseur 1,5 μm présente une zone de transition où elle change de comportement et où son coefficient de frottement diminue. Cette zone n'est pas suivie d'une stabilisation du coefficient de frottement, ce qui peut être justifié par le fait que ce revêtement présente les propriétés mécaniques (dureté et contraintes internes) les moins importantes.

L'évaluation des coefficients spécifiques d'usure sur la figure III.22 montre que ces derniers ont des valeurs inférieures à $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}^{-1}$, ceci quelle que soit l'épaisseur de la couche.

L'observation des images MEB des traces d'usure ainsi que le suivi des analyses EDS sont présentés sur la figure III.23 pour mieux comprendre le comportement tribologique de ces revêtements.

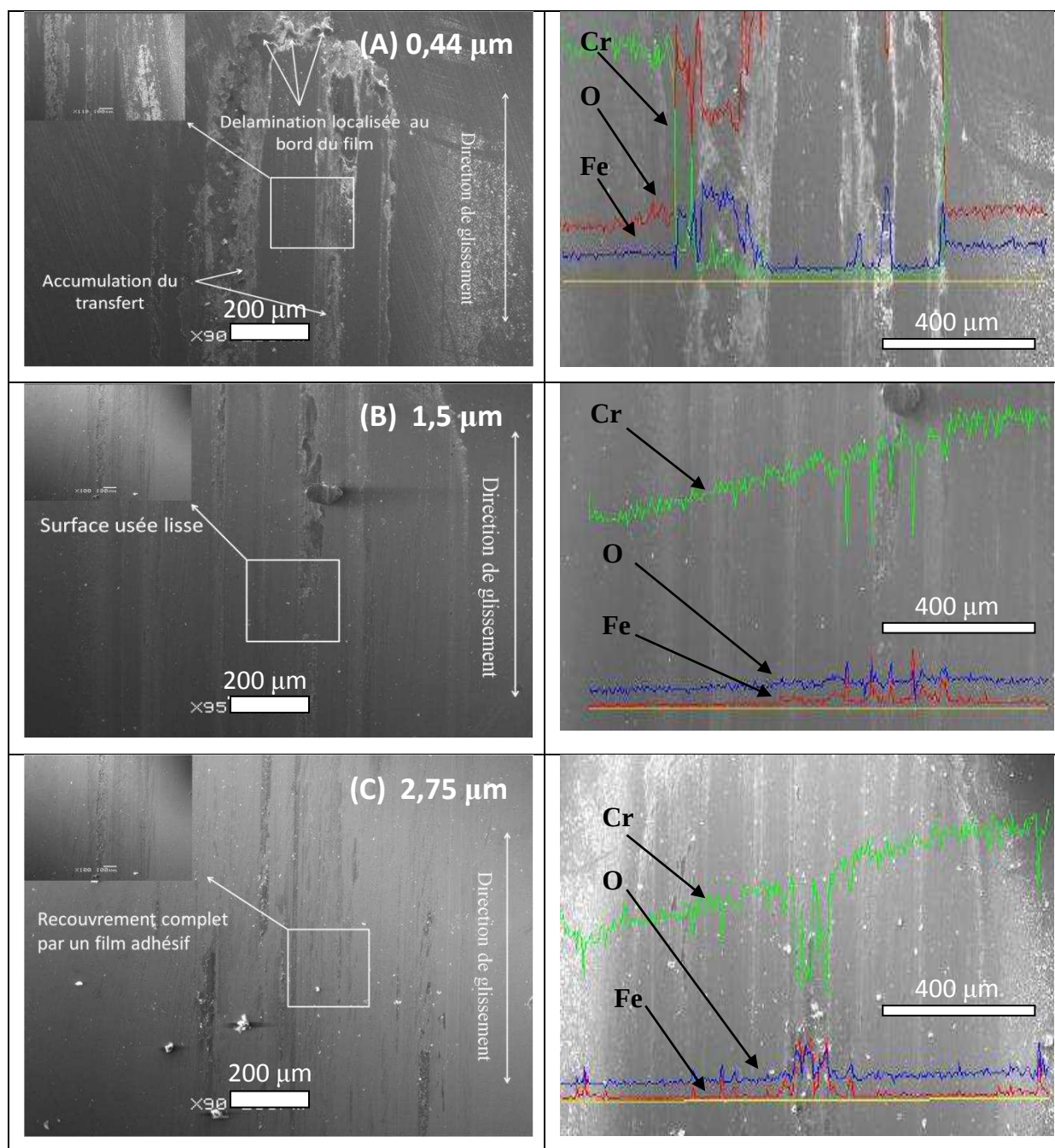


Figure III.23. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N pour des couches de CrN de (A) 0,44 µm, (B) 1,5 µm et (C) 2,75 µm d'épaisseur.

L'analyse EDS de la trace après usure montre l'existence des éléments chimiques Cr, Fe et O. La quantité de ces éléments varie en fonction de l'épaisseur de la couche étudiée, ce qui peut

être associé à l'état d'oxydation de la surface et au transfert de la matière entre la bille et le revêtement.

Sur la figure III.23, on observe que la couche de 0,44 μm d'épaisseur ne présente pas de délamination de sa surface. Ceci est également prouvé par la détermination de la profondeur de la trace (0,3 μm) qui reste inférieure à l'épaisseur de la couche et représente 75% de celle-ci. En outre, les images MEB (Figure III.16) de la coupe transversale de cette dernière couche montre une interface sans défaut ce qui prouve un meilleur comportement tribologique des couches à faibles épaisseurs associé à un faible coefficient de frottement.

En ce qui concerne les couches de 1,5 et 2,75 μm (Figure III.23 (B) et (C)), on observe un état d'oxydation accompagné par la formation d'un film adhésif qui protège le revêtement. Sur le spectre donné par les analyses EDS, on enregistre une présence importante de chrome malgré l'usure de la surface ce qui signifie que l'usure n'a pas atteint le substrat. Ces couches sont moins résistantes à l'usure que celles à plus faibles épaisseurs. Ce résultat est confirmé par les calculs des coefficients spécifiques d'usure.

A l'issue de cette partie, on peut conclure que l'épaisseur des couches de nitrures de chrome obtenues en mode DC, bien qu'elle n'ait pas d'influence sur la composition chimique contrairement aux couches obtenues en mode RF, influence les propriétés structurales par changement de phase et d'orientation cristalline. Les contraintes résiduelles d'environ -1,5 GPa confèrent à la couche correspondante une plus grande dureté (29 GPa). Les propriétés mécaniques sont légèrement affectées lorsque les contraintes commencent à diminuer suite au changement de phase et d'orientation cristalline. Les essais tribologiques ont montré que ces couches admettent des COF entre 0,5 et 0,7 et des coefficients spécifiques d'usure inférieurs à $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}^{-1}$. Les couches sont alors bien résistantes à l'usure.

III.3.2. Effet du gaz réactif

Dans cette partie, on s'est intéressés à l'étude de l'effet du gaz réactif lors de l'élaboration de couches de nitrure de chrome en mode DC afin de comparer leurs caractéristiques avec celles obtenues en mode RF. Pour ce faire, on a fixé tous les paramètres de dépôt (temps de dépôt, température, pression totale de travail...) et on a fait varier la pression partielle de l'azote utilisé comme gaz réactif. Etant donné que l'épaisseur admissible par les moyens de caractérisation mécanique et tribologique est limitée à 2 μm en raison de la rugosité de la surface, on s'est basés sur les résultats du paragraphe précédent et on a choisi un temps de

dépôt de 90 minutes soit une épaisseur de 2 μm . D'après le paragraphe III.1.2 on a pu constater que la vitesse de dépôt a diminué en fonction de la quantité d'azote introduite. La quantité d'azote a varié entre 0 et 63 % dans le mélange gazeux ($\text{Ar}+\text{N}_2$) pour pouvoir comparer son effet par rapport ce que l'on a observé en mode RF.

Le tableau III.8 résume les principales conditions opératoires.

Tableau III.8. Conditions opératoires des revêtements avec variation du pourcentage d'azote.

Temps de dépôt (mn)	90
Pourcentage d'azote (%)	0, 10.5, 21, 31.5, 42, 52.5, 63
Pression de travail (Pa)	0.2
Polarisation de la cible de chrome (-V)	389
Courant (mA)	200
Distance cible-substrat (mm)	55
Décapage ionique de la cible et du substrat	oui

Des analyses EDS ont été réalisées sur ces revêtements afin de déterminer leur composition chimique. Les spectres EDS montrent la présence des éléments Cr, N et O. Les raies K_α de l'azote et de l'oxygène ont été détectées à 0,3924 keV et 0,5249 keV respectivement, et les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et 0,5 keV. On signale que le taux d'oxygène ne dépasse pas 2,5 % at. Ce taux est considéré comme négligeable pour des dépôts effectués par pulvérisation réactive.

Tableau III.9. Composition chimique des revêtements obtenus avec différents pourcentages d'azote.

Pourcentage d'azote (%)	Epaisseur (μm)	% at. N	% at. O	% at. Cr	N/Cr	RMS (Rq) (nm)
0	2,3	0	0	100	0	10
10,5	2,07	11,2	1,8	87	0,13	4
21	2,01	23,7	2,4	73,9	0.32	3,5

31,5	1,6	34,8	2,4	62,8	0.55	-
42	Délaminé	54,9	2,2	42,9	1,27	-
52,5	Délaminé	52,1	1,8	46,1	1,13	2
63	Délaminé	53,1	1.5	45.4	1,17	2,5

L'introduction d'azote s'effectue au détriment du chrome. Le taux d'oxygène augmente également jusqu'à 2,4 % at. lorsque la quantité d'azote est de 31,5 %. A partir de cette valeur, l'oxygène régresse pour atteindre 1,5 % at. dans les dépôts.

Le tableau III.9 montre que la stœchiométrie des couches varie avec le pourcentage d'azote introduit. Pour des valeurs de 10,5 à 31,5 % les couches sont toutes sous-stœchiométriques en azote. A partir de 42 % d'azote dans l'enceinte de dépôt, les couches sont légèrement sur-stœchiométriques en azote ($N/Cr > 1$).

Il apparaît aussi qu'à partir de 42 % d'azote les couches obtenues sur des substrats en silicium sont partiellement délaminées dès l'ouverture de l'enceinte, malgré la baisse du taux d'oxygène dans cette dernière. En revanche, on note que les revêtements réalisés sur des substrats en acier ne sont pas délaminés après ouverture de l'enceinte.

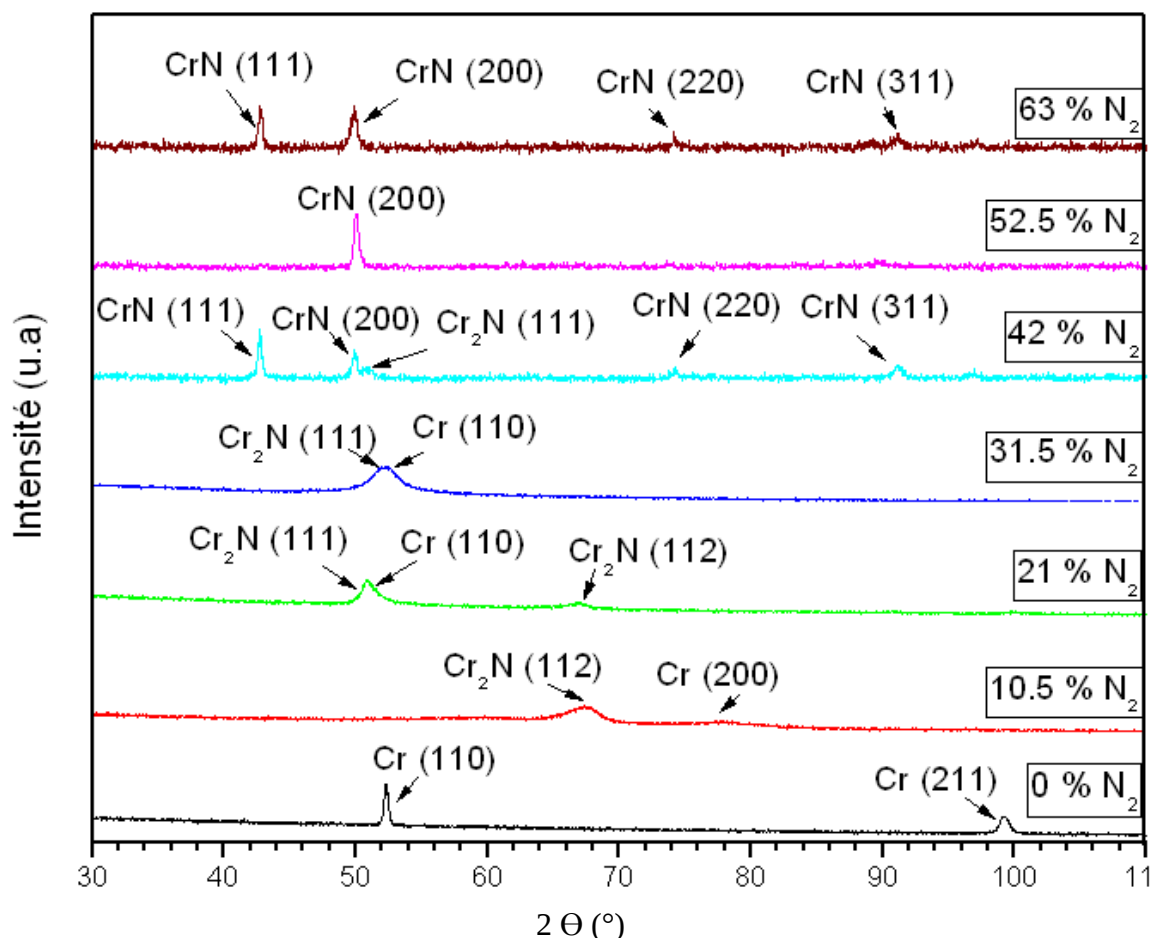


Figure III.24. Diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Des analyses par DRX ont été effectuées sur des revêtements déposés sur du silicium orienté (100) dans le but de déterminer les phases en présence dans les couches. On observe sur la figure III.24, la variation de structure en fonction du contenu d'azote dans le plasma.

Les couches réalisées avec 0 % d'azote présentent deux pics de Cr : (110) à 52,28° et (211) à 99,72°. On a donc une couche de chrome pur avec une orientation privilégiée des plans (110). Lorsque l'on augmente le pourcentage d'azote dans le plasma à 10,5 %, on obtient du chrome qui diffracte selon les plans (200) à 76,8° (fiche ICDD numéro 00-001-1251) qui peut être Cr₂N (112) à 66,19°.

Lorsque l'on introduit 21 % d'azote dans le plasma, le rapport N/Cr atteint 0,32 et un pic de Cr selon les plans (110) à 52,28° est détecté. On détecte aussi la présence de Cr₂N selon les plans (111) et (112) aux angles respectifs 50,42° et 66,19°.

Pour un pourcentage d'azote de 31,5 %, un pic large, légèrement translaté vers les grands angles, est obtenu à 50,421°. Ce pic peut provenir de la coexistence de Cr₂N (111) et Cr (110).

A 42 % d'azote dans le plasma, le rapport N/Cr augmente pour atteindre 1,27, le système CrN_x est alors sur-stœchiométrique en azote. La phase CrN qui diffracte selon les plans (111) et (200) à $43,88^\circ$ et $51,25^\circ$ coexiste avec la phase Cr_2N (111). On note que la phase CrN diffracte également à $74,96^\circ$ et $91,38^\circ$ selon les plans (311) et (220) (fiche ICDD numéro 00-003-1157).

Il faut noter que les angles sont translatés vers des valeurs plus petites que celles données par la fiche ICDD numéro 00-011-0065, donc vers des distances inter-réticulaires plus grandes. Ceci est dû à l'écart de la stœchiométrie de ces couches, le rapport N/Cr étant supérieur à 1, l'insertion d'atomes d'azote est facilitée d'où des contraintes qui devraient être en compression.

Pour un pourcentage plus important de 52,5 % d'azote dans le plasma, seule la diffraction des plans (200) de la phase cubique CrN est observée. Ces plans sont bien cristallisés à $49,98^\circ$.

On remarque qu'avec l'augmentation d'azote dans le plasma à 63%, on retrouve les mêmes pics de diffraction que pour 42 %, mais on ne détecte plus la phase Cr_2N hexagonale.

La profilométrie optique et la formule de Stoney ont été utilisées pour évaluer l'état des contraintes internes de ces couches. La figure III.25 montre une corrélation entre l'état des contraintes et le rapport N/Cr, ce qui corrobore les résultats obtenus par DRX.

Les couches de chrome pur sont contraintes en tension. Avec l'introduction d'azote dans le plasma, les contraintes changent de signe pour être en compression. Ceci est essentiellement dû au changement de structure au sein des couches étudiées.

Avec l'introduction d'azote on augmente les contraintes internes qui peuvent atteindre entre -0,5 et -1 GPa pour les couches riches en chrome. Avec la phase hexagonale qui est présente pour des rapports N/Cr égaux à 0,32 et 0,55, les contraintes augmentent alors jusqu'à -1 et -1,97 GPa. Pour des pourcentages d'azote entre 42 et 63 % le rapport N/Cr vaut entre 1,13 et 1,27, seule la phase cubique CrN est présente, et les contraintes internes diminuent légèrement pour passer de -1,78 vers -1,17 GPa. Cette légère relaxation peut être expliquée par l'insertion des atomes d'azote dans la maille de CrN vu que la quantité d'azote augmente.

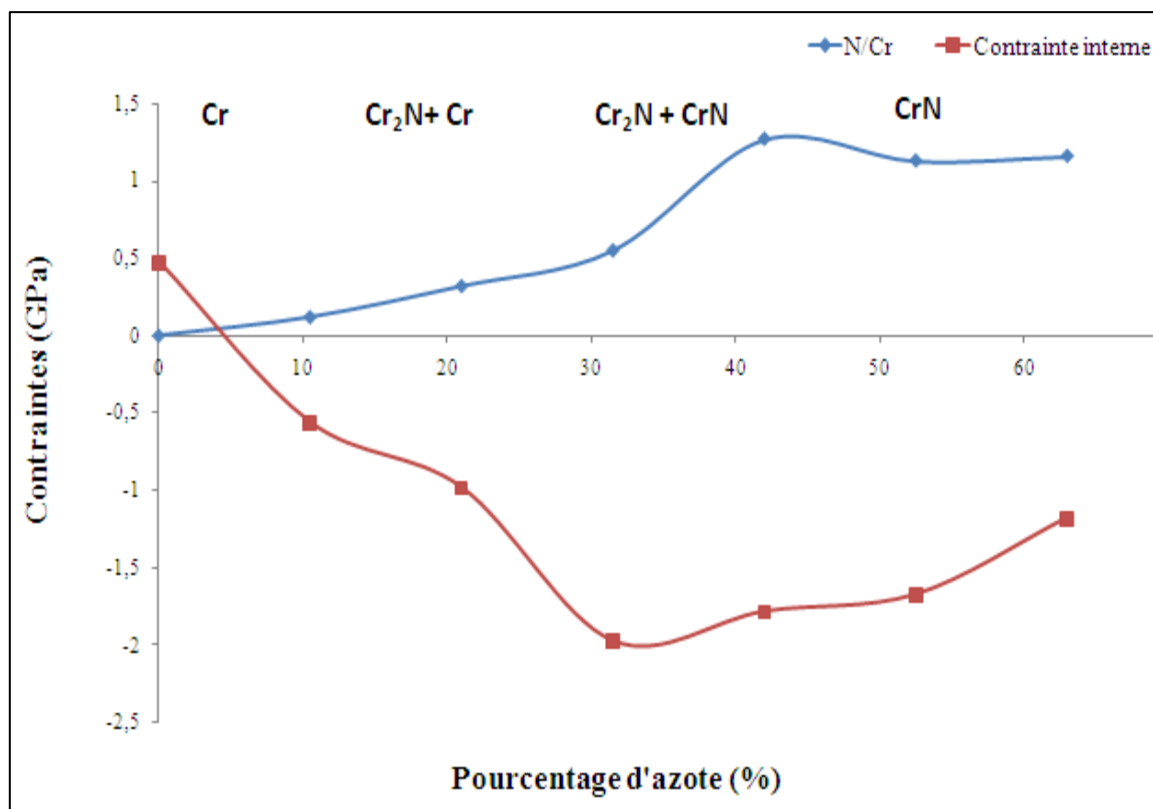


Figure III.25. Corrélation contraintes, rapport N/Cr et pourcentage d'azote dans le plasma.

Ces résultats sont en adéquation avec ceux de Lee *et al.* [21], pour le système Cr_xN_y obtenu par pulvérisation magnétron DC, qui observent que les contraintes résiduelles peuvent varier entre -0,58 et -1,19 GPa. Ces résultats sont vérifiés également par les travaux de Nouveau [40] qui montre que les couches de nitrure de chrome hexagonal obtenues pour 10 % d'azote dans le plasma sont bien cristallisées selon l'orientation (111) et présentent des contraintes internes comprises entre -1 et -1,5 GPa. La phase cubique cristallisée selon les plans (200) s'obtient pour des pourcentages d'azote dans le plasma à partir de 40 %. Cette phase présente alors un état de contrainte compris entre -2 et -2,5 GPa ce qui est proche de nos résultats.

Une étude morphologique par microscopie à force atomique a été réalisée sur chaque revêtement. Les résultats présentés sur la figure III.26 montrent différentes morphologies de la surface des couches en fonction du contenu d'azote dans le plasma. A 0 % d'azote, la surface de la couche de Cr présente un état cristallisé comme le prouve le diffractogramme associé de DRX où l'on a enregistré la diffraction des pics correspondant à cette phase.

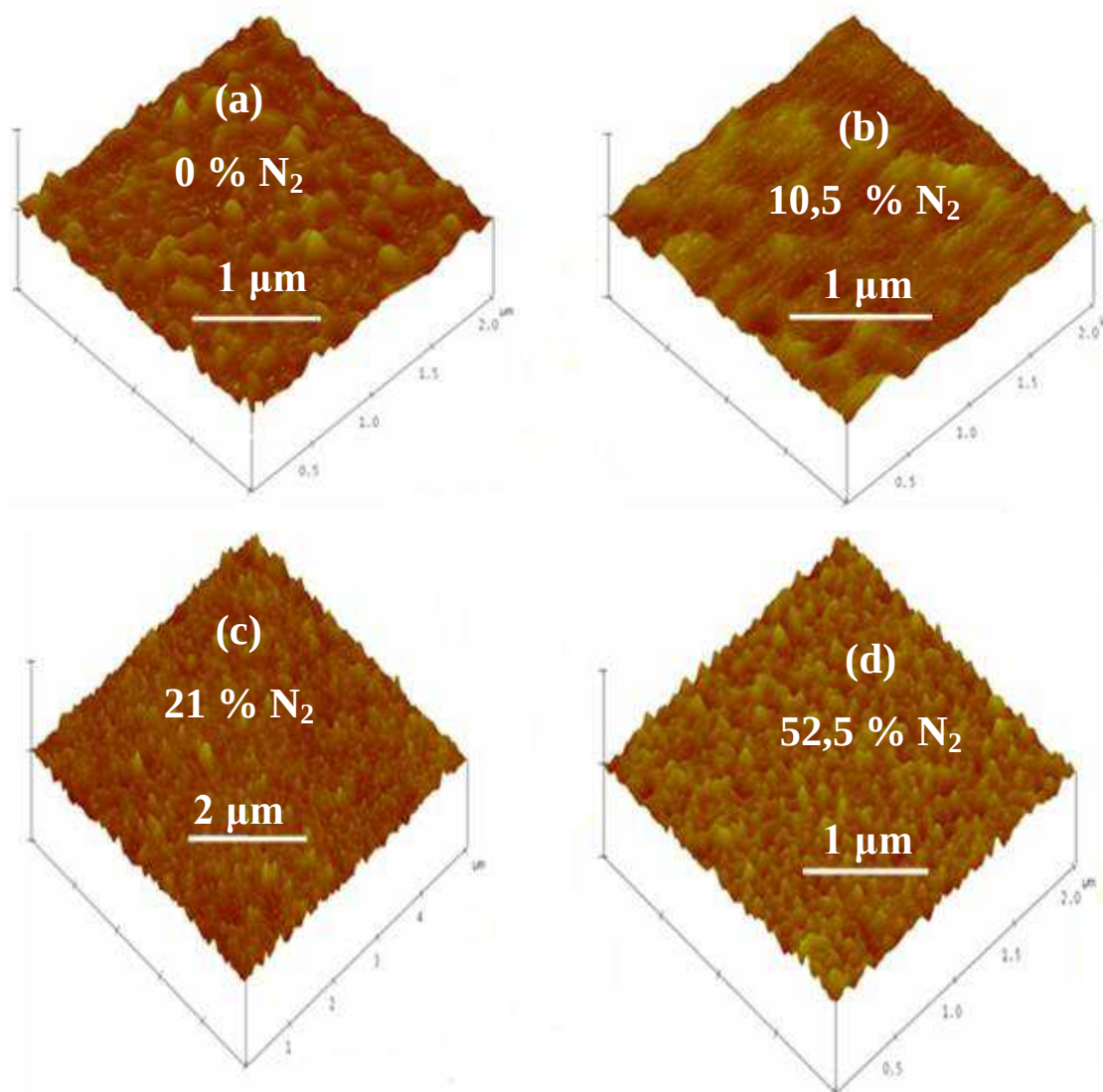


Figure III.26. Images AFM montrant la morphologie des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma (a) 0 %, (b) 10,5 %, (c) 21 % et (d) 52,5 % sur des substrats en Si.

Lorsque l'on augmente la quantité d'azote, on observe un état de surface moins rugueux caractérisé par des grains plus gros et plus larges avec l'introduction d'azote dans le plasma. La rugosité RMS (R_q) passe de 10 à 2,5 nm respectivement pour des pourcentages qui varient entre 0 et 63 % (tableau III.9).

En se basant sur les diffractogrammes de rayons X, on peut corréler l'évolution de la morphologie à la cristallinité des couches qui évolue en fonction de la quantité d'azote.

En se référant aux zones de structure décrites par Thornton, on passe de la zone T (une zone peu dense) à une zone de type II avec des sommets de colonnes pyramidaux.

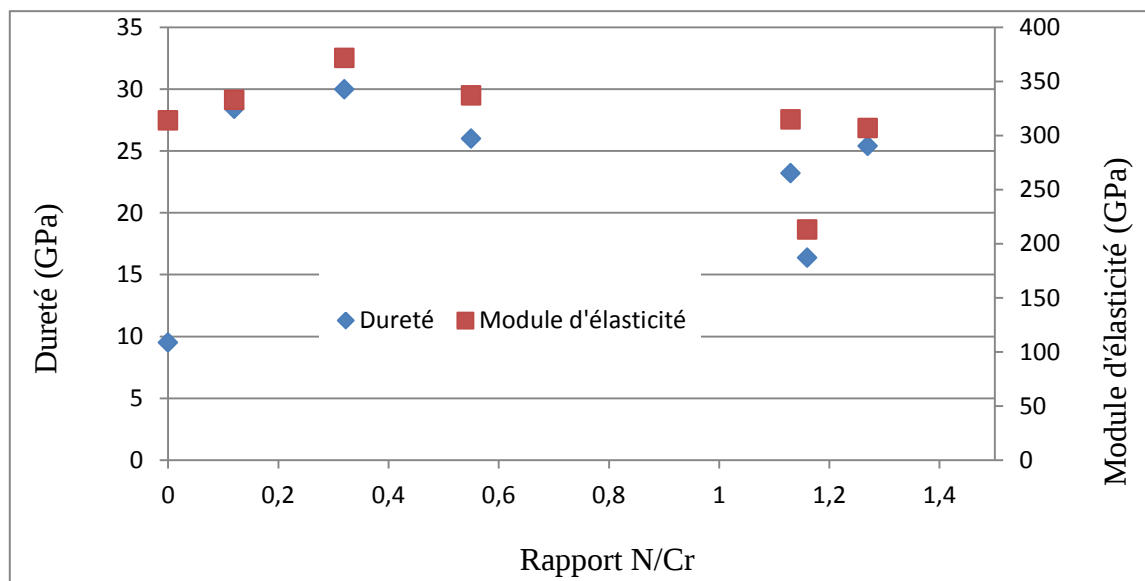


Figure III.27. Relation propriétés mécaniques/rapport N/Cr.

Les propriétés mécaniques, à savoir la dureté et le module d'élasticité, varient en fonction du contenu d'azote dans le plasma en relation directe avec les phases en présence dans les couches et leur densité. On remarque sur la figure III.27 que la dureté et le module d'élasticité varient dans le même sens, et que les valeurs les plus faibles sont obtenues pour une couche de chrome pur (dureté = 9,5 GPa, Module d'élasticité = 314 GPa). En ajoutant de l'azote, on commence à obtenir des nitrures comme l'indiquent les diffractogrammes de rayons X ce qui améliore la dureté. La dureté la plus élevée est obtenue pour un rapport N/Cr de 0,3 ce qui correspond à une cristallisation selon la structure Cr_2N . Cette structure présente un meilleur comportement mécanique (dureté = 30 GPa, Module d'élasticité = 372 GPa) d'après les travaux de Nouveau [1]. En outre, lorsque l'on ajoute de l'azote on élève le rapport N/Cr et par la suite la phase cristalline passe d'une structure hexagonale Cr_2N vers une structure cubique CrN (dureté = 25 GPa, Module d'élasticité = 307 GPa) ce qui a comme conséquence la diminution des propriétés mécaniques qui restent toutefois supérieures à celles du chrome pur. Un autre paramètre qui entre en jeu pour expliquer l'évolution des propriétés mécaniques est la densité des couches qui selon les images AFM de la figure III.26 augmente lors de l'ajout d'azote. En revanche, l'état de contraintes des couches croît jusqu'à 31,5 % d'azote dans le plasma puis décroît au-delà de cette valeur tout comme les propriétés mécaniques des couches.

Après avoir étudié la morphologie et les propriétés mécaniques de ces couches, on s'est intéressés dans ce qui suit à leur comportement tribologique en fonction du taux d'azote dans le plasma.

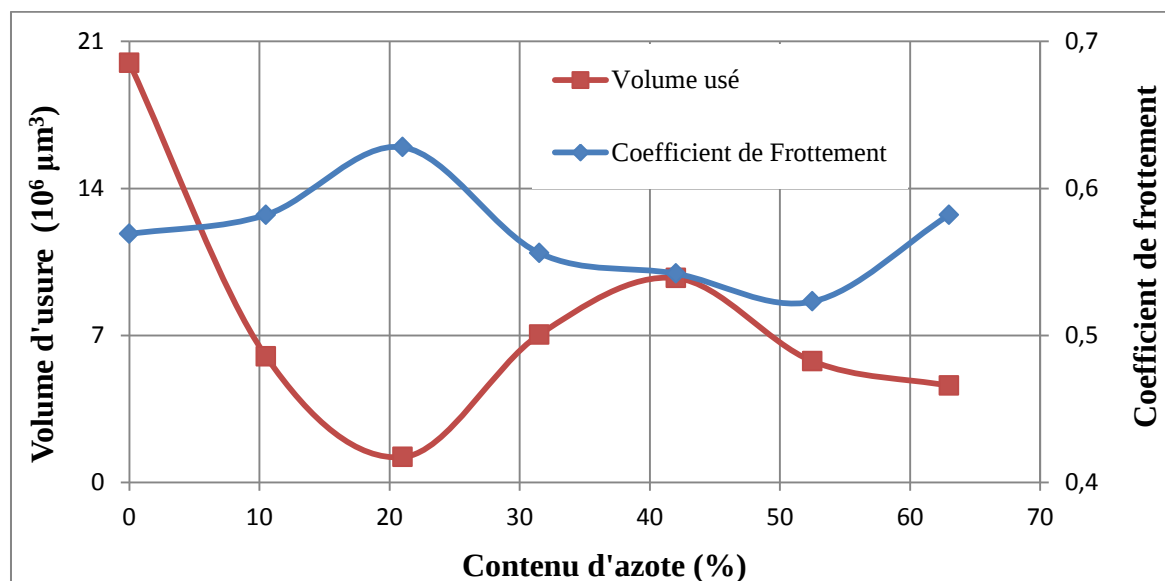


Figure III.28. Evolution du coefficient de frottement et du coefficient spécifique d'usure

La figure III.28 présente l'évolution du coefficient de frottement COF, qui est le rapport de l'effort tangentiel sur l'effort normal, paramètre qui dépend de l'effort normal choisi lors de l'essai. Le COF dépend également du milieu de l'essai comme la température, l'humidité et la lubrification ou non.

Les couches en question sont toutes soumises aux tests de frottement dans les mêmes conditions, on obtient des COF compris entre 0.525 et 0.625. Les COF sont dépendants des phases au sein des couches. En effet, on constate que le coefficient le plus élevé est obtenu pour une quantité de 21 % d'azote et qui correspond à un mélange de phases Cr + Cr₂N.

Les travaux de Polcar *et al.* [22] et Tricote *et al.* [23] présentent des valeurs de COF de l'ordre de 0,6, 0,8 et 0,45 pour des couches de CrN en contact avec des billes en acier 100Cr6, Si₃N₄ et Al₂O₃ respectivement. De son côté Zhou *et al.* [24] ont montré que le COF de telles couches testées contre une bille en Si₃N₄ est de l'ordre de 0,5 à 0,66 sans lubrification et à température ambiante.

Le tableau III.10 résume les résultats des dimensions (largeur, profondeur des traces d'usure) de chaque revêtement après test de frottement.

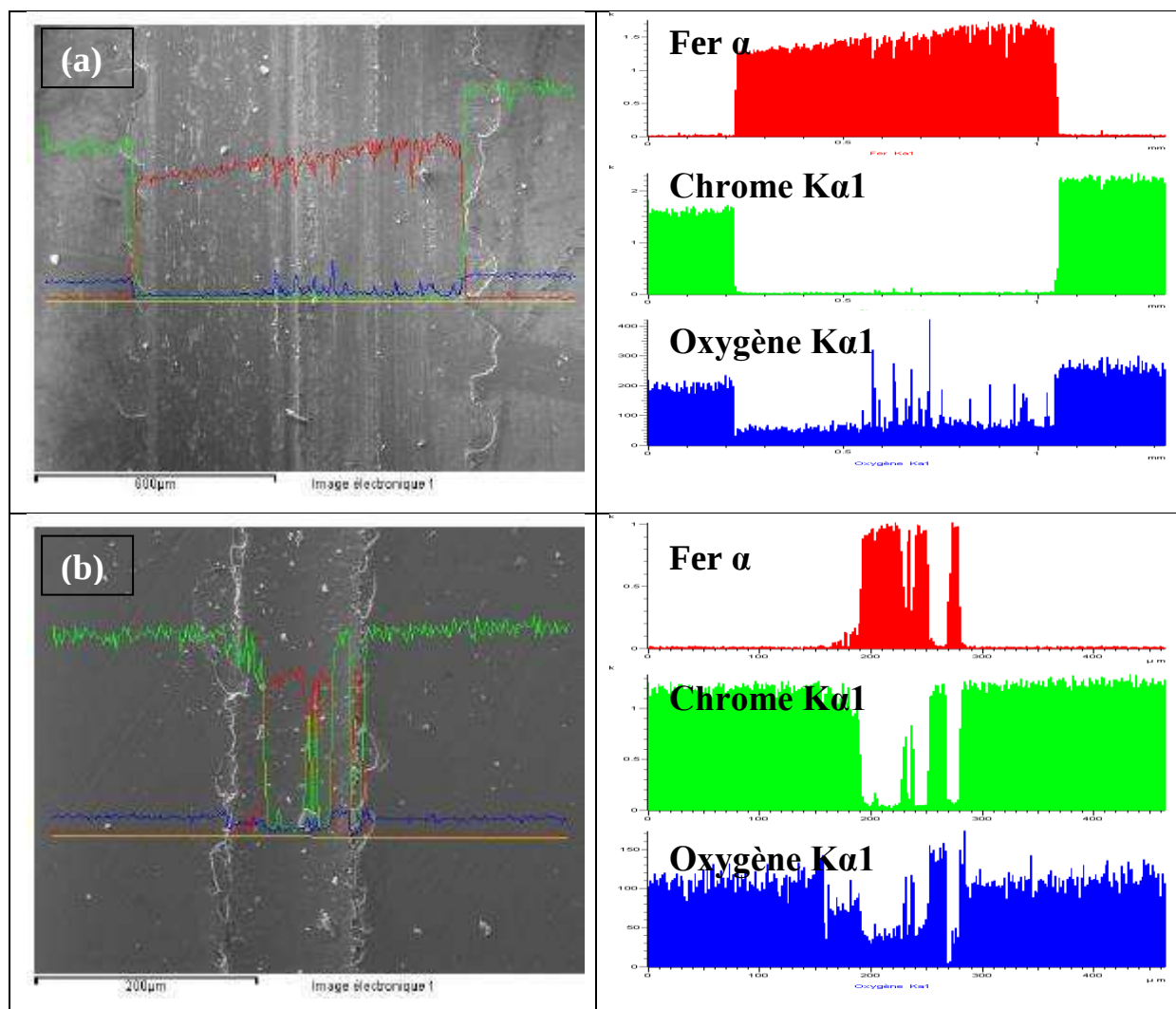
Tableau III.10. Résultats des dimensions des traces d'usure relatives aux couches et le volume usé.

Pourcentage d'azote (%)	Largeur de la trace d'usure (mm)	Profondeur de la trace (μm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$)
0	0,74	5,4	19,98
10,5	0,78	1,54	6
21	0,6	0,4	1,2
31,5	0,74	1,9	7,03
42	0,7	2,78	9,73
52,5	0,642	1,8	5,77
63	0,258	3,56	4,6

Les mesures des largeurs et profondeurs des traces d'usure montrent l'influence de la quantité d'azote sur le comportement tribologique. Bien que la largeur de l'usure soit globalement similaire (sauf pour la couche obtenue à 63 % d'azote), les profondeurs sont influencées par la quantité d'azote. On rappelle que les couches ont des épaisseurs de l'ordre de 2 μm . De ce fait, lorsque la profondeur mesurée par profilométrie optique dépasse l'épaisseur de la couche, on peut conclure que la couche est arrachée et n'est pas résistante à l'usure. La couche de chrome pur n'a pas pu résister aux frottements de la bille. Elle présente un volume d'usure énorme par rapport aux autres couches de l'ordre de $19,98 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. Au fur et à mesure que l'on ajoute de l'azote, le volume d'usure varie notablement. Cette variation va dépendre des caractéristiques microstructurales des mécanismes d'usure associés à chaque revêtement.

Sur la figure III.28, est également représentée l'évolution du volume usé en fonction de l'introduction d'azote. La courbe indique trois zones de comportement : le volume usé diminue alors que le COF augmente avec l'introduction d'azote (de 0 à 21 %) et on constate une amélioration de la résistance à l'usure (Figure III.29 a) et b)). Des analyses EDS ont été réalisées sur les traces d'usure pour vérifier l'état de dégradation des revêtements. La figure III.29 (a) montre que la couche à 0 % d'azote (chrome pur) présente du fer qui remplace à 100 % le chrome avec quelques traces d'oxygène, ce qui justifie la valeur très importante du volume d'usure ($19,9 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$). Ceci est en liaison directe avec les propriétés mécaniques puisque le chrome présente une structure « molle » de 9,5 GPa de dureté et un état de contraintes internes de tension de l'ordre de 0,47 GPa. Au-delà de 21% la résistance à l'usure se dégrade et le volume usé passe de $1,2 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ à $9,73 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ pour un pourcentage d'azote

de l'ordre de 42 %. Au-delà de cette valeur, les couches s'usent moins mais présentent des volumes d'usure supérieurs à ceux de la première zone. On relie ces trois comportements au changement de phases en fonction de l'introduction du gaz réactif. En effet, on a pu observer sur les diffractogrammes de DRX et les résultats de la composition chimique obtenus par EDS, qu'en fonction de la quantité d'azote ajoutée on a soit du chrome pur (0 % d'azote), soit un mélange de Cr+Cr₂N (à 10,5 % d'azote), soit Cr₂N+CrN (à 21 % d'azote), et CrN à partir de 52,5 % d'azote. Ce changement de phase implique un changement de comportement tribologique. La couche obtenue à 52,5% d'azote est moins usée que celle de Cr mais davantage que celle obtenue à 21% comme le montre la figure III.29.c, ce qui corrobore les résultats du tableau III.10.



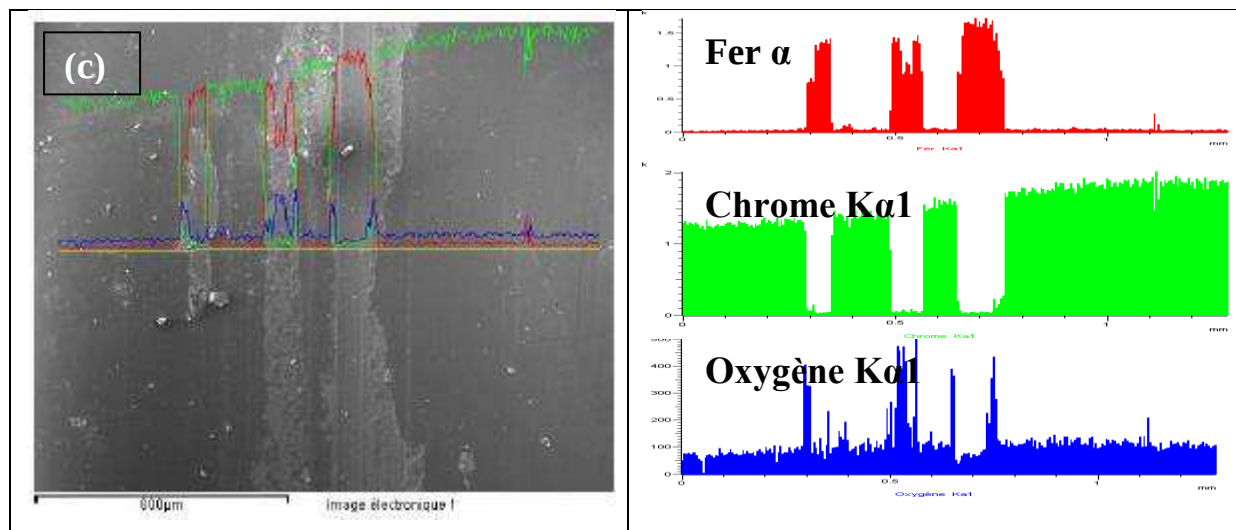


Figure III.29. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N et leurs analyses EDS : (a) % N₂= 0 %, (b) % N₂= 21 %, (c) % N₂= 52,5 %.

Kong *et al.* [25] relie cette diminution des caractéristiques mécaniques aux contraintes internes de tension lorsque l'on a une couche de chrome d'une part et à la coexistence des deux phases CrN et Cr₂N dans une couche.

III.3.3. Conclusion partielle

A la fin de cette deuxième partie de ce chapitre, on peut conclure que les caractéristiques des couches de nitrures de chrome dépendent de la quantité du gaz réactif utilisé lors de dépôts par pulvérisation cathodique magnétron en mode DC. De plus on a noté que :

- La vitesse de dépôt est quasi invariable en fonction de l'introduction de l'azote contrairement au mode RF, ce qui permet de dire que le procédé paraît plus énergétique et moins polluant.
- La morphologie des surfaces des couches montre une croissance colonnaire en coupe transversale. Ces surfaces sont moins rugueuses et possèdent un meilleur état de surface en fonction de l'introduction de l'azote.
- Tout comme le mode RF, les phases présentes dans les couches dépendent de la quantité d'azote. Etant donné que la conception du bâti de pulvérisation DC est bien différente de celle du bâti de pulvérisation RF, les paramètres physiques vont également influencer les caractéristiques des couches. On a par la suite obtenu la phase hexagonale à 10,5 % d'azote.

- En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, les couches paraissent plus dures que celles obtenues en mode RF avec des duretés qui varient entre 9,5 et 30 GPa pour des quantités de 0 et 21 % d'azote dans le plasma.
- En ce qui concerne le comportement tribologique des couches en fonction de la quantité d'azote, les résultats montrent que ces caractéristiques dépendent fortement de la structure des phases dans les couches CrN cubique ou Cr₂N hexagonale. Les couches paraissent plus résistantes à l'usure lorsque la quantité d'azote est de 21 %.
- Un compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques est obtenu avec la présence de la phase hexagonale Cr₂N, cette phase peut être obtenue pour 21 % d'azote dans le plasma.

Certes, les caractéristiques des revêtements dépendent des conditions opératoires lors de leur élaboration, mais la conception des bâts a également son importance et influence le transport des espèces de la source jusqu'au substrat.

C'est pourquoi, dans la troisième partie de ce chapitre, on s'intéresse à une étude plutôt numérique qu'expérimentale pour montrer l'apport énergétique des deux modes DC et RF, afin d'expliquer les différences ou les similitudes entre ces deux procédés.

III.4. Simulation des procédés de pulvérisation cathodique magnétron RF et DC des dépôts de nitrure de chrome

Les différentes techniques PVD reposent généralement sur trois étapes primordiales qui sont : la vaporisation des espèces à déposer, le transport de ces espèces dans une atmosphère résiduelle suivie de la condensation sur le substrat et la croissance de la couche. Comme le dit Billard *et al.* [26], les techniques qui se basent sur la création de vapeur induisent une répartition angulaire du flux d'atomes éjectés. Cette répartition angulaire du flux d'atomes arrivant sur le substrat influe considérablement la structure de la couche mince ainsi obtenue. En effet, c'est en fonction du système utilisé que la répartition angulaire sera plus ou moins étendue. L'énergie de ces ions va également agir sur la loi de répartition des atomes éjectés. En outre, le contrôle de l'énergie des espèces est un facteur déterminant pour maîtriser la distribution angulaire du flux de la matière éjectée.

L'éjection de matière peut être simulée par le logiciel SRIM [27], le transport par SIMTRA [28], et la croissance de la couche par Simul3D [29] et d'autres [30-39].

SRIM est couramment utilisé pour l'implantation d'ions mais donne aussi les distributions angulaire et énergétique des atomes pulvérisés [40]. SIMTRA, simulant le transport des atomes de la source au substrat pendant le dépôt, est utilisé dans plusieurs études de cas [28].

La géométrie de la chambre à vide peut être facilement mise en œuvre dans le code, ainsi que les paramètres expérimentaux (pression de travail, température, nature de la cible et des gaz). Simul3D, travaille au niveau de la couche en prenant en compte le collage des atomes sur le substrat et la diffusion. La densité, la rugosité ainsi que la distribution des atomes de différentes natures sont quelques-unes des informations qui sont obtenues.

Dans notre étude seule les deux premières étapes ont été simulées dans le cas des nitrures de chrome pour les deux enceintes de dépôts utilisées : l'enceinte rectangulaire RF de l'ENSAM Cluny et l'enceinte cylindrique DC de FEMTO-ST. Il s'agit ici de comparer les distributions angulaire et énergétique des atomes arrivant sur le substrat dues aux paramètres expérimentaux utilisés et aux géométries des systèmes.

III.4.1. Simulation par SRIM

L'énergie des ions arrivant sur la cible (900 eV pour le système RF et de 350 eV pour le système DC), correspond à la tension de décharge appliquée lors des dépôts. Ce sont des valeurs moyennes négligeant la dérive et les variations dues aux pulses d'azote.

Les résultats, non présentés ici, sont semblables dans les deux cas. Les fichiers sont ensuite utilisés directement dans SIMTRA.

III.4.2. Simulation par SIMTRA

a) Conditions expérimentales

L'enceinte DC est cylindrique, haute de 250 mm et de 200 mm de diamètre. La cible de chrome de 2 pouces est face au substrat à une distance de 65 mm. La pression de travail est de 0,2 Pa.

L'enceinte RF est cubique de dimension 200x600x700 mm³. La cible de chrome de 4 pouces est inclinée à 45° par rapport à la normale au substrat et éloignée de 165 mm. La pression de travail est de 0,4 Pa.

Un rapide calcul montre que le rapport (distance cible-substrat) / (libre parcours moyen), correspondant au nombre de chocs moyen, donne une valeur de 1 pour la DC et de 9 pour la RF. On en déduit que la dispersion des atomes RF devrait être plus grande que pour la DC, avec des atomes moins énergétiques.

Dans les deux cas la température de travail est fixée à 300K.

b) Paramétrage

Le système de coordonnées sphériques est utilisé avec la convention (r, θ, φ) . Comme le rayon est unitaire (SIMTRA donne le vecteur unitaire de la trajectoire des atomes), seuls sont étudiés les deux angles : angle d'incidence θ et angle azimutal φ (Figure III. 30).

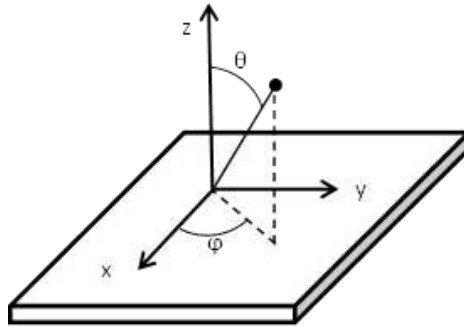


Figure III.30. Angle d'incidence θ , angle azimutal φ

L'angle d'incidence θ prend des valeurs entre 0 et 90° par rapport à la normale au substrat. L'angle azimutal φ prend des valeurs entre -180 et 180° par rapport à l'axe x . Dans le cas de la RF, l'axe x est dans le plan formé par les normales de la cible et du substrat.

c) Distribution énergétique

La figure III.31 présente les distributions énergétiques des deux systèmes. La probabilité d'apparition a été normalisée au nombre de particules.

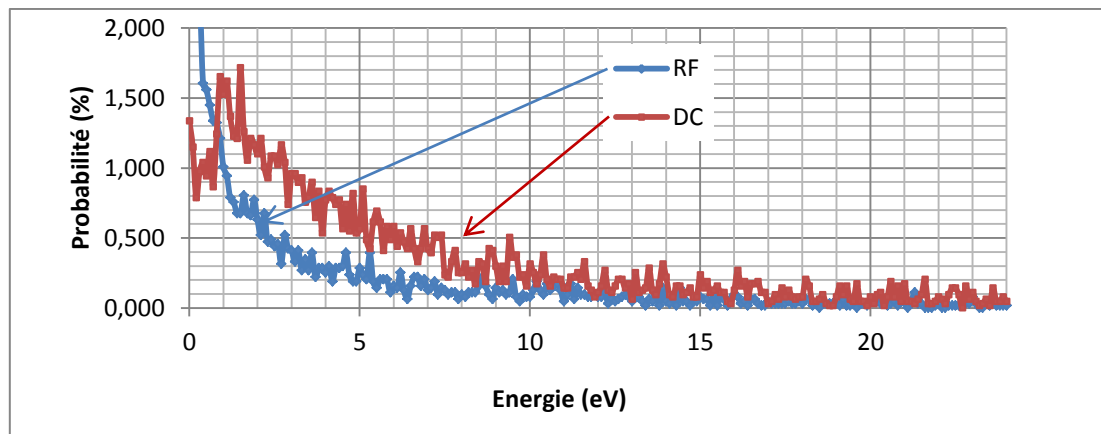


Figure III.31. Distribution énergétique.

On note une distribution de type hyperbole pour la RF : forte probabilité d'avoir des atomes présentant une faible énergie (<1 eV), faible probabilité ($<0,2$ %) d'avoir des énergies supérieures à 7 eV. Pour le système DC, la probabilité maximale est de $1,7$ % pour des énergies entre 1 et 2 eV. Puis la distribution décroît jusqu'à rejoindre la distribution RF.

On constate de plus que le système DC est plus énergétique que le système RF ce qui confirme la remarque précédente sur le nombre de collisions.

d) Distribution angulaire

La figure III.32 présente les répartitions angulaires des angles d'incidence α et azimuthal φ .

Pour le système DC, les angles probables d'incidence sont majoritairement compris entre 2 et 20° avec un pic centré sur 11°. Pour l'angle azimuthal il n'y a pas de variation de probabilité sur l'ensemble de la plage. Ces résultats sont en adéquation avec les répartitions angulaires pour le système de pulvérisation dont le substrat et la source sont face-à-face c'est-à-dire que la normale à la surface est parallèle au flux théorique incident d'atomes.

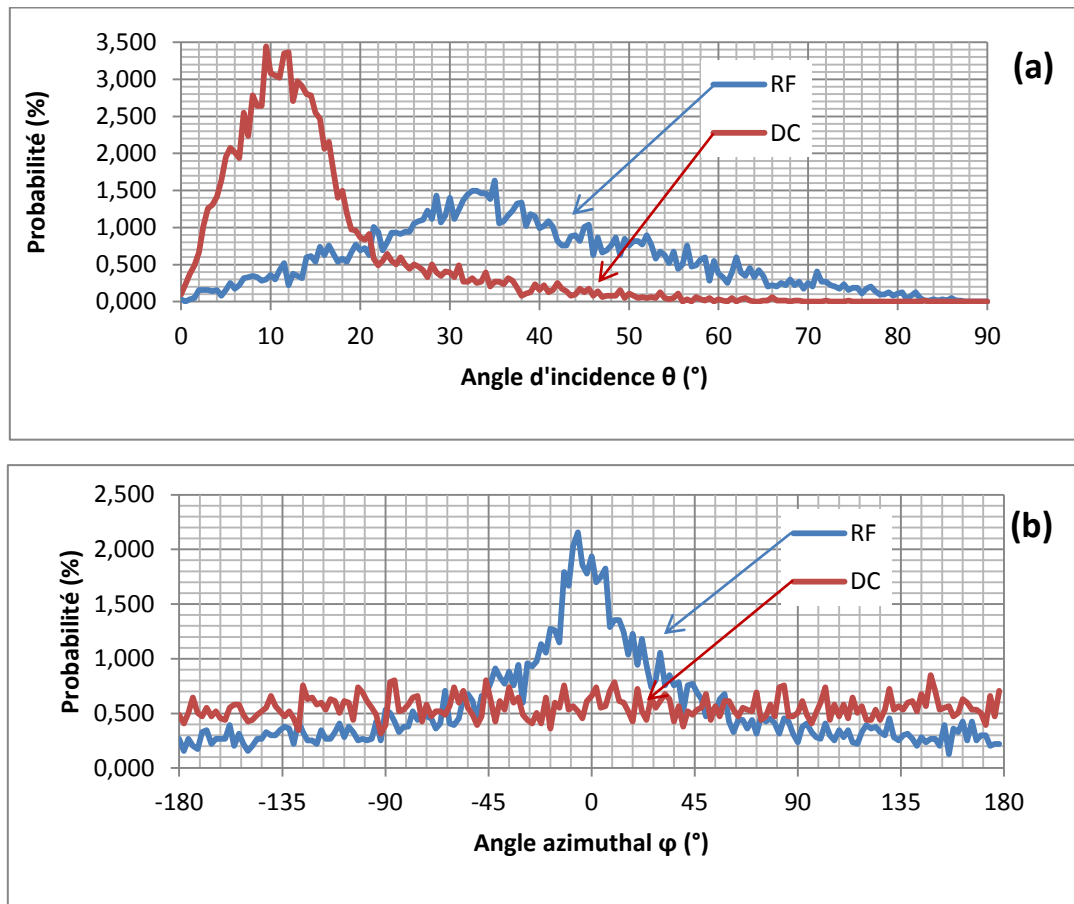


Figure III.32. Distribution angulaire (a) de l'angle d'incidence et (b) de l'angle azimuthal.

Pour le système RF, on constate une distribution de l'angle d'incidence sous forme de cloche très étalée avec un pic à environ 32° : les atomes peuvent arriver sur le substrat avec des angles d'incidence très variés. La distribution azimuthale présente un angle préférentiel égal à 0° ce qui correspond à la direction de la cible. Or nous savons que la cible est orientée à 45° par rapport au substrat, ce qui est plus élevé que le 32° relevé ici. Cela s'explique par la dispersion lors du transport.

Le système DC est donc isotrope, contrairement au système RF qui est dans une configuration anisotrope « GLAD » [41]. Cette anisotropie va avoir un effet sur la structure des films en inclinant les colonnes de l'ordre de 20° (loi de Tait [33] et loi des tangentes [42]), ce qui a pu être observé sur les images MEB des coupes transversales (Figure III.3).

En conclusion, la simulation a permis de mettre en relief les différences entre les deux systèmes de dépôts. Indépendamment de la stœchiométrie des couches, les différences dans les distributions angulaires et énergétiques peuvent expliquer les différences qui peuvent être trouvées au niveau des propriétés mécaniques et tribologiques. N'étant pas le sujet de ce travail de thèse, cette approche par la simulation n'a pas été poussée plus loin mais peut permettre de donner un autre éclairage aux résultats obtenus précédemment.

III.5. Conclusion

Tout au long de ce chapitre, on a étudié les caractéristiques physico-chimiques et microstructurales des couches de nitrures de chrome synthétisées par pulvérisation cathodique RF et DC. Une corrélation entre les caractéristiques structurales, physicochimiques et les caractéristiques mécaniques ainsi que tribologiques de ces couches a été mise en évidence.

Les couches de nitrures de chrome montrent une forte dépendance avec les conditions opératoires de dépôt. En revanche, cette dépendance varie en fonction du mode de pulvérisation utilisé.

Il s'avère que la pulvérisation cathodique en mode DC prouve son importance par l'obtention de couches de meilleure qualité que celles obtenues en mode RF. Pour des proportions d'azote similaires dans les couches, on obtient des propriétés mécaniques et tribologiques plus importantes. Le tableau III.11 résume les résultats obtenus pour des couches de $2\text{ }\mu\text{m}$ de CrN synthétisées dans une atmosphère constituée de 80 % d'Ar + 20 % de N_2 (mélange gazeux considéré optimal pour élaborer des couches avec des caractéristiques satisfaisantes en RF comme en DC).

Tableau III.11. Principales caractéristiques des couches obtenues par pulvérisation cathodique RF et DC.

Caractéristique	PVD-RF	PVD-DC
Temps de dépôt (mn)	120	90
Composition chimique (% at.)	N = 52,3, Cr = 44,6	N = 23,7, Cr = 73.6
N/Cr	1,2	0,32
Etat de contraintes internes (GPa)	-1,63	- 0,98
Morphologie	Colonnaire	Colonnaire
Rugosité R_q (nm)	15,7	-
Phase/Texture	CrN (111) + CrN (200)	Cr ₂ N (111) + Cr (110)
Dureté (GPa)	12	30
Module d'élasticité (GPa)	198	372
COF	0,65	0,6
Coefficient spécifique d'usure ($\cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}^{-1}$)	-	0,959

Références Bibliographiques

- [1] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, 2000.
- [2] P. Hones, "Structural and electronic properties of transition metal nitride with emphasis on chromium nitride based thin films", thèse de doctorat de l'EPFL de Lausanne, 2000.
- [3] C. Gautier, H. Moussaoui, F. Elstner, J. Machet, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 254-262.
- [4] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S.Lungo, N.Croitoru, Thin Solid Films 197 (1991) 117-128.
- [5] C. Mitter, P.H. Mayrhofer, J. Musil, Vacuum, 71 (2003), 279-284.
- [6] J.A Thornton, Am. Revue Materials Science (1977) 239.
- [7] C.S. Shin, Y.W Kim, D.Gall, J.E. Greene, I. Petrov, Thin Solid Films 402 (2002) 172-182.
- [8] E. Forniés, E. Escobar Galindo, O. Sanchez, J.M. Albella, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6047-6053.
- [9] R. Mentius, K. Ellmer, Surface and Coatings Technology, 116-119 (1999) 1093-1101.
- [10] G.A. Zhang, P.X. Yan, P. Wang, Y.M. Chen, J.Y. Zhang, Materials Science and Engineering A460-461 (2007) 301-305.
- [11] A. Anders, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087.
- [12] S. Mahieu, D. Depla, J. Phys. D. Appl. Phys., 42 (2009) 053002.
- [13] T. Nyberg, O.Kappertz, T. Kubart, S. Berg, D. Severin, M. Wuttig, MIICS, 2006 (<http://www.miics.net/2006/download/41nybe.pdf>)
- [14] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, Presse polytechniques romandes (1998).
- [15] I. Safi, Surface and Coatings Technology, 127 (2000) 203-219.
- [16] A.G. Spencer, R.P. Howson, R.W. Lewin, Thin Solid Films, 158 (1988) 141-149.
- [17] W.J. Meng, J.A.Seil, T.A.Perry, Journal of Applied Physics 75 (7) (1994) 3446-3455.
- [18] W.J. Meng, J.A. Seil, G.L. Eesley, T.A. Perry, Journal of Applied Physics 74 (4) (1993) 2411-2414.
- [19] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, Surface and Coatings Technology 37 (1989) 111-137.
- [20] D.S. Rickerby, Journal of Vacuum Science and Technology A4 (1986) 2809-2814.
- [21] Jyh-Wei Lee, Shih-Kang Tien, Yu-Chu Kuo, 494 (2006), 161-167.

- [22] T. Polcar, N.M.G. Parreira, R. Novak, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 5228-5235.
- [23] A. Tricoteaux, P.Y. Jouan, J.D. Guerin, J. Martinez, A. Djouadi, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 440-443.
- [24] F. Zhou, K. Chen, M. Wang, X. Xu, H. Meng, M.Yu, Z. Dai, 265 (2008), 1029-1037.
- [25] Q. Kong, Li Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou, Applied Surface Science 257 (2011) 2269–2274.
- [26] A. Billard, C. Frantz, Surface and Coatings Technology 59 (1993) 41.
- [27] J.F. Ziegler, M.D. Ziegler, J.P. Biersack, Nucl.Instrum.Methods.Phys.Res. B 268 (2010) 1818.
- [28] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla, J. Phys D: Appl. Phys. 41 (2008).
- [29] A. Besnard, N. Martin, L. Carpentier, IOP Conf. Material Science Engineering 12 (2010).
- [30] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J. P. Singh, D. Ye, G. C. Wang, T. M. Lu, Appl.Phys. Lett., 83 (2003) 3096.
- [31] S.W. Levine, J.R. Engstrom, P. Clancy, Surf.Sci., 401 (1998) 112.
- [32] J.-S. Gau, B. Liao, Thin Solid Films, 176 (1989) 309.
- [33] R.N. Tait, T. Smy, M.J. Brett, Thin Solid Films, 226 (1993) 196.
- [34] L. Dong, R.W. Smith, D.J. Srolovitz, J. Appl. Phys., 80 (1996) 5682.
- [35] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Thin Solid Films, 47 (1977) 219.
- [36] J.B. Bindell, T.C. Tisone, Thin Solid Films, 23 (1974) 31.
- [37] S. Baek, V. Prabhu, J. Manufact.Proc., (2009).
- [38] S. Lichter, J. Chen, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 1396.
- [39] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie M. Seto, T. Smy, Thin Solid Films, 339 (1999) 88.
- [40] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, SRIM The Stopping and Range of Ions in Matter, Lulu Press, 2008.
- [41] K. Robbie, L.J. Friedrich, S.K. Dew, T. Smy, M. J. Brett, Journal Vacuum Science and Technology A, 13 (1995) 1032.
- [42] J.M. Nieuwenhuizen., H.B. Haanstra, Philips Technical Review, 27 (1966) 87.

Chapitre IV

Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par injection pulsée du gaz réactif par pulvérisation magnétron DC

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre on s'est intéressés à étudier l'influence des différents paramètres du RGPP (période de pulse, temps de l'injection du gaz réactif) sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des revêtements de CrN obtenus par pulvérisation cathodique DC. On rappelle que la forme du signal adopté est rectangulaire (Figure I.10). Ce choix est basé sur les études antérieures de Martin *et al.* [1] qui montrent que les signaux rectangulaires et exponentiels sont les mieux adaptés pour réaliser des oxynitrures de titane.

Tous les dépôts de cette partie de l'étude ont été réalisés dans les mêmes conditions : pression de travail = 0,2 Pa, distance cible-substrat = 55 mm, température du substrat lors du dépôt = 25°C. Le temps de dépôt a été ajusté pour avoir des couches dont l'épaisseur est de 2 μm et le pourcentage d'azote a été fixé à 21 % suite aux résultats du chapitre 3.

Cette étude a pour objectif de déterminer l'effet de la période des pulses T que l'on a fait varier de 10 à 320 s sur les caractéristiques du système Cr_xN_y , et l'effet du rapport cyclique $\alpha = t_{\text{ON}}/T$ que l'on a fait varier de 0 à 100 %. Les valeurs q_{N2M} , q_{N2m} et T ont été choisies afin d'alterner facilement entre le processus de pulvérisation réactive du métal et de son composé.

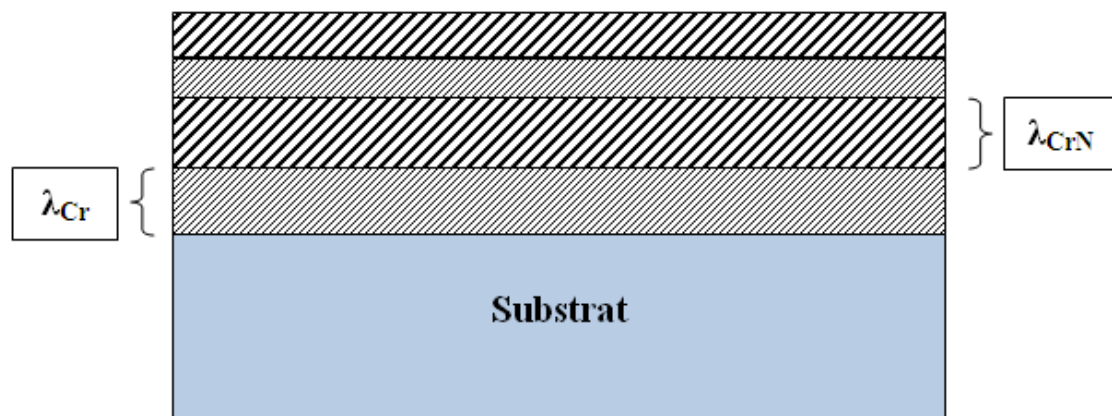


Figure IV.1. Empilement structural en alternance.

Afin d'obtenir des monocouches homogènes, il fallait éviter la croissance en alternance entre la structure du chrome pur et le nitrure de chrome comme le schématise la figure IV.1. Pour ce faire, une hypothèse a été prise en compte qui consiste à ajuster la période des pulses à un temps minimal pendant lequel l'épaisseur λ_{Cr} est égale à λ_{CrN} sans dépasser 1 nm. On a alors déterminé pour cela les vitesses de dépôt de Cr et de CrN qui valent respectivement 1,546

Chapitre IV. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par injection pulsée du gaz réactif par pulvérisation magnétron DC $\mu\text{m/h}$ et $1,396 \mu\text{m/h}$. Etant donné que la somme des périodes représentant une nanocouche de Cr et une autre de CrN ne doit pas dépasser 2 nm, il faut en tenir compte lors des pulses.

$$Vd(\text{Cr}) = \frac{\lambda(\text{Cr})}{t_{\text{ON}}(\text{max})} \quad (\text{Équation IV.1})$$

$$Vd(\text{CrN}) = \frac{\lambda(\text{CrN})}{t_{\text{ON}}(\text{max})} \quad (\text{Équation IV.2})$$

D'après ces deux équations, on peut calculer T selon l'équation IV.3 :

$$T = \frac{\lambda(\text{CrN})}{Vd(\text{CrN})} + \frac{\lambda(\text{Cr})}{Vd(\text{Cr})} \quad (\text{Équation IV.3})$$

Etant donné les vitesses de dépôt du chrome et du nitrure de chrome obtenues par pulvérisation magnétron DC, le temps de la période d'un pulse ne doit pas être inférieur à 10 s pour éviter la croissance en multicouches.

Dans ce qui suit on étudie l'effet de la période de pulses et du rapport cyclique α sur la performance des couches de nitrures de chrome déposées en milieu réactif.

IV.2. Influence de la période des pulses

On présente dans le tableau IV.1 les conditions de dépôts. On a ainsi étudié l'impact de la période des pulses sur la composition, la structure, mais aussi sur les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de CrN. Pour ce faire on a utilisé des substrats en Si (100) pour déterminer la composition et la structure des dépôts, des substrats en acier XC100 pour leurs propriétés mécaniques et tribologiques.

Tableau IV.1. Conditions opératoires des couches de CrN obtenues avec variation de la période des pulses

Tension (V)	Intensité (mA)	Pression totale (Pa)	α (%)	T (s)	Temps de dépôt (mn)
-350	200	0,2	50	10	90
				20	
				40	
				80	
				160	
				320	

La microanalyse X a permis de déterminer la composition chimique des différentes couches obtenues selon la période T. Les spectres EDS montrent la présence des éléments Cr et N. On observe la raie K_{α} de l'azote à 0,3924 keV et celle de l'oxygène à 0.5249 keV, les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et à 0,5 keV. L'oxygène est présent avec un taux inférieur à 2,5 % at. ce qui prouve que les revêtements étaient très peu pollués. Aucun pic de carbone n'a été détecté. La variation de la période T entre 10 et 320 s ne semble pas avoir une influence sur la composition chimique des couches qui est bien reproductible; les quantités de chrome et d'azote sont en moyenne de 85,68 et 12,33 % at. respectivement (Tableau IV.2).

Tableau IV.2. Composition chimique et épaisseurs des couches pulsées avec variation de la période T

Période T (s)	N (% at.)	O (% at.)	Cr (% at.)	N/Cr	Epaisseur (μm)	Rugosité RMS (nm)	Largeur des colonnes (nm)
10	15,9	1,7	82,4	0,19	1,95	1,32	44
20	11,5	1,7	86,8	0,13	1,93	0,67	40,85
40	11	2,2	86,8	0,13	1,96	0,89	32
80	11,4	1,7	86,9	0,13	1,94	3,14	70,32
160	13,2	2,2	84,5	0,15	2,04	4,37	110
320	11	2,2	86,7	0,13	1,94	2,26	56,4

Les épaisseurs ont été mesurées en utilisant les micrographies MEB de la coupe transversale sur des échantillons de Si clivés après dépôt. Ces observations montrent que l'épaisseur de

toutes les couches est de l'ordre de $2\text{ }\mu\text{m}$ et bien reproductible. De ce fait on remarque qu'à ce stade de l'étude la période des pulses n'a pas d'effet sur la vitesse de croissance des couches.

Des observations par MEB-HR ont été réalisées afin de montrer le mode de croissance des couches en fonction de la variation de la période des pulses. On observe sur la figure IV.2 que les couches sont denses, et que cette densité augmente légèrement en fonction de la période T. On rappelle que la variation de la période T est à rapport cyclique constant (0,5), ce qui signifie que le temps d'ouverture de la vanne est toujours égal au temps de fermeture. En revanche, le temps d'ouverture t_{ON} est de plus en plus important.

Lorsque le temps d'ouverture est plus important on aura plus d'espèces qui arrivent sur le substrat ce qui densifie la surface des couches. Les analyses en coupe transversale montrent que les couches sont colonnaires et homogènes. Les micrographies des images MEB-HR montrent que la surface des couches a des grains avec des petits sommets pyramidaux et très denses.

Les revêtements obtenus avec des périodes T comprises entre 40 et 160 s ne montrent quasiment aucun effet de la période sur la taille des grains en surface. En effet, on observe des tailles des grains comprises entre 23 et 27 nm respectivement. Cette taille n'est pas affectée par la variation de la période des pulses. Ce constat prouve que pulser le gaz lors du dépôt est bénéfique parce que l'on obtient le même régime pour tous les dépôts contrairement à la pulvérisation conventionnelle réactive où on cumule un état de pollution au fur et à mesure du temps.

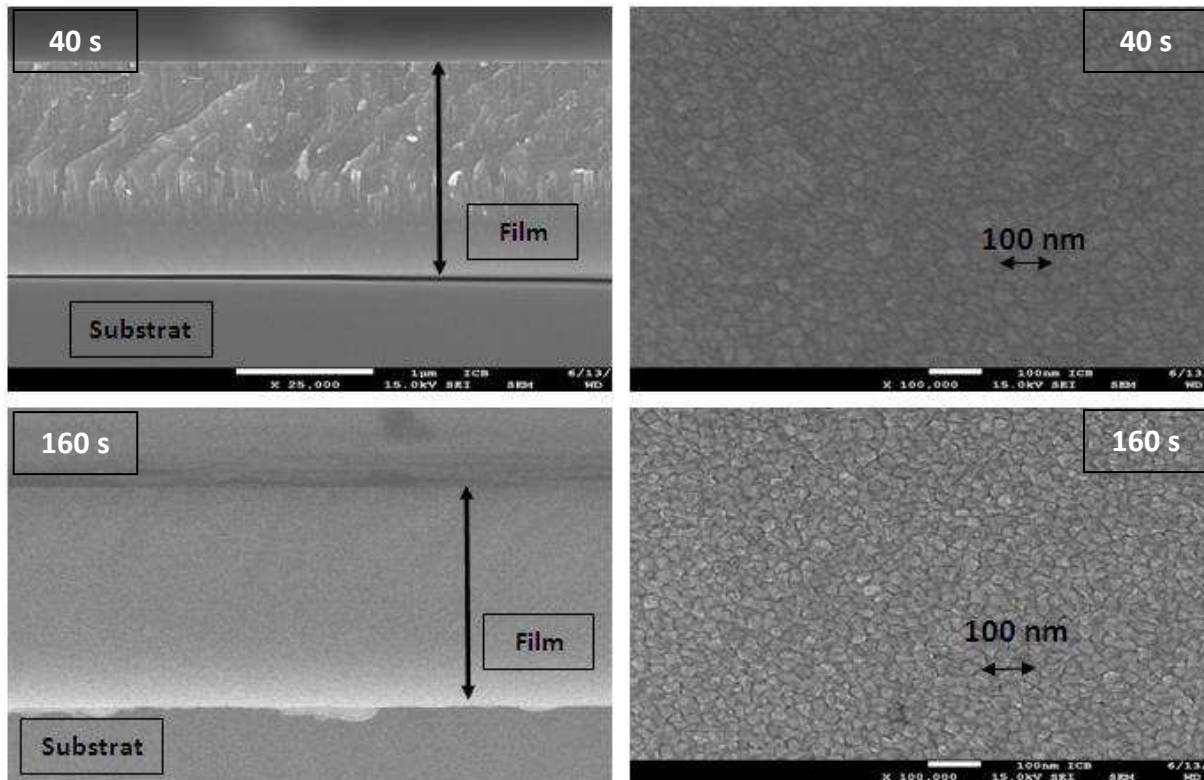


Figure IV.2. Images MEB-HR des revêtements obtenus avec T = 40 s et T = 160 s.

Sur les images AFM réalisées sur une surface de $4 \mu\text{m}^2$, on observe différentes morphologies locales de surface en fonction de la période des pulses qui résultent principalement des interactions complexes entre les espèces gazeuses et la surface du substrat. Au début, les couches présentent des sommets sous forme de dômes coniques. Ces dômes s'aplatissent lorsque la période des pulses augmente à 40 s, probablement à cause de la nature de l'énergie qui prédomine. D'après les micrographies de surface des images MEB de la figure IV.2, on peut affirmer que l'énergie de déformation est faible et que l'énergie de surface domine. Ceci devrait être vérifié par les analyses en DRX.

Cette énergie est caractéristique des couches de nitrure de chrome accompagnées par une faible énergie de surface ce qui peut expliquer la croissance sphérique et aplatie des sommets des colonnes. La croissance peut être attribuée à la zone II du modèle de structure de Thornton qui présente une croissance colonnaire unidirectionnelle dont la structure est compacte et dense grâce à la mobilité importante des espèces pendant le processus de dépôt par pulvérisation cathodique DC et à la faible énergie de surface ce qui entraîne une croissance sphérique des sommets de colonnes (Figure IV.3).

Chapitre IV. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par injection pulsée du gaz réactif par pulvérisation magnétron DC

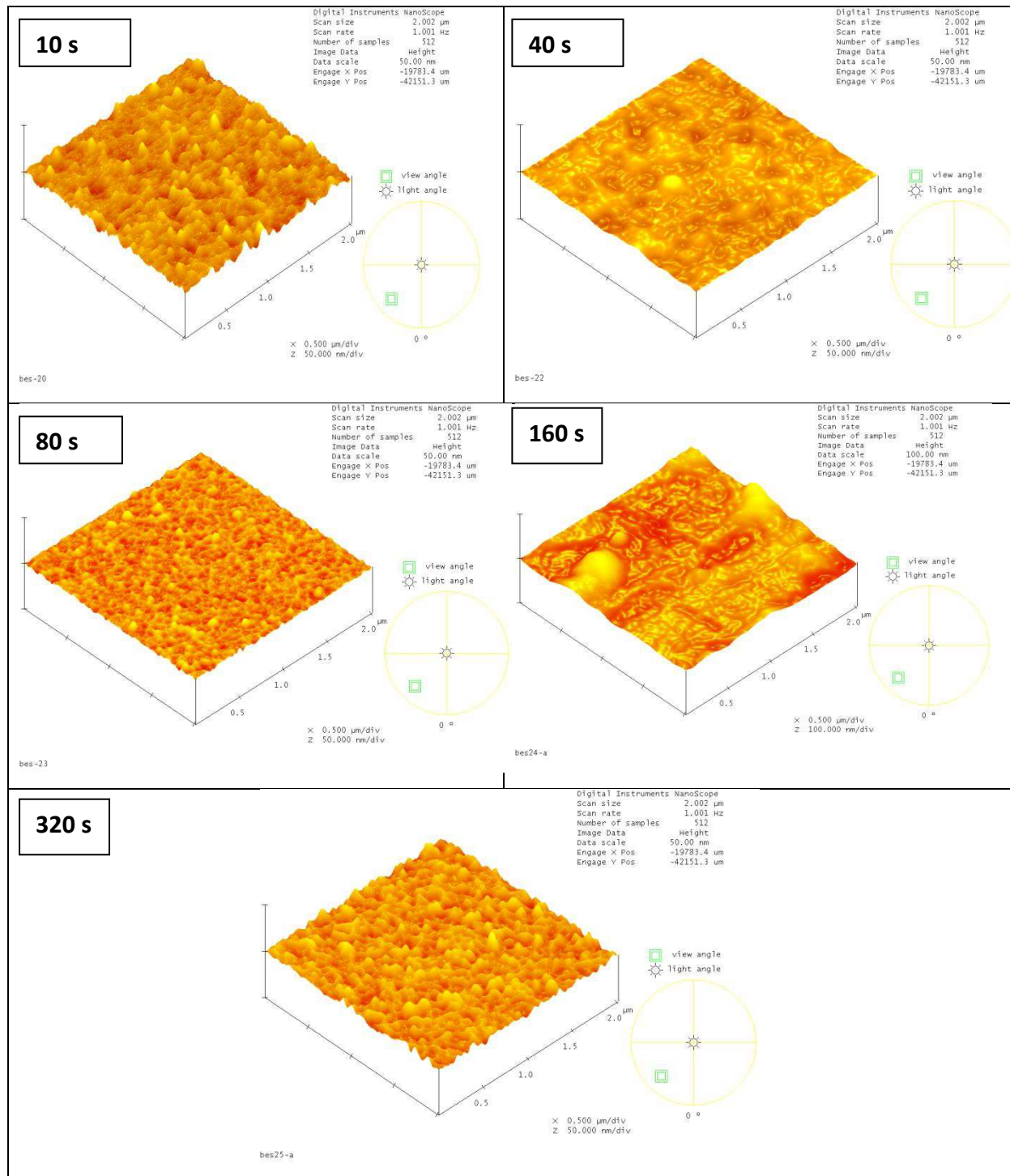


Figure IV.3. Morphologie des couches de Cr_xN_y obtenues en variant la période des pulses T .

Lorsque la période est de 80 s, la couche présente de nouveau une morphologie de surface plus fine qui n'est pas aplatie.

Pour mieux comprendre ce comportement, on a corrélié ces morphologies avec la cristallinité des couches obtenues par DRX. La figure IV.4 présente les diffractogrammes des couches obtenues à différentes périodes de pulses T : 10, 40 et 160 s.

En observant les diffractogrammes de DRX, on peut affirmer que la période des pulses n'a pas d'influence sur la nature de la phase au sein de la couche. En revanche, la cristallinité change en fonction de la longueur de période utilisée. La cristallinité varie avec l'énergie qui domine dans un revêtement comme l'explique le modèle de structure modifié d'Anders [2] qui relie la structure à l'énergie produite lors de la croissance des grains.

On remarque la diffraction des plans (200) correspondant aux phases Cr_2N et Cr pour les trois couches. Ces plans diffractent aux angles $51,20^\circ$ et $76,17^\circ$ respectivement (fiches ICDD numéros 00-003-1157 et 00-001-1250). Pour les faibles périodes T , les plans de la phase Cr_2N sont translatés vers des angles θ plus grands donc des distances inter réticulaires d_{hkl} plus faibles et par conséquent des contraintes de compression qui devraient être présentes et plus importantes dans la couche. Par ailleurs, les couches obtenues avec $T = 40$ et 160 s, présentent une morphologie de surface plane (Fig.IV.3) ce qui peut s'expliquer par le fait qu'elles présentent une meilleure cristallinité que la couche obtenue à $T = 10$ s et surtout, les plans cristallins (200) bien connus pour être responsables de la domination de l'énergie de surface comme l'explique Pelleg *et al.* [3].

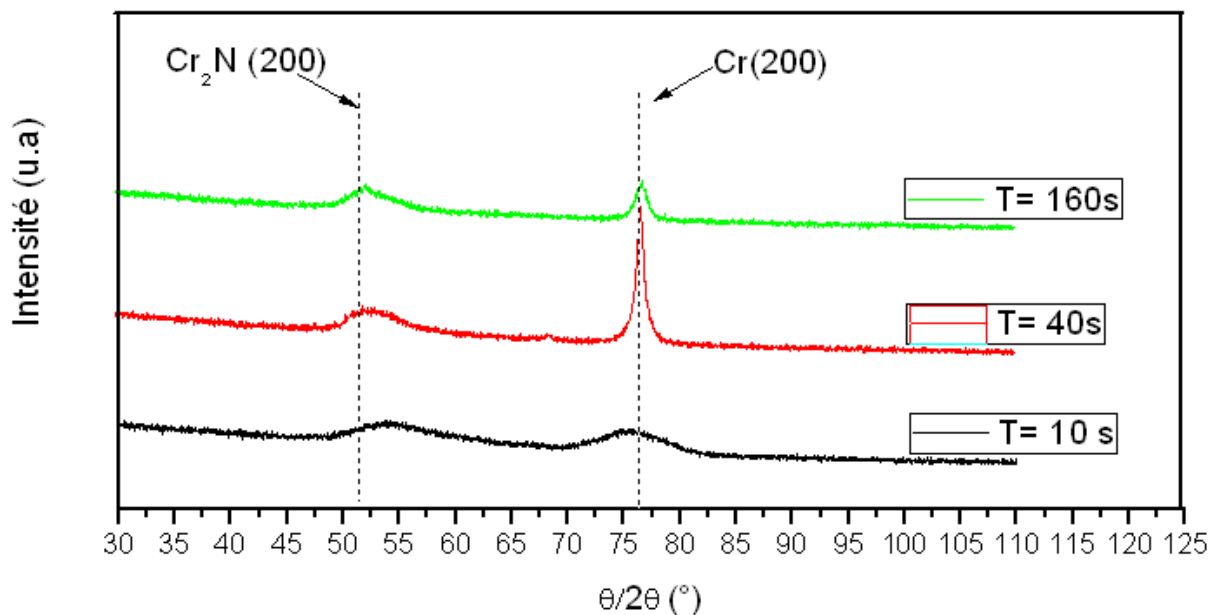


Figure IV.4. Diffractogrammes de rayons X pour les couches Cr_xN_y obtenues en variant la valeur de la période des pulses T .

Lorsque la période des pulses augmente ($T = 160$ s), on remarque que la position expérimentale des pics de diffraction converge vers les valeurs théoriques ce qui peut expliquer l'évolution des contraintes observée sur la figure IV.5.

En effet, on vérifie bien sur la figure IV.5 que les couches obtenues à faible période T sont les plus contraintes. Ces contraintes sont de compression ce qui explique la translation des pics de diffraction vers des angles plus grands. Le pic de ces contraintes est obtenu pour une période égale à 10 s et s'évalue à -1,2 GPa. Bien que l'état de contraintes reste en compression quelle que soit la période choisie des pulses, il diminue avec l'augmentation de ce paramètre du RGPP.

Un état relaxé des couches qui mène à la diffraction des plans (200) dont les positions sont proches des angles théoriques est alors observé. Pendant le temps de coupure de l'azote, le plasma d'argon est conservé puisque le débit de ce gaz est constant tout au long du dépôt. Ce plasma va dépolluer la surface de la cible en bombardant cette dernière par des ions d'argon. Ce décapage ionique *in situ* aura comme conséquence la dépollution de la surface de la cible des composés éventuellement déposés puisque l'on travaille dans un milieu réactif. De ce fait, la quantité d'azote ne se cumule pas dans la chambre de dépôt, et il n'y aura plus d'excès d'atomes d'azote insérés dans les couches.

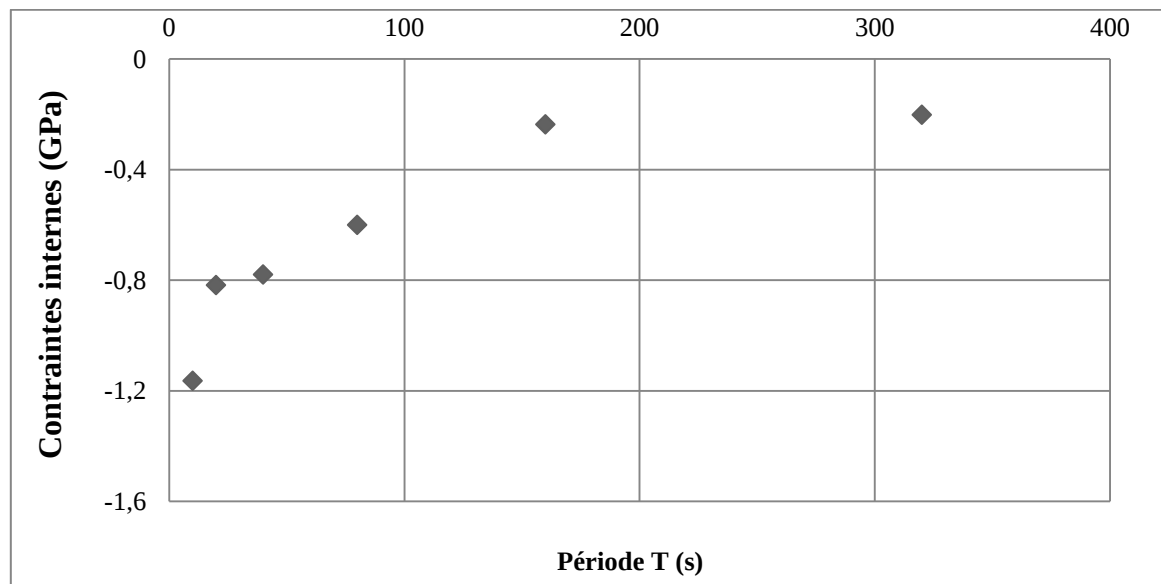


Figure IV.5. Evolution de l'état des contraintes en fonction de la période des pulses.

Des analyses de la composition chimique ont été réalisées par XPS (figure IV.6) dans le but de vérifier les résultats obtenus par EDS et DRX. Ces résultats viennent confirmer ceux de

l'EDS en ayant dans les couches 25 % d'azote + 75 % de chrome. Etant donné la différence entre les vitesses de pulvérisation et la position N 1s on peut confirmer la présence d'un mélange Cr+Cr₂N dans les couches pulsées comme le montrent les résultats de DRX sur la figure IV.4.

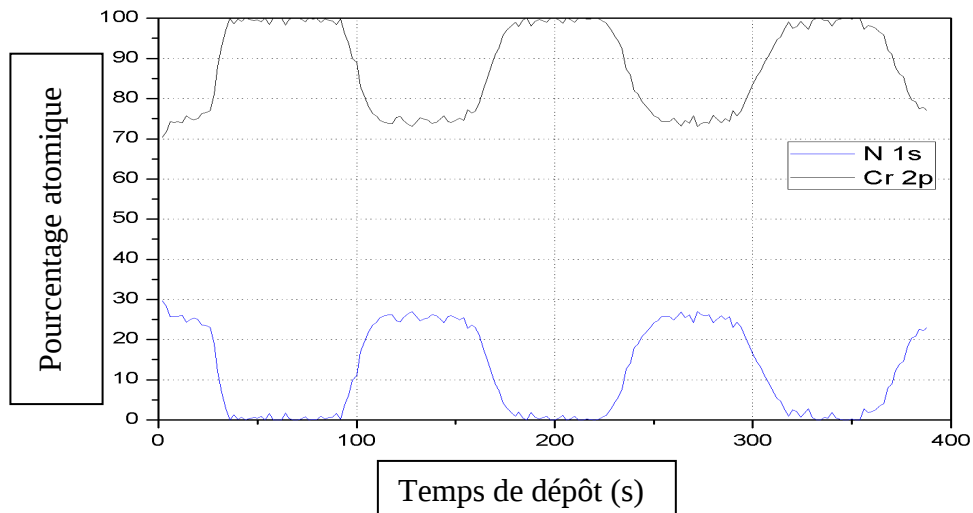


Figure IV.6. Composition chimique donnée par analyse XPS.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, des essais de nanoindentation ont été réalisés pour déterminer l'effet de la période T. Les essais ont été faits dans les conditions adoptées pour le mode avec injection constante. La figure IV.7 présente l'évolution de la dureté et du module d'Young en fonction de la période T. En observant cette évolution et celle des contraintes on conclut que plus la période des pulses est grande, moins la couche est contrainte et donc dure.

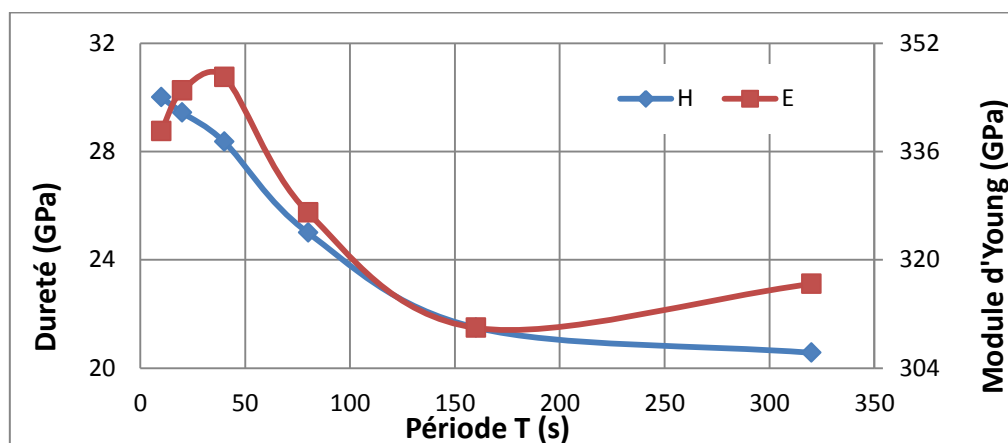


Figure IV.7. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période.

Pour des périodes comprises entre 10 et 40 s, on passe d'une dureté et d'un module d'élasticité de l'ordre de 29 GPa et 345 GPa respectivement vers des couches qui présentent, pour des périodes supérieures (80, 160 et 320 s), des duretés et modules d'élasticité de l'ordre de 21 GPa et 309 GPa respectivement. On rappelle que les propriétés mécaniques d'une couche déposée avec les mêmes conditions de dépôt mais avec injection constante du gaz réactif étaient légèrement inférieures ($H = 27$ GPa, $E = 328$ GPa).

D'après ce qui précède, on recommandera de prendre une période des pulses entre 10 et 40 s afin d'avoir de meilleures propriétés mécaniques (dureté, module d'élasticité et contraintes internes) que celles obtenues avec injection constante.

Afin d'étudier le comportement tribologique vis-à-vis de l'usure de ces couches obtenues en utilisant la RGPP, des essais de frottement alternatif ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'auparavant: à l'air, avec un taux d'humidité de 38 %, une température de 22°C et sans lubrification. Le mouvement alternatif est donné à la bille avec un débattement de 5 mm, une vitesse de déplacement de 20 mm/s et une force normale appliquée de 5 N.

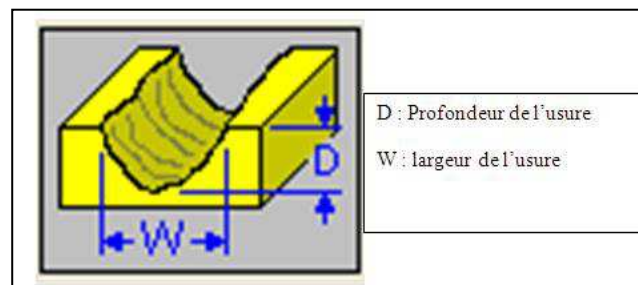


Figure IV.8. Paramètres géométriques caractéristiques de l'usure d'une couche.

A la suite de chaque essai d'usure, les échantillons ainsi que les billes ont été examinés par profilométrie optique afin de déterminer les largeurs, profondeurs et volumes d'usure de chaque revêtement (figure IV.8). Ces paramètres géométriques permettent de calculer les volumes d'usure ainsi que le coefficient spécifique d'usure si nécessaire. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.3.

Les essais de frottement alternatif sur ces couches montrent que la profondeur d'usure est inférieure à l'épaisseur de la couche ($1,95 \mu\text{m}$) pour des périodes inférieures ou égales à 80 s. Ce qui prouve que ces couches sont assez résistantes à l'usure adhésive avec des coefficients spécifiques à l'usure qui ne dépassent pas $5,54 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}^{-1}$. En revanche, pour les périodes supérieures ou égales à 160 s, la profondeur de l'usure dépasse l'épaisseur de la couche et on enregistre des volumes d'usure deux ou trois fois plus élevés que le volume d'usure enregistré pour $T = 10$ s.

Tableau IV.3. Corrélation entre paramètres d'usure et la période des pulses.

Période T (s)	Profondeur d'usure (μm)	Largeur (mm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$)	Coefficient spécifique d'usure ($\cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$)
10	1,44	0,72	5,04	4,03
20	1,8	0,77	6,93	5,54
40	1,23	0,69	4,24	3,39
80	1	0,73	3,65	2,92
160	2,54	0,7	8,89	7,1
320	3,19	0,99	15,80	12,63

On a choisi de présenter les résultats de l'analyse EDS de la trace ainsi que les images MEB correspondantes (figure IV.9). On détecte les éléments chimiques Cr, Fe et O dans les traces d'usure.

La couche obtenue à T égale à 10 s présente une usure adhésive. Suite à l'essai de frottement, la bille n'a pas pu pénétrer jusqu'au substrat ce qui est vérifié par la mesure de la profondeur de pénétration de la bille. On remarque aussi qu'une quantité importante de chrome est détectée par microanalyse EDS ce qui amène à dire que cette couche de Cr_xN_y a bien résisté aux mouvements alternatifs de la bille.

En revanche, la trace d'usure de la couche obtenue à T égale 320 s présente une détérioration totale du film au niveau du contact entre la bille et l'échantillon. On observe sur les spectres EDS la disparition du chrome et la présence du fer et de l'oxygène ce qui signifie que la couche est endommagée suite aux mouvements alternatifs.

A ce stade de l'étude, on a pu constater que l'injection pulsée sert à garder une vitesse constante de dépôt grâce à la dépollution de la surface de la cible des éventuels composés métalliques formés lors des procédés réactifs de dépôt. On a constaté également que la variation de la période des pulses n'a pas d'effet notable ni sur la composition chimique ni sur l'épaisseur des couches. En revanche, la variation de la période a montré un effet sur les caractéristiques mécaniques, à savoir les contraintes internes et par la suite sur les caractéristiques tribologiques des couches.

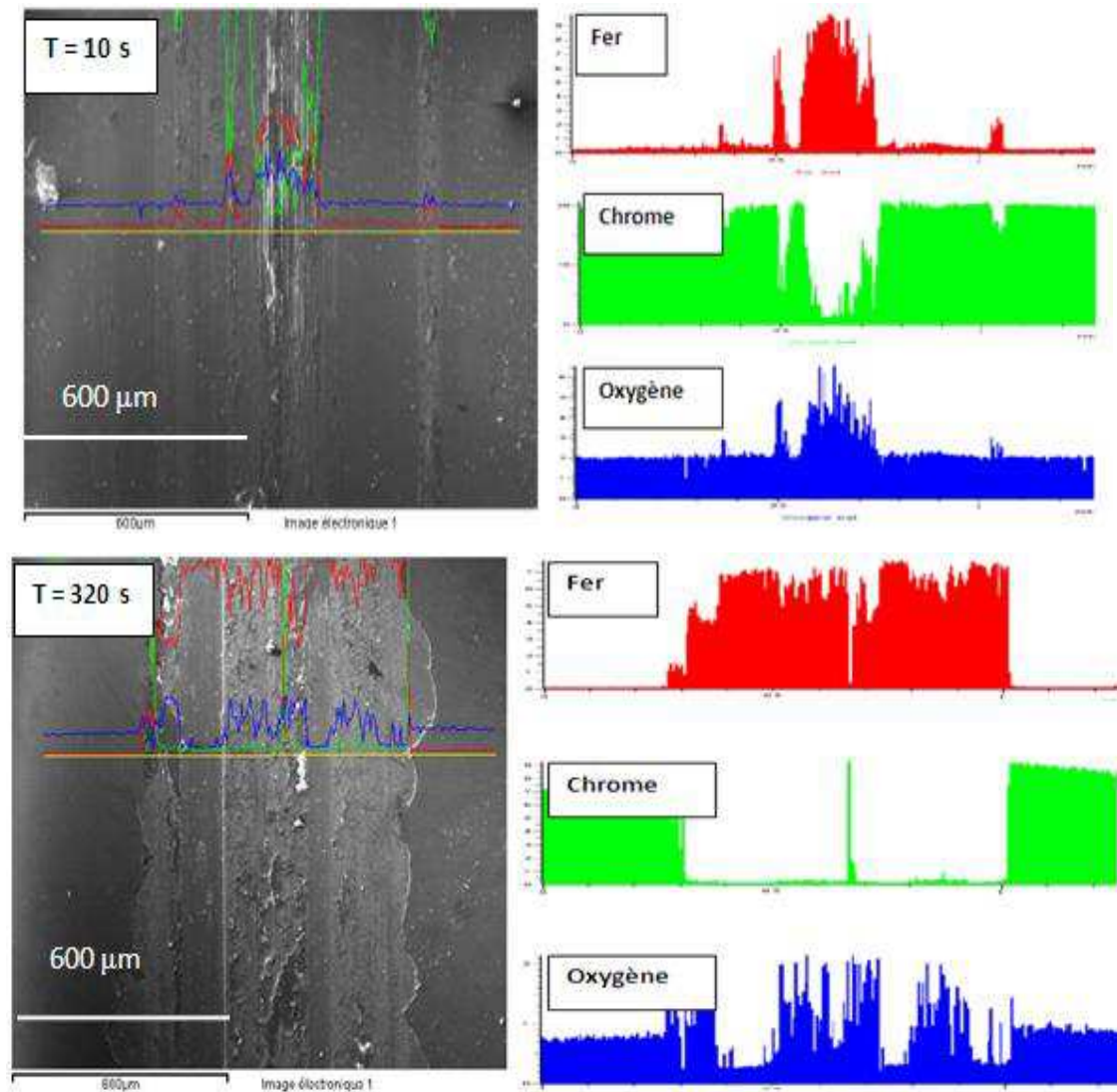


Figure IV.9. Morphologies de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N pour des périodes T de 10 et 320 s.

D'après ces résultats, on conclut que l'utilisation de l'injection pulsée dans le cas de la pulvérisation réactive DC offre la possibilité de dépolluer *in situ* lors d'un dépôt la surface des cibles. Par contre, il faut bien choisir la période des pulses de la couche. Dans le cas des couches étudiées lors de ce travail, l'utilisation d'une période de 10 s permet d'élaborer des couches minces homogènes, présentant des propriétés mécaniques raisonnables pour ce type de revêtements (29 GPa de dureté, et un volume d'usure de $5,04 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ contre $15,08 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ pour une période T de 320 s).

Etant donné que les couches obtenues à T = 40 s et 80 s présentent des volumes usés et des coefficients spécifiques à l'usure faibles, ces valeurs de période des pulses impliquent un comportement tribologique intéressant, dans ce qui suit on prendra en compte une période de 10 s comme valeur optimale du point de vue homogénéité de la couche.

On étudiera alors l'influence du rapport cyclique sur les caractéristiques structurales, mécaniques et tribologiques du système Cr_xN_y en adoptant une période égale à 10 s.

IV.3. Influence du rapport cyclique

Le rapport cyclique est le rapport entre le temps d'ouverture de la vanne t_{ON} et la période de pulses T . On a choisi d'étudier ce paramètre pour connaître l'influence de la variation entre t_{ON} et t_{OFF} tout en fixant la période de pulses à 10 s et en gardant les conditions de dépôt présentées au paragraphe précédent, et ce, pour tous les revêtements étudiés.

On présente sur la figure IV.10 l'évolution du débit du gaz réactif lors d'un dépôt : on maintient un débit maximal (4 sccm) pendant un temps t_{ON} puis on évacue l'enceinte de ce gaz pendant t_{OFF} et on maintient pendant ce même temps le débit minimal à 0 sccm.

La forme choisie du maintien du débit maximum a une influence comme l'expliquent Martin *et al.* [1], en revanche pour cette étude on a étudié qu'une forme rectangulaire des pulses comme montré sur la figure IV.10.

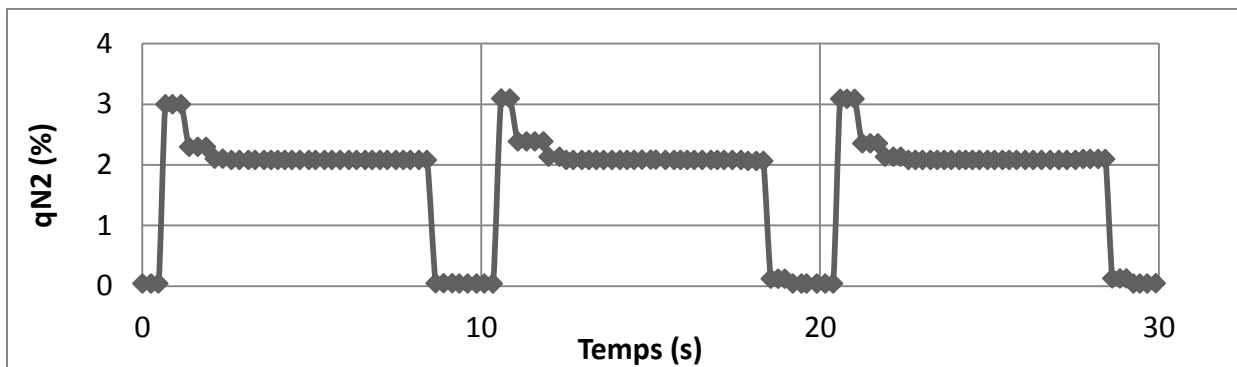


Figure IV.10. Forme rectangulaire de l'injection du gaz réactif d'un dépôt de Cr_xN_y ($T = 10$ s, $\alpha = 0,84$)

La variation du rapport cyclique α a une conséquence sur la composition chimique déterminée par microanalyse X (tableau IV.4).

Les spectres EDS obtenus montrent la présence des éléments Cr et N. On détecte la raie K_α de l'azote à 0,3924 keV et celle de l'oxygène à 0,5249 keV, les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et à 0,5 keV. L'oxygène est présent avec un taux inférieur à 2,1 % at. ceci mène à dire que les revêtements sont peu pollués. Le carbone n'est détecté dans aucune des couches.

Tableau IV.4. Composition chimique et épaisseurs des couches obtenues avec introduction des gaz pulsée et avec variation du rapport cyclique.

Rapport cyclique (%)	N (% at.)	O (% at.)	Cr (% at.)	N/Cr	Epaisseur (μm)
0	0	0	100	0	2,297
14	2,3	1,5	96,8	0,023	2,11
28	6,9	1,3	91,8	0,075	1,86
42	10,4	1,8	87,9	0,11	1,982
56	13,8	2	84,2	0,16	1,828
70	15,9	1,7	82,4	0,19	1,886
84	18,4	2	79,6	0,23	1,786
100	23,4	2,1	73,6	0,32	2,013

Le tableau IV.4 montre que le taux de chrome croît lorsque le rapport cyclique diminue. En effet, diminuer le rapport cyclique revient à augmenter le temps de coupure du gaz réactif, ce qui correspond à utiliser un débit minimal qui s'évalue à 0 sccm lors de la coupure du gaz réactif. En conséquence, on évacue l'enceinte de l'azote et on décape la surface de la cible de chrome. De même, les résultats obtenus en EDS montrent que la quantité d'azote diminue avec le rapport cyclique.

Une meilleure stabilité de la croissance des couches est observée en utilisant la RGPP comme méthode de dépôt, bien que le système ne présente pas d'instabilité remarquable en raison de la faible affinité du chrome avec l'azote. En revanche, une gamme plus large de stœchiométries bien définies peut être obtenue en adoptant ce procédé et en gardant toujours la même quantité d'azote pendant le dépôt.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de α sur la structure des couches. Pour ce faire, des analyses par DRX ont été réalisées. La figure IV.11 présente les diffractogrammes de DRX montrant la variation de la structure en fonction de α .

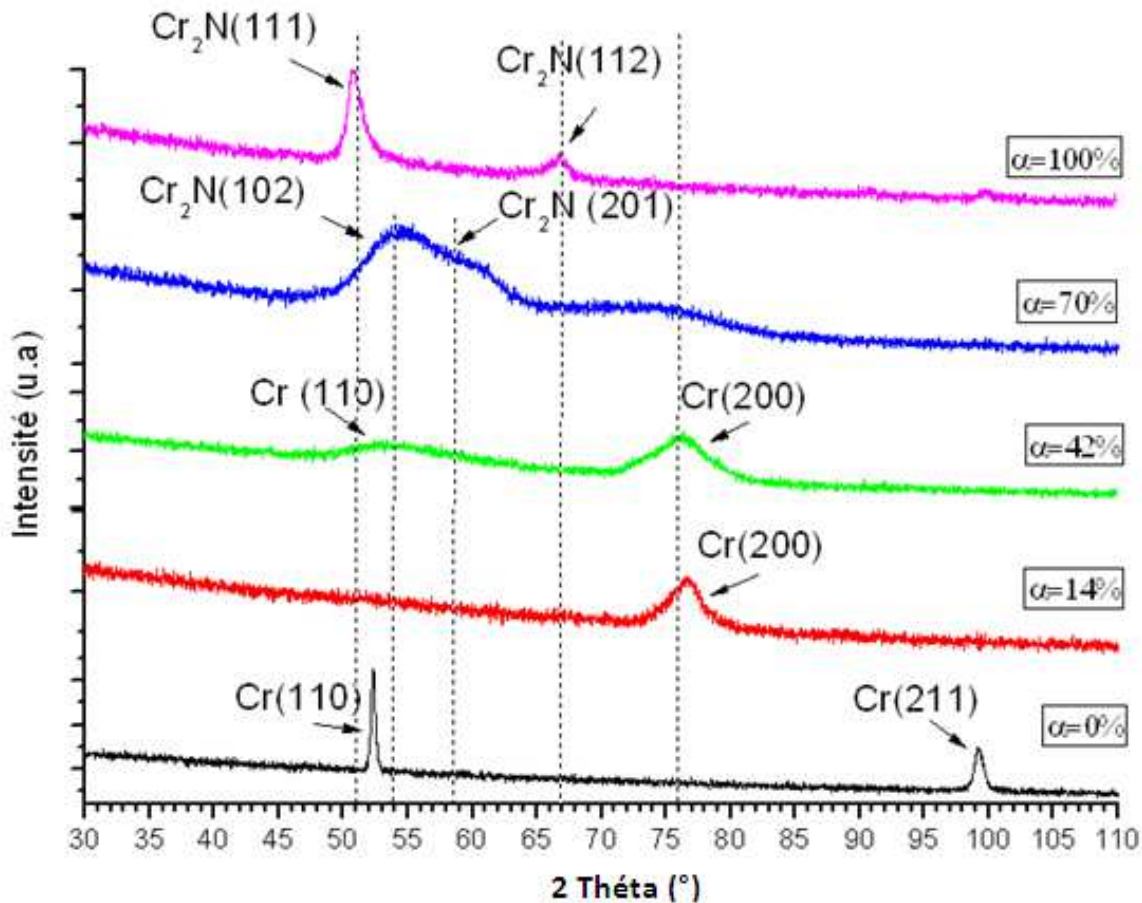


Figure IV.11. Diffractogrammes de rayons X des couches Cr_xN_y obtenues en faisant varier le rapport cyclique α .

Pour $\alpha = 0 \%$, on dépose une couche en l'absence de gaz réactif et en mode d'injection constante. De ce fait, on observe la diffraction des plans (110) et (211) du Cr pur respectivement à $52,28^\circ$ et $99,72^\circ$. Etant donné que l'on ne niture pas la cible on a une orientation privilégiée (110).

Lorsque l'on commence à pulser l'injection de l'azote ($\alpha = 14 \%$), le rapport N/Cr augmente légèrement, d'où l'apparition de nouveaux plans (200) diffractant et caractéristiques de la phase Cr pur à $76,12^\circ$ (fiche ICDD numéro (00-001-1250).

Pour $\alpha = 42 \%$, le rapport N/Cr n'est que de 0,11 et est accompagné par une légère augmentation du taux d'oxygène comme le précise le tableau IV.4. La phase de chrome pur est à nouveau observée et diffracte selon les plans (200) et (110).

A 70% du rapport cyclique, le ratio N/Cr vaut 0,19. On remarque que le taux d'azote a augmenté pour atteindre un pourcentage atomique de 15 %. La phase Cr_2N diffracte selon les plans (102) et (201) (fiches ICDD numéros 00-079-2159 et 00-027-0127) situés à $54,6^\circ$ et à $56,55^\circ$. Cette diffraction est présentée par un seul pic large. Ceci est accompagné par une

diminution des contraintes résiduelles jusque -0,2 GPa (tableau IV.5) due à la sous-stœchiométrie de la couche.

Lorsque $\alpha = 100 \%$, on observe une orientation préférentielle des plans (111) de la phase Cr_2N à $51,74^\circ$. Cette orientation est reliée à la prédominance de l'énergie de déformation d'après Pelleg *et al.* [3], ce qui sera vérifié par les analyses AFM de surface. Cette orientation est aussi accompagnée par un état de contraintes résiduelles compressives qui vaut -1,8 GPa (tableau IV.5). On note que la couche est bien cristallisée selon les plans (111) mais également les plans (112) situés à $66,19^\circ$ (fiche ICDD numéro 00-027-0127).

Tableau IV.5. Corrélation rapport cyclique et propriétés mécaniques des revêtements.

Rapport cyclique (%)	Taille des grains (nm)	Rugosité RMS (nm)	Contraintes résiduelles (GPa)	Dureté (GPa)	Module d'élasticité (GPa)
0	56±5	9,37±0,4	0,5±0,1	9,5±2	314±4
14	41±5	1,9±0,4	0,2±0,1	21,1±2	309,8±4
28	-	-	-0,3±0,1	24,4±2	318,2±4
42	31±5	1,5±0,4	-0,5±0,1	25,2±2	311,7±4
56	26±5	1±0,4	-0,5±0,1	26,4±2	318,9±4
70	-	-	-0,2±0,1	24,6±2	292,6±4
84	40±5	1,3±0,4	-0,4±0,1	24,7±2	295,1±4
100	8,4±5	3,9±0,4	-1,8±0,1	30±2	371,7±4

Les valeurs de dureté et du module d'Young ont été mesurées pour tous les revêtements faits par RGPP par nanoindentation dans des conditions similaires à celles définies dans le paragraphe IV.2. D'après les résultats du tableau IV.5, la dureté augmente de 9,5 (phase Cr pur) à 26,4 GPa lorsque α varie entre 0 et 56 %. Les valeurs du module d'Young suivent la même évolution que celles de la dureté. La dureté et le module d'Young des couches montrent par la suite une légère diminution jusqu'à 24,7 GPa pour un rapport cyclique variant de 56 à 84 %. Cette diminution peut être attribuée au changement morphologique lors des pulses. L'état des contraintes internes augmente lorsque $0 < \alpha < 56 \%$ et diminue lorsque $56 < \alpha < 84 \%$. Ces résultats prouvent que le dépôt passe du régime RPE au régime RPC pour cette valeur de α , ce qui est justifié aussi par l'orientation privilégiée de la phase Cr_2N selon les diffractogrammes de DRX. La couche la plus dure est aussi la plus contrainte et présente

la plus faible taille de grains: elle est obtenue pour un rapport cyclique de 100% donc avec un flux constant d'azote. Toutefois, c'est avec un rapport cyclique de 56% que l'on obtient une couche qui présente également de bonnes propriétés mécaniques notamment une rugosité et une taille de grains plus faibles que celles obtenues à flux constant d'azote.

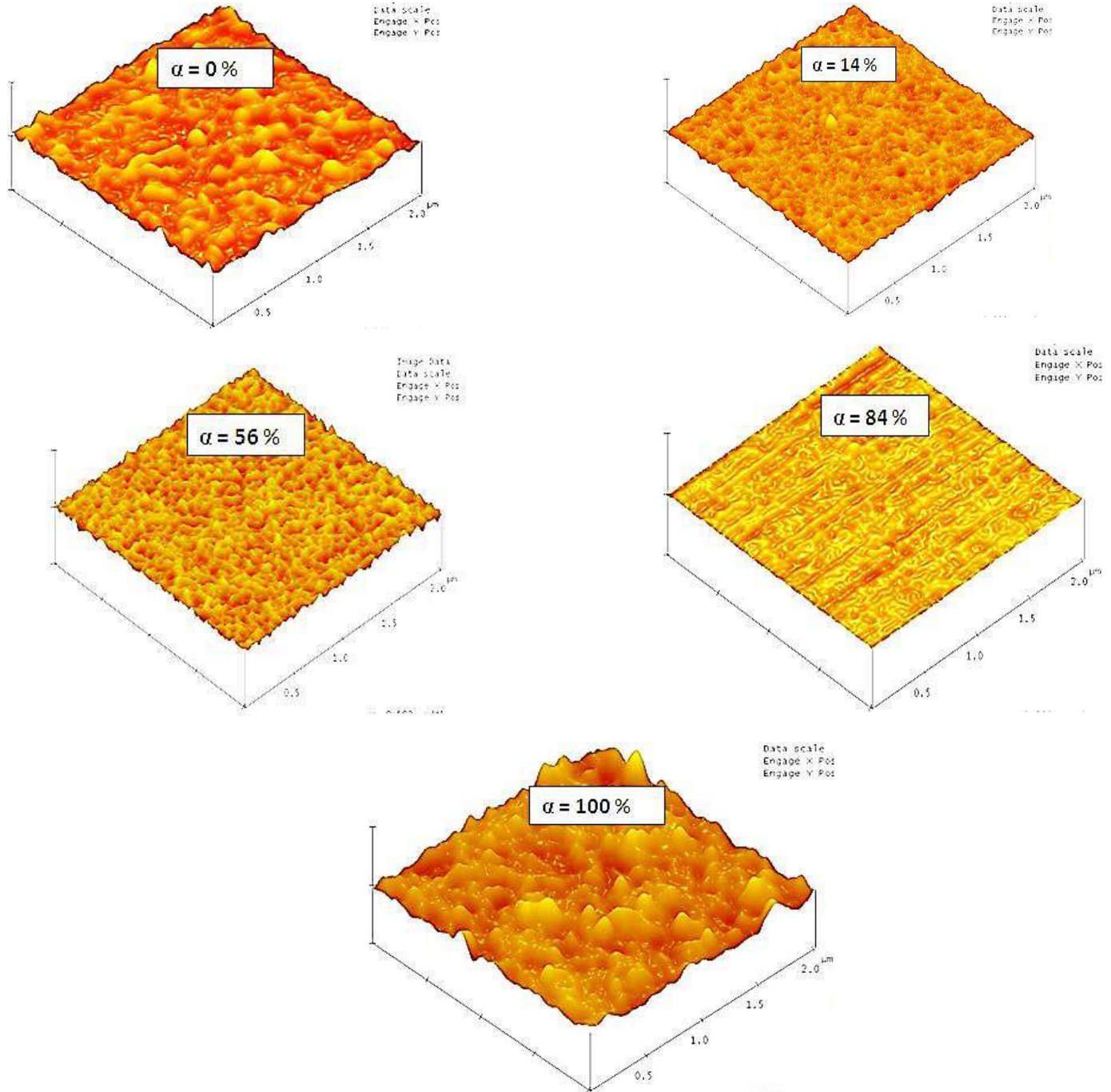


Figure IV.12. Morphologie de l'état de surface des couches pulsées avec variation du rapport cyclique.

Les images AFM présentées sur la figure IV.12 montrent que la morphologie de surface des couches est influencée par la variation du rapport cyclique.

Lorsque $\alpha = 0 \%$ on a une croissance selon la zone I de la couche du chrome pur. Cette croissance est marquée par des cristallites effilés séparés par des microporosités. On a alors la couche ayant les grains les plus gros, la moins dure, la plus rugueuse et contrainte en tension ce qui corrobore les résultats obtenus dans le tableau IV.5.

La taille des grains varie entre 26 et 41 nm lorsque les rapports cycliques utilisés sont inférieurs à 56%. Les couches concernées croissent selon la zone T du modèle de structure de Thornton (croissance de grains fibreux et assez denses), ce résultat est confirmé par les images MEB-HR en coupe transversale de la figure IV.14.

A $\alpha = 56 \%$ les couches sont plus denses et mieux cristallisées. Les couches cristallisent plutôt dans le domaine de transition entre les zones I et T du modèle de Thornton, voire la zone II puisque cette couche présente une morphologie de surface lisse avec des nodules arrondis très fins comparés aux revêtements obtenus pour $\alpha = 0$ et 14% . Ces dernières présentent plutôt une croissance en colonnes de plus large taille (> 40 nm). Les couches obtenues avec des rapports cycliques supérieurs ou égaux à 56% présentent une morphologie homogène, une densité plus élevée et une croissance importante des grains arrondis due à la faible énergie de surface, donc la prédominance de l'énergie de déformation liée probablement à la présence des plans Cr_2N (111) observés en DRX [3].

D'après ce qui précède, il est évident que α affecte la morphologie de croissance des couches. L'effet du rapport cyclique est directement dépendant de la proportion d'azote dans les couches, bien que l'on ait un débit de gaz constant lors du temps d'ouverture de la vanne pour l'introduire. On note aussi que lors de la variation du temps d'ouverture t_{ON} , la tension de décharge varie de la même manière que celle du flux d'azote tout au long du dépôt. Les mesures de la rugosité de ces couches à débit pulsé d'azote montrent un bon état de surface parce que la rugosité varie entre 1,3 et 9,37 nm. On note la plus grande valeur de la rugosité (9,37 nm) pour $\alpha = 0 \%$, ce qui correspond à un état bien cristallisé de la phase Cr comme le montre également le diffractogramme associé à cette couche. Au fur et à mesure de l'introduction pulsée de l'azote, le temps d'injection de ce gaz augmente et la rugosité des couches diminue, ce qui explique la mauvaise cristallisation des couches correspondantes. Lorsque α atteint 100% , la rugosité augmente légèrement mais reste toujours inférieure à celle obtenue pour α égal à 0% , ce qui prouve que l'on a amélioré la cristallinité de la couche. Les coupes transversales des couches montrent via les micrographies MEB-HR de la figure IV.14 que les interfaces des couches ne dépendent pas de manière significative du rapport

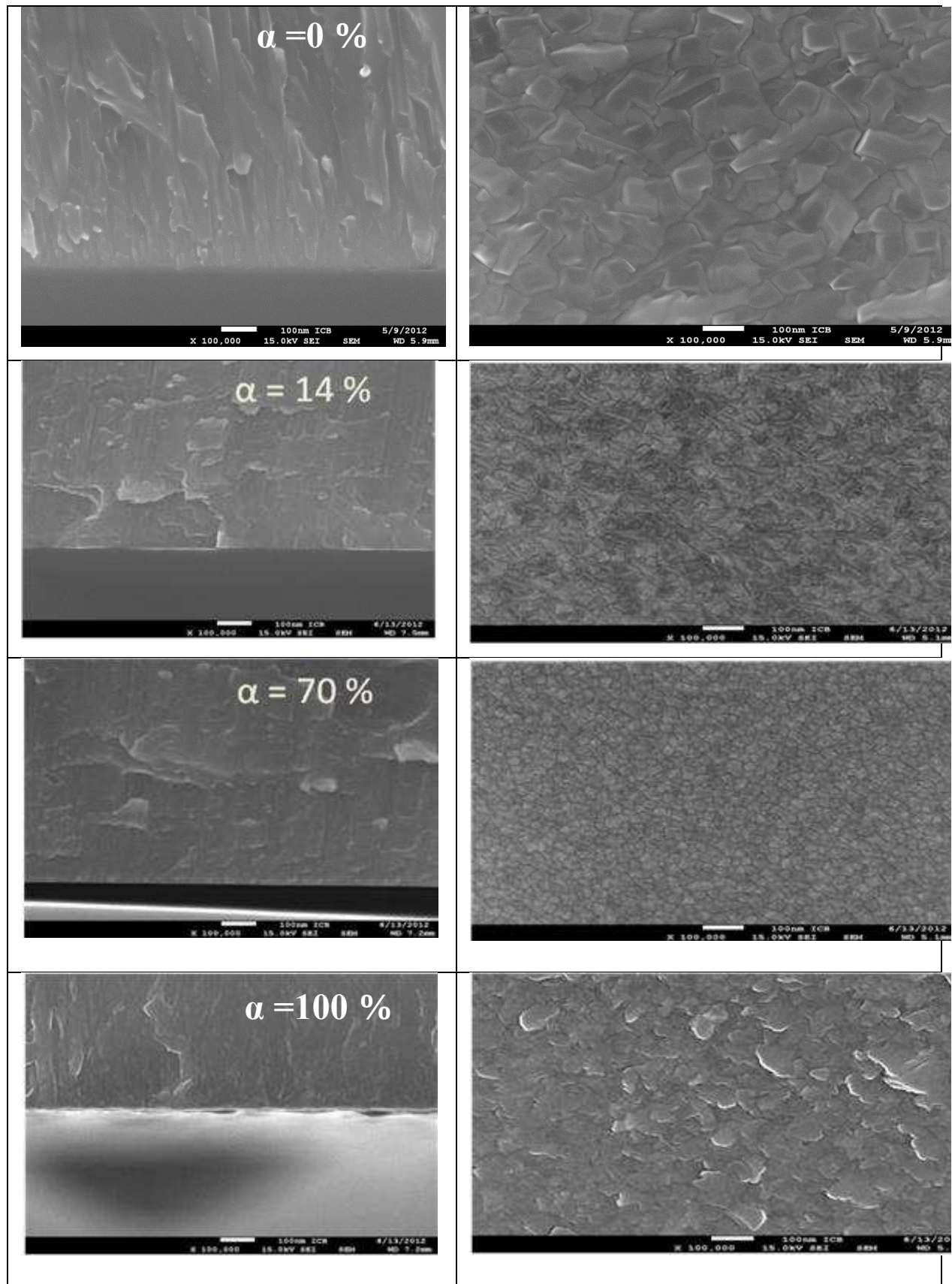


Figure IV.13. Images MEB-HR des surfaces et des coupes transversales des couches pulsées à différents rapports cycliques.

cyclique utilisé pour le dépôt. En revanche, on a pu observer une meilleure adhésion de la couche pour les faibles rapports cycliques manifestée par l'absence de craquelures et de discontinuité au niveau de l'interface entre le revêtement et le substrat.

Cet état d'adhésion est relié au fait qu'aux faibles rapports cycliques, on a un temps de coupure plus important que celui de l'ouverture. Par la suite, lors de la fermeture de l'injection d'azote on a un décapage ionique par les ions d'argon plus important. Ce bombardement ionique contribue à créer des sites d'accrochage pour améliorer l'adhérence des couches lors de leur croissance.

Lorsque α augmente, on enregistre un temps court de fermeture de l'azote et le bombardement n'est pas suffisant pour décaper la surface. Les dépôts sont réalisés à température ambiante, on se contente de la température générée par le plasma qui s'élève à 70°C. Cette température ne permettra pas l'inter diffusion à l'interface substrat/revêtement ce qui limite l'adhésion à la surface. De ce fait, on observe des craquelures au niveau de l'interface de la couche obtenue pour $\alpha = 100 \%$.

La variation du rapport cyclique a une influence directe sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements de Cr_xN_y . Dans ce qui suit on va étudier l'influence de ce paramètre sur le comportement tribologique des couches.

Des essais de frottement à sec ont été réalisés sur des substrats en acier XC100 revêtus avec variation du rapport cyclique.

Le tableau IV.6 résume les résultats issus des essais de frottement. Afin de calculer le volume d'usure, on a utilisé la profilométrie optique plus précisément l'option du « stitching » qui consiste à reconstruire l'image de la trace d'usure par rassemblement d'images élémentaires.

Ainsi, on détermine la profondeur et la largeur de la trace pour chaque revêtement ce qui permet de calculer le volume d'usure.

Tableau IV.6. Propriétés tribologiques des revêtements pulsés avec différents rapports cycliques.

Rapport cyclique (%)	Profondeur d'usure (μm)	Largeur (mm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$)	Coefficient spécifique d'usure ($\cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$)	Coefficient de frottement
0	5,4	0,74	1,99	15,8	0,57
14	2,49	0,75	0,93	7,46	0,60
28	1,7	0,72	0,61	4,9	0,48
42	1,82	0,74	0,67	5,4	0,55
56	1,2	0,5	0,3	2,4	0,59
70	1,97	0,62	0,61	4,9	0,54
84	0,93	0,73	0,34	2,7	0,51
100	0,4	0,6	0,12	0,96	0,63

Pour la couche obtenue avec α égal à 0 %, on a un comportement « mou » de la couche ce qui est caractéristique d'une couche de chrome pur. Le volume d'usure associé est de $1,99 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. On note que la bille a peu usé la surface du substrat, la profondeur de pénétration est de $5,7 \mu\text{m}$. Ce constat est confirmé par l'image MEB et l'analyse EDS de la figure IV.15. On remarque la disparition de l'élément Cr sur une largeur de $800 \mu\text{m}$ et la présence majoritaire de fer. Ce qui justifie la mesure de la profondeur d'usure qui dépasse l'épaisseur de la couche. Lorsque l'on commence à pulser l'injection de l'azote, on diminue considérablement le volume d'usure. Toutefois, la pulsation de l'injection du gaz réactif pour un faible rapport cyclique α (14 %) est inefficace puisque la profondeur de la trace d'usure reste supérieure à l'épaisseur de la couche. Lorsque la durée de l'ouverture de la vanne t_{ON} pendant une période de pulses de 10 s est élevée on constate une diminution du volume d'usure. Ce volume d'usure passe de 0,93 à $0,3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ pour α variant de 14 à 56 % respectivement.

Lorsque α vaut 100 % (injection constante), on obtient le meilleur comportement tribologique vis-à-vis de l'usure. En effet, la profondeur de la trace n'est que de $0,4 \mu\text{m}$ ce qui constitue approximativement le quart de l'épaisseur de la couche. Les observations au MEB et l'analyse chimique par EDS de la couche (figure IV.15) montrent la présence de chrome sur toute la trace de frottement sauf sur une largeur de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ au centre de la trace où la pression du contact est maximale.

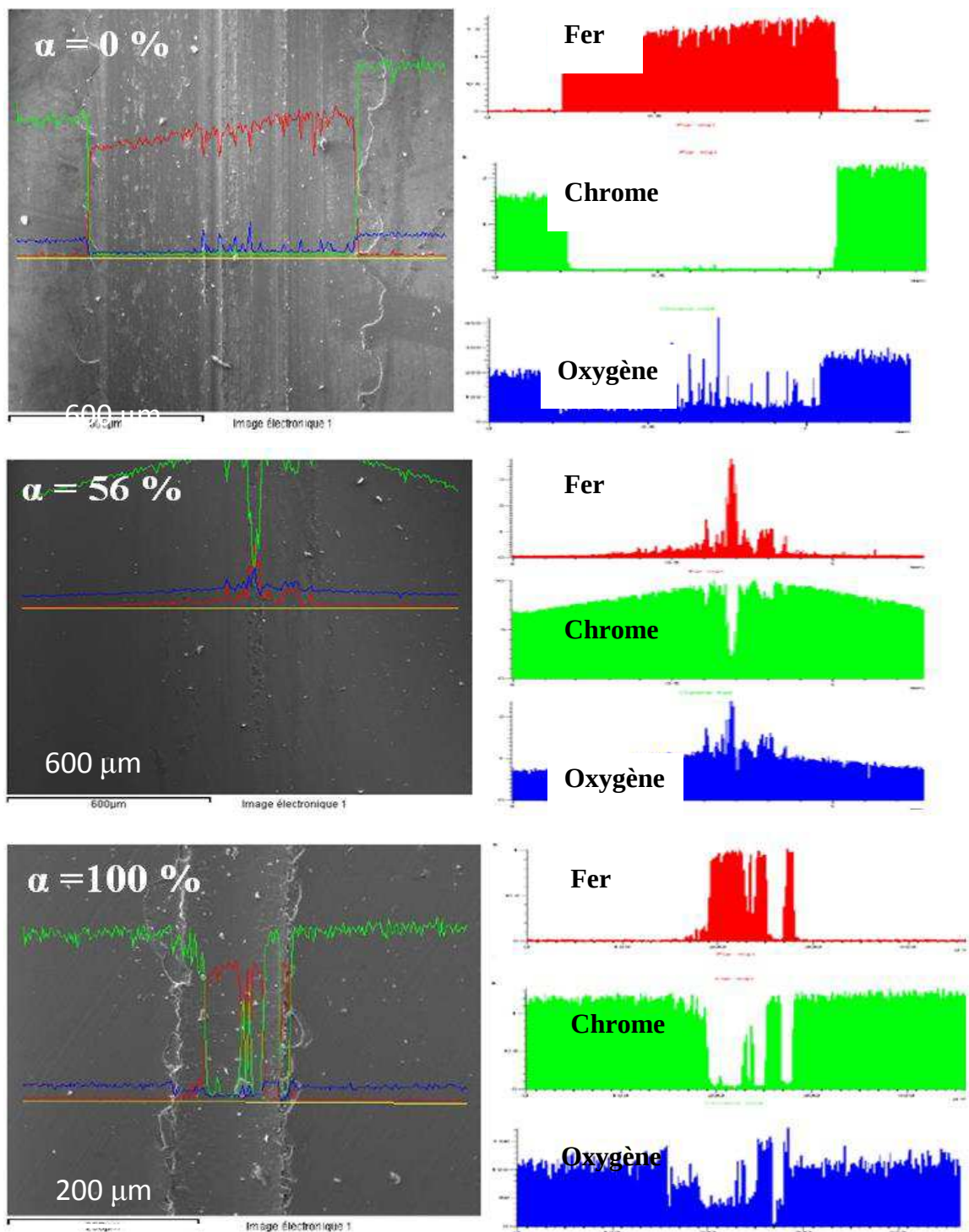


Figure IV.14. Morphologie de surface de la trace d'usure contre une bille en acier 100Cr6 sous charge normale 5 N pour des rapports cycliques de 0, 56 et 100 %.

On vérifie suite à ces essais tribologiques que le rapport cyclique optimal est de 56 %. Malgré un coefficient de frottement le plus élevé de 0,59 et un coefficient spécifique d'usure de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, une couche avec la plus faible rugosité, des contraintes en compression

donc relativement dure, des grains fins, dense et très résistante au frottement à sec contre une bille en acier a été obtenue.

IV.4. Conclusion

Des couches minces de nitrure de chrome ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron réactive DC. Une méthode alternative à la méthode conventionnelle a été choisie pour injecter le gaz réactif : la technique des pulses périodiques de l'azote ou RGPP.

Deux paramètres fondamentaux de cette méthode ont été examinés et étudiés afin d'optimiser au mieux les couches obtenues. D'abord, l'effet de la période des pulses T a été analysée et optimisée pour une valeur de 10 s. En effet, cette période a permis d'obtenir un bon compromis entre les propriétés mécaniques et tribologiques des couches étudiées. L'effet du rapport cyclique α , qui est le rapport entre le temps d'ouverture pour injecter l'azote et la période des pulses, a ensuite été étudié. Les couches sont colonnaires et ont une épaisseur de l'ordre de 2 μm . Bien que la variation de la période n'ait pas montré un effet notable sur ce type de couches minces, un contrôle précis de la composition chimique et de la structure est possible via le contrôle du rapport cyclique α .

Les propriétés mécaniques et tribologiques sont modifiées par la variation du rapport cyclique. En effet, le choix de ce dernier paramètre est important car il joue sur l'ouverture et la fermeture de l'injection d'azote. Ceci mène d'une part à dépolluer la surface de la cible d'éventuels composés métalliques puisque l'on travaille en milieu réactif. D'autre part, pendant la fermeture de l'injection de l'azote, le plasma continue à ioniser les atomes d'argon introduits dans l'enceinte qui par la suite bombardent la surface du substrat en créant des sites d'accrochage et par conséquent améliorent l'adhérence des couches.

A l'issue de ce travail, on a ainsi obtenu une couche de CrN avec de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques pour un rapport cyclique optimal de 56 %. On note toutefois que la couche obtenue pour un rapport cyclique de 100 % (sous flux constant d'azote) présente également de bonnes caractéristiques mécaniques et tribologiques, bien qu'elle soit plus rugueuse, plus contrainte et présente une adhérence médiocre.

Enfin, on peut conclure par le fait que la RGPP améliore les caractéristiques des couches minces, mais l'optimisation de ses paramètres doit être davantage étudiée et développée. Une des manières d'aborder le problème différemment consisterait à déposer les couches avec des paramètres de dépôt identiques, mais à une température élevée. Son influence sur la structure cristallographique et sur le comportement des films pourrait alors contribuer à mieux cerner l'ajustement des paramètres de dépôt.

Références Bibliographiques

- [1] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7720–7726.
- [2] A. Anders, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087.
- [3] J.Pelleg, L.Z.Zevin, S.Lungo, N.Croitoru, Thin Solid Films 197 (1991) 117-128.

Chapitre V

Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par pulvérisation magnétron RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si.

V.1. Introduction

Dans des études antérieures, le LaBoMaP a développé et étudié l'effet de l'ajout d'un troisième élément dans le système Cr_xN_y . Ces études se sont basées sur les systèmes ternaires tels que CrAlN , CrVN , CrMoN , CrZrN ... [1-12]. Dans l'optique de poursuivre ces travaux de recherche, on a choisi d'étudier l'influence et le comportement de la couche ternaire CrSiN mais également l'apport de l'élément de dopage Si sur les caractéristiques du système Cr-N.

Le choix du silicium comme élément d'addition se justifie par son affinité élevée avec l'azote. Ces deux éléments forment le composé Si_3N_4 [13]. Cette phase présente une énergie de formation $\Delta H_f [\text{Si}_3\text{N}_4] = -745,1 \text{ KJ/mol}$ alors que la phase CrN présente une énergie de formation $\Delta H_f [\text{CrN}] = -117,2 \text{ KJ/mol}$. Le Si_3N_4 présente une bonne stabilité thermique à haute température car cette phase est généralement amorphe et cristallise à partir de 1100°C . Cette phase amorphe jouera le rôle de barrière à la pénétration de l'oxygène et autre élément polluant dans la structure de base du revêtement, et permettra de durcir le composé CrN pour atteindre de meilleures caractéristiques mécaniques et tribologiques.

Dans ce chapitre, les résultats obtenus lors de la synthèse de revêtements de CrSiN par pulvérisation magnétron RF avec et sans pulsation du gaz réactif et de leurs caractérisations sont présentés. Le choix du procédé RF est lié à la conception du bâti RF du LaBoMaP qui permet de déposer des couches ternaires grâce à ses deux magnétrons comme montré au chapitre 2 de ce mémoire.

V.2. Dépôt de couches minces de CrSiN avec injection constante du gaz réactif

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de l'addition du silicium dans les revêtements de CrN sur leurs propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques. On a d'abord synthétisé les couches de CrSiN dans les conditions optimales (temps de dépôt, pourcentage d'azote dans le plasma) définies au chapitre 3 lors de l'élaboration de CrN par pulvérisation magnétron RF. La pression totale de travail est de $0,4 \text{ Pa}$ comme lors des travaux de Labidi [10]. Deux cibles ont été utilisées : une cible de chrome (99,95%) et une de silicium Si (99,99%, poly, dopé Bore).

Dans un premier temps, on a fait varier les tensions appliquées sur les deux cibles afin de modifier les puissances appliquées lors de la décharge et par conséquent les taux de pulvérisation. Cette variation du taux de pulvérisation est suivie par une variation de la teneur

Chapitre V. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par pulvérisation magnétron RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si de Si dans les revêtements. La tension sur la cible de chrome est fixée à -900V et celle appliquée sur la cible de silicium varie de 0 jusque -500V. Ensuite, on a fixé la tension de polarisation sur la cible de silicium à -400 V et fait varier celle du chrome de 0 à -900V. Enfin, on a étudié l'effet de la température sur le comportement des couches de CrSiN en gardant tous les autres paramètres de dépôt fixes aux valeurs jugées optimales. Une sous-couche de chrome pur de 400 nm d'épaisseur a servi comme couche d'accrochage parce que les couches n'adhéraient pas sur les substrats en acier. Le tableau V.1 résume les conditions de dépôt avec injection constante d'azote.

Tableau V.1. Conditions opératoires des couches minces de CrSiN

	Pression de travail (Pa)	Pourcentage d'azote dans le plasma (%)	Tension de la cible de Si (-V)	Tension de la cible de Cr (-V)	Temps de dépôt (mn)	Température (°C)
Cr/CrSiN	0,4	20	0	900	180	300
			250			
			300			
			400			
			500			
			500	0		
				250		
				500		
				700		
				900		

Des échantillons en silicium orienté (100) ont été utilisés pour les caractérisations de composition, microstructurales (MEB, EDS, AFM, XPS ...) et mécaniques (nanoindentation), alors que des échantillons en acier XC100 ont été utilisés pour les essais tribologiques (tribomètre alternatif, scratch-test).

V.2.1. Composition et structure

Une analyse de composition par EDS a été réalisée après chaque dépôt pour déterminer les différents éléments chimiques présents, notamment le silicium. Les spectres EDS obtenus montrent la présence des éléments chimiques Cr, N et Si. On observe la raie K_{α} de l'azote à 0,3924 keV et les raies $L_{\alpha 1,2}$ du chrome à 0,573 et à 0,5 keV. Quant au silicium, la raie correspondante est à 1,7398 keV.

Des coupes transversales réalisées par clivage ont permis de déterminer les épaisseurs de toutes les couches. Ces observations ont été réalisées par MEB. L'épaisseur des couches de CrSiN obtenues vaut environ 2 μm . On a eu recours au dépôt d'une couche d'accrochage de chrome pur de 400 nm d'épaisseur.

Le tableau V.2 présente les résultats issus de la microanalyse X (EDS-WDS). L'effet de la variation de tension de polarisation de la cible de silicium est notable. Le taux d'oxygène ne dépasse pas 0,6 % at.

Tableau V.2. Composition chimique des revêtements de CrSiN obtenus avec variation de la tension de polarisation de la cible de silicium.

Tension de la cible de Si (-V)	Puissance de la cible de chrome (W)	Puissance de la cible de silicium (W)	% at. N	% at. Si	% at. Cr	% at. O	N/Cr	N/Si	Cr/Si	Epaisseur (μm)
Tension de polarisation de la cible de chrome = -900 V										
0	450	0	38,4	0	61,5	0,1	0,62	-	-	1,6
250	390	50	45,1	0,7	53,8	0,4	0,83	64,4	76,8	2
300	360	70	44,3	1,2	53,9	0,6	0,82	36,9	44,9	2,3
400	400	100	47,2	4,7	48,1	0	0,98	10,1	10,2	2,5
500	350	150	54,7	10,6	34,7	0	1,57	5,4	3,2	2,6

Les résultats de l'EDS montrent que la couche de Cr_xN_y (0 V sur la cible de silicium) n'est pas stœchiométrique, ceci devant être dû à l'influence de la sous-couche de chrome pur.

En gardant la tension sur la cible de chrome fixe (-900 V), on a fait varier celle sur la cible de silicium. Cette variation entraîne une augmentation de la teneur en silicium dans les couches avec une diminution simultanée du chrome. Lorsque la tension atteint -500 V, la couche de CrSiN sature en silicium avec un taux de 10,6 % at. La figure V.1 montre l'évolution des ratios N/Si, N/Cr et Cr/Si en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de Si. Les rapports Cr/Si et N/Si diminuent pour atteindre un palier lorsque la tension atteint -400V. Quant au rapport N/Cr, il augmente et passe de 0,62 à 1,57 en fonction de la tension appliquée

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si sur la cible de silicium. Ce rapport prédit des transformations de phases qui se produisent avec la variation de la puissance de la cible de silicium.

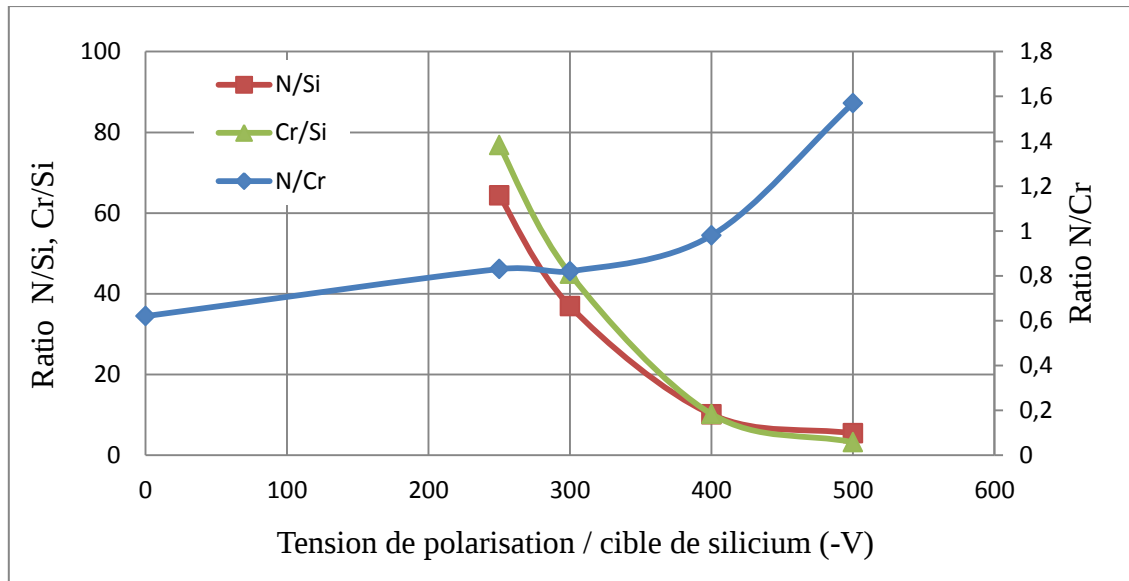


Figure V.1. Relation entre ratios N/Si, N/Cr et Cr/Si avec la tension de polarisation de la cible de silicium.

On rappelle que l'affinité du silicium avec l'azote est beaucoup plus importante que celle du chrome (énergie de liaison de Si-N six fois plus grande que celle de Cr-N). De ce fait, les atomes de Si viennent se substituer à certains des atomes de Cr, ce qui permet de combler le déficit initial en azote dans la structure Cr_xN_y lorsque le pourcentage atomique en silicium est inférieur ou égal à 1,2 % at. On parle alors d'une solution solide de substitution. A partir de cette valeur, la phase SiN_x croît dans les joints des grains de la structure CrN , et une structure nanocomposite peut être envisagée.

Une étude des couches par DRX a été faite pour vérifier et justifier les résultats obtenus en EDS. La figure V.2 présente les diffractogrammes des couches de CrSiN déposées en fonction de la teneur en silicium.

Lors de la croissance des couches, un mélange de structure est observé sur ces diffractogrammes.

Lorsque la tension de polarisation est de 0 V, on observe la diffraction de la phase CrN cubique avec un pic caractéristique des plans (200) à $51,2^\circ$ et la phase Cr_2N à $74,07^\circ$ selon les plans (211), on observe également la diffraction d'autres plans de la phase Cr_2N avec des intensités plus faibles par rapport à la phase CrN . Ces plans (002), (102), (201) et (112) diffractent aux angles théoriques $47,64^\circ$, $54,6^\circ$, $56,55^\circ$ et $66,19^\circ$ respectivement (fiches ICDD numéros : 00-027-0127 et 01-079-2159).

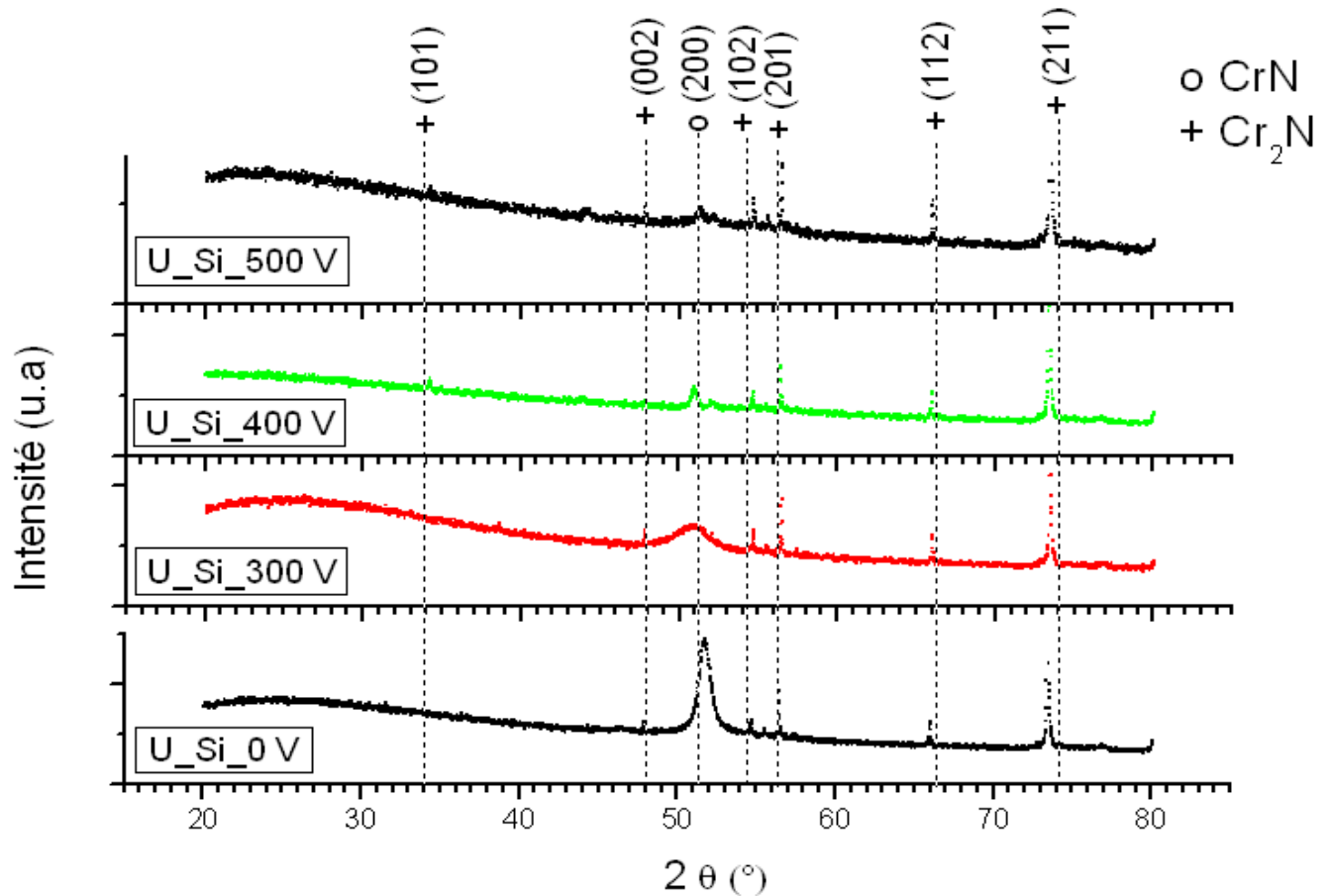


Figure V.2. Diffractogrammes de rayons X des couches de CrSiN en fonction de la tension d'auto-polarisation de la cible de silicium ($U_{Cr} = -900 \text{ V}$).

L'application d'une tension sur la cible de silicium est suivie par l'ajout du silicium dans la couche de CrN, qui se traduit par une transformation de phase observée sur les diffractogrammes lorsque $U_{Si} = -300 \text{ V}$. En effet, on note que le pic associé à la phase de CrN cubique devient plus large et moins intense. Ceci indique un changement au niveau de la structure accompagné par des pics plus intenses relatifs à la phase de Cr_2N . On observe aucun pic de diffraction relatif à la phase Si_xN_y . Mercks *et al.* [14] présentent une représentation schématique du diagramme de phases ternaire des couches CrSiN et corrélient la structure obtenue avec le taux de silicium présent dans la couche (Figure V.3).

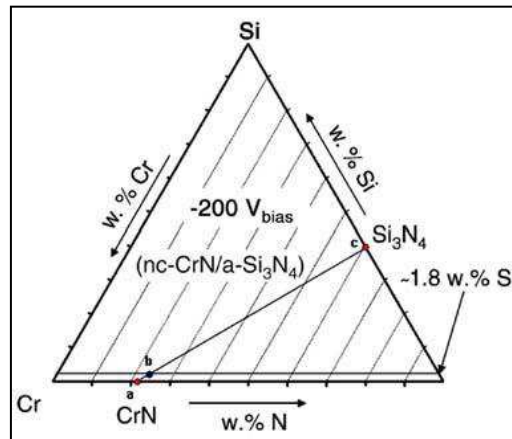


Figure V.3. Diagramme de phases ternaire des couches CrSiN [4].

Par conséquent, la croissance de cette phase est amorphe ce qui laisse à penser que la structure du revêtement obtenu est peut être sous forme de nanocomposite. Pour une tension appliquée sur la cible de silicium $U_{Si} = -400$ V, on remarque la diminution de l'intensité significative de la phase cubique CrN et la naissance d'une nouvelle orientation de la phase Cr_2N (101) à 34° . Aucune évolution de l'orientation des phases n'est enregistrée à partir de -400 V ce qui justifie les résultats obtenus en EDS et présentés dans la figure V.1.

A $U_{Si} = -500$ V, on observe que le pic relatif à la phase cubique est moins intense. Les autres pics correspondent à la phase hexagonale Cr_2N qui présente les orientations cristallines (201) et (211) comme les plus intenses.

On rappelle que tous ces films ont été réalisés avec des conditions opératoires de dépôt afin d'obtenir la phase cubique de CrN. En revanche, d'après ces diffractogrammes, on remarque que la partie cristallisée de ce système CrSiN est plutôt constituée de la phase hexagonale Cr_2N . Cette croissance est peut être due à la couche intermédiaire de chrome qui a pu changer les orientations des phases au sein des couches de CrSiN.

En outre, les résultats de l'EDS donnés dans le tableau V.2 ont montré l'influence de la variation de la tension de polarisation sur la cible de silicium. En effet, cette polarisation avait comme conséquence la variation de la teneur de silicium qui permet de changer la structure de la couche.

En effet, lorsque le taux de silicium dans la structure est inférieur ou égal à 1,2 % at., une solution solide de substitution peut se former.

Pour des taux de silicium plus importants ($> 1,2$ % at.), on peut supposer que l'on a une phase de nitrure de silicium qui se forme mais que celle-ci est amorphe. On parle alors de la probabilité de la croissance de la couche sous forme d'un nanocomposite.

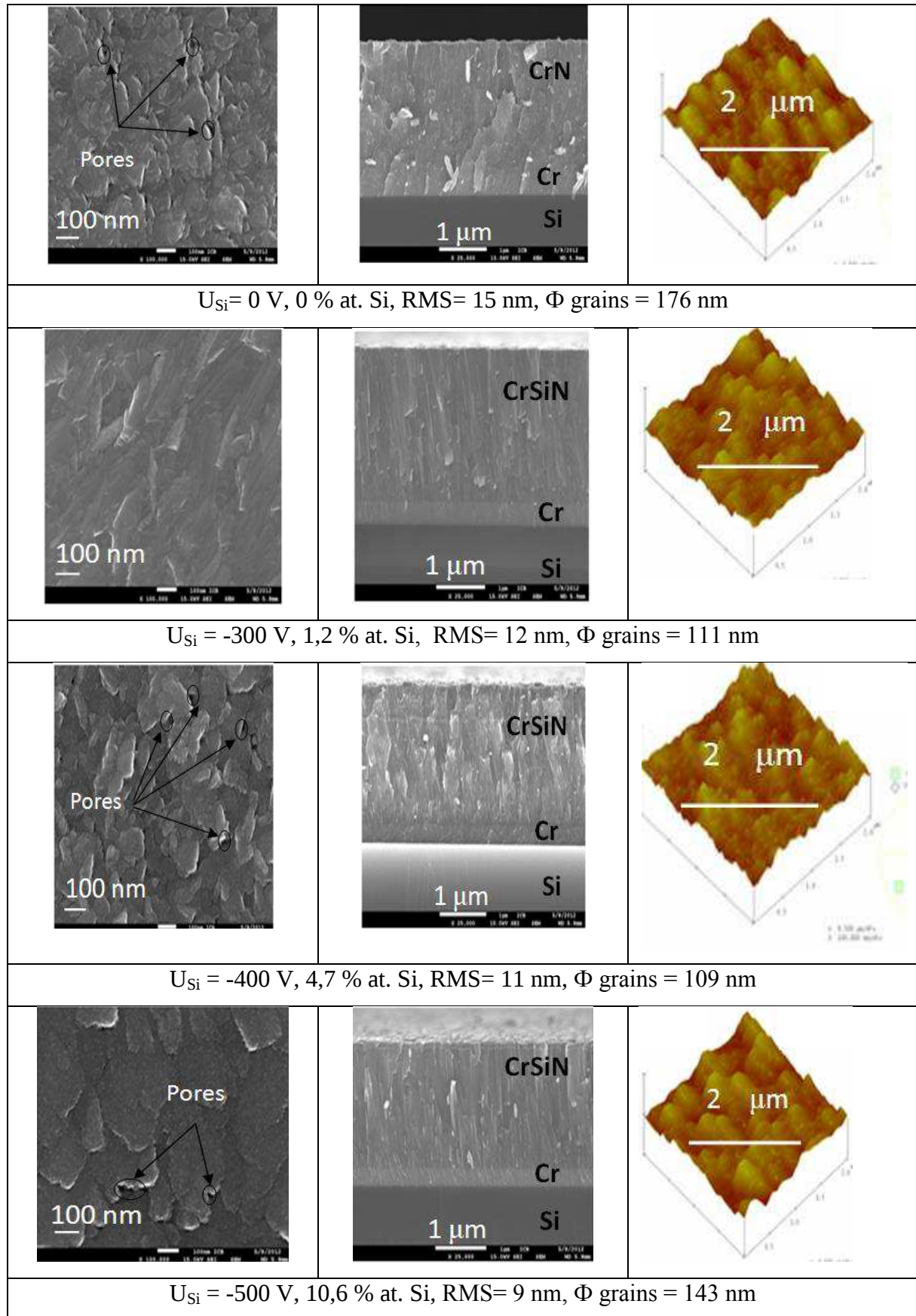


Figure V.4. Images MEB et AFM des couches de CrSiN obtenues à différentes tensions d'auto-polarisation de la cible de silicium.

Bien que la structure de leurs revêtements à 0 % at. de Si était du CrN cubique, Benkahoul *et al.* [15] et Schmitt [16] ont montré également que pour des teneurs de silicium de l'ordre de 2% at. une transformation de structure se produit. Ils ont observé un passage d'une structure de solution solide à une structure nanocomposite accompagnée par une amélioration des caractéristiques des revêtements ainsi obtenus.

Une analyse morphologique a été réalisée pour mieux comprendre le comportement des couches en fonction de la variation du taux de silicium. La figure V.4 présente des images MEB-HR en surface et en coupe transversale ainsi que des clichés AFM des revêtements de CrN et CrSiN.

Les micrographies MEB montrent l'état de surface des couches obtenues en fonction des tensions de polarisation de la cible de silicium. L'état de surface présente une dépendance significative de ces couches vis-à-vis de la polarisation. On constate d'abord que les couches présentent quelques microporosités voire des nanoporosités ce qui implique un meilleur état de surface plus intact. Cet état de microporosité de la surface est caractérisé par une rugosité RMS relativement basse qui ne dépasse pas 15 nm selon les résultats de l'AFM.

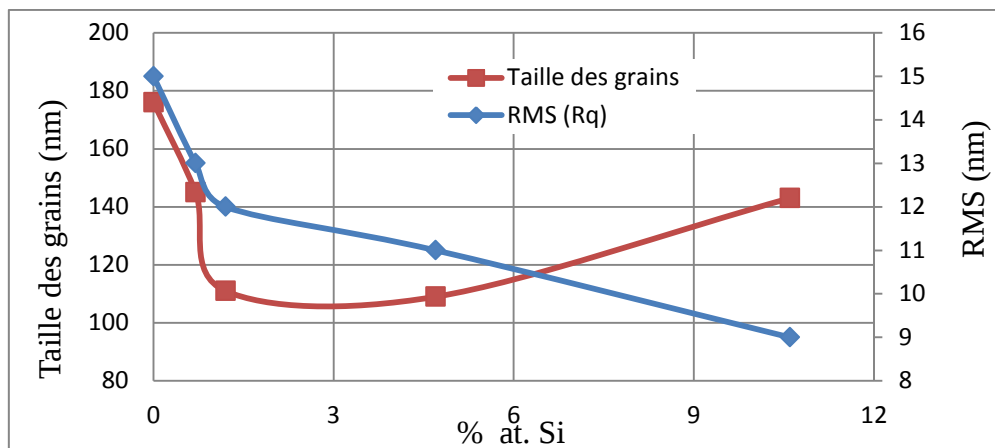


Figure V.5. Evolution de la taille des grains et de la rugosité RMS en fonction du pourcentage de Si.

La morphologie de surface montre via les micrographies associées que la croissance des grains en surface est affectée par l'ajout de silicium. En effet, la couche de CrN (0 % at. Si) est constituée de grains à facettes de forme pyramidale dont la taille est de l'ordre de 176 nm. Les grains sont plutôt allongés lorsque l'on ajoute du silicium (1,2 % at.) dans la matrice de Cr_xN_y , et par la suite leur taille diminue pour atteindre 111 nm. Pour des taux de silicium plus importants, on observe que les grains sont aplatis, c'est l'effet de l'énergie de déformation selon le modèle de structure modifié. Pour une polarisation de la cible de l'ordre de -500 V, une saturation du taux de silicium à 10,6 % at. a été observée ce qui implique une

transformation de structure. La figure V.5 montre l'effet de la quantité de silicium dans les couches sur l'évolution de la taille des grains et sur la rugosité qui diminuent lorsque le taux de silicium augmente sauf pour la couche obtenue avec un taux de 10,6 % at de Si. Cette évolution vient confirmer les observations de surfaces obtenues par MEB-HR.

Les coupes transversales montrent un état de croissance dense et compact. Cet état de densité s'intensifie avec l'ajout de silicium. Bien que le mode de croissance soit colonnaire, l'état des défauts (pores) est minime d'après les images de surface des couches. Les couches de CrN et celles contenant 1.2 % at. et plus de Si présentent des micropores. Yoo *et al.* [17] ont observé une diminution de l'état de porosité en fonction de la teneur en silicium dans les couches, et ont attribué cette amélioration à la transformation de phase de la structure hexagonale Cr₂N (111) à CrN (200). Le fait que nous obtenions un résultat contraire s'expliquerait donc parce que l'on passe d'une phase cubique à un mélange CrN+Cr₂N en augmentant le taux de Si dans nos couches, puis que l'on ait plus que la phase hexagonale à 10,6 % at. de Si.

La rugosité RMS décroît régulièrement en fonction du taux de silicium présent dans la couche comme le montre la figure V.5. On observe aussi sur ces images que la surface de la couche devient plus lisse lorsque le taux de silicium est plus élevé (10,6 % at.) ce qui peut indiquer la présence d'une phase amorphe en SiN_x. Shah *et al.* [18] attribuent cet état de morphologie de surface à la ségrégation de la fraction importante de la phase amorphe SiN_x dans les joints de grains durant la croissance du film.

La variation de la tension de polarisation de la cible de chrome a été également étudiée. Cette évolution engendre une modification de puissance générée par la cible de chrome qui affecte le taux de pulvérisation de cette dernière. On a noté que lors de l'élaboration du premier lot de revêtements de CrSiN, la cible saturait à partir de -500 V de polarisation ce qui avait comme conséquence la chute de l'impédance reliée à la cible de silicium. On a donc adopté cette polarisation comme tension maximale afin de déterminer l'effet de la variation de polarisation de la cible de chrome sur les différentes caractéristiques des couches.

A l'issue des analyses en EDS, les spectres obtenus montrent la présence des éléments chimiques Cr, N et Si. On observe la raie K_α de l'azote à 0,3924 keV et les raies L_{α1,2} du chrome à 0,573 et à 0,5 keV. Quant au silicium, la raie correspondante est à 1,7398 keV.

Le tableau V.3 résume les résultats de la microanalyse X (EDS-WDS) concernant la composition chimique, les ratios N/Cr, N/Si, Cr/Si et l'épaisseur des couches.

Tableau V.3. Composition chimique des revêtements de CrSiN obtenus avec variation de la tension de polarisation de la cible de chrome.

Tension de la cible de Cr (-V)	Puissance de la cible de chrome (W)	Puissance de la cible de silicium (W)	% at. N	% at. Si	% at. Cr	N/Cr	N/Si	Cr/Si	Épaisseur (µm)
Tension de polarisation de la cible de silicium = -500 V									
0	0	150	35,2	26,2	38,5	0,91	1,34	1,46	2
300	70	150	56	17,2	26,9	2	3,25	1,56	0,96
500	150	150	54,7	7,3	38	1,4	7,49	5,2	1,74
700	250	150	55,1	4,4	40,5	1,36	12,52	9,2	1,98

Lorsque la tension de polarisation appliquée à la cible de chrome passe de 0 à -700 V cela influe sur la puissance délivrée par le générateur RF qui varie entre 0 et 250 W. Cette puissance est relativement basse pour pulvériser une cible de chrome pendant le processus de dépôt. Le taux de silicium diminue de 26,2 % at. à 4,4 % at. Cette évolution du taux de silicium va influencer le mode de croissance ainsi que la morphologie et la microstructure des couches.

Des analyses par DRX ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. Les pics de diffraction des diffractogrammes de rayons X des couches obtenues (figure V.6) montrent qu'elles sont biphasées. On observe la présence de deux phases CrN cubique et Cr₂N hexagonale qui diffractent différemment. On note l'absence de tout pic représentant la phase Si_xN_y ce qui prédit que cette dernière serait amorphe.

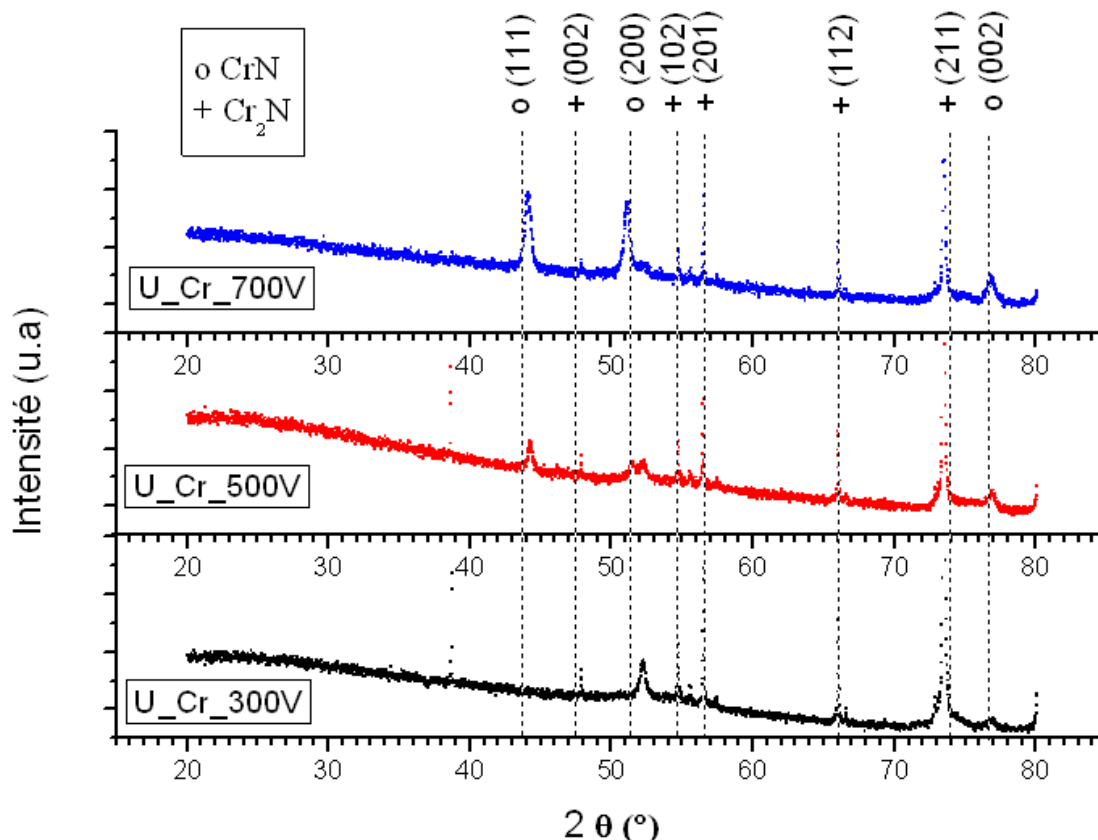


Figure V.6. Diffractogrammes de rayons X des couches obtenues en fonction de la tension de polarisation appliquée sur la cible de chrome.

A -300 V appliqués sur la cible de chrome, la phase hexagonale Cr_2N diffracte selon les plans (002), (102), (201), (112) et (211) aux angles théoriques $43,07^\circ$, $47,07^\circ$, $54,6^\circ$, $66,19^\circ$ et $74,19^\circ$ respectivement selon la fiche ICDD 01-079-2159. On note également la présence des pics de diffraction de la phase cubique CrN (200) et (002) aux angles théoriques $51,15^\circ$ et $76,8^\circ$ respectivement (fiche ICDD 00-011-0065).

A -500 V de polarisation, on note l'apparition d'un pic de diffraction de la phase cubique CrN (111) à $43,9^\circ$ (selon la fiche ICDD 01-070-2942) suite à l'élévation du taux de silicium. Le spectre qui représente la couche obtenue à -700 V sur la cible de chrome montre que la phase cubique prédomine.

La variation de tension sur la cible de chrome implique une variation de la quantité de chrome pulvérisée et par conséquent du taux de silicium dans les couches. Cette variation de composition chimique mène, comme le montrent les spectres de DRX, à un changement de structure. On rappelle qu'une couche de Cr_xN_y déposée sans silicium présente une taille de grains de 176 nm et une rugosité de 15 nm. En revanche, on remarque ici que l'introduction de silicium dans ces conditions mène à une réduction de la taille des grains ainsi que de la rugosité de la couche correspondante.

Cette réduction de la taille des grains indique une amorphisation de la couche qui est obtenue à -300 V pour une teneur en silicium de 17,2 % at.

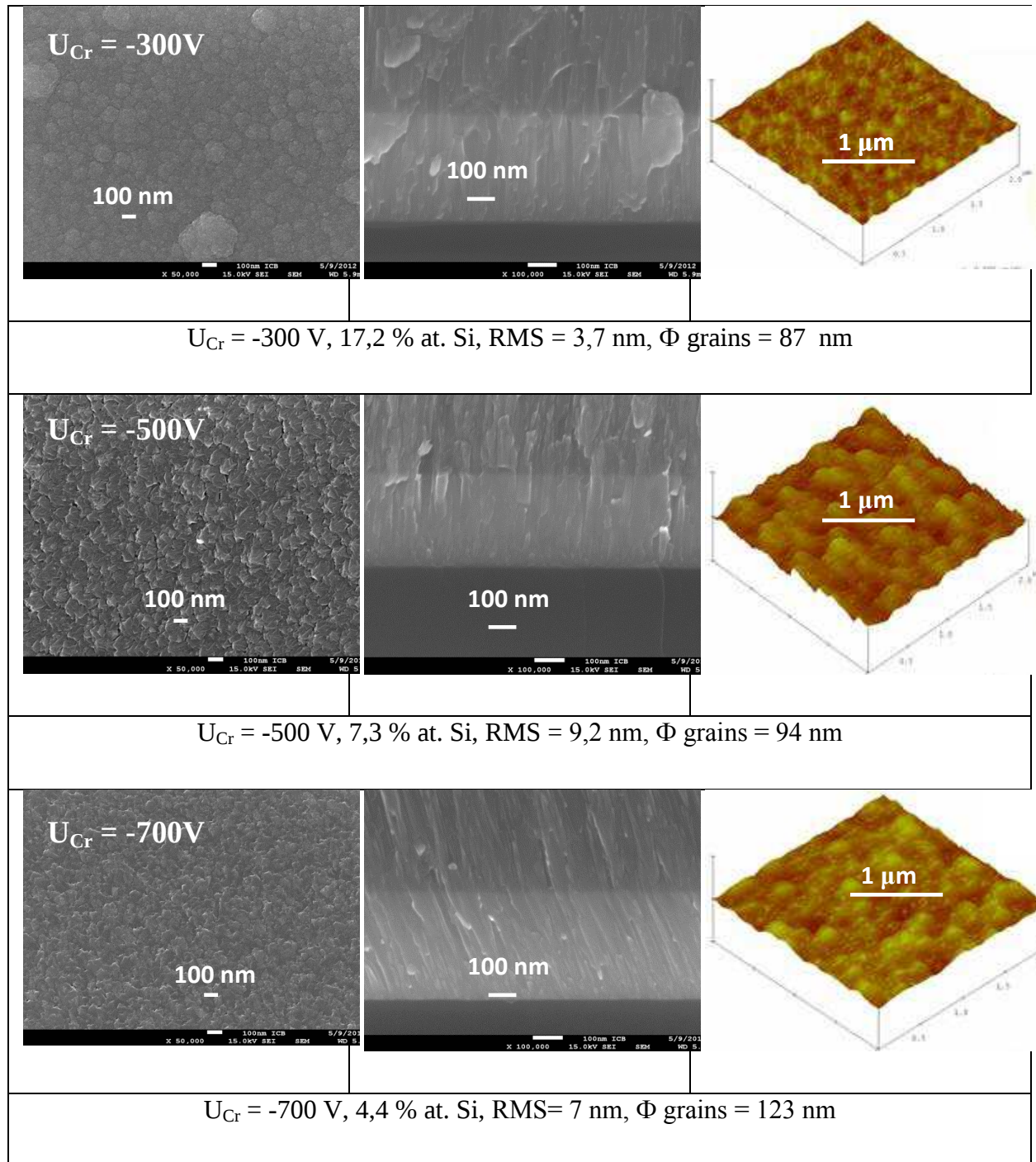


Figure V.7. Micrographies MEB-HR des dépôts de CrSiN obtenus avec variation de la tension de la cible de chrome.

Les analyses morphologiques ont été réalisées par MEB-HR et AFM. Les résultats sont regroupés dans la figure V.7. Les micrographies d'AFM montrent l'influence de la tension

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si appliquée à la cible de chrome sur la morphologie de surfaces des couches. La croissance des couches est représentée par les images MEB-HR des coupes transversales.

Comme évoqué ci-dessus, la rugosité, ainsi que la taille des grains des couches diminuent lorsque la tension appliquée sur la cible de chrome augmente. Cette réduction dépend de la quantité d'azote dans la couche et donc de la phase correspondante. Cette transformation mène à une amélioration des propriétés mécaniques des couches selon la loi de Hall et Petch. Benlatreche [12] a observé un résultat similaire dans le cas de couches de CrAlN. Par ailleurs, la couche riche en Si (-300V), présente des sommets de colonnes dits en tête de « chou-fleur » agglomérées et caractéristiques de la zone II du modèle de structure de Thornton où l'énergie de surface est faible, ce qui implique une croissance de nodules fins et arrondis. On observe également que la croissance de cette couche est bien colonnaire, perpendiculaire à la surface du substrat et dense. La rugosité de cette couche est de 3,7 nm ce qui prédit une structure amorphe de nitrure de silicium. Ce résultat vient confirmer les résultats observés en DRX de cette couche.

En revanche, pour des tensions plus importantes, le taux de silicium dans les couches diminue et la morphologie de surface change en conséquence. En effet, on observe que bien que la croissance reste colonnaire, les grains sont aplatis avec des petites facettes de triangles plutôt qu'arrondis. C'est l'effet de l'énergie de surface qui domine.

Les coupes transversales montrent des interfaces franches entre les substrats et les couches ce qui indique que ces couches sont bien adhérentes avec le substrat ce qui reste à vérifier par des essais de scratch-test. D'un autre côté, ces micrographies montrent une croissance colonnaire dense et compacte des couches.

Dans ce qui suit on s'intéressera à l'influence des tensions de polarisation sur les cibles de silicium et de chrome sur les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de CrSiN.

V.2.2. Propriétés mécaniques

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des substrats en Si revêtus. Les conditions d'essais sont les mêmes que celles des chapitres précédents (mode CSM, déplacement imposé, nanoindenteur Berkovich). L'exploitation des résultats de nanoindentation avec le modèle développé par Rahmoun *et al.* [19] basé sur le modèle de Jonson et Hogmark [20] a pu contribuer à déterminer les valeurs de la dureté des couches. Quant aux contraintes résiduelles, elles ont été déterminées par la méthode des courbures puis calculées à l'aide de la formule de Stoney.

Le tableau V.4 présente les principales propriétés mécaniques des couches de CrSiN selon la tension appliquée aux cibles de Si et de Cr.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à vérifier l'influence de la tension appliquée à la cible de Si en fixant celle du Cr. On remarque qu'une légère introduction de silicium (0,7 % at.) fait augmenter les propriétés mécaniques de la couche. En effet, la dureté et le module d'élasticité passent de 14 et 276 GPa pour une couche dont la teneur en silicium est égale à 0 % (couche de CrN) à 22 et 318 GPa respectivement.

Lorsque la teneur de silicium augmente, la dureté et le module d'élasticité augmentent jusqu'à atteindre un maximum de 27 GPa et 345 GPa pour une polarisation sur les cibles $U_{Si} = -300$ V et $U_{Cr} = -900$ V ou un taux de silicium de 1,2% at. On vérifie ainsi ce que l'on a observé dans le paragraphe précédent : la couche contenant 1,2% at. de Si était en effet la plus dense et ne présentait aucun pore, c'est donc la plus dure, la plus contrainte et la plus résistante aux déformations plastiques. En effet, on note que pour la couche dont le taux de Si est de 1,2 % at., un état de contrainte en compression est assez élevé (-4 GPa) si on le compare avec une couche de CrN (-0,8 GPa). Ces contraintes de compression viennent ainsi freiner le déplacement des défauts au niveau du réseau cristallin provoquant ainsi une résistance à la déformation plastique.

L'évolution du rapport H^3/E^{*2} en fonction de la teneur en Si dans les couches permet de vérifier la résistance à la déformation plastique des revêtements. Un rapport élevé pour une couche donnée signifie que cette dernière a une bonne capacité à retarder les déformations plastiques et une bonne résistance à l'usure. En examinant les résultats donnés dans le tableau V.4, on trouve que ce rapport peut varier de 0,03 à 0,133 selon la teneur en silicium dans les couches de CrSiN. On vérifie bien ici que la couche contenant 1.2 % at. de Si présente le rapport H^3/E^{*2} le plus grand donc une bonne résistance aux déformations plastiques.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à vérifier l'influence de la tension appliquée à la cible de Cr en fixant celle du Si. On note cette fois-ci, contrairement à ce qui a été observé précédemment, que pour une teneur en Si > 4.4% at., on a une diminution des propriétés mécaniques des couches de CrSiN. Ainsi, une dureté maximale de 31 GPa, un module d'Young maximal de 328 GPa et des contraintes compressives maximales de -5.3 GPa sont obtenues pour la couche ne contenant que 4,4% at. de Si. Bien que Benkahoul *et al.* [15] ont trouvé des valeurs de dureté plus importantes lorsque le taux de silicium est élevé dans la couche, leurs résultats et les nôtres ont la même tendance. En outre, une bonne concordance des résultats donnés par la caractérisation de ces couches de CrSiN a été trouvée avec d'autres nanocomposites Me-Si-N (Me = Ti, Nb, Zr) [21-28]. De même, cette couche présente la meilleure résistance aux déformations plastiques avec un ratio H^3/E^{*2} maximal. On vérifie ainsi selon les résultats du paragraphe précédent que la couche présentant le % at. de Si

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si le plus faible, la plus faible rugosité RMS (4 nm) et une grande densité au vu des observations au MEB présente également les meilleures propriétés mécaniques.

Il semble que le fait de faire varier la tension de la cible de Cr et non pas celle du Si, tout en ayant un minimum de Si dans la couche (4,4% at.), permette d'obtenir une couche avec des propriétés mécaniques optimales (très dense, très faible rugosité de surface, plus contrainte, plus dure et avec un module d'Young plus grand) par rapport à la couche ne contenant que 1,2% at. de Si.

Il nous faut à présent vérifier le comportement tribologique de ces deux couches afin de vérifier si ce sont bien les couches optimales ou non et laquelle serait la plus performante sous sollicitations mécaniques tel que le frottement à sec.

Tableau V.4. Propriétés mécaniques des couches de CrSiN en fonction du taux de silicium

Effet de la tension de polarisation de la cible de silicium					
Tension (-V)	Taux de silicium (% at.)	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	H^3/E^{*2} (GPa)	Contraintes internes (GPa)
0	0	14	276	0,03	-0,8
250	0,7	22	318	0,08	-1,5
300	1,2	27	345	0,13	-4
400	4,7	22	308	0,09	-2
500	10,6	22,8	306	0,1	-1,1
Effet de la tension de polarisation de la cible de chrome					
Tension (-V)	Taux de silicium (% at.)	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	H^3/E^{*2} (GPa)	Contraintes internes (GPa)
300	26,2	14	216	0,049	-0,9
400	17,2	23	226	0,198	-1,85
500	7,3	25	253	0,203	-3,3
700	4,4	31	328	0,23	-5,3

V.2.3. Propriétés tribologiques

Des essais tribologiques ont été réalisés sur des substrats en acier XC100 revêtus de CrSiN avec différents taux de silicium, en faisant varier la tension appliquée à la cible de Si ou celle appliquée à la cible de Cr. Les essais consistent aux tests d'usure avec mouvement alternatif (la charge utilisée est de 5N avec un débattement de 5 mm). Le milieu utilisé est sans lubrifiant, à l'air ambiant, avec un taux d'humidité d'environ 38 %, une vitesse de déplacement de 20 mm/s et un parcours total de 50 m.

La méthodologie utilisée pour déterminer la largeur et la profondeur des traces d'usure est la même que celle décrite dans les chapitres précédents. Les mesures des profondeurs inférieures aux épaisseurs des couches montrent que la bille en acier 100Cr6 n'a pas atteint le substrat ce qui signifie que la couche de CrSiN n'a pas été délaminee lors de l'essai de frottement. Seules les valeurs moyennes du COF de ces couches sont présentées (tableau V.5).

Tableau V.5. Comportement tribologique des couches de CrSiN obtenues avec différents taux de silicium

Effet de la tension de polarisation de la cible de silicium						
Tension (-V)	Taux de silicium (% at.)	Profondeur d'usure (μm)	Largeur (mm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$)	Coefficient spécifique d'usure ($\cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$)	Coefficient de frottement COF
0	0	1,4	0,8	5,60	4,47	0,5
250	0,7	0,75	0,6	2,25	1,79	0,5
300	1,2	0,75	0,6	2,25	1,79	0,5
400	4,7	1,5	0,8	6,00	4,79	0,5
500	10,6	2,3	0,7	8,05	6,43	0,4
Effet de la tension de polarisation de la cible de chrome						
Tension (-V)	Taux de silicium (% at.)	Profondeur d'usure (μm)	Largeur (mm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6 \mu\text{m}^3$)	Coefficient spécifique d'usure ($\cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$)	Coefficient de frottement COF
300	26,2	0,75	0,8	3	2,39	0,4
400	17,2	1	0,6	3	2,39	0,4
500	7,3	1,27	0,7	4,44	3,55	0,5
700	4,4	1,12	0,8	4,48	3,58	0,5

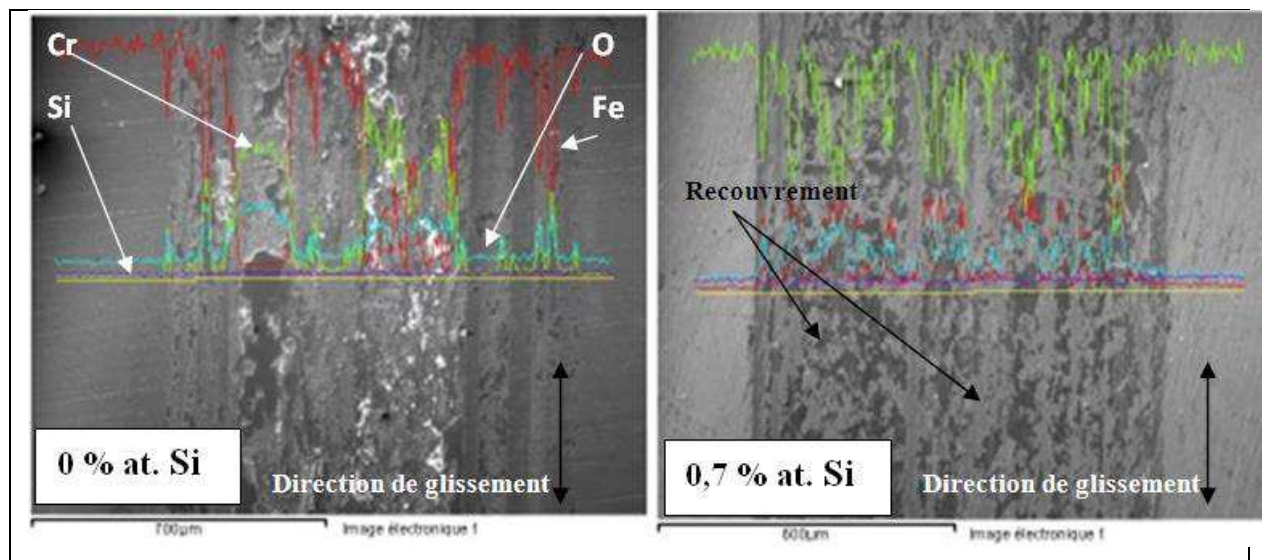
Dans un premier temps, on s'est intéressés à vérifier l'influence de la tension appliquée à la cible de Si en fixant celle du Cr.

Le COF moyen des couches est indépendant du taux de silicium et est de l'ordre de 0,4-0,5. On note une diminution considérable du volume d'usure pour la teneur en silicium de 1,2 % at. ce qui vérifie que cette couche est bien optimale au vu de ses caractéristiques physico-chimiques, mécaniques et structurales. Etant donné que les revêtements n'ont pas été délaminés lors des essais de frottement, les coefficients spécifiques d'usure obtenus montrent

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si que celle contenant 1,2% at. de Si (obtenue avec une polarisation $U_{Si} = -300$ V et $U_{Cr} = -900$ V) présente le meilleur comportement mécanique et tribologique. Il est à noter aussi le bon comportement tribologique de la couche ne contenant que 0,7% at. de Si.

Dans un second temps, on a focalisé notre étude sur l'influence de la tension appliquée à la cible de Cr en fixant celle du Si. Le taux de silicium a été affecté par la valeur de la tension appliquée sur la cible de chrome. Le tableau V.5 montre que le comportement tribologique devient moins important lorsque la tension appliquée sur la cible de chrome augmente (diminution du taux de silicium dans les couches). La profondeur d'usure est par la suite plus intense, également pour le coefficient spécifique de l'usure et le COF. Malgré le bon comportement mécanique de la couche obtenue avec 4,4 % at., c'est bien celle qui s'use le plus.

Une analyse morphologique a été réalisée sur les traces d'usure ainsi qu'une étude par EDS sur les débris produits lors des essais de frottement. La figure V.8 présente les résultats des observations au MEB et des analyses EDS des couches dont le taux de silicium varie entre 0 et 26,2% at.



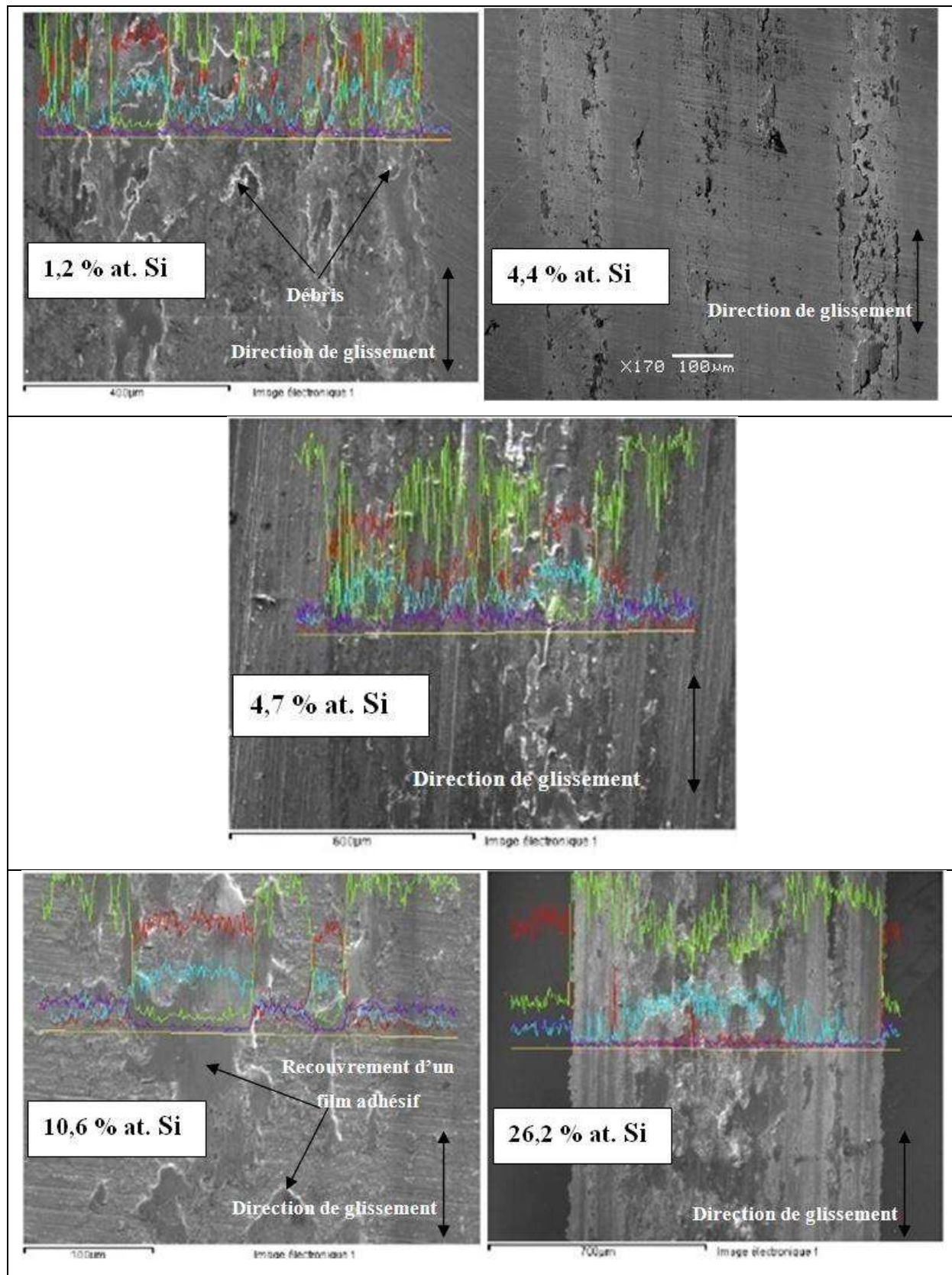


Figure V.8. Analyse par EDS des débris des revêtements ayant subis des essais de frottement (5 N, 20 mm/s)

On observe sur les traces d'usure des particules blanches. Ces particules sont les débris d'usure formés durant l'essai de frottement. Selon le taux de silicium dans la couche, les débris réagissent différemment.

A 0 % de silicium (couche de CrN), on observe en EDS une forte présence de fer et d'oxygène, ce qui indique une oxydation de la surface lors de l'essai d'usure. L'oxydation est induite par élévation de la température lors de l'essai effectué sans lubrification mais aussi par les faibles caractéristiques mécaniques de cette couche (la moins dure et la moins contrainte). On observe aussi sur cette couche quelques zones mates indiquant une zone de transfert entre la bille et la couche.

L'introduction de silicium dans la couche de CrN (0,7 % at.) améliore le comportement tribologique de cette dernière. On détecte la présence de chrome et de silicium sur la totalité de la trace d'usure. La largeur de la trace étant de 0,6 mm et le volume d'usure de $2,25.10^6 \mu\text{m}^3$ contre une largeur de 0,8 mm et un volume d'usure deux fois plus grand ($5,6.10^6 \mu\text{m}^3$) pour une couche de CrN. L'absence de débris au centre du contact et aux bords de la trace indique qu'une couche protectrice est formée lors de l'usure : on parle alors de la contribution d'un troisième corps pour améliorer le mécanisme d'usure [29,30]. C'est la raison pour laquelle le volume d'usure a diminué considérablement avec l'introduction de silicium.

Pour le revêtement qui présente un taux de silicium plus élevé (1,2 % at.) on observe une agglomération de débris au centre de la trace d'usure. La détection du fer et de l'oxygène mène à conclure que des oxydes de fer et de chrome se sont formés au cours de l'usure à cause de l'élévation de la température qui peut atteindre 300°C [31]. On remarque que la couche oxydée ne recouvre pas toute la surface de la trace d'usure et qu'un film adhésif s'est formé lors du frottement contre la bille. Une bonne adhérence est le résultat de ce comportement tribologique caractérisé par une bonne résistance de la couche de CrSiN contre l'usure. La figure V.4 montre une interface nette et sans défaut d'où une bonne adhérence.

A 4,4 % at. de silicium dans la couche, on obtient une usure de type adhésive. On observe sur l'image MEB correspondante que la couche est écrasée sur elle-même ainsi que la présence de cavités sur la surface de la trace. Le volume d'usure calculé pour cette couche est de l'ordre de $4,48.10^6 \mu\text{m}^3$ avec une profondeur de pénétration égale à 1,12 μm .

L'usure de la couche contenant 4,7 % at. de Si est plus prononcée que celle obtenue avec 1,2 % at., ce qui peut être dû à la diminution de ses caractéristiques mécaniques. On calcule un volume d'usure égal à $6.10^6 \mu\text{m}^3$.

La couche dont la teneur en silicium est de 10,6 % at. présente un recouvrement important par un film d'oxyde de fer ce qui provoque sa destruction partielle. Cette détérioration est

Chapitre V. Caractérisation des couches de nitrures de chrome obtenues par pulvérisation magnétron RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si accompagnée par un volume d'usure ($8,05 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$) supérieur à celui des autres couches de CrSiN. Le revêtement initial est détaché et écrasé lors du mouvement de la bille pour former un film adhésif.

Pour 26,2 % at. de silicium, les propriétés mécaniques sont de 14 GPa de dureté et 216 GPa pour le module d'élasticité, la surface paraît plus oxydée aux bords de la trace d'usure. On calcule un volume usé associé de $3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$, qui paraît moins prononcé si on le compare avec celui de la couche contenant 10,6 % at. de Si. On en déduit que l'effet de la tension U_{Cr} sur les caractéristiques tribologiques est moins important que celui de la tension U_{Si} , ce qui peut être lié à la structure des couches suite à la variation de ces polarisations.

V.2.4. Conclusion partielle

Dans ce qui précède, on a élaboré des couches minces à base de nitrures de chrome et de silicium par pulvérisation cathodique magnétron RF en condition réactive et en présence d'une couche d'accrochage de chrome pur. On a étudié l'effet de la variation de tension de polarisation appliquée sur la cible de silicium ou sur la cible de chrome. Cette variation des tensions de polarisation influence les différentes caractéristiques structurales, mécaniques et tribologiques des couches.

Pour modifier la composition chimique des couches, on a fait varier la puissance appliquée aux cibles de chrome et de silicium. Selon la capacité des générateurs RF du système NORDIKO 3500 du LaBoMaP, on a pu travailler avec des puissances variant de 0 à 150 W pour la cible de Si (la tension U_{Si} variant entre 0 et -500 V) et de 390 à 450 W pour la cible de Cr. Ces variations de puissance, donc de tensions d'auto-polarisation, ont eu des conséquences directes sur la composition chimique des couches obtenues. On a en effet réalisé des revêtements avec différents taux de silicium qui conduisent à des comportements différents des couches de CrSiN du point de vue microstructural (DRX). En effet pour des taux de silicium inférieurs à 1,2 % at., on détecte la présence de pics de diffraction intenses et étroits ce qui implique que les couches sont bien cristallisées. En revanche, ces pics tendent à disparaître pour des taux de Si plus importants ce qui sous-entend une transformation au niveau de la structure des couches. Les propriétés mécaniques et tribologiques sont également affectées par ces transformations structurales. En effet, on enregistre un gain de 50 % de dureté lorsque le taux de silicium est de l'ordre de 1,2 % at., ce qui s'explique par le changement de structure et la probabilité de formation d'une solution solide de substitution. Pour des taux plus importants, les résultats obtenus en AFM et MEB-HR ont pu montrer que les couches ont tendance à croître avec des grains plus gros ce qui a eu comme conséquence

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si une diminution des caractéristiques mécaniques. Par la suite, les couches correspondantes ont montré un mauvais comportement tribologique et un volume d'usure maximal qui atteint $8.10^6 \mu\text{m}^3$.

En ce qui concerne la variation de la tension U_{Cr} de la cible de chrome, celle-ci engendre une variation de la composition chimique des couches. Les caractéristiques microstructurales et physico-chimiques sont également affectées. On note que le taux de silicium dans la couche augmente lorsque la tension U_{Cr} diminue ce qui a pour conséquence une amorphisation des couches et l'on peut alors parler d'une structure nanocomposite. Les couches ainsi obtenues présentent un comportement tribologique moyen (volume d'usure de l'ordre de $4.10^6 \mu\text{m}^3$, COF = 0,5). Le taux de silicium n'affecte pas de manière significative les caractéristiques tribologiques de ces couches.

L'usinage Bois fait partie des thèmes de recherche du LaBoMaP. Les outils de coupe destinés à l'usinage bois connaissent plusieurs problèmes liés directement à la nature du matériau bois. Ce matériau de caractère anisotrope, frais ou encore sec, affecte considérablement la durée de vie des outils de coupe. Pour cette raison on cherche à innover en utilisant des matériaux protecteurs pour ces outils. Avant de pousser l'étude à l'application des revêtements sur des outils de coupe réels, on a choisi de tester leur comportement dans un milieu corrosif qui représente l'environnement de l'outil de coupe lors de la phase d'usinage. Dans ce qui suit, on présente le comportement tribologique des couches de CrSiN en milieu corrosif relatif à l'usinage bois, en fonction de la teneur en silicium dans les couches.

V.2.5. Propriétés tribologiques dans un milieu corrosif

Dans cette partie on s'est intéressés à déterminer le comportement tribologique des revêtements dans un milieu corrosif. La corrosion est une conséquence d'une réaction chimique ou électrochimique entre la surface du matériau (ici le revêtement) et son environnement [32]. Etant donné que les matériaux sont généralement dans un état de non stabilité, l'état d'oxydation est alors un état d'équilibre qui caractérise les matériaux métalliques. Divers travaux de recherche se sont intéressés à des phénomènes d'usure et de corrosion. Les couches minces de nitrures et carbures ont fait l'objet d'exemple pour lutter contre la corrosion et l'usure séparément [33-35].

Différents domaines d'application sont touchés par les couches minces. Notamment l'industrie de coupe du bois qui est confrontée à la nécessité de revêtir des lames et des couteaux pour améliorer la performance des outils vis-à-vis de la qualité du bois en tant que matériau usinant. Le bois est considéré comme un matériau vivant et hétérogène. Son usinage conduit à un échauffement local à cause de non lubrification de ce type de matériau. En outre,

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si sont présentes des hétérogénéités dans le bois comme des inclusions : balles de fusils, cailloux, silice ... Ces particularités sont des facteurs néfastes à la durée de vie de l'outil de coupe et à la qualité du produit fini.

On a donc étudié le comportement de revêtements de CrSiN en tribocorrosion. Pour ce faire, il a fallu préparer d'abord la solution qui va jouer le rôle du milieu corrosif et qui consiste en un jus de bois. Celui-ci a été préparé en collaboration avec FPInnovations, Centre de la Recherche sur la Forêt au Québec-Canada.

La solution de jus de bois a été préparée à partir de 180 g de copeaux de chêne rouge. La macération a été effectuée dans 2500 g d'eau déionisée à la température ambiante pendant une semaine sans agitation. La solution a été soumise à l'extraction par le toluène dans un évaporateur rotatif sous vide à 40°C en utilisant les proportions jus : toluène = 30 : 70 (m/m). On obtient un jus de chêne rouge avec un pH de 4,5, un taux d'extrait phénolique égal à 0,5 % et des tanins condensés de type pro-anthocyanidines égal à 3,25 mg CCHE/g extrait.

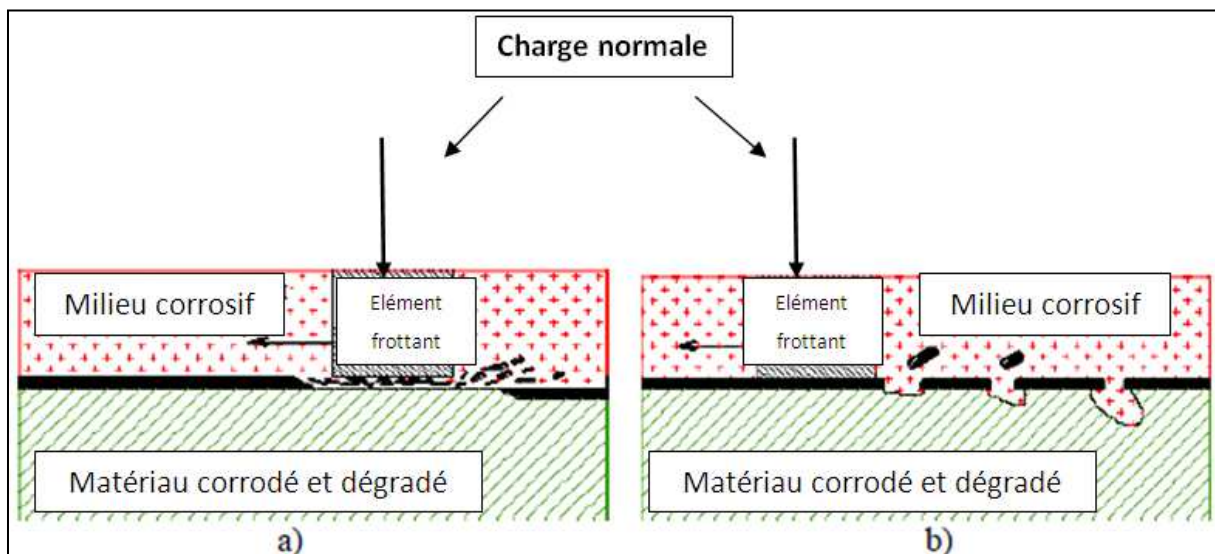


Figure V.9. (a) Endommagement dû à l'action de l'usure, (b) formation des fosses dues à l'action de la corrosion.

Il est bien connu que les propriétés de résistance à la corrosion des métaux passifs reposent sur la couche d'oxyde très mince (quelques nanomètres) qui est formée sur la surface et qui agit comme une barrière contre la dissolution des ions métalliques. Cette couche passive peut facilement être endommagée ou retirée lorsque la surface est soumise à l'action de l'usure, et par conséquent la corrosion est accélérée [36] comme le montre la figure V.9 (a). D'autre part, les processus de corrosion peuvent changer la morphologie et la structure de la surface de la matière par la formation de piquûres, d'oxydes ou de couches poreuses fragiles [37]. Ce

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si changement peut affecter la résistance à l'usure de la surface et donc l'usure est accélérée par la corrosion comme le schématise la figure V.9 (b).

Comme expliqué au chapitre 2, la configuration bille sur plan est adoptée. Le contact entre la bille et le substrat est totalement immergé dans l'électrolyte d'essai (jus de chêne rouge). Les techniques électrochimiques sont utilisées pour contrôler la cinétique des réactions de corrosion et il est donc possible d'étudier séparément le rôle de la corrosion et de l'usure dans la dégradation de la matière et d'évaluer la synergie entre ces processus.

Pour l'évaluation de la corrosion, différentes techniques électrochimiques peuvent être utilisées telles que le potentiel à circuit ouvert pour la mesure de la polarisation et de l'impédance électrochimique. Cette technique peut être appliquée dans les essais de tribocorrosion pour comprendre comment l'action d'usure peut affecter la cinétique des réactions de corrosion, et inversement, comment ces réactions peuvent affecter le taux d'usure. La figure V.10 présente les résultats issus des essais de frottement réalisés à circuit ouvert de potentiel (OCP).

Ce test consiste à surveiller le potentiel de circuit ouvert (OCP) avant, pendant et après le test d'usure par glissement. En premier lieu, l'échantillon est immergé dans la solution d'essai pendant 1 heure afin de stabiliser le potentiel de circuit ouvert. Ensuite, une mesure d'impédance électrochimique est effectuée pour caractériser le comportement électrochimique de la surface avant usure par frottement, puis le mouvement de la bille est programmé et chargé en position sur la surface de l'échantillon et le test d'usure commence. Le glissement est arrêté après 4500 cycles ce qui correspond à une distance de frottement de 50 m. Pendant et après l'essai d'usure par glissement, l'OCP est contrôlé en permanence. Ces essais ont été réalisés sur un acier XC100 non revêtu, revêtu d'une couche de CrN et de CrSiN avec différents taux de silicium. L'acier XC100 présente un potentiel quasiment constant de l'ordre de -700 mV qui caractérise l'acier. L'application d'une couche de nitrure de chrome montre son efficacité. En effet, l'évolution du potentiel avant, pendant et après usure montre un potentiel supérieur à celui de l'acier ce qui signifie que cette couche a pu protéger le substrat dans un milieu de jus de bois de pH acide égal à 4,5.

Un changement de comportement du potentiel est observé pour les couches ternaires de CrSiN. En effet, l'ajout du silicium entraîne la stabilisation du potentiel des couches avant usure où le potentiel varie entre 150 et 200 mV. Cette insensibilité du potentiel montre que les couches ne permettent pas une infiltration de la solution du jus de bois jusqu'au substrat. Ce résultat est en accord avec les images MEB (Figure V.4) qui montre un état dense des couches

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si associé parfois à quelques défauts de surface (micropores) sauf pour la couche contenant 1.2 % at. de Si (-300 V).

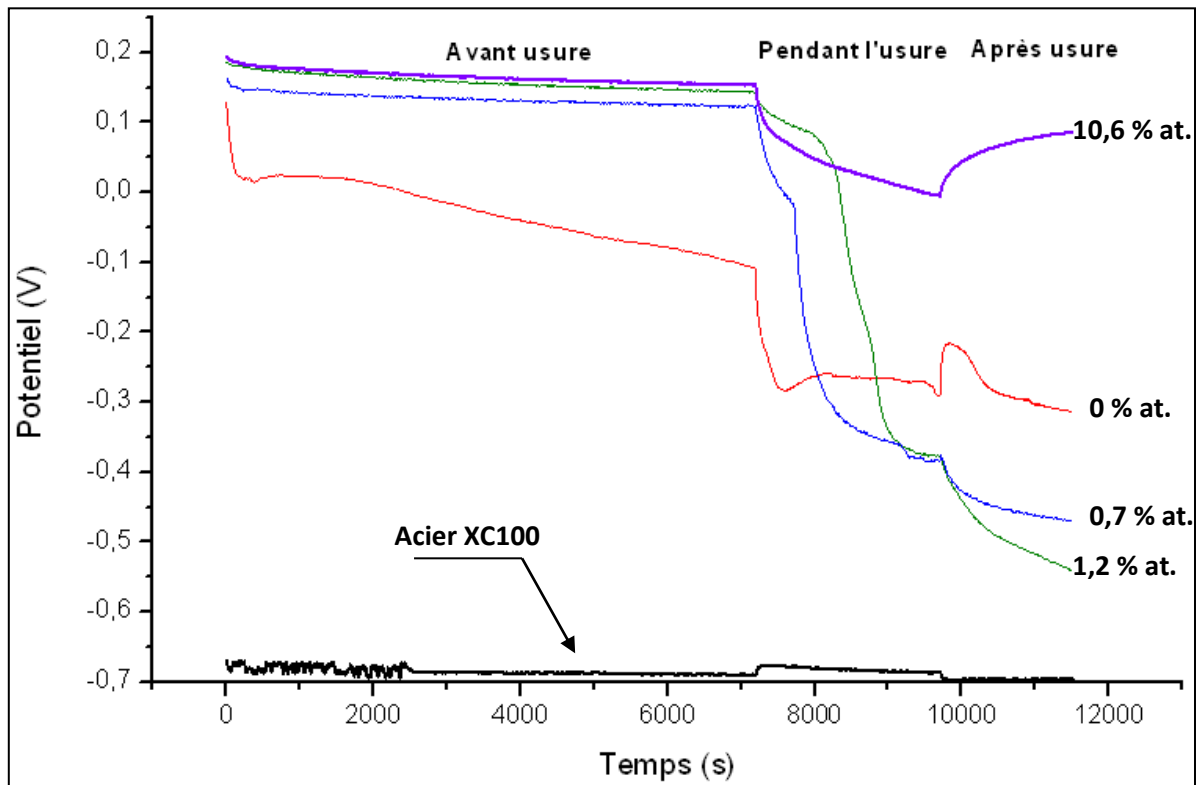


Figure V.10. Potentiel à circuit ouvert des couches minces de CrSiN obtenues avec différentes tensions de polarisation de la cible de silicium.

Lorsque la bille commence à frotter on observe une diminution brusque du potentiel. Cette diminution du potentiel est expliquée par le contact de la bille avec une couche intermédiaire dont le potentiel est inférieur à celui de la phase « avant usure ». Les couches dont la teneur en Si est de 0,7 et 1,2 % at. présentent un potentiel décroissant en fonction de la distance parcourue en frottement, ce qui implique que lors de l'essai d'usure, la bille en contact avec la surface de l'échantillon est face à un gradient de propriétés. Une fois la phase d'usure terminée, on observe que le potentiel continue à décroître. Ce phénomène peut s'expliquer par la perte de la couche oxydée qui servait de milieu passif. La chute du potentiel après usure prouve que ces deux couches ont été détruites par le mouvement de la bille en présence de la solution de jus de bois contrairement à ce que l'on a pu montrer précédemment lorsque les essais ont été réalisés à sec dans des conditions ordinaires. Ceci prouve donc qu'une couche peut être efficace dans certaines conditions d'applications, et que des essais expérimentaux comme ceux réalisés ici sont indispensables pour établir des cahiers des charges fiables pour

choisir au mieux la couche mince qui correspondra aux sollicitations auxquelles elle sera soumise.

La couche de CrSiN dont la teneur de silicium est de 10,6 % at. présente le meilleur comportement en tribocorrosion. Cette couche présente un coefficient de frottement COF de 0,2 contre un COF de 0,6 dans un milieu sec. Sur la figure V.10 on observe une diminution du potentiel jusqu'à la fin de l'usure ceci est dû à la dépassivation de la couche. Il a été reporté qu'une couche d'oxyde très mince est formée sur la surface des revêtements de CrN dans des solutions aqueuses [38]. Au cours du frottement, cette couche a été détruite en continu et une repassivation a été créée en continu. Ce processus génère des électrons et diminue par conséquent légèrement le potentiel de la surface. Lorsque le frottement est arrêté, le potentiel augmente progressivement vers des potentiels plus élevés en raison de la reformation de la couche d'oxyde sur la surface de la couche de CrSiN. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Barril *et al.* [39] qui ont étudié le comportement tribologique de couches de TiN en OCP. Ils ont observé également une baisse du potentiel au début de l'usure, suivie d'une élévation lorsque le frottement est arrêté. Ils expliquent ce constat par la destruction et la reformation consécutive de la couche d'oxyde formée à la surface de la couche dans une solution aqueuse.

Synthèse partielle

D'après ce qui précède, on déduit que l'application d'un revêtement à base de nitrure de chrome ou celui de nitrure de chrome et de silicium améliore la résistance de l'acier contre l'infiltration de la solution de jus de bois. D'un autre point de vue, l'addition de silicium a conduit à obtenir des couches plus denses et donc plus compactes. On a observé que l'OCP augmente en fonction de la teneur en silicium. Ceci indique que la porosité diminue en fonction du taux de silicium. En revanche, pendant la phase d'usure, on observe que l'addition de silicium détériore la surface ce qui conduit à créer un état poreux de la surface de la couche qui se traduit par une diminution du potentiel des échantillons. La couche à 10,6 % at. de silicium présente le meilleur comportement tribologique avant, pendant et après usure. On préconise pour l'usinage bois d'appliquer des revêtements à base de CrSiN en tenant compte de certains paramètres comme le taux de silicium dans les couches ou l'utilisation de bois trempé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on s'est intéressés aux caractéristiques des couches de nitrure de chrome obtenues en dopant le revêtement avec du silicium introduit par effet de l'injection pulsée du gaz réactif. On a étudié leurs caractéristiques microstructurales, mécaniques et tribologiques.

V.3. Dépôt de couches minces de CrSiN avec injection pulsée du gaz réactif

Les couches minces ternaires en CrSiN obtenues par addition de silicium dans le système Cr-N ont pu montrer leur efficacité par l'action d'un modèle de structure nanocomposite et/ou par la formation d'une solution solide de substitution du Cr par Si, vu le rapport assez élevé entre ces atomes [40-43]. Ces résultats ont été obtenus après la synthèse des revêtements de CrSiN par pulvérisation magnétron réactive RF. Il est connu que la pulvérisation réactive est accompagnée par des effets d'hystérésis indésirables de la pression du gaz réactif. Comme expliqué au chapitre 4 de ce manuscrit, ces hystérésis peuvent avoir comme conséquence le non-respect de l'uniformité, de la densité et de la stœchiométrie souhaitées des couches. Aussi les phénomènes d'empoisonnement de la cible lors de sa nitruration ont une conséquence néfaste sur la qualité des couches obtenues. Dans le but de remédier à ces phénomènes liés directement au processus d'élaboration des couches, plusieurs solutions ont été proposées [44-46]. Parmi ces dernières, le procédé de pulvérisation avec gaz pulsé (ou RGPP) permet de faire face aux phénomènes d'instabilité et de contrôler au mieux la stœchiométrie des couches en proposant une large gamme de compositions uniformes [47].

Bien que plusieurs études aient été menées pour déterminer l'impact du Si sur les propriétés des couches de CrSiN, nous n'avons trouvé aucune étude relative aux effets du Si sur les propriétés des couches de CrSiN obtenues par RGPP. C'est donc l'objectif de cette partie de ce mémoire : faire varier le temps d'ouverture t_{ON} de la vanne pour injecter l'azote et déterminer son effet sur la composition chimique, notamment la teneur en Si, ainsi que sur la morphologie de surface et la densité des couches, mais aussi vérifier l'impact sur les propriétés mécaniques et tribologiques des couches de CrSiN.

Les conditions opératoires de dépôt ont été les mêmes que pour les couches de CrN obtenues par RGPP (voir Chapitre 4). Les substrats utilisés sont du silicium Si orienté (100) (pour la détermination de la structure et de la composition des couches) et des échantillons en acier XC100 (pour la détermination des propriétés mécaniques et tribologiques des couches). La puissance de pulvérisation appliquée à la cible de Si et de Cr était de 125 et de 550 W, respectivement, ce qui correspond à une tension de polarisation de -500 et -900 V, respectivement. Le temps de dépôt a été ajusté de façon à obtenir une épaisseur de l'ordre de 2 μm . Le débit massique d'argon a été fixé à 3,2 sccm conduisant à une pression partielle de 0,316 Pa pour tous les dépôts. Le débit massique d'azote a été pulsé périodiquement en fonction du temps, la forme des pulses choisie est rectangulaire. On a également fixé la période de pulsation T à 10 s, le débit maximal q_{N2M} à 0,8 sccm et le débit minimal d'azote

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si q_{N2m} à 0 sccm alors que les temps d'ouverture t_{ON} et de fermeture t_{OFF} ont été systématiquement modifiés. Cela correspond à une variation du rapport cyclique ($\alpha = t_{ON} / T$) de 0 à 100% de T. Ces conditions de pulses ont été choisies afin d'alterner facilement le processus de pulvérisation réactive entre les modes de pulvérisation du métal et son composé (RPE et RPC) [48-51].

V.3.1. Composition et structure

La composition chimique des couches a été analysée par microanalyse EDS et les résultats sont résumés dans le tableau V.6. Les teneurs en Cr et Si décroissent de 93,8 à 41,6 % at. et de 8,2 à 3,4% at. respectivement en fonction du rapport cyclique α . En revanche, la quantité d'azote croît pour atteindre une valeur de 50,2 % at. On obtient une évolution continue et linéaire de la composition caractéristique de la méthode RGPP, c'est l'alternance entre le régime élémentaire et composé qui en est l'origine. Cette évolution continue des compositions chimiques n'a pas été observée pour le système Ti-N₂ [52].

Tableau V.6. Composition chimique, taille des grains et rugosité RMS (Rq) des couches de CrSiN obtenues à différents rapports cycliques.

Rapport cyclique (%)	% at. N	% at. Si	% at. Cr	% at. O	N/Cr	Taille des grains (nm)	Rugosité RMS (nm)
0	0	8,2	93,8	-	0	-	-
28	14,1	7,3	76,5	2,1	0,18	8	-
42	21,1	6,3	70,5	2,1	0,3	15	3,6
56	27,6	5,3	65	2,1	0,42	17	5,4
84	40,7	4,4	47,9	7	0,85	28	7,5
100	50,2	3,4	41,6	4,8	1,2	116	11

Le nettoyage *in situ* de la surface de la cible pendant le temps de la coupure empêche l'empoisonnement caractéristique de la pulvérisation réactive. Ainsi, on obtient une variété de compositions chimiques. Le rapport N/Cr est compris entre 0,18 et 0,85 pour des couches pulsées avec α allant de 28 à 84 %. Le pourcentage d'oxygène dans les couches est très faible (2,1 % at.) pour les couches obtenues avec des rapports cycliques inférieurs ou égaux à 56 %

ce qui correspond à des taux de silicium supérieurs ou égaux à 5,3 % at. Lorsque le taux de silicium diminue dans la couche, le pourcentage d'oxygène peut atteindre jusqu'à 7 % at.

La composition chimique est alors influencée par la variation des rapports cycliques. Lorsque l'on pulvérise avec des temps d'ouverture t_{ON} plus longs, on peut incorporer une quantité plus importante d'azote sur la surface des cibles (chrome et silicium). Etant donné que la période T des pulses est fixée tout au long du dépôt, peu d'azote sera évacué dans ce cas.

Les diffractogrammes de rayons X sont représentés sur la figure V.11. Toutes les couches sont obtenues en utilisant un flux constant d'azote (0,8 sccm) injecté selon un signal rectangulaire.

Pour $\alpha = 0\%$, la diffraction des plans (110) du Cr pur à $44,14^\circ$ est observée (ICDD n° 00-001-1250). Par contre aucun pic ne correspond au silicium malgré la présence de cet élément selon la microanalyse EDS.

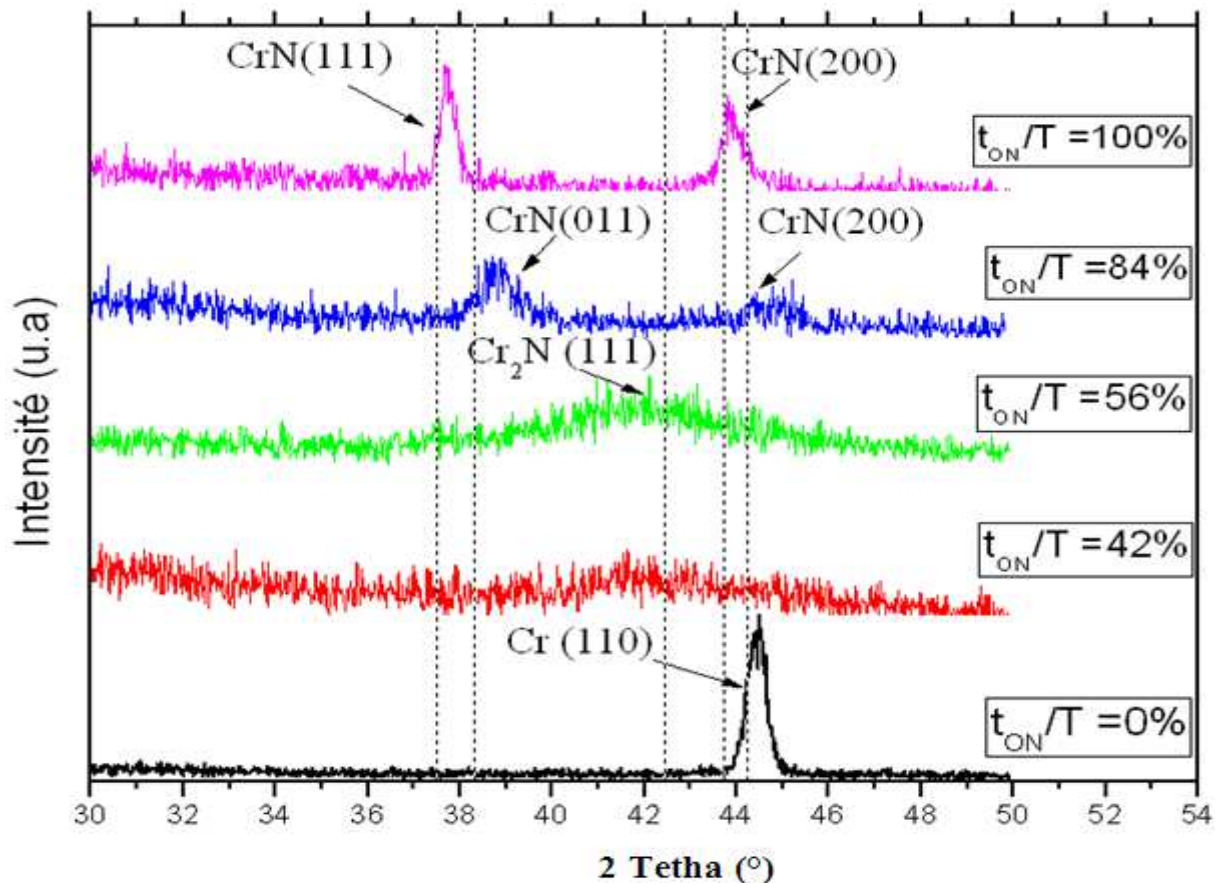


Figure V.11. Diffractogrammes de rayons X des couches de CrSiN déposées sur Si (100) en fonction du rapport cyclique.

La couche déposée avec un temps d'ouverture plus long, $\alpha = 42\%$, a un rapport $N/Cr = 0,3$. Le spectre associé à cette couche montre une structure amorphe qui s'accompagne de 6,3 % at. de silicium. Etant donné le ratio N/Cr , une structure nanocomposite peut être formée.

En prolongeant le temps t_{ON} jusque 56 s ($\alpha = 56 \%$), on obtient un rapport $N/Cr = 0,42$. Ce rapport étant proche de 0,5, rapport théorique pour obtenir du Cr_2N stœchiométrique, on peut affirmer que la structure hexagonale Cr_2N diffracte selon les plans (111) (fiche ICDD numéro 00-035-0803). Le pic présentant cette phase se montre large et très peu intense ce qui annonce que la structure est mal cristallisée. Cet état de cristallisation est donné selon les résultats de l'EDS pour un taux de silicium de l'ordre 5,3 % at.

On note une transformation de structure lorsque $\alpha = 84 \%$. Cette transformation correspond à l'apparition de la structure cubique CrN qui diffracte selon les plans (011) et (200) détectés à $37,6^\circ$ et $43,8^\circ$ respectivement (fiche ICDD numéro 01-077-0047). Ces pics sont larges, peu intenses et translatés vers des angles θ plus grands (donc des distances d_{hkl} plus faibles) à cause de la déficience des atomes d'azote dans la maille de CrN ; la couche étant sous-stœchiométrique avec un rapport N/Cr égal à 0,85.

Pour une injection continue d'azote correspondant à $\alpha = 100 \%$, le rapport N/Cr est égal à 1,2. Ce rapport vérifie que la structure est légèrement sur-stœchiométrique en azote. Une meilleure cristallisation se manifeste par des pics étroits et correspondants aux positions théoriques des plans CrN (111) et (200) détectés à $37,6^\circ$ et $43,8^\circ$ respectivement (fiche ICDD numéro 01-077-0047).

Sur tous les diffractogrammes de DRX, on note l'absence de tout pic de diffraction relatif à Si et/ou SiN_x . Ce constat provient du fait que ce type de revêtement ternaire se comporte soit en nanocomposite constitué d'une matrice de SiN_x amorphe avec des grains cristallisés de CrN soit en solution solide de substitution.

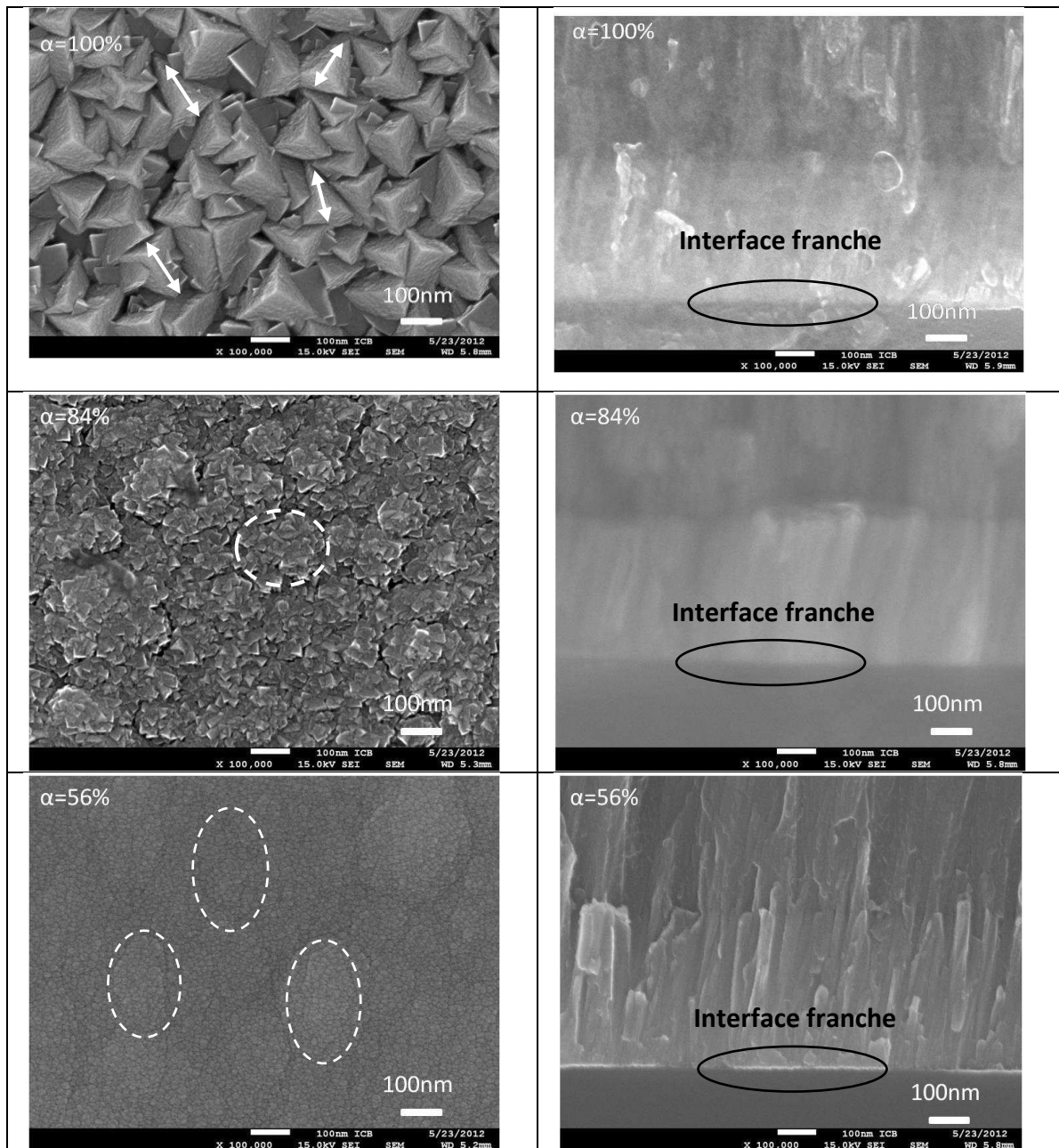
Des analyses par MEB-HR ont été réalisées sur les surfaces ainsi que sur les coupes transversales des couches de $CrSiN$ déposées avec différents rapports cycliques. Les résultats sont présentés sur la figure V.12.

La couche obtenue avec $\alpha = 100 \%$ (injection constante) montre une croissance colonnaire très dense. Au fur et à mesure que l'on utilise des t_{ON} plus courts, les colonnes deviennent plus larges. Malgré la haute résolution du MEB utilisé pour ces images, aucune structure en multicouches n'est observée sur les coupes transversales. On peut affirmer alors que l'on obtient une structure homogène en monocouche de $CrSiN$, suite à la période des pulses choisie de 10 s.

Les observations de la surface des couches montrent une variété de morphologie suite à la variation des temps de pulses. Cette variation est due essentiellement au changement de

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si structure. Les micrographies des coupes transversales montrent une croissance colonnaire typique des revêtements PVD.

En effet, la couche de CrSiN ($\alpha = 100\%$) présente une croissance qui correspond à la zone II du modèle de structure de Thornton (croissance de larges colonnes avec des sommets pyramidaux dont la taille est de 116 nm). Les grains sont bien cristallisés et la croissance s'est faite perpendiculairement à la surface du substrat.



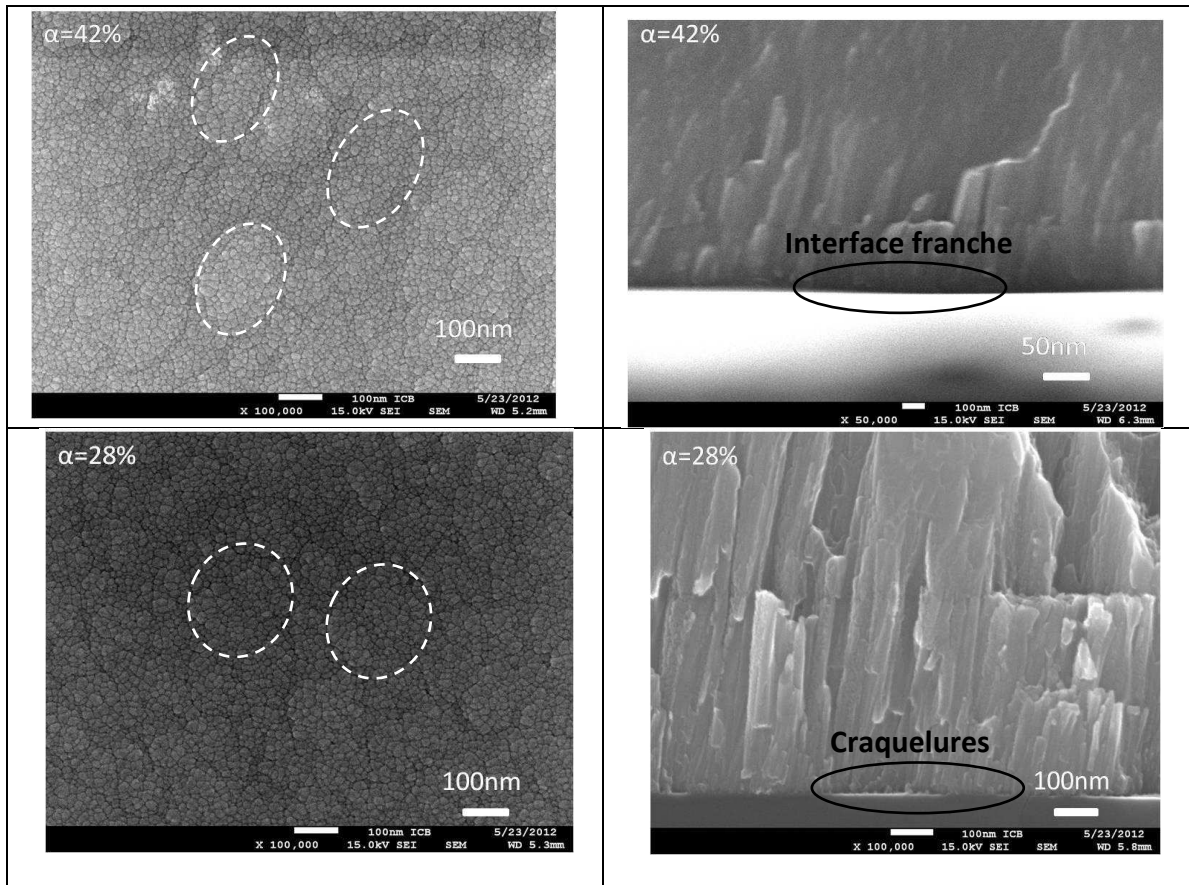


Figure V.12. Images MEB-HR des surfaces et coupes transversales des couches de CrSiN obtenues avec variation du rapport cyclique.

Pour $\alpha=84\%$, la couche présente une croissance qui correspond à la zone T du modèle de structure de Thornton [53] avec des colonnes dont les sommets sont toujours pyramidaux mais sont moins larges et agglomérées en paquets de 200 nm^2 de surface.

Lorsque α diminue de 56 à 28 %, on observe alors la croissance de grains de petite taille de 28 à 15 nm, et regroupés par petits « paquets ».

Ces résultats viennent confirmer ceux obtenus en DRX. En effet, pour ces rapports cycliques, les couches sont mal cristallisées ($\alpha=84\%$) et ont un comportement plutôt amorphe ($\alpha=42$ et 56%) qui peut être lié à la présence de grains très petits. Des observations par AFM ont été réalisées et sont représentées sur la figure V.13. La rugosité des couches est faible et ne dépasse pas 11 nm. Pour $\alpha=100\%$, on observe une surface constituée de sommets coniques et pyramidaux corroborant les observations faites par MEB-HR. La morphologie de surface de la couche obtenue pour $\alpha=84\%$ présente toujours quelques sommets pyramidaux mais beaucoup moins coniques que pour la couche précédente. Les couches obtenues pour $\alpha=42$ et 56% présentent une morphologie de surface relativement plane comme le montrent également

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si les images MEB-HR. La taille des grains diminue et passe de 116 nm à 8 nm lorsque le rapport cyclique diminue de 100 à 28 % respectivement comme l'indique le tableau V.6.

La couche de CrN cubique possède les grains les plus gros (116 nm) et la rugosité la plus importante (11 nm). Ces résultats sont en adéquation avec les observations faites au MEB-HR.

L'évolution de la rugosité R_q des couches suit celle de la taille des grains. Lorsque la taille des grains diminue la rugosité décroît également, ce qui peut expliquer l'état amorphe des couches observé en DRX.

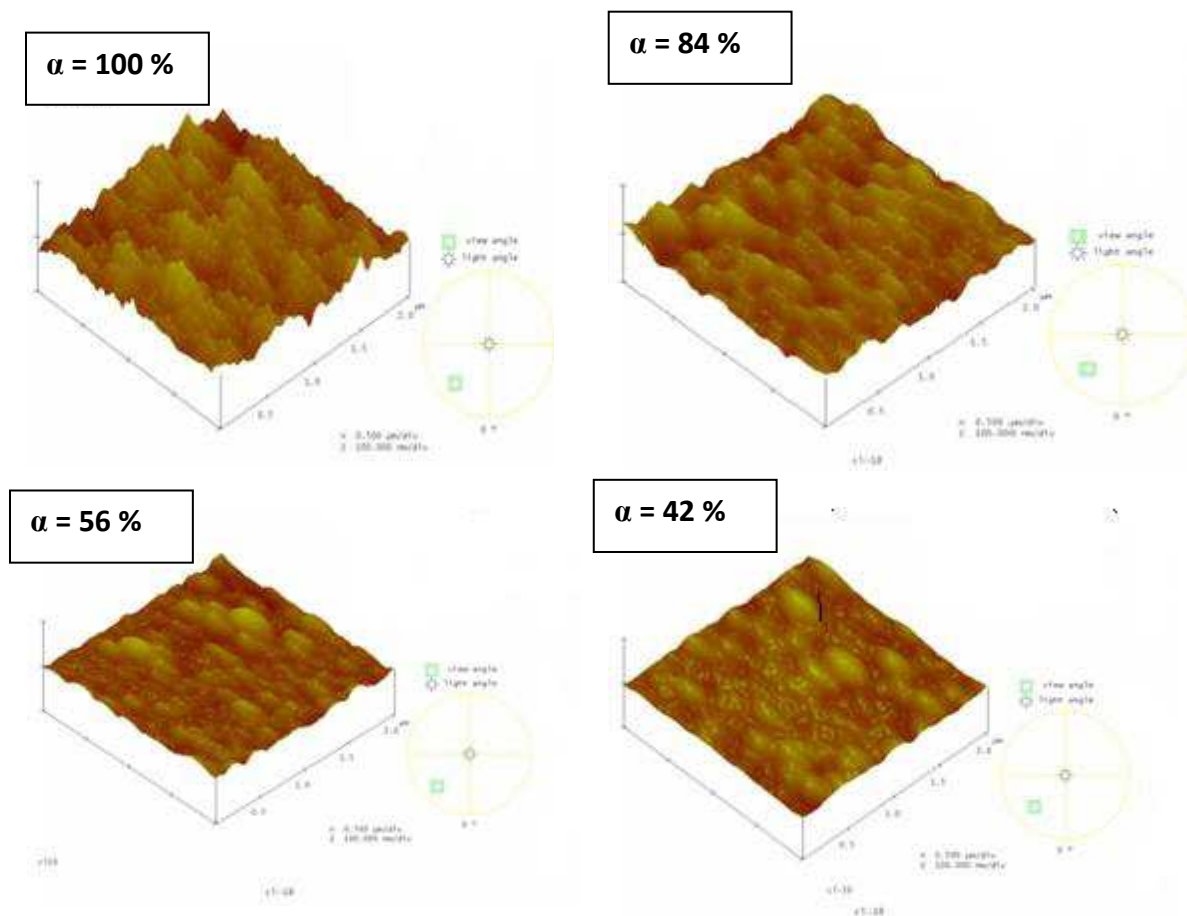


Figure V.13. Images AFM des revêtements de CrSiN en fonction du rapport cyclique.

L'utilisation de l'injection pulsée a donc permis de modifier la composition chimique des couches minces de façon linéaire. Bien que la croissance soit colonnaire pour toutes les couches, on a observé une variation significative de la morphologie en fonction du taux de silicium. La taille des grains a été affectée également par l'injection du gaz.

Dans la suite de cette étude, on s'est intéressés aux propriétés mécaniques et tribologiques des couches minces de CrSiN obtenues par introduction de gaz pulsée.

V.3.2. Propriétés mécaniques et tribologiques

Les couches de CrSiN obtenues par RGPP ont subi des essais de nanoindentation pour déterminer leurs propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité). Comme évoqué précédemment, les valeurs de dureté sont obtenues par la méthode d'Oliver et Pharr en mesurant la raideur de la phase de décharge et la surface réelle du contact [54], et en exploitant le modèle de Rahmoun *et al.* [19]. Les valeurs de la dureté en fonction des rapports cycliques sont présentées dans le tableau V.7.

Les propriétés mécaniques ont tendance à s'améliorer lorsque l'on utilise des pulses dont le temps t_{ON} est plus court. On obtient pour α égal à 100 % une dureté de 15,7 GPa; par contre elle vaut 19,5 GPa lorsque α est de 28 %. Cette variation de la dureté peut être justifiée par l'évolution de la taille des grains qui diminue lorsque α diminue.

L'effet du rapport cyclique est mis en évidence. En effet, lorsque l'on pulse l'injection de l'azote, on dépose pendant un temps d'ouverture (t_{ON}) et on évacue l'azote de l'enceinte pendant un temps de coupure du gaz (t_{OFF}). La diminution du rapport cyclique ($T = \text{constante} = 10 \text{ s}$) implique que l'on travaille avec des temps t_{OFF} plus importants. De ce fait, le temps d'évacuation de l'enceinte est plus long ce qui permet de décaper davantage la surface de la cible.

Tableau V.7. Propriétés mécaniques des couches de CrSiN en fonction des rapports cycliques.

Rapport cyclique α (%)	Dureté H (GPa)	Module d'élasticité E (GPa)	H^3/E^{*2}	Contraintes résiduelles (GPa)
28	19.5 $\pm$ 3	274 $\pm$ 5	0,12	-1.0
42	18.6 $\pm$ 3	258 $\pm$ 5	0,11	-0.9
56	18.5 $\pm$3	257 $\pm$ 5	0,11	-0.8
84	17.5 $\pm$ 3	247 $\pm$ 5	0,10	-0.7
100	15.7 $\pm$ 3	266 $\pm$ 5	0,06	-0.7

La diminution des propriétés mécaniques de ces couches en fonction de α peut-être expliquée également par la diminution des contraintes qui passent de -1,1 GPa à -0,7 GPa (tableau V.7). Ces propriétés mécaniques sont étroitement liées à la teneur en silicium dans les couches. En pulsant l'injection de l'azote, on obtient une gamme plus large de compositions sachant que

l'on utilise toujours la même quantité d'azote. Par la suite, une variation de la teneur en silicium dans les couches est marquée. L'incorporation des atomes de silicium provoque une augmentation des contraintes résiduelles de compression qui affectent les valeurs de la dureté [55]. Ainsi, on vérifie bien ici que les couches ayant des contraintes résiduelles les plus grandes, présentent des duretés plus importantes selon le principe de la plasticité [56]. Cette incorporation conduit aussi à une amorphisation de la structure [57].

Par ailleurs, il est bien connu que la taille des grains joue un rôle important dans la variation de la dureté et d'autres propriétés mécaniques des matériaux massifs ou sous forme de revêtements. Cette influence est basée sur l'effet Hall-Petch [58]. L'évolution de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée de la taille des grains est représentée sur la figure V.14.

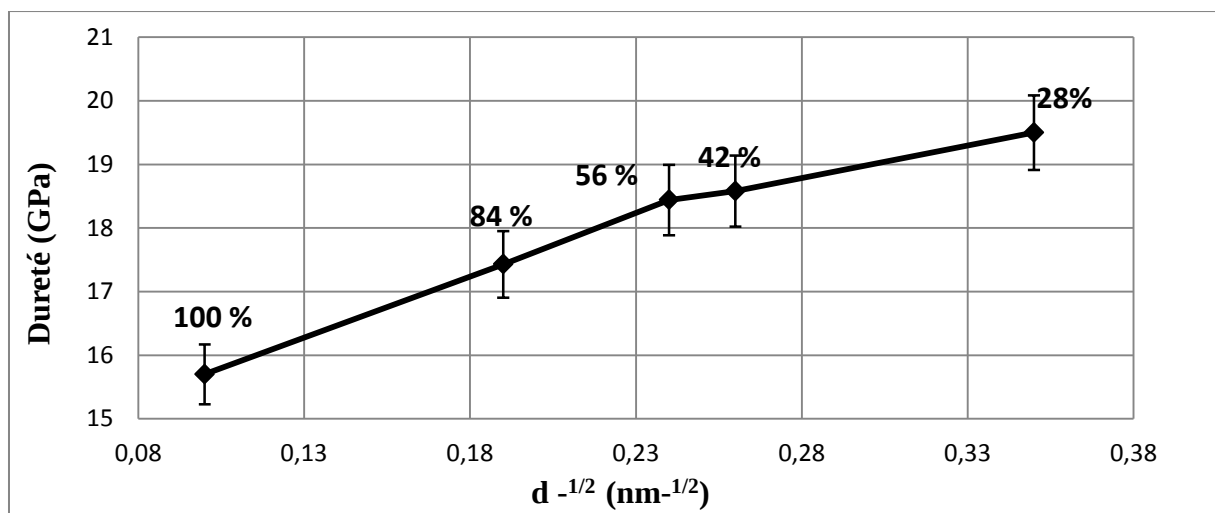


Figure V.14. Evolution de la dureté en fonction de l'inverse de la racine carrée des diamètres des grains des couches de CrSiN

La diminution du rapport cyclique implique l'élévation de la teneur en silicium dans les couches. On observe alors un changement de structure comme l'ont montré les diffractogrammes de DRX (fig.V.11). Ceci conduit à la réduction de la taille des grains et au durcissement du revêtement. La figure V.14 montre que l'effet de Hall et Petch se produit. Aucun effet Hall et Petch inverse menant à une diminution des propriétés mécaniques par cisaillement des joints de grains n'est observé.

A ce stade de notre étude, des essais d'usure par tribomètre alternatif ont été faits dans les mêmes conditions que celles définies dans les chapitres précédents. Le dépouillement des résultats est résumé dans le tableau V.8 en termes de largeur, profondeur et volume d'usure des traces de frottement après chaque essai.

Les résultats montrent une influence notable du rapport cyclique sur le comportement tribologique des couches de CrSiN. D'après les résultats obtenus, on peut conclure que la pulsation du gaz réactif n'a pas d'influence remarquable sur le COF des couches qui varie entre 0,53 et 0,64. Contrairement aux résultats d'autres travaux qui montrent que la présence de silicium dans les couches de CrN améliore le frottement par formation de couches d'oxydes ou d'hydroxyde de silicium [59,60], on ne note aucune relation évidente entre le COF et les propriétés de nos couches. Au contraire une valeur quasi constante et relativement importante (0,6 en moyenne) est obtenue malgré la destruction de certaines couches après les essais d'usure.

Le volume d'usure quant à lui est bien affecté par les pulses. Des valeurs élevées du volume d'usure sont enregistrées et la profondeur de la trace dépasse l'épaisseur de la couche pour des rapports cycliques α compris entre 0 et 42 %.

Tableau V.8. Dimensions de la trace d'usure, volume d'usure et coefficients de frottement en fonction du rapport cyclique α .

Rapport cyclique α (%)	Epaisseur de la couche (μm)	Largeur (nm)	Profondeur (μm)	Volume d'usure ($\cdot 10^6$ μm^3)	Coefficient de frottement COF
0	4,4	0,76	8,86	3,39	0,55
28	3,6	0,73	6,16	2,25	0,61
42	2,64	0,59	5,81	1,71	0,63
56	3,1	0,99	1,18	0,58	0,53
84	1,86	0,72	2,02	0,73	0,64
100	2,74	0,83	1,86	0,77	0,56

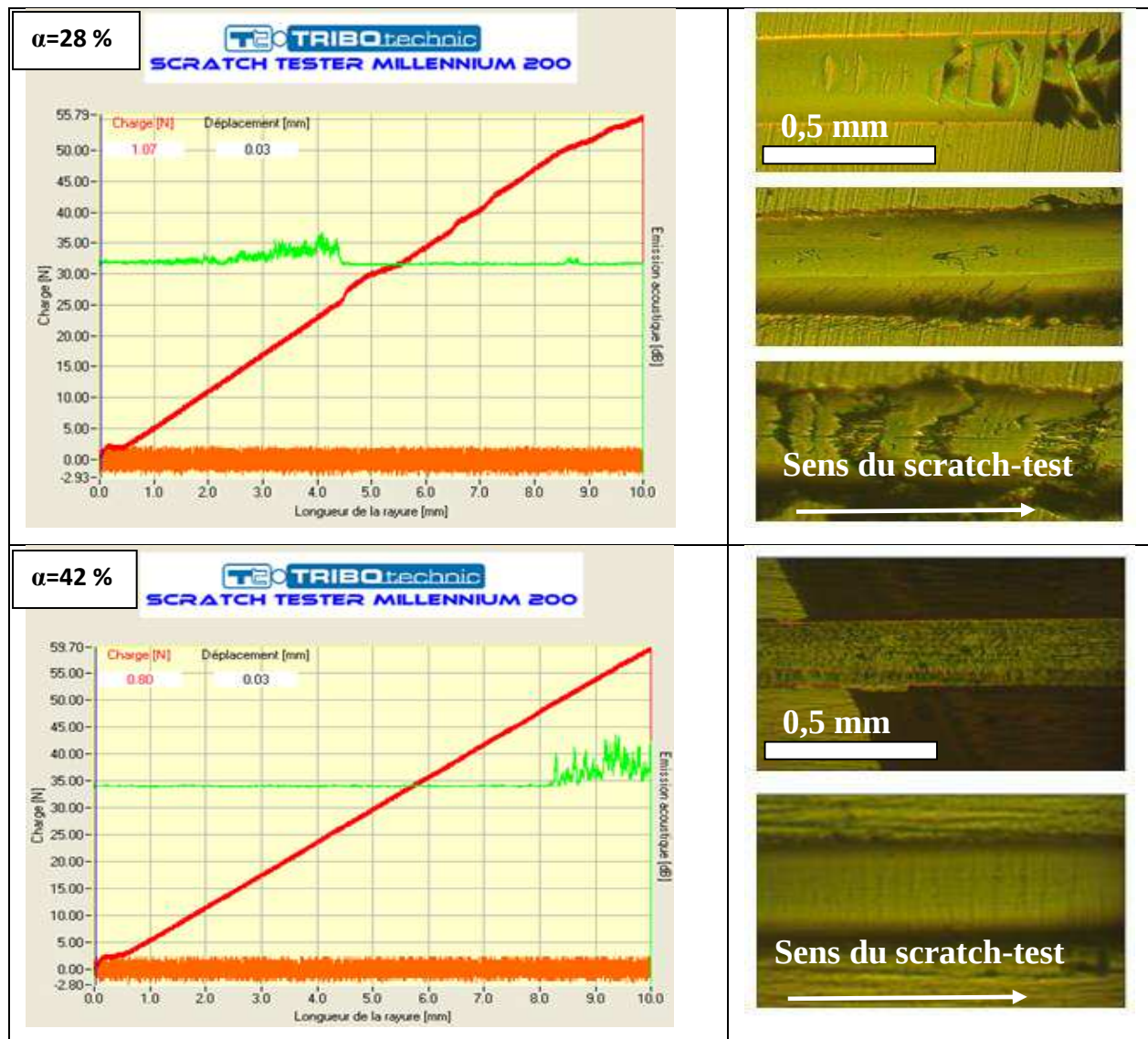
Lorsque α est supérieur ou égal à 56 %, le volume d'usure est compris entre $0,77 \cdot 10^6$ et $0,58 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$. Cette amélioration du comportement tribologique est due à l'amélioration des propriétés mécaniques notamment le rapport H^3/E^{*2} (Tableau V.7) qui augmente et passe de 0,06 à 0,11. Ce résultat indique que la résistance à la déformation plastique et par la suite à l'usure sont améliorées en adoptant des rapports cycliques entre 56 et 100 %.

En tenant compte des résultats de la dureté et du volume d'usure on peut conclure que lorsque le temps d'ouverture et de coupure de l'introduction de l'azote sont quasiment égaux ($\alpha=56\%$), on obtient le meilleur comportement tribologique. Ce comportement peut être expliqué par la teneur en silicium qui est dans ce cas de 5,3 % at. Cet ajout de silicium permet

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si de former une structure nanocomposite. Le changement de structure s'avère donc bénéfique pour la résistance à l'oxydation et à l'usure. Les couches qui contiennent davantage de silicium sont moins résistantes et présentent un état plus dégradé vis-à-vis de l'usure.

Des essais de scratch-test ont été également réalisés pour déterminer l'adhérence des couches. Selon les émissions acoustiques et les observations optiques, un effet du rapport cyclique a été observé sur la qualité de l'adhérence des revêtements de CrSiN obtenus en mode pulsé.

On note que la charge critique L_{c1} est une charge adhésive accompagnée par l'apparition de fissures au niveau du bord de la trace du scratch et/ou de fissures perpendiculaires à la direction de la trace. Alors que la charge critique L_{c2} est une charge cohésive qui annonce le délaminage des couches.



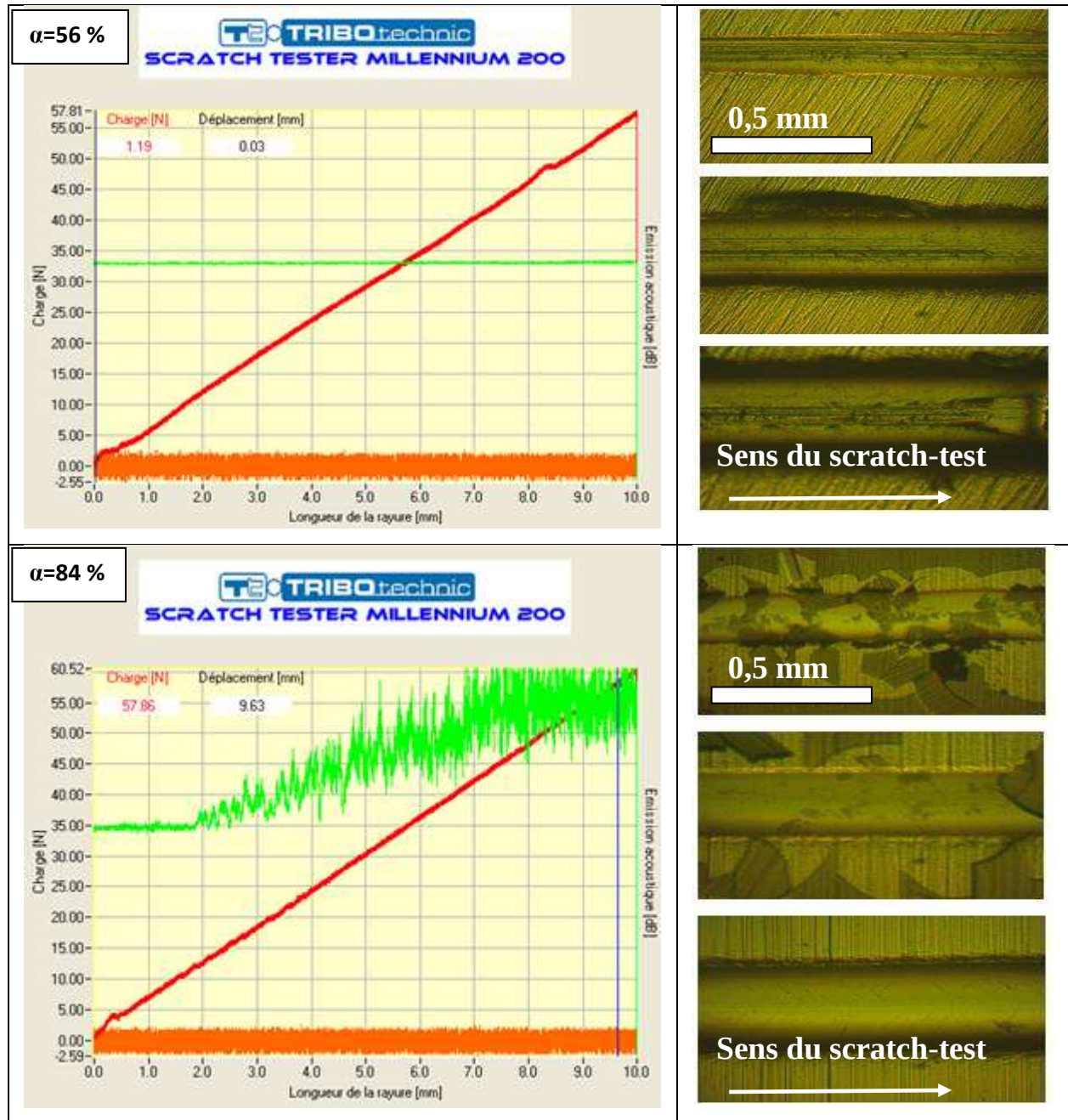


Figure V.15. Images optiques des traces de scratch-test des couches de CrSiN en fonction du rapport cyclique.

On remarque d'après la figure V.15 que les charges critiques sont relativement affectées par la variation du rapport cyclique α (tableau V.9).

Tableau V.9. Charges critiques des couches de CrSiN obtenues en mode pulsé.

Rapport cyclique (%)	L_{c1} (N)	L_{c2} (N)
28	11	31
42	13	35
56	17	43
84	12,5	43

Pour $\alpha = 28 \%$, la couche de CrSiN contient 7,3 % at. de Si et a une structure fine. Elle présente une charge critique L_{c1} de 11 N qui se caractérise par un écaillage dans la direction parallèle à la trace de scratch-test. Cet état d'endommagement se poursuit aux bords de la trace et la rupture cohésive apparaît pour une charge critique L_{c2} de 31 N. Ceci peut être expliqué par une interface avec des craquelures comme l'a montré la figure V.4.

Pour $\alpha = 42 \%$, la couche présente une structure fine, un moindre taux de silicium de 6,3 % at. Elle présente une meilleure adhérence que la couche précédente. En effet, sa charge critique adhésive est de l'ordre de 13 N et sa charge critique cohésive de l'ordre de 35 N. D'après les micrographies associées à cet essai, on observe plutôt un endommagement latéral et sur le bord de la trace.

Le revêtement obtenu pour $\alpha = 56 \%$, contient 5,3 % at. de Si et présente un endommagement latéral qui ne varie pas en fonction du déplacement de l'indenteur. Les charges critiques L_{c1} et L_{c2} (17 N, 43 N) sont plus importantes que celles obtenues pour les autres couches.

Pour $\alpha = 84 \%$, le taux de silicium de la couche correspondante vaut 4,4 % at., on obtient une dégradation de la charge critique L_{c1} à 12,5 N. On note que la charge L_{c2} reste invariante avec la baisse du taux de silicium.

D'après les résultats du scratch-test, on remarque que la charge critique L_{c1} est affectée par la variation du rapport cyclique α de manière significative par rapport à la charge critique L_{c2} . Les charges critiques L_{c1} et L_{c2} augmentent pour des rapports cycliques inférieurs ou égaux à 56 %. En effet lorsque α augmente, le taux de silicium diminue dans les couches ce qui modifie la structure. Les résultats de DRX ont montré que la phase Cr_xN_y cristallise selon la structure hexagonale Cr_2N lorsque le taux de silicium est supérieur ou égal à 5,3 % at. Pour des taux inférieurs à cette valeur, la couche cristallise selon la structure cubique CrN, qui se caractérise par une meilleure adhérence [61-63]. Suite aux résultats précédents, on vérifie

RF avec dopage d'un élément d'addition tel que le Si également que les couches les plus adhérentes sont celles qui ont montré la meilleure résistance à l'usure (Tableau V.8).

A l'issue de cette étude, on note que la couche dont le rapport cyclique α est de 56 % présente le meilleur compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques. En effet, cette couche présente d'une part une morphologie fine et très dense, une dureté de 18,5 GPa, un module d'élasticité de 257 GPa, des contraintes internes compressives de -0,8 GPa et d'autre part, un volume d'usure le plus faible, de l'ordre de $0,58.10^6 \mu\text{m}^3$ et la meilleure adhérence avec des charges critiques $L_{c1} = 17 \text{ N}$ et $L_{c2} = 43 \text{ N}$.

D'après ce qui précède, malgré le fait que la méthode RGPP n'ait pas pu améliorer les caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches de CrSiN de manière significative, on a remarqué une évolution linéaire de ces caractéristiques avec les compositions chimiques des couches. On rappelle que les couches ont été déposées à température ambiante, ce qui a dû avoir une grande influence sur leurs caractéristiques mécaniques et tribologiques.

V.4. Conclusion

Dans ce chapitre on a synthétisé et caractérisé des couches de CrSiN en vue de déterminer la contribution de l'ajout d'un troisième élément, le silicium, afin d'améliorer les propriétés du système Cr-N. Le chapitre 3 a montré que la couche de CrN élaborée par pulvérisation magnétron RF présente des propriétés mécaniques et tribologiques moyennes ($H = 12 \text{ GPa}$, $E = 198 \text{ GPa}$, $\text{COF} = 0,65$). L'incorporation d'un troisième élément dans la structure a mené à modifier la microstructure et à obtenir, toujours en fonction du taux de silicium, une croissance bien définie. Pour des faibles quantités de silicium, on obtiendrait une solution solide de substitution ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques des couches de CrSiN. En effet, on a obtenu des couches qui avaient des caractéristiques mécaniques et tribologiques plus importantes qu'une couche de CrN déposée dans les mêmes conditions. Pour des quantités plus élevées en silicium et qui dépassent la limite de solubilité du silicium dans le système CrN, la structure se comporte plutôt comme un nanocomposite constitué d'une phase de SiN_x amorphe et de grains de CrN cristallisés. Des propriétés tribologiques importantes ont été obtenues pour des teneurs en silicium de l'ordre de 1,2 % at. en faisant varier la tension de polarisation de la cible de silicium. Cette couche a une dureté de 27 GPa, un module d'élasticité de 345 GPa et une bonne résistance à la déformation plastique $H^3/E^{*2} = 0,13 \text{ GPa}$.

Des essais tribologiques réalisés dans un milieu corrosif de pH acide égal à 4,5 (solution de jus de chêne rouge) ont été réalisés sur des couches de CrSiN. Les résultats montrent que les couches ont un COF égal à 0,2. En fonction de la teneur de silicium, la valeur du potentiel à circuit ouvert varie. Bien que ce potentiel reste toujours supérieur à celui de l'acier nu, il diminue lors de la phase d'usure et augmente après usure en raison de la perte de la couche d'oxyde qui protège la surface et de sa reformation juste après la phase d'usure pour des taux élevés de silicium. La reformation de cette couche d'oxyde, responsable de la passivation du matériau, est liée au type de milieu en solution aqueuse selon la littérature. La couche contenant 10,6 % at. de silicium présente le meilleur comportement tribologique avant, pendant et après usure. On préconise donc pour l'usinage bois d'appliquer des revêtements à base de CrSiN en tenant compte du taux de silicium dans les couches.

Dans la continuité de la recherche des paramètres pouvant améliorer la performance des couches à base de nitrures de chrome, une nouvelle méthode de dépôt a été appliquée : c'est la pulsation de l'injection du gaz réactif. On parle alors de la RGPP qui est utilisée pour obtenir des couches ternaires de CrSiN avec évolution linéaire de leur composition chimique. Les résultats obtenus au MEB-HR et AFM montrent une dépendance significative de la morphologie de surfaces ainsi que de la croissance en fonction des paramètres de la RGPP comme le rapport cyclique et la période des pulses. Les essais mécaniques et tribologiques n'ont pas montré une amélioration importante, ce qui peut être expliqué par le fait que ces couches ont été élaborées sans chauffage du substrat. La diminution du rapport cyclique a montré que la structure devient de plus en plus fine, vérifiant ainsi la relation de Hall et Petch. On préconise alors de travailler avec des rapports cycliques d'environ 56 %, ce qui est un bon compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches obtenues.

Références Bibliographiques

- [1] C. Labidi, R. Collet, C. Nouveau, P. Beer, S.Nicosia, M.-A. Djouadi, Surface and Coatings Technology 200, (2005) 118-122.
- [2] S.K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M.-A. Djouadi, Surface and Coatings Technology 200 (2005), 141-145.
- [3] C. Nouveau, C. LABIDI, J.-P. FERREIRA MARTIN, R. COLLET, M.A. Djouadi, Wear 263 (2007) 1291-1299.
- [4] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, R. Marchal, 33(Suppl.1) (2008) 189-197.
- [5] Y. Benlatreche, C. Nouveau, H. Aknouche, L. Imhoff, N. Martin, J. Gavaille, C. Rousselot, J.Y. Rauch, D. Pilloud, 6(SUPPL. 1) (2009) S113-S117.
- [6] Y. Benlatreche, C. Nouveau, I. Rahil, R. Marchal, L. Chekour, 6(SUPPL. 1) (2009) S135-S140.
- [7] C. Nouveau, C. Labidi, R. Collet, Y. Benlatreche, M.-A. Djouadi, Wear 267 (2009) 1062–1067.
- [8] Y. Benlatreche, C. Nouveau, R. Marchal, J.-P. Ferreira Martins, H. Aknouche, Wear 267 (2009) 1056–1061.
- [9] B. Tlili, N. Mustapha, C. Nouveau, Y. Benlatreche, G. Guillemot, M. Lambertin, Vacuum, 84 (2010), 1067-1074.
- [10] C. Labidi, “Amélioration de la durée de service d’outils d’usinage du bois par traitements de surface et préparation de l’arête de coupe”, Thèse de doctorat, n°2006-ENAM-0058
- [11] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d’élaboration sur leurs propriétés, Thèse n°2010- ENAM-0059.
- [12] Y. Benlatreche, Contribution à l’amélioration de la durée de vie d’outils carbure pour l’usinage du MDF (Medium Density Fiber board) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l’arête de coupe, Thèse n°2011-ENAM-0014
- [13] J. Musil, P. Dohnal, P. Zeman, Journal of Vacuum Science and Technology, B23, 1568 (2006).
- [14] D. Mercks, P. Briois, V. Demange, S. Lamy, C. Coddet, Surface and Coating Technology, 201 (2007) 6970-6976
- [15] M. Benkahoul, P. Robin, S.C. Gujrathi, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Surface and Coating Technology, 202 (2008) 3975-3980.

- [16] T. Schmitt, «Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture », Thèse de doctorat, numéro 2010-39.
- [17] Y.H. Yoo, J.H. Hong, J.G. Kim, H.Y. Lee, J.G. Han, *Surface and Technology* 201 (2007) 9518-9523.
- [18] Hetal N. Shah, R. Jayaganthan, DavinderKaur, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5535-5543.
- [19] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari, *Thin Solid Films* 518 (2009) 213–221.
- [20] B. Jönsson, S. Hogmark, *Thin Solid Films* 114 (1984) 257.
- [21] C.S.Sandu, M. Benkahoul, R.Sanjinés, F.Lévy, *Surface and Coating Technology*, 201 (2006) 2897-2903.
- [22] M. Benkahoul, C.S.Sandu, N. Tabet, M. Parlinsko-Wojtan, A. Karimi, F.Lévy, *Surface and Coating*, 188-189 (2004) 435-439.
- [23] C.S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, F.Lévy, *Surface and Coating*, 201 (2006) 4219-4223.
- [24] E. Martinez, R. Sanjinés, O. Banakh, F.Lévy, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 332-336.
- [25] C.S. Sandu, R. Sanjnés, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, A.Karimi, F.Lévy, *Thin Solid Films* 496 (2006) 336-341.
- [26] C.S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul, F.Medjani, F.Lévy, *Surface and Coating Technology* 201 (2006) 4083-4089.
- [27] A. Péliisson, M. Parlinska-Wojtan, H.J.Hug, J. Patscheider, *Surface and Coating Technology* 202 (2007) 884-889.
- [28] J. Musil, R. Daniel, P. Zeman, O. Tokai, *Thin Solid Films*, 478 (2005) 238-247.
- [29] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surface and Coating Technology*, 223 (2013) 79-86.
- [30] E.E. Vera, M. Vite, R. Lewis, E.A. Gallardo, J.R. Laguna-Camacho, *Wear*, 271(2011) 2116-2124.
- [31] J. Almer, M. Oden, G. Hakansson, *Thin Solid Films*, 385 (2001) 190.
- [32] B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev, *Surface and Coating Technology* 116-119 (1999) 476.
- [33] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 237 (2000) 63.
- [34] S. Mischler, E. Rosset, G.W. Stachowiak, D. Landolt, *Wear* 167(1993) 101.
- [35] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.P. Celis, *Wear* 261 (2006) 987.

- [36] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams, *Tribology Interactions* 39(2006) 1509.
- [37] S. Tao, D.Y. Li, *Wear* 263 (2007) 363.
- [38] C. Mendibide, P. Steyer, J.-P.Millet, *Surface and Coating Technology* 200 (2005) 109.
- [39] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, *Tribology Interactions*, 34 (2001) 599.
- [40] W.D. West Wood, *Physics of thin films*, 14(1989).
- [41] A.J.Aronson, D.Chen, W.H.Class, *Thin Solid Films*, 72 (1980) 535-540.
- [42] P.Hones, N.Martin, M.Regula, F.Lévy, *J.Phys-D, Appl.Phys.*, 36(2003) 1023-1029.
- [43] O.Banakh, P.E.Schmid, R.Sanjinés, F.Lévy, *Surf.Coat.Technol.*, 151-152(2002) 272-275.
- [44] S.B. Amor, L.Guedri, G.Baud, M.Jacquet, M.Ghedria, *Matter.Chem.Phys.*, 77 (2002) 903-911.
- [45] W.D. Sproul, *J.Vac.Sci. Technol., A*, 4(1986) 2874-2878.
- [46] N. Martin, O.Banakh, A.M.E.Santo, S.Springer, R.Sanjinés, J.Takadoun, F.Lévy, *App.Surf.Sci.* 185 (2001) 123-133.
- [47] N.Martin, A.R.Bally, P.Hones, R.Sanjinés, F.Lévy, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 550-556.
- [48] N.Martin, J.Lintymen, J.Gavoille, J.M. Chappé, F.Sthal, J.Takadoun, F.Vaz, L.Rebouta, *Surface and Coatings technology* 201 (2007) 7720-7726.
- [49] G. Terwagne, J. Colaux, G.A. Collins, F. Bodart, *Thin Solid Films* 377– 378 (2000) 441–446.
- [50] D. Gall, R. Gampp, H.P. Lang, P. Oelhafen, *J. Vac. Sci. Technol., A* 14 (1995) 374–379.
- [51] H. Sekiguchi, A. Kanzawa, T. Imai, T. Honda, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 3176–3179.
- [52] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavoille, J. Takadoun, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 4327.
- [53] J.A. Thornton, *Rev. Mater. Sci.* (1977) 239.
- [54] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583.
- [55] M. Benkahoul, P.Robin, S.C. Gujrathi, L.Martinu, J.E.Klemberg-Sapieha, *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 3975–3980.
- [56] J.G. Swadener, B.Taljat, G.M.Pharr, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 2091-2102.
- [57] Hetal N.Shah, R. Jayaganthan,, D.Kaur, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 567-571.
- [58] L. Cunha, M. Andritschky, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films* 355±356 (1999) 465±471

- [59] M. Benkahoul, P.Robin, L.Martinu, J.E.Klemberg-Sapieha, Surface and Coating and Technology, 203 (2009), 934-940.
- [60] M.Azzi, M.Benkahoul, J.A.Szpunar, J.E.Klemberg-Sapieha, L.Martinu, Wear, 267 (2009), 882-889.
- [61] C.Nouveau, M.A.Djouadi, C.Decès-Petit, P.Beer, M.Lambertin, Surface and Coating and Technology, 142 (2001) 94-101.
- [62] J.Lin, Z.I.Wu, X.H.Zhang, B.Mishra, J.J.More, W.D.Sproul, Thin Solid Films, 517 (2009) 1887-1894.
- [63] T.Hurkmans, D.B.Barna, L.Hultman, J.E.Greene, Journal and Vacuum Science Tehnology, A21(5) (2003) S117.

Conclusions Générales et Perspectives

Dans cette étude, on s'est intéressés à l'élaboration et la caractérisation de couches minces à base de nitrures de chrome réalisées par voie physique à phase vapeur. Les techniques utilisées étaient la pulvérisation cathodique radio fréquence RF et à courant continu DC. On a étudié l'influence du choix de la méthode de dépôt sur le comportement du système Cr_xN_y . Par la suite, ces travaux ont donné lieu à une étude énergétique, qui a reposé sur la simulation numérique de l'éjection des atomes pour les deux méthodes d'élaboration à l'aide du logiciel SIMTRA.

Etant donné que l'élaboration des nitrures se base sur la déposition en condition réactive et malgré la faible affinité du chrome avec l'azote, on a étudié le comportement des couches de nitrures de chrome avec la méthode RGPP, ceci n'ayant pas été fait par ailleurs, on notera le caractère innovant de cette partie de nos travaux de recherche.

Toujours dans l'objectif d'améliorer les caractéristiques du système Cr-N, on a également étudié l'effet de son dopage avec un troisième élément (le silicium) sur ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques. Cette partie comprend notamment une étude tribologique dans un milieu corrosif (jus de chêne rouge) réalisée au LARFIS de l'Ecole Polytechnique de Montréal-Canada. Des couches de CrSiN ont également été réalisées par RGPP et caractérisées en conséquence. On a notamment défini l'influence du rapport cyclique α sur les propriétés de ces couches.

Dans un premier temps, l'étude dédiée à la comparaison des méthodes de dépôt montre que les caractéristiques des nitrures de chrome sont fortement dépendantes des paramètres de dépôt et ce, quel que soit le procédé employé, par pulvérisation cathodique RF ou DC. On a pu observer, malgré la faible affinité du chrome avec l'azote, une influence notable de la quantité d'azote sur la vitesse de dépôt due à la formation d'un composé sur la cible de chrome résultant de la dissociation de l'azote. Ainsi les espèces dissociées peuvent réagir avec les parois réceptrices par l'intermédiaire de collisions entre atomes pulvérisés : c'est l'effet Getter.

Ce phénomène paraît moins intense pour le procédé DC que pour le procédé RF. On peut donc conclure que la pulvérisation cathodique magnétron DC est plus énergétique et moins polluante que la RF.

La morphologie de surface des couches issues des deux méthodes présente une croissance colonnaire selon généralement la zone II du modèle de structure de Thornton. Un état de nanoporosités a été observé. De plus, les couches de Cr_xN_y obtenues par pulvérisation DC

présentent une meilleure adhérence que les autres couches. Les caractéristiques mécaniques des couches de CrN sont plus intéressantes lorsqu'elles ont été réalisées par pulvérisation DC. On a en effet obtenu des valeurs de dureté de 30 GPa pour une teneur d'azote de l'ordre de 21 % contre seulement 12 GPa en mode RF. Ces différences entre les deux procédés nous ont conduits à mener une étude sur l'apport énergétique des deux procédés par simulation numérique. Les différences dans les distributions angulaires et énergétiques entre les deux modes justifient la morphologie de croissance des couches ce qui a permis de mieux comprendre le meilleur comportement des couches Cr_xN_y élaborées en mode DC.

Dans un second temps, une méthode alternative à la méthode conventionnelle a été utilisée pour étudier le comportement mécanique et tribologique de couches de CrN élaborées par DC et de CrSiN obtenues par RF : c'est le procédé des gaz pulsés ou RGPP. L'effet de la période des pulses et du temps d'injection du gaz réactif a été mis en évidence. On s'est d'abord intéressés à l'optimisation de la période T des pulses. Une période de 10 s a permis d'obtenir des monocouches homogènes et un compromis entre leurs caractéristiques mécaniques et tribologiques. A partir de cette première étude, l'influence du rapport cyclique α (rapport entre le temps t_{ON} et la période des pulses), a été analysée. Bien que la variation des pulses n'ait pas montré un effet notable sur la morphologie de la croissance des couches, la variation du rapport cyclique a eu une influence sur leur composition chimique. On a ainsi montré que grâce au rapport cyclique, on pouvait contrôler la composition et la structure des couches. On a pu observer également via cette étude que les couches obtenues avec un rapport cyclique de 56 % présentent de bonnes caractéristiques mécaniques et tribologiques en les comparant avec celles obtenues en injection constante. Cette amélioration est due à l'alternance entre les deux temps de coupure et d'ouverture de l'injection du gaz réactif, qui permet d'une part, de dépolluer la surface de la cible (pollution venant notamment du mode réactif lui-même), et d'autre part, en améliorant l'adhérence des couches par rapport à celles obtenues en injection constante d'azote grâce au bombardement ionique de la surface du substrat par les espèces pulvérisées, créant des sites d'accrochage. Certes, la RGPP améliore les caractéristiques des couches minces, mais l'optimisation de ses paramètres reste un enjeu à étudier et à développer. Une des manières d'aborder le problème différemment consisterait à déposer les couches avec des paramètres de dépôt identiques, mais en chauffant le substrat. L'influence de la température sur la structure cristallographique et sur le comportement des films pourrait contribuer à mieux contrôler les caractéristiques de ce type de dépôts.

Le dopage avec un troisième élément a fait l'objet de la dernière partie de ce mémoire de thèse. Le choix du silicium comme troisième élément a été basé sur le fait que cet élément a une affinité élevée avec l'azote ce qui peut gêner l'obtention d'une large gamme de compositions chimiques suite à la déposition réactive.

A cause d'une mauvaise adhérence des couches de CrSiN sur les substrats de silicium, une sous-couche d'accrochage de chrome pur a été déposée sur le substrat pour tous les revêtements.

L'effet de la tension de polarisation appliquée sur la cible de silicium ainsi que sur la cible de chrome a été étudié. Cette variation a eu comme conséquence directe la modification du taux de silicium dans les couches. Selon le taux de silicium, le comportement microstructural, mécanique et tribologique n'a pas été le même. En effet, une couche contenant 1,2 % at. de silicium présente les meilleures caractéristiques mécaniques avec un gain de 50 % par rapport aux autres couches. Cette amélioration s'explique par un changement de structure des couches avec l'ajout de silicium pour former une solution solide de substitution. L'ajout excessif de silicium dans les couches mène à leur amorphisation : on parle alors d'une structure nanocomposite qui est constituée d'une matrice amorphe de nitrure de silicium avec des grains de Cr₂N cristallisés. Les caractéristiques tribologiques de ces couches sont moyennes et ne sont pas affectées par le taux de silicium (volume d'usure moyen de $4.10^6 \mu\text{m}^3$ et coefficient de frottement de 0,5).

Lors de cette partie de notre étude, on s'est intéressés à vérifier le comportement tribologique en milieu corrosif et en fonction de la teneur de silicium de nos couches de CrSiN en vue d'une application potentielle sur des outils de coupe pour le bois. Des essais de tribocorrosion ont donc été réalisés au LARFIS de l'Ecole Polytechnique de Montréal. On a ainsi montré que grâce à l'ajout de silicium, les couches sont plus denses et plus compactes et résistent donc bien à la présence d'un électrolyte à base de jus de bois (avant usure). Lorsque la phase d'usure commence, le potentiel diminue ce qui indique qu'un état poreux de la couche apparaît. Le meilleur comportement vis-à-vis de l'usure en tribocorrosion est obtenu pour une couche dont le taux de silicium est de 10,6 % at. et ceci avant, pendant et après l'usure. D'après cette étude, on préconiserait donc pour l'usinage bois d'appliquer ce type de revêtements à base de CrSiN sur les outils de coupe.

Enfin, on a étudié l'effet de l'injection pulsée des gaz réactifs RGPP sur les caractéristiques de couches de CrSiN obtenues par pulvérisation magnétron RF. La RGPP a été utilisée pour obtenir des couches ternaires de CrSiN en évolution linéaire de la composition chimique. Les résultats obtenus ont montré que la RGPP n'a quasiment pas d'influence sur les

caractéristiques des couches par rapport à celles obtenues avec injection constante. Ceci n'empêche pas l'amélioration des couches obtenues par rapport à celles de nitrures de chrome binaires synthétisées en mode RF. Ceci peut être dû au fait que ces couches ont été réalisées sans chauffage du substrat. Les couches les plus performantes sont celles qui ont été obtenues pour un rapport cyclique de 56 %, permettant d'obtenir un bon compromis entre leurs caractéristiques mécaniques et tribologiques.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises à notre disposition pour étudier le comportement mécanique et tribologique des couches synthétisées telles que la nanoindentation, le scratch-test, le tribomètre alternatif, la tribocorrosion ... Il serait à présent intéressant d'appliquer des revêtements optimisés de CrN et CrSiN obtenus avec ou sans RGPP sur des outils de coupe du bois au LaBoMaP.

Le champ de l'étude des revêtements des couches minces reste vaste et riche du point de vue recherche. Etant donné les résultats de ce travail, il sera indispensable de compléter les analyses en utilisant d'autres techniques de caractérisation plus sophistiquées surtout en ce qui concerne l'analyse de la surface et de la coupe transversale des couches, plus précisément par microscopie électronique à transmission (MET). Ce microscope permet d'illustrer la croissance avec une structure nanocomposite et de différencier la zone amorphe des grains de nitrures de chrome. En outre, on suggère de monter un spectromètre de masse sur notre bâti RF pour pouvoir contrôler la stœchiométrie et ajuster la méthode RGPP instantanément et *in situ*. Cet ajustement permettra par la suite de contrôler les caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches.

Par ailleurs la simulation numérique de l'apport énergétique des procédés de dépôt a montré tout son intérêt. On préconise alors d'étudier par simulation numérique la densité des couches due à leur croissance qui est évidemment influencée par la méthode de dépôt.

Le LaBoMaP continuera à s'investir dans le développement et l'étude de systèmes de couches de nitrures de chrome et de nouveaux matériaux pouvant être plus intéressants pour l'application sur des outils de coupe de matériaux métalliques en général ou en usinage du bois. On préconise d'étudier les présents revêtements mais avec d'autres configurations comme des multicouches ou encore des nanostructures. De plus, les couches quaternaires comme le CrSiCN pourraient faire l'objet de futurs travaux en introduisant du méthane comme second gaz réactif pour obtenir des caractéristiques plus élevées.

Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques

RESUME

L'objectif de ce présent travail a été de développer et caractériser des revêtements à base de Cr-N en vue de les optimiser. L'élaboration a été réalisée soit par pulvérisation cathodique magnétron RF ou DC. De plus, la RGPP (reactive gas pulsing process) a été exploitée pour la première fois dans ce travail dans le but de palier aux difficultés rencontrées avec la pulvérisation réactive conventionnelle. Les différentes caractéristiques mécaniques et tribologiques des couches ont été étudiées et corrélées avec leurs caractéristiques physicochimiques et microstructurales. Il s'avère que la pulvérisation cathodique en mode DC trouve son importance par l'obtention de couches de meilleure qualité que celles obtenues en mode RF. Pour des contenus d'azote similaires on obtient des propriétés mécaniques et tribologiques plus importantes de l'ordre de 60 %. L'ajustement des paramètres de la méthode RGPP influe considérablement sur les caractéristiques des couches obtenues et l'amélioration de la performance des couches a été montrée. A l'issue de l'étude de l'injection pulsée du gaz réactif, on a montré que l'alternance entre l'ouverture et la coupure de la vanne du gaz réactif était indispensable pour la déposition dans un milieu réactif afin d'éliminer tout composé métallique sur les cibles lors du dépôt. Enfin, l'ajout de silicium au système Cr-N permet d'obtenir des solutions solides ou une structure nanocomposite selon la teneur en silicium dans la couche ce qui implique une amélioration de ses caractéristiques mécaniques et donc de ses propriétés tribologiques.

Mots clés : CrN, CrSiN, magnétron RF et DC, RGPP, simulation par SIMTRA, tribocorrosion.

Synthesis and characterization of chromium nitride based coatings on by reactive magnetron sputtering: mechanical and tribological properties

ABSTRACT

The objective of this present work was to develop and to characterize Cr-N based coatings to optimize them. Their synthesis was realized by RF or DC cathodic magnetron sputtering. Furthermore, the RGPP (reactive gas pulsing process) was employed for the first time in this work with the aim of landing in the difficulties met with the conventional reactive sputtering. Different properties of the layers were studied and correlated with their physicochemical and microstructural characteristics. Layers obtained by DC magnetron sputtering presented better quality than those obtained by RF magnetron sputtering. For similar nitrogen content, greater mechanical and tribological properties were obtained with a gain of 60%. Moreover, adjustment of the RGPP method parameters (such as duty cycle and pulse period) significantly influenced the characteristics of the obtained layers and improved their performances. The study of the pulsed injection of the reactive gas showed that it is essential in a reactive environment to remove the metal compounds on targets obtained during deposition. Finally, the addition of silicon in Cr-N system led to a solid solution or a nanocomposite structure according to the content of silicon in the layers which implied an improvement of their mechanical and tribological properties.

Keywords: CrN, CrSiN, RF and DC magnetron, RGPP, SIMTRA modeling, tribocorrosion.