

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

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

N° d'ordre :
Série :

MÉMOIRE

PRESENTÉ POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Option : METALLURGIE

Thème

**ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE
REVÊTEMENTS DURS Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N**

Par

Hayat BERKANE

Soutenu le :

Devant le jury :

| | | | |
|---------------------|------------|-------|-------------------------------------|
| Présidente : | N. ROUAG | Prof | Université Mentouri, Constantine. |
| Rapporteur : | L. CHEKOUR | Prof. | Université Mentouri, Constantine. |
| Examineurs : | S. ZERKOUT | Prof. | Université du 20 Août 1955, Skikda. |
| | A. ACHOUR | M.C. | Université Mentouri de Constantine |

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, d'abord, **Mr. L. CHEKOUR** Professeur à l'Université de Constantine pour l'encadrement, la compétence avec laquelle il a suivi ce travail.

Je le remercie du fond du cœur pour sa gentillesse et son grand cœur, qui m'on fait sentir le bien être au cours de la préparation de ce travail. Merci pour tout.

Je remercie **Melle N. ROUAG** Professeur à l'Université de Constantine pour avoir accepté la présidence du jury de ce mémoire

Je remercie Monsieur **S. ZARKOUT** Professeur à l'université du 20 Août 1955 – Skikda., qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Je remercie Monsieur, **A. ACHOUR** Maître de conférences à l'Université Mentouri de Constantine, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie **Y. BENLATRECHE** et **I. RAHIL** du LaBoMaP de l'ENSAM de Cluny, pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de la réalisation de ce travail.

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

Je remercie également Monsieur **A. IOST**, directeur du laboratoire Matériaux de l'ENSAM de Lille, pour nous avoir permis de réaliser des essais de nanoindentation et de scratch – tests.

Au Professeur **O. KHALFFALLA** d'université Mentouri de Constantine, vont également mes remerciements, pour son aide au niveau de la caractérisation au MEB.

Je remercie tous les enseignants chercheurs au niveau de laboratoire LMDM.

Enfin, je remercie tous les amis au niveau de laboratoire LMDM qui m'ont soutenu durant la préparation de ce travail.

Je remercie ma famille pour leurs encouragements

J'adresse ma profonde reconnaissance à *Melle Louiza. A, Sana. M, Samia, Malika. L*

Merci à tous.

Sommaire

| | |
|-----------------------------|----|
| Introduction générale | 01 |
|-----------------------------|----|

Chapitre I - Couches minces, généralités

| | |
|---|----|
| 1. Introduction..... | 06 |
| 2. Couches minces | 06 |
| 2.1. Définition | 06 |
| 2.2. Bref historique de l'application des couches minces..... | 06 |
| 2.3. Formation d'une couche mince..... | 07 |
| 2.4. L'interface revêtement substrat..... | 08 |
| 2.5. Les propriétés des couches minces | 09 |
| 2.6. Applications des couches minces | 09 |
| 2.6.1. Couches de protection contre la corrosion et l'usure..... | 09 |
| 2.6.2. Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques..... | 10 |
| 2.6.3. Couches minces et optique | 11 |
| 2.6.4. Couches minces pour la décoration | 12 |
| 3. Revêtements durs..... | 12 |
| 3.1. Revêtements durs en couches minces | 12 |
| 3.2. Revêtements durs à deux composés (binaires) | 13 |
| 3.3. Revêtements durs à plusieurs composés | 15 |
| 3.3.1. Carbures..... | 17 |
| 3.3.2. Nitrures..... | 17 |
| 4. Les revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N..... | 18 |
| 4.1. Structure de (Ti, Al)N..... | 19 |
| 4.2. Diagramme d'équilibre de TiAl..... | 21 |
| 5. Revêtements durs AlCrN..... | 22 |

Chapitre II - Techniques d'élaboration Expérimentation

| | |
|--|----|
| 1. Techniques de dépôt | 24 |
| 2. Choix d'une technique de dépôt de couches minces..... | 24 |
| 3. Généralités sur les plasmas | 26 |
| 3.1. Le plasma..... | 26 |
| 3.2. Comment obtenir un plasma | 26 |
| 3.3. Propriétés et phénomènes liés au plasma..... | 26 |
| 4. Méthodes de dépôts par voie chimique..... | 27 |
| 4.1. Techniques CVD..... | 27 |
| 4. 2. Sol-gel..... | 28 |
| 5. Les méthodes de dépôts par voie physique..... | 29 |
| 5.1. Dépôt en phase vapeur | 29 |
| 5.2. Evaporation par bombardement d'électrons | 30 |
| 5.3. L'ablation laser..... | 31 |
| 5.4. Evaporation par effet joule (résistance) | 31 |
| 5.5. Ion Beam Assisted Deposition (IBAD)..... | 32 |
| 5.6. La pulvérisation..... | 33 |
| 5.6.1. Principe de la méthode..... | 33 |
| 5.6.2. Le plasma..... | 34 |
| 5.6.3. Procédé diode en tension continue..... | 35 |
| 5.6.4. Pulvérisation en radiofréquence..... | 36 |
| 5.6.5. Effet magnétron..... | 38 |
| 6. Elaboration de couches minces | 40 |
| 6.1. Introduction..... | 40 |
| 6.2. Expérimentation..... | 40 |
| 6.2.1. Elaboration des couches de Ti-Al | 40 |
| 6.2.2. Elaboration des couches de Ti-Al-N..... | 40 |
| 6.2.3. Bâti de pulvérisation à une cible | 40 |
| 6.2.4. Elaboration des couches d'Al-Cr-N | 41 |
| 6.2.5. Bâti de pulvérisation deux cibles | 42 |
| 6.2.6. Nettoyage des substrats..... | 44 |
| 7. Techniques de caractérisation..... | 45 |

| | |
|---|----|
| 7.1. Introduction..... | 45 |
| 7.2. Diffraction des rayons X..... | 45 |
| 7.2.1. Introduction..... | 45 |
| 7.2.2. Principe | 46 |
| 7.2.3. Configuration Bragg-Brentano..... | 48 |
| 7.3. Microscope électronique à balayage..... | 49 |
| 7.3.1. Introduction | 49 |
| 7.3.2. Principe | 50 |
| 7.3.2. Principe | 51 |
| 7.4. Méthodes de détermination des contraintes résiduelles dans les films..... | 51 |
| 7.4.1. Origine des contraintes résiduelles..... | |
| 7.4.2. Détermination des contraintes résiduelles par interférométrie - méthode des « Anneaux de Newton » | 53 |
| | 56 |
| 8. Dureté..... | 57 |
| 8. 1. Microdureté..... | 57 |
| 8. 2. Nanoindentation..... | 59 |
| 9. Essai d'adhérence..... | |

Chapitre III - Résultats et discussion

| | |
|--|----|
| 1. Revêtements Ti-Al | 61 |
| 1.1. Analyse EDS..... | 61 |
| 1.2. Stabilité thermique..... | 62 |
| 1.3. Etude de l'adhérence des films Ti-Al..... | 64 |
| 1.4. variation de l'épaisseur en fonction du temps..... | 65 |
| 1.5. Contraintes résiduelles..... | 65 |
| 1.5.1. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur..... | 66 |
| 1.5.2. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la température..... | 68 |
| 1.6. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 69 |
| 1.7. Essai d'indentation..... | 70 |
| 2. Revêtements Ti-Al-N..... | 71 |
| 2.1. Analyse EDS..... | 71 |
| 2.2. Adhérence des films Ti-Al-N (Microscopie optique)..... | 71 |

| | |
|--|----|
| 2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 72 |
| 2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 73 |
| 2.5. Essai d'indentation..... | 74 |
| 3. Comparaison des propriétés des films Ti-Al et Ti-Al-N..... | 74 |
| 3.1. Intensité des pics..... | 74 |
| 3.2. Adhérence des films..... | 75 |
| 3.3. Dureté..... | 76 |
| 3. 4. Epaisseur des revêtements..... | 77 |
| 3.5. Conclusion..... | 78 |
| 4. Revêtements Cr-Al-N..... | 79 |
| 4.1. Microanalyse (EDS)..... | 79 |
| 4.2. Variation de la composition en fonction de la température..... | 80 |
| 4.3. Variation de la composition en fonction de la pression partielle d'azote..... | 80 |
| 4.4. Analyse structurale par DRX..... | 82 |
| 4.5. Variation de l'épaisseur en fonction de la tension appliquée à la cible Al..... | 84 |
| 4.6. Variation de la contrainte en fonction de la température..... | 85 |
| 4.7. Analyse Micrographique (MEB)..... | 85 |
| 4.7.1. Micrographie de la surface..... | 85 |
| 4.7.2. Adhérence des films..... | 86 |
| 4.7.3. Observation en coupe transversale..... | 87 |
| 4.8. Variation de la composition des éléments..... | 87 |
| 4.9. Conclusion..... | 88 |
| Conclusion générale..... | 89 |
| Bibliographie..... | 91 |

Introduction générale

Sous l'impulsion de l'avancée technologique les pièces métalliques telles que les outils de coupe, sont soumises à des sollicitations diverses de plus en plus sévères. Les phénomènes d'usure, par exemple, sont responsables de la diminution de la durée de vie des pièces des machines et des outils. Comme les processus de production sont de plus en plus automatisés et interdépendants, le recule de l'arrêt d'un outil provoqué par l'usure d'une pièce peut entraîner une perte de production importante et des coûts de réparation non négligeables. Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible.

Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie.

Une technique en développement, depuis quelques années, consiste à déposer par divers procédés une couche de quelques microns d'un matériau très dur sur un substrat dont les caractéristiques de dureté lui sont inférieures.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles appelées plus généralement couches minces. On citera entre autres, les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques (GaAg), et les polymères. Selon les techniques utilisées, l'épaisseur des couches peut varier de quelques monocouches à quelques mm, et exceptionnellement à quelques dizaines de mm.

Les applications de ces matériaux en couches minces intervient dans plusieurs domaines, tels que :

- La tribologie, outils de coupe,
- La prévention et la protection contre la corrosion chimique,
- La résistance aux corrosions à haute température,
- L'isolation thermique,
- L'optique,
- La microélectronique,

- Les dispositifs électro-optiques,
- La biotechnologie,
- Les cellules solaires,
- La décoration, etc.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont fréquemment utilisés en couches minces, pour leur caractère réfractaire singulier et leurs remarquables propriétés mécaniques, comme :

- La dureté superficielle importante,
- La bonne adhérence couche - substrat,
- La bonne résistance à l'abrasion et aux chocs,
- Le bon coefficient de friction,
- La résistance à la corrosion.

Divers procédés permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou de multicouches. On peut noter les quelques techniques suivantes :

- CVD (Dépôt par Vapeurs Chimiques),
- PCVD (Dépôt par Vapeurs Chimiques Assisté d'un Plasma),
- Evaporation,
- Pulvérisation (Sputtering),
- Dépôt par faisceaux d'ion,
- Ion Plating,
- Dépôt par clusters ionisés,
- Procédés à arcs.

Le but général de ce travail rentre dans le cadre de l'étude des couches minces dures de TiAl, TiAlN et AlCrN déposées par PVD pour apporter une amélioration de la qualité et de la durée de vie des outils de coupe utilisés dans la transformation du bois.

L'objectif premier visé dans notre présente étude est d'analyser les effets des conditions de dépôt, à savoir le temps de dépôt et la tension appliquée à la cible sur le niveau de contraintes résiduelles des couches de TiAl, TiAlN et AlCrN sur des substrats de Si.

Le second objectif consiste en l'étude de l'effet de la température de recuit et de la contrainte sur la stabilité thermique des films de TiAl, et AlCrN

Ce mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre on rappelle quelques généralités sur les couches minces dures et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre on décrit quelques techniques de dépôt. Celle du PVD y est détaillée. Les bâtis PVD RF magnétron utilisés sont:

- Pulvérisateur à une cible pour les films TiAl et TiAlN;
- Pulvérisation à deux cibles pour les films AlCrN.

Nous présentons ensuite le protocole de préparation des échantillons et le détail des conditions de dépôt des films TiAl, TiAlN et AlCrN. On cite enfin, les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré pour présenter les résultats obtenus et leur discussion.

Enfin on termine ce mémoire par une conclusion générale et les perspectives.

Chapitre I

Couches minces, généralités

1. Introduction

Le domaine des couches minces destinées à l'amélioration de la fonctionnalité des outils ou aux domaines de l'électronique et de l'optique a fait l'objet de plusieurs études scientifiques et industrielles. En effet, dans le domaine de la mécanique, le développement des différentes techniques de dépôt et la maîtrise des paramètres opératoires ont permis l'obtention de revêtements présentant une bonne résistance à l'usure, une dureté très élevée et une bonne stabilité thermique et chimique. Ainsi, la durée de vie des outils peut être améliorée de manière significative de 2 à 4 fois.

Dans ce chapitre, on rappelle les quelques généralités sur les couches minces et leurs applications.

2. Couches minces

2.1. Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau déposée sur un autre matériau. Ce dernier est appelé «substrat». Le but du dépôt en couches minces est de doter la surface des pièces de propriétés particulières tout en gardant le bénéfice des propriétés massives du substrat.

2.2. Bref historique de l'application des couches minces

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'années. Anciennement, l'émaillage constitue un exemple de réalisation de couches minces sur des ustensiles divers. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans des domaines d'applications aussi variés que la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure, l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques et la chimie avec les couches protectrices contre la corrosion. Dans le domaine mécanique, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 60. Les recherches effectuées sur les propriétés des outils de coupe (résistance à l'usure, résistance à l'oxydation, durée de vie) ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire TiN. Nous pouvons ainsi citer l'ajout de l'aluminium qui a conduit à l'obtention de revêtements de nitrure de titane et

aluminium (Ti,Al)N. Ce matériau est l'un des objets de notre travail. Les propriétés structurales (structure atomique, microstructure) et mécaniques (ténacité, dureté) de ces revêtements entrent en jeu pendant le processus d'utilisation. Une meilleure compréhension de l'interdépendance entre ces deux types de propriétés influence de manière positive le choix des films en fonction de leurs domaines d'utilisation.

Le développement de la microélectronique a pour point de départ l'invention des premiers transistors à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés sont apparus quelques années plus tard (1958) utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices et des couches d'oxydes diélectriques.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, la photonique, le magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les micro-actionneurs ou encore l'enregistrement magnétique (stockage de grande densité).

A l'ère des nanotechnologies, les objectifs industriels actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

2.3. Formation d'une couche mince

L'élaboration de couches minces se fait par plusieurs procédés. Les méthodes PVD (physical vapor deposition) et CVD sont celles qui sont généralement utilisées. La formation d'un dépôt en couche mince se fait en trois étapes [1, 2, 3].

Etape n°1 : Synthèse des espèces

La synthèse ou la création des espèces à déposer, sous forme de vapeur ou plasma, se fait par évaporation ou par pulvérisation, respectivement.

Etape n°2 : Transport des espèces

Le transport de ces espèces de la source vers le substrat peut se dérouler sans collisions entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire où le libre parcours moyen est important [1]. En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz de l'enceinte est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans le plasma pendant le transport vers le substrat.

Etape n° 3 : Dépôt sur le substrat et croissance de la couche

Lorsque les espèces (adatoms) arrivent sur la surface des substrats, ils y perdent leur énergie graduellement [64]. Une condensation s'en suit pour former des îlots de nucléation stables. Les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de leur interaction avec la surface. Les îlots vont croître et se rejoignent pour former une couche continue: c'est la coalescence.

2.4. L'interface revêtement substrat

L'objectif d'un revêtement, ou d'une façon plus générale d'un traitement de surface, est de conférer à une surface d'un matériau des propriétés fonctionnelles données. L'interface entre le revêtement et le substrat détermine l'adhérence du dépôt. Il existe quatre familles d'interface [2], définies comme suit:

1- L'interface abrupte : Elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat qui se fait sur une distance de 0.2 à 0.5nm. Ce type d'interface présente une très faible adhérence car elle est assurée, seulement, par les forces de Van Der Waals [1, 2].

2- L'interface de diffusion: elle est caractérisée par un changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface. Une variation graduelle est aussi observée dans les propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de dilatation) ainsi qu'une diminution des contraintes résiduelles thermiques et mécaniques [2]. Ce type d'interface présente une bonne adhérence.

3- L'interface composée: elle résulte de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Ce type d'interface nécessite une diffusion au préalable. La formation d'un nouveau composé peut provoquer des contraintes résiduelles mécaniques et éventuellement une formation de fissure à l'interface. Généralement ce type d'interface présente une bonne adhérence [2].

4- L'interface pseudo diffusion: elle est définie par un changement graduel de la composition chimique durant le dépôt à la surface [2]. L'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition du revêtement et du substrat et dans les propriétés mécaniques.

Outre ces aspects, l'interface joue également un rôle thermique important. Le rôle de la microstructure formée lors du dépôt est considérable. L'interface est une couche de transition hétérogène, siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'interdiffusion. Elle provoque aussi de fortes chutes de conductivité. Il faut signaler que le procédé d'élaboration des dépôts influe considérablement sur les propriétés des couches [2].

2.5. Les propriétés des couches minces

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

- une ténacité élevée ;
- une parfaite adhésion sur le substrat ;
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures;
- une faible conductivité et diffusivité thermique;
- une haute résistance à l'oxydation;
- une épaisseur adéquate;
- une fonction barrière de diffusion [64].

2.6. Applications des couches minces

La mise on œuvre de technologies de fabrication de couches a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citons, sans être exhaustif, le domaine de la mécanique, des composants électroniques, celui des transducteurs pour capteurs, l'optique, la décoration. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines

2.6.1. Couches de protection contre la corrosion et l'usure

Les dépôts en couches minces peuvent aussi être employés pour protéger ou renforcer une surface, métallique de pièces qui travaillent dans des conditions sévères. Parmi les méthodes

d'élaboration de revêtements destinés à la protection des pièces contre la corrosion et l'usure, on peut citer :

- la cémentation,
- la nitruration (ionique et autre)
- la galvanisation
- PVD.



Figure 1.1 : Exemple d'outils de perçage revêtus de TiN.

On va aussi trouver des applications des revêtements pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche de platine ou de titane. Certains forets sont recouverts d'une couche de titane qui leur confère une bien plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane obtenu par dépôts PVD. Dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou « ion - plating » sont susceptibles de conduire à des états de surface améliorés garantissant une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie des dispositifs en état de contact permanent tels que les engrenages.

2.6.2. Couches minces dans les composants et dispositifs électroniques

Trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, l'aluminium qui se présente comme matériau facile à déposer par évaporation thermique. Il est bon conducteur de l'électricité et facile à interconnecter. Il est, en outre d'un coût modique. C'est le matériau type exploité dans des circuits tels que les amplificateurs opérationnels.

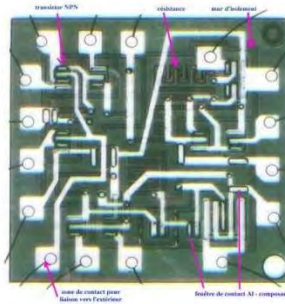


Fig. I.2 - Circuit électronique (En blanc dépôt d'aluminium)

2.6.3. Couches minces et optique

En optique on va exploiter la technologie des couches minces pour plusieurs applications. On citera, entre autres, les cas des couches réfléchrices et les couches « antireflet ».

a) Couches réfléchrices

Dans le première cas on va trouver les applications de type miroir plan, ou de forme complexe comme les réflecteurs de phare de véhicules automobile. Ils sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium doublé d'une couche de silice, déposée par ion - plating. Immédiatement après le dépôt d'aluminium. Ce qui assure sa résistance aux conditions sévères d'utilisation.



Fig. I.3 - Système de métallisation de phares

b) Couches antireflets

Les couches antireflets et anti-UV sont réellement des couches minces et souvent même très minces (<10nm) constituées d'empilement de divers matériaux. On les trouve en optique

photographique, dans les traitements de surfaces verres utilisées en ophtalmologie, et de pare-brises dans l'industrie automobile.

2.6.4. Couches minces pour la décoration

Un autre aspect de la technologie des couches minces est son emploi dans l'industrie de la décoration. Nous citons l'exemple des dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires utilisés dans la bijouterie. En pratique, on aura le plus souvent une sous-couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

3. Revêtements durs

Les matériaux durs utilisés pour l'élaboration des revêtements des applications mécaniques sont le plus souvent des matériaux durs. Les plus utilisés sont le titane (Ti), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le silicium (Si), la zircon (Z).

On les retrouve sous forme de composés, des nitrurés et des carbures pour augmenter la dureté et pour améliorer les propriétés des couches.

3.1. Revêtements durs en couches minces

Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces des pièces résistant à l'usure. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux de transition (Cr, Ti, Mo, etc.), les nitrures et les carbures qui en découlent par dopage à l'azote ou au carbone.

En général, les revêtements durs se subdivisent en deux groupes : les revêtements possédant une dureté $< 40\text{GPa}$ et les revêtements super durs avec des duretés $> 40\text{GPa}$. Comparés à un grand nombre de revêtements, ils ne sont que quelques-uns à présenter ces propriétés de « super dureté », le nitrure de bore cubique (c-BN), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe ($a\text{-CN}_x$) et le diamant polycristallin (PCD). Cependant ces revêtements super durs sont instables thermodynamiquement et connaissent une limitation d'utilisation dans plusieurs applications. Pour l'instant de fait de la haute affinité que possède le

carbone pour le fer, l'application des outils de coupe revêtus diamant à l'usinage de l'aluminium et ses alliages et à l'usinage du bois est limitée. L'application des revêtements c-BN trouve des problèmes similaires lors de l'usinage des aciers dus à la dissolution chimique du bore dans le fer [1].

3.2. Revêtements durs à deux composés (binaires)

Les revêtements à base de nitrures des métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb, etc.) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études.

La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par ces traitements. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour le TiN [2-7] plus que le CrN qui est plus « tendre » avec une dureté variant entre 18 et 23 GPa, selon les conditions de dépôts [8-12]. Directement reliée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration.

Le nitrure de titane TiN est le plus ancien des revêtements PVD [13]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils de coupe [13,14], dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion [15] et comme substitut de l'or dans la joaillerie. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il présente 90% du marché des revêtements [16].

Lors d'une étude comparative menée par Rodrigue et *al.* [16] il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même technique. De par sa haute dureté, le TiN est un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe et des composantes sollicitées en usure. Les résultats obtenus par un test de pion sur plan, qui consiste à faire tourner, sur une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue, montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [2]. Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [2, 4, 17, 18], qui peut être améliorée en intercalant une sous-couche de titane entre le substrat et la

couche TiN [4]. En outre, cette sous-couche métallique permet aussi la tenue à la corrosion [19, 20]. L'utilisation du nitrure de chrome CrN est répandue dans de nombreuses applications industrielles où il est nécessaire d'avoir un revêtement qui possède une bonne protection contre l'usure adhésive et corrosive. Généralement ce matériau est employé pour revêtir les moules pour injection plastique et les matrices pour le formage des métaux [21,22]. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [23]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, Rodriguez *et al.* [16] ont montré que le CrN comparé à TiCN, TiN, ZrN et AlTiN possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués par Calowear avec une bille en acier (100Cr6). Par ailleurs, durant ces dernières années le CrN attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus CrN [22].

Quand au matériau TiC, il montre des propriétés similaires au TiN [24]. Le BN a prouvé sa capacité à augmenter la durée de vie de certains composants exposés à des environnements corrosifs utilisés en industrie de polymères [14]. Mais sa haute dureté fait de lui un revêtement fragile et moins adhérent.

Le nitrure d'aluminium AlN a été développé vers la fin des années 1960. Il a été obtenu par méthode CVD. Ce revêtement possède une bonne stabilité thermique et chimique, une grande résistivité électrique et un grand gap optique (6eV). Les couches minces d'AlN sont des candidats pour des applications plus larges, comme la passivation des circuits électroniques ou la résistance à la corrosion. Inoue *et al.* [25] suggèrent qu'une couche de nitrure d'aluminium possédant un gradient de composition (passant de Al à AlN) peut avoir une plus grande conductivité thermique comparée à une monocouche d'Al ou d'AlN pur et est sujette à de moindres contraintes thermiques [1].

L'autre dépôt dur, le ZrN, est utilisé comme revêtement pour la coupe des matériaux non ferreux tels que les alliages d'aluminium et de nickel [16].

Enfin, le nitrure de bore cubique c-BN, cité précédemment, est un revêtement super dur. Une récente étude menée par Keunek *et al.* [26] montre que la valeur de dureté de ce revêtement mesurée par nanoindentation est de 65GPa et que la vitesse d'usure abrasive est clairement inférieure à la vitesse d'usure de TiN.

3.3. Revêtements durs à plusieurs composés

Dans un matériau poly-cristallin, la limite de rupture augmente quand la taille des grains diminue (loi de Hall-Petch). Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible, cette loi n'est plus vérifiée. En effet, si la taille des grains devient très petite, le volume des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes de même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace intergranulaire deviennent prédominants et régissent le comportement tribologique macroscopique de la pièce [27]. Ainsi si la taille des grains est inférieure à une valeur critique, la limite de rupture diminue par un phénomène de glissement des grains les uns par rapport aux autres. C'est ce concept qui a conduit à l'élaboration des nanocomposites par dispersion d'une phase nanocristalline et nanométrique dans une matrice amorphe. Ces dépôts sont obtenus avec des composés présentant une faible miscibilité à l'état solide [28], comme, par exemple, en utilisant deux composés de nature hétérogène, l'un à caractère métallique, l'autre covalent.

De nombreux travaux portent sur les systèmes TiAlN et TiCN [16,24,29] utilisés généralement en usinage à grandes vitesses, TiN-BN [30-38] et TiN-Si₃N₄ ou TiN-SiN_x [39-43], ces derniers étant les plus souvent élaborés par CVD plutôt que par PVD.

Les différents nanocomposites trouvés dans la littérature sont en général des revêtements super durs. Ainsi, c'est le cas de dépôts nc-TiN/BN (nanocristaux de TiN dans une matrice amorphe de BN) le plus souvent d'une dureté de 50±15 GPa [30-32, 35, 36]. Cependant, lorsque le revêtement est élaboré à partir de TiB₂ la dureté peut être inférieure à 30GPa [33,44]. Une équipe allemande a récemment publié des valeurs de dureté de l'ordre de celles du diamant (100 GPa) [46, 48, 52]. Ces revêtements sont composés de TiN/Si₃N₄ ou TiN/SiN_x élaborés par CVD dont le durcissement ne se maintient cependant pas dans le temps.

Le TiCN est surtout approprié pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [16]. TiAlN présente une dureté supérieure à celle de TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive.

Les revêtements multicomposés ont pour vocation d'augmenter la durée de vie des outils de coupe notamment pour des applications d'usinage. Les températures au niveau des arêtes de

l'outil peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés et la stabilité thermique du revêtement est donc une caractéristique fondamentale à déterminer.

Quel que soit le matériau considéré, il existe une température critique T_c au-delà de laquelle il devient instable et où les grains commencent à grossir. C'est le phénomène de *recristallisation*. Cette croissance des cristallites conduit à la perte du caractère nanocomposite qui s'accompagne d'une baisse des propriétés initiales des revêtements (dureté, résistance à l'usure, etc.). A ce phénomène de recristallisation s'ajoute de surcroît celui des dommages causés par l'oxydation à haute température.

D'après Héau *et al.* [55], la recristallisation de TiN débute vers 750°K, tandis que pour le nc-TiBN, elle se produit vers 1200°K. Cette dernière valeur de température, tout comme l'effet bénéfique du bore, sont confirmés par Mayrhofer et Mitterer [56]. De bonnes propriétés réfractaires sont aussi obtenues pour le bore associé à CrN dans le système Cr-Al-N [57]. Le TiAlN possède une température d'oxydation supérieure à 200°C que celle de TiN [16] grâce au fait qu'à haute température, TiN s'oxyde (formation de TiO_2 qui fragilise le revêtement) alors que dans la matrice de TiAlN se forme de l'alumine Al_2O_3 qui joue le rôle de barrière thermique et de diffusion [58]. Dans le processus de perçage, les forets revêtus TiAlN permettent d'améliorer la durée de vie de 3 à 4 fois plus que les forets revêtus TiN. Ces avantages sont dus aux excellentes propriétés thermophysiques, tribologiques et mécaniques que possède ce revêtement.

Il a également été montré que l'addition d'une faible quantité de Cr et Y procure une amélioration de la résistance à l'usure spécialement à haute température de TiAlN [59]. En effet, Yamamoto *et al.* [53] ont observé que la température d'oxydation de (Ti, Cr, Al)N est de 1000°C tandis que celle de TiAlN est de 850°C. Une comparaison des deux revêtements réalisés sur outils en carbures a été effectuée en opération de fraisage « grande – vitesse » d'acier moulé (AISI H13). Il en a résulté que l'outil revêtu (Ti, Cr, Al)N subit une usure plus faible après 70m d'usinage comparé à l'outil revêtu TiAlN après 50m.

Les auteurs Merl *et al.* [61] ont étudié la corrosion électrochimique du carbonitride de chrome Cr-(C,N) et de CrN appliqués sur acier et ont montré que Cr-(C,N) permet d'améliorer la résistance à la corrosion de 2 à 6 fois alors que CrN permet une amélioration de 2 fois.

De plus, la résistance à l'oxydation de CrTiN est meilleure que celle des monocouches TiN et CrN [58]. Une étude comparative entre le CrTiN et un super-réseau TiN/NbN et un super-réseau de carbone composite appliqués sur des poinçons en SKH51 et testés en estampage montre que le CrTiN augmente significativement la durée de vie des poinçons (de 3 à 4 fois) et qu'il se comporte dans cette application beaucoup mieux que les autres revêtements. Ceci est sans doute dû à sa haute dureté, une bonne adhérence et son faible coefficient de frottement [62]. Des mesures de nanoindentation montrent que le CrWN et le CrNBN possèdent des valeurs de dureté respectivement de 27 et 24,5GPa [23]. Lors d'une autre étude, CrVN semble montrer le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé à CrN et CrAlN [25].

3.3.1. Carbures

Les carbures des métaux de transition du groupe IV (TiC, ZrC et HfC) sont les plus communément utilisés. En outre, ceux des groupes V (VC, NbC et TaC) et VI (Cr-C, Mo-C) et W-C. Ainsi que les carbures de bore et de silicium sont en train d'être étudiés intensivement et leurs applications s'amplifient et se diversifient davantage. Tous les monocarbures des groupes IV et V admettent la structure NaCl du type B1. Par contre, les carbures du groupe VI ont des structures complexes [5]. Les carbures sont généralement, caractérisés par une dureté extrêmement élevée, en vertu du caractère covalent très prononcé des liaisons atomiques.

3.3.2. Nitrures

Les nitrures sont hautement réfractaires entre 1900 à 3000°C, très durs et d'excellente résistance à l'abrasion. Leur résistivité électrique peut être comprise entre celle du nitrure de titane à celle des meilleurs électro-isolants tel que le nitrure de bore. Le nitrure de silicium [32] combine les avantages d'une masse spécifique faible, d'une bonne résistance mécanique, d'une excellente résistance aux chocs thermiques et d'une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Le nitrure de bore, facile à usiner et hautement réfractaire (3000°C), présente une très forte résistance électrique à haute température. Il est assez léger et peut sous sa forme cristalline cubique atteindre une dureté supérieure à celle du diamant.

Le nitrure d'aluminium (fusion vers 2200°C) hautement thermo conducteur et de faible thermo dilatation, résiste bien aux chocs thermiques. L'utilisation du nitrure d'aluminium est

envisagée en microélectronique [33] en raison de ses fortes performances. Sa conductibilité thermique est environ sept fois plus élevée que celle de l'alumine. Il présente en plus une grande résistivité électrique et une perte diélectrique faible. Cependant, les valeurs de conductibilité atteintes sur le nitrure d'aluminium céramique n'excèdent pas la moitié de celle mesurée sur monocristal. L'amélioration des performances des substrats polycristallin passe par la compréhension des phénomènes limitant la propagation de chaleur dans ces matériaux.

De nombreuses recherches [32] ont permis de connaître les propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et optiques de TiN et les relier à la stœchiométrie et la microstructure. La dureté des nitrures de titane dépend du rapport entre le rayon de l'atome d'azote et celui du métal (N/Ti) et peut dépasser la valeur de 4000 Kg.mm^{-2} [34]. Une dureté d'environ 4000 Kg mm^{-2} a été mesurée sur des dépôts réalisés par pulvérisation magnétron réactive. Tandis que celle du matériau massif de même composition chimique (N/Ti = 0.6) est légèrement supérieure à 1000 Kg.mm^{-2} .

Les films de ZrN, préparés par pulvérisation magnétron réactive, présentent une dureté de $\sim 2600 \text{ Kg.mm}^{-2}$ dépassant de très loin celle des échantillons massifs (1500 Kg.mm^{-2}) [5]. Pour le nitrure de hafnium, des films de HfN ont été préparés par des méthodes PVD [35]. La valeur de la dureté varie de 2500 à 3500 Kg.mm^{-2} , ces valeurs sont plus grandes que celle (1600 Kg.mm^{-2}) des nitrures massifs [5].

Les revêtements de chrome dopés à l'azote ont été développés [35, 36, 37, 38] pour améliorer les performances des revêtements métalliques de chrome qui se distinguent par leur résistance à la corrosion, et leurs grandes propriétés tribologiques.

4. Revêtement durs Ti-Al, Ti-Al-N

L'ajout d'aluminium dans TiN pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et à l'oxydation à haute température date du tout début des années 90. L'idée est de rajouter un élément facilement oxydable pour passiver la surface et bloquer toute oxydation ultérieure. Le choix de l'aluminium s'impose puisque la passivation de l'aluminium métallique est quasiment instantanée et qu'il se dissout très bien dans la matrice de TiN. Le revêtement de TiAlN est généralement préparé par pulvérisation magnétron ou évaporation par arc.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un composé stable qui cristallise dans le système hexagonal. Le nitrure de titane aluminium cristallise dans le système cubique NaCl tant que le rapport molaire $Ti/(Al+Ti)$ est inférieur à 0,7 [40,41].

La première composition ayant été étudiée est $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ [39 - 42]. Ce composé cristallise dans le système cubique NaCl avec une orientation préférentielle (111). L'application d'une tension de polarisation permet de densifier la structure et de faire diminuer la taille des grains, ce qui explique que la dureté augmente de 10 à 42 GPa. Ce revêtement a une bien meilleure résistance à l'oxydation que TiN. Il s'oxyde en formant deux couches : Al_2O_3 en surface et TiO_2 en profondeur. La cinétique de l'oxydation est régie par la diffusion des espèces et est assez lente, ce qui procure une bonne protection au substrat.

D'autres compositions et structures ont été développées ces dernières années. Ainsi des structures à fort taux d'aluminium semblent prendre le dessus sur les structures à fort taux de titane. On observe des structures hétérogènes contenant des grains de TiAlN cubique de type NaCl et des grains de AlN [41] voire même des zones de AlN amorphe [43].

4.1. Structure de (Ti, Al)N

L'évolution de la structure cristallographique pour les films $Ti_{1-x}Al_xN$ au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en Al est représentée dans la figure I.4. Ainsi nous constatons une transition entre la structure cubique à celle hexagonale. La teneur en Al pour laquelle s'opère ce changement de structure varie entre 52% [89] et 70% Al [90]. Cela peut s'expliquer en partie par les différentes techniques de dépôts utilisées. La coexistence des deux structures cristallographiques a été observée par diffraction des rayons X pour une teneur en Al d'environ 70% [92, 93].

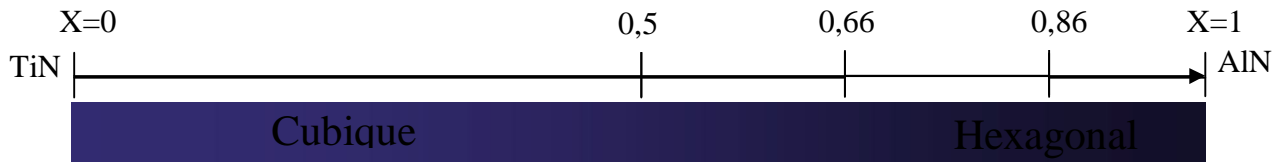


Fig. I.4 : Evolution de la structure cristallographique des films $Ti_{1-x}Al_xN$

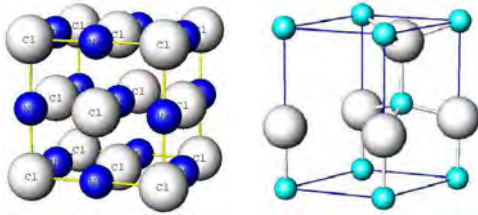


Fig. I.5 : Le film AlN cristallise dans une structure de type wurtzite

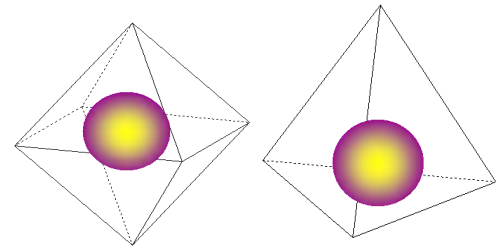


Fig. I.6. Représentation (a) site octaédrique TiN, (b) site tétraédrique AlN.

*La position des atomes dans la maille de TiN est :

N : 0 0 0 ; 1/2 1/2 0 ; 1/2 0 1/2 ; 0 1/2 1/2 ;

Ti : 1/2 0 0 ; 0 1/2 0 ; 1/2 1/2 1/2 ; 0 0 1/2 .

* La position des atomes dans la maille d'AlN est

[Wyc60] :

Al : 0 0 0 ; 1/3 2/3 1/2 ;

N : 0 0 u ; 1/3 2/3 u + 1/2.

Les alliages étudiés dans ce travail sont les revêtements durs Ti-Al, Ti-Al et TiAlN. Les revêtements TiAlN possèdent des structures cubiques à face centrée, ce qui facilite leur adhésion sur les substrats en acier rapide.

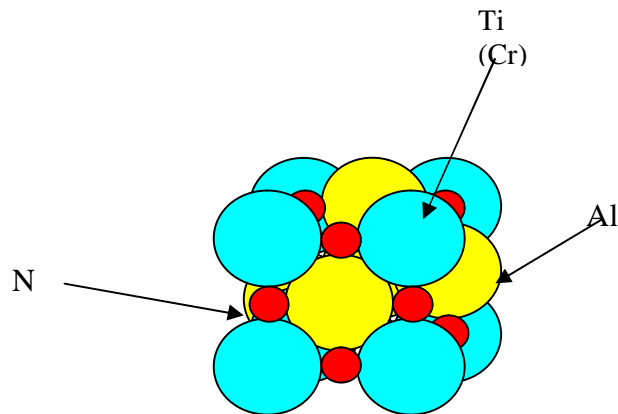


Fig. I.7- Structure cubique de TiAlN

Il existe aussi la structure hexagonale et la figure représente la variation des positions des atomes de aluminium par le Titane ou le chrome la structure hexagonale

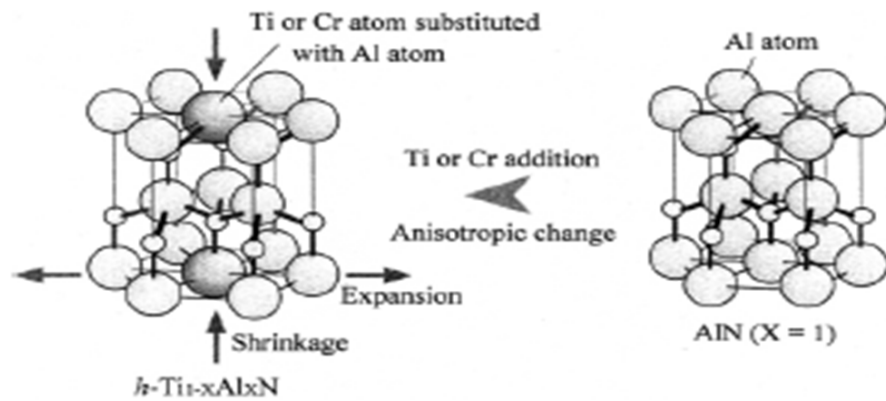


Fig. I.8 - Structure hexagonale de Ti-Al-N (Al-Cr-N)

4.2. Diagramme d'équilibre de TiAl

A partir de diagramme d'équilibre de TiAl on trouve les phases suivantes : βTi et αTi que le pourcentage d'Al inférieur de 20% et la phase Ti_3Al quand $T < 1170^\circ\text{C}$ et le pourcentage de Al entre 20 et 35 % et la phase TiAl entre 48 et 55% d'Al et la phase TiAl_3 .

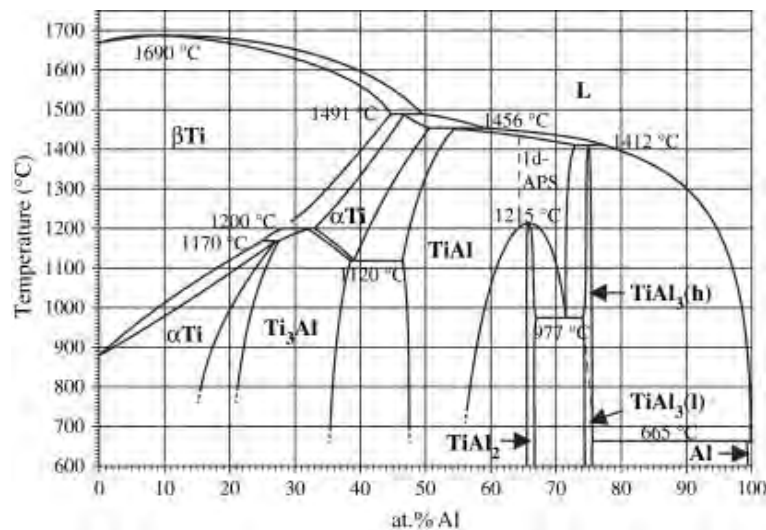


Fig. I.9 - Diagramme d'équilibre Ti-Al

La cible utilisée dans notre travail d'élaboration de nos échantillons est constituée de 50% Ti et 50% Al.

5. Revêtements AlCrN

Les revêtements de CrAlN ont été très peu étudiés. La structure de ces revêtements est exactement la même que celle de TiAlN : cubique de type NaCl à moins de 70% atomiques d'Al, et hexagonale au-delà [40]. L'étude de Spain *et al* [44], fait état de propriétés meilleures que celles de TiAlN, et de toutes façons largement supérieures à celles de TiN et de CrN dans quasiment tous les domaines : plus grande dureté ($H = 56\text{GPa}$ contre 53GPa pour TiAlN et 35 pour TiN et CrN), module d'Young réduit (450GPa), charges critiques importantes ($> 60\text{N}$).

La résistance à l'oxydation serait meilleure que celle de TiAlN à toutes compositions d'après M. Kawate *et al* [96], et serait améliorée par la présence de 5% de Ti ou de W [45]. L'alumine serait formée majoritairement, accompagnée de la chromine. Après 20 heures à 900°C , le revêtement est oxydé en surface mais toujours adhérent, alors qu'il est nécessaire d'atteindre 1000°C pendant 12 heures pour observer un écaillage.

Selon la figure I.9 (a), le mélange chrome-azote permet d'avoir trois phases différentes : Cr avec une structure cubique centrée (bcc) et un paramètre de maille a de $0,2885\text{nm}$, Cr_2N avec une structure hexagonale (hcp) et comme paramètre de maille $a=b=0,4752\text{nm}$ et $c=0,4429\text{nm}$. Cette dernière phase peut être obtenue sur un domaine très étroit en pourcentage d'azote qui varie de 30 à 33% at. Et enfin, le CrN, phase obtenue à 50% d'azote, a une structure cubique à faces centrées (cfc) et un paramètre de maille de $0,4149\text{nm}$. Le mélange d'Al-N (fig. I.9b) permet d'obtenir une phase d'Al ayant une structure cubique à face centrées (cfc) et un paramètre de maille de $0,405\text{nm}$ et une phase hexagonale d'AlN (hcp), à 50% d'azote, ayant comme paramètres de maille $a=b=0,311\text{nm}$ et $c=0,498\text{nm}$.

Le diagramme (fig. I.9C) proposé a été entièrement refait en 1963. Toutes les phases intermédiaires trouvées autrefois y figurent sauf CrAl_3 qui est la phase δ et qui correspond plutôt à Cr_4Al_9 . Sur ce diagramme, on constate que la phase δ se décompose en phase γ_3 , et la phase γ_1 en phase γ_2 , alors que ces transformations passaient autrefois pour être eutectoïdes. Le liquide et le solide au-dessus de 1300°C sont encore approximatifs. Le chrome et la phase β (Cr_2Al) sont antiferromagnétiques aux basses températures. Le changement de structure de γ_3 et γ_4 correspond à une transformation ordre-désordre. Il a été possible de conserver par trempe depuis l'état liquide, jusqu'à 5,5 % en masse de Cr dans l'aluminium en solution solide sursaturée métastable

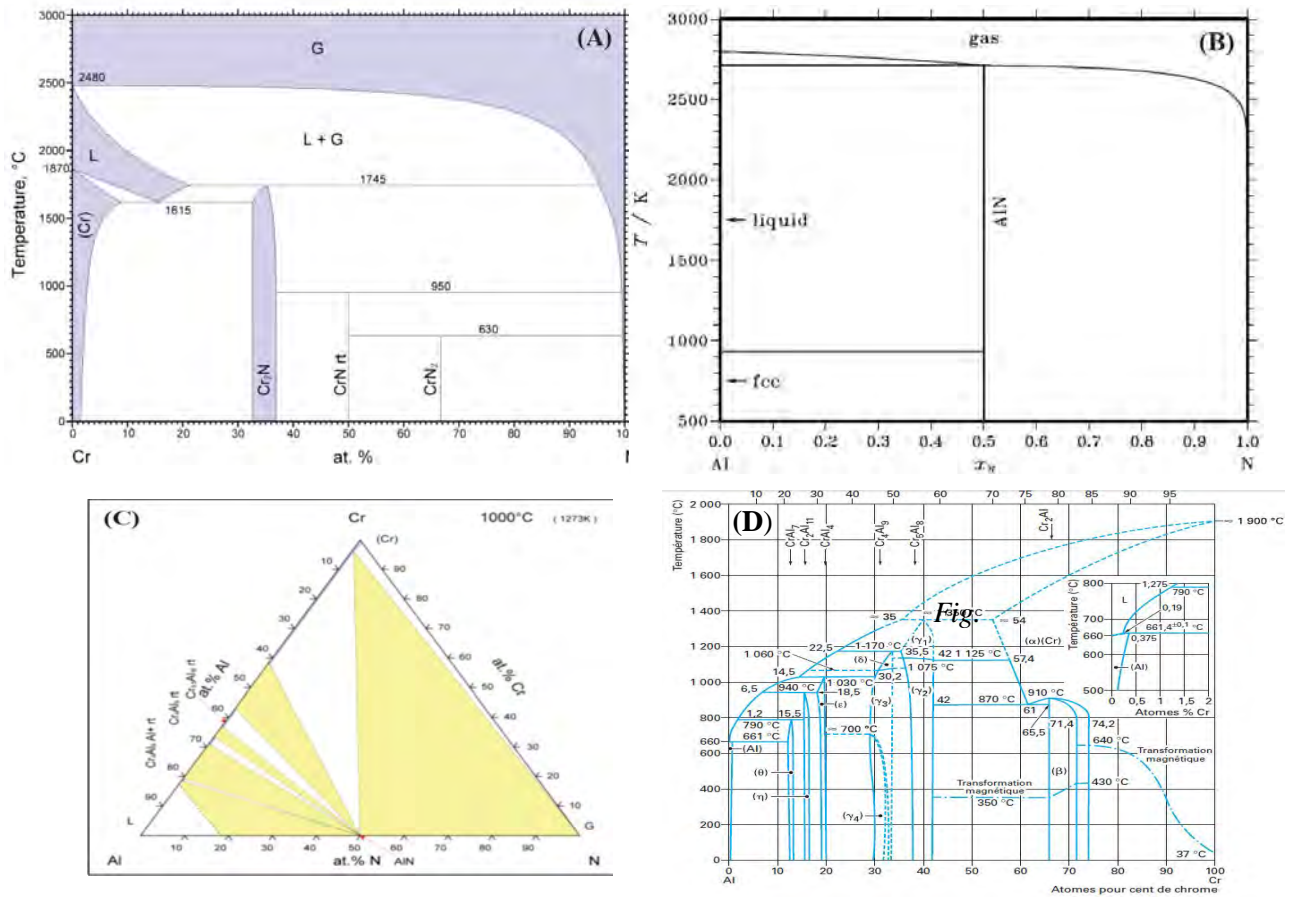


Fig. I.10 - Diagrammes d'équilibre : a) Cr-N, b)Al-N, c)Al-Cr-N, d) Al-Cr .

Sur le diagramme d'équilibre ternaire de Cr-Al-N (fig. I.9) nous avons constaté la présence de quatre phases différentes : Cr (bcc), AlN (hcp), Cr₄Al₉ (hcp) et Cr_{9.5}Al₁₆ (hcp). Cependant, nous ne pouvons pas nous prononcer sur la formation des phases de CrN, Cr₂N voir CrAlN.

Chapitre II

Techniques d'élaboration

Expérimentation

1. Techniques de dépôt

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes sont, en général, classées en deux grandes familles distinctes:

- PVD (physical vapor deposition)
- CVD (chimical vapor deposition)

Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années.

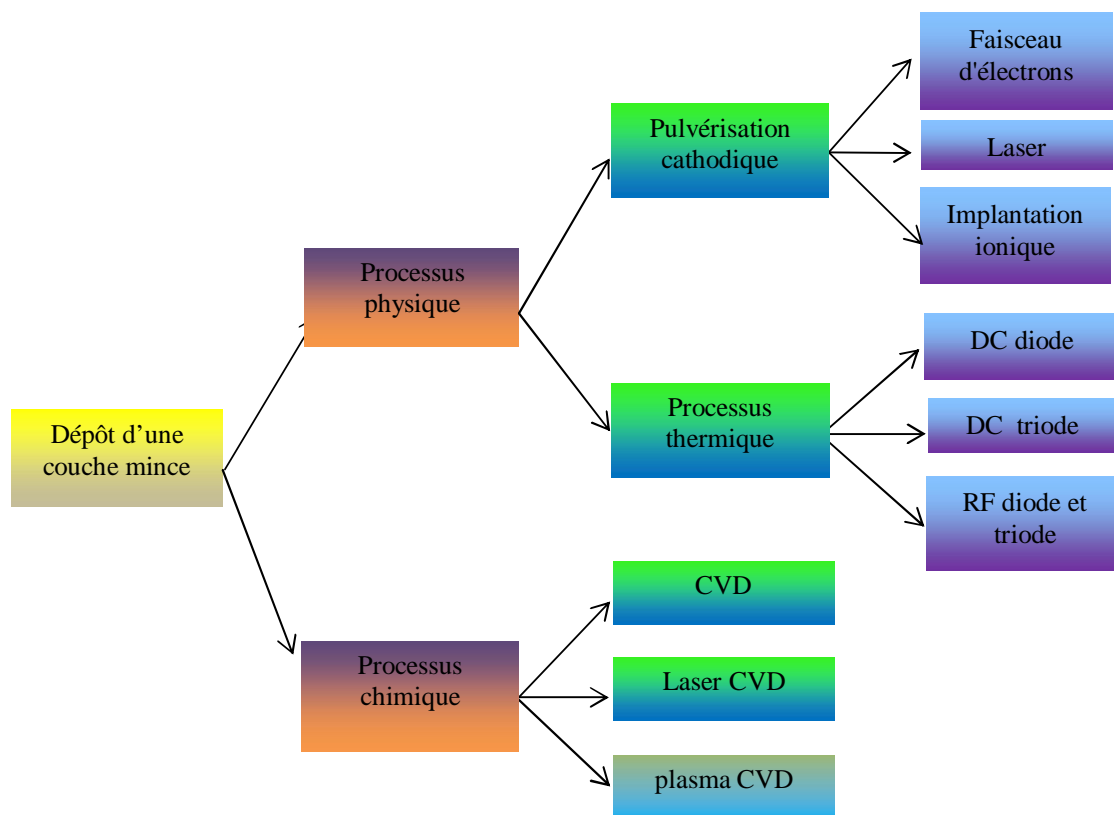


Fig. II.1- Méthodes de dépôt de couches minces sous vide.

2. Choix d'une technique de dépôt de couches minces

Le tableau II.1 résume les paramètres de dépôt principaux que l'on doit prendre en compte lorsque l'on doit choisir une technique de dépôts.

Dans un premier temps, il faut déterminer la technique d'élaboration à utiliser en fonction du matériau que l'on veut déposer et des propriétés visées du revêtement.

| 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 |

Tableau II.1- Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide.

Le choix d'une technique de dépôt doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte [64]:

- ◆ de la vitesse de dépôt désirée,
- ◆ des limites imposées par le substrat (température, etc.),
- ◆ de l'adhérence du dépôt sur le substrat,
- ◆ de la géométrie des substrats (forme simple ou complexe),
- ◆ de la pureté du matériau choisi,
- ◆ de la préservation de l'environnement,
- ◆ de la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

3. Généralités sur les plasmas

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses techniques de dépôts utilisent des plasmas soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour les dissocier des molécules.

Nous allons donc dans ce qui suit décrire de manière succincte les plasmas.

3.1. Le plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [2, 3, 4].

A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser, par collisions, l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma.

3.2. Comment obtenir un plasma ?

En pulvérisation, le plasma est obtenu par une décharge électrique dans un gaz. Un champ électrique est appliqué entre deux électrodes : une cathode (généralement mise à un potentiel négatif) et une anode (généralement à la masse). Ce champ accélère les électrons libres à des énergies suffisamment élevées pour ioniser les atomes par collisions. Le champ appliqué transfère plus efficacement de l'énergie aux électrons (légers) qu'aux ions (relativement lourds). La température des électrons est de ce fait plus élevée que celle des ions car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est lent. Toutefois, pour que le gaz soumis au champ électrique s'ionise, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (pression, tension de polarisation, distance interélectrodes, etc.) soit rempli : ce sont les conditions de Paschen [64].

3.3. Propriétés et phénomènes liés au plasma

Les propriétés des plasmas sont très fortement dépendantes des interactions entre particules. Chaque particule chargée dans le plasma, grâce à une longue portée des forces électromagnétiques, interagit simultanément avec un nombre considérable d'autres particules chargées. Ces effets collectifs importants sont responsables des nombreux phénomènes physiques qui existent dans un plasma.

Il existe deux types d'interactions :

- ◆ Les interactions particule chargée / particules chargées qui suivent la loi de Coulomb (en terme de force $1/d^2$)
- ◆ Les interactions particule chargée / particules neutres qui se font par l'intermédiaire de champs polarisés électriques produits par la distorsion du nuage électronique de la particule neutre lors d'un proche passage de la particule chargée. L'interaction ne se fait qu'à des distances interatomiques.

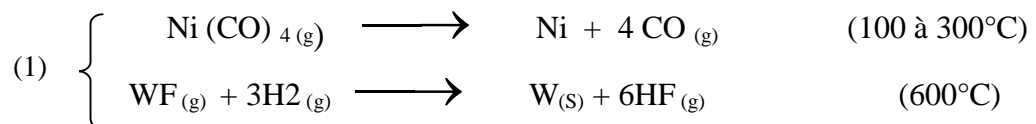
Un plasma est dit faiblement ionisé ou « froid » si les interactions particule chargée / particule neutre sont dominantes par rapport aux interactions particule chargée / particule chargée. Le plasma est dit fortement ionisé dans le cas contraire. Dans un plasma complètement ionisé, toutes les particules sont sujettes à de multiples interactions de Coulomb

4. Méthodes de dépôts par voie chimique

4.1. Les techniques CVD

La technique CVD consiste à élaborer un matériau sous forme de couche mince, en transportant une phase vapeur d'un composé en le faisant réagir sur surface d'un substrat.

Cette réaction chimique (équations 1) fournit comme produit solide le matériau désiré. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.



Cette formule implique que si l'on mélange deux gaz WF et H₂, une couche de tungstène peut être obtenue.

Les molécules contenant les éléments du matériau à déposer sont appelées précurseurs et la pièce sur la surface de laquelle la réaction chimique doit avoir lieu est appelée substrat.

Le précurseur est transporté jusqu'au substrat sous forme de vapeur, généralement par un gaz inerte dit gaz vecteur. La décomposition au-dessus du substrat est généralement obtenue par activation thermique. La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire pour

déclencher la réaction chimique et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans ce substrat des atomes apportés à la surface. Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de réaction et assure généralement une bonne adhérence du revêtement. Cette technique permet d'obtenir des couches d'épaisseur variable de pratiquement tous les métaux, alliages ou composés métalliques sur des matériaux conducteurs ou isolants.

Un modèle cinétique global caractérisé par les étapes élémentaires indiquées sur la figure II.2 et commentées ci-après permet de décrire un procédé CVD :

1. transport du précurseur au-dessus du substrat ;
2. diffusion du précurseur vers la surface du substrat ;
3. adsorption du précurseur sur la surface du substrat ;
4. diffusion des espèces sur la surface du substrat ;
5. réaction de surface : formation du matériau et des espèces gazeuses ;
6. désorption des espèces produites ;
7. diffusion des résidus gazeux à travers la couche limite.

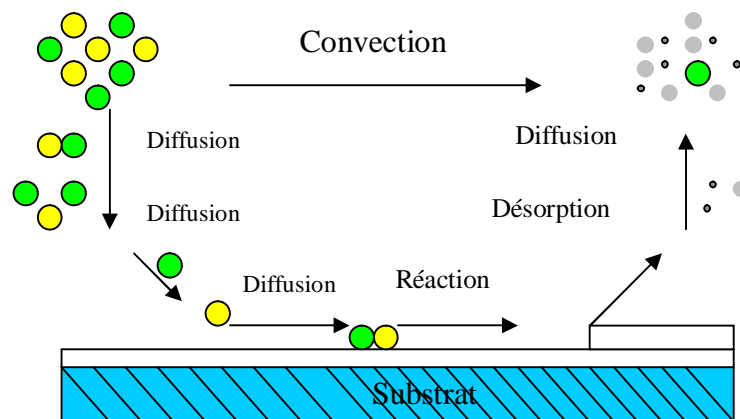


Fig. II.2 - Illustration des diverses étapes du procédé

4.2. La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est

particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que les couches minces d'oxydes de titane. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stoechiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé. La voie sol-gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelées gel. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des oxydes.

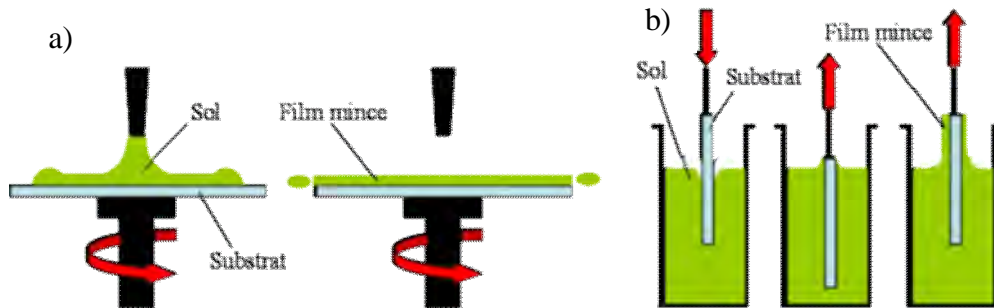


Fig. II.3- Principes des méthodes sol-gel: a) Spin-coating, b) Dip-coating.

L'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs conduit à la formation du gel. Les techniques de spin-coating et de dip-coating sont les techniques les plus utilisées pour l'élaboration des couches minces. Pour la technique dip-coating, le revêtement de la couche sur le substrat s'effectue par tirage lent (quelques cm/mn) d'un substrat immergé préalablement dans le sol. Le procédé de spin-coating consiste à étaler le sol par centrifugation sur un substrat tournant à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Ce procédé est décrit par quatre étapes:

- un excès de sol est déposé sur le substrat immobile,
- le substrat est mis en rotation et le liquide s'étale,
- l'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge,
- enfin, le solvant s'évapore et le gel se forme.

5. Méthodes de dépôts par voie physique

5.1. Dépôt en phase vapeur

La technique PVD (physical vapor deposition ou dépôt physique en phase vapeur) est en plein essor, surtout pour des raisons environnementales. Elle s'effectue sous vide poussé. Le

matériau à déposer (titane, chrome, aluminium, etc.), sous forme solide de grande pureté, est évaporé par chauffage (effet joule), par bombardement ionique, électronique ou photonique. Simultanément, un gaz réactif (azote ou gaz contenant du carbone) est introduit dans l'enceinte. Il forme un composé avec la vapeur de métal et vient se déposer sur les outils ou composants, sous la forme d'une couche mince très adhérente. Les avantages et les inconvénients des deux techniques sont rassemblés dans le tableau II.2.

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

Tableau II.2 - Comparaison des propriétés des modes de déposition.

5.2. Evaporation par bombardement d'électrons

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (fig.II.4).

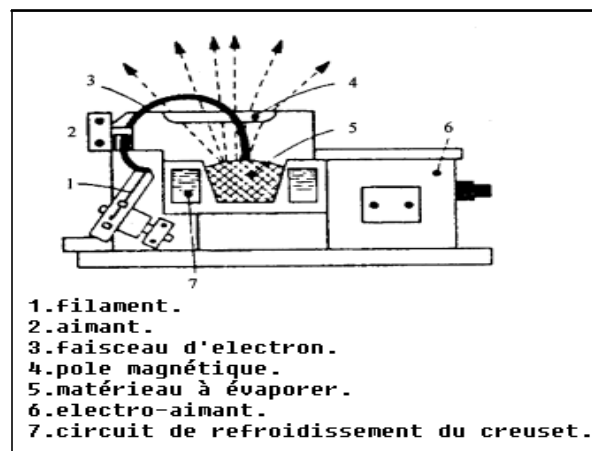


Fig. II.4 - Schéma d'un évaporateur par bombardement électronique.

Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent: un filament en tungstène chauffé à haute température de 2500°C à 2800°C. Et qui, de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

5.3. Ablation laser

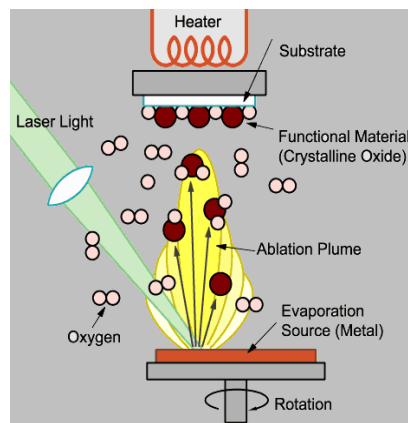


Fig. II.5 - Principe de l'ablation laser.

L'ablation laser (PLD pour Pulsed Laser Deposition) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser (fig.II.5) puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électron volts).

5.4. Evaporation par effet joule (résistance)

L'élément chauffant peut être un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué. (fig.II.6)

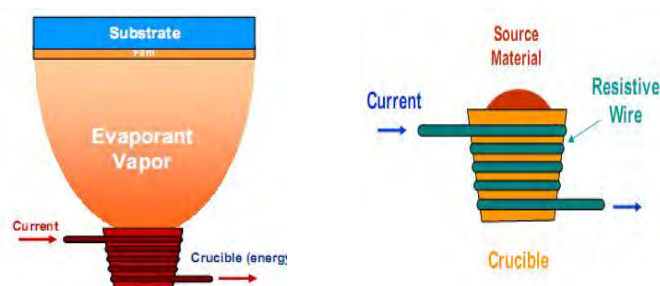


Fig. II.6 - Principe de l'évaporation thermique par effet joule.

5.5. Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D)

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition, figure II.7) est un système relativement récent, conçu pour pallier à la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvaise adhérence, compacité médiocre, etc.) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu deux éléments principaux :

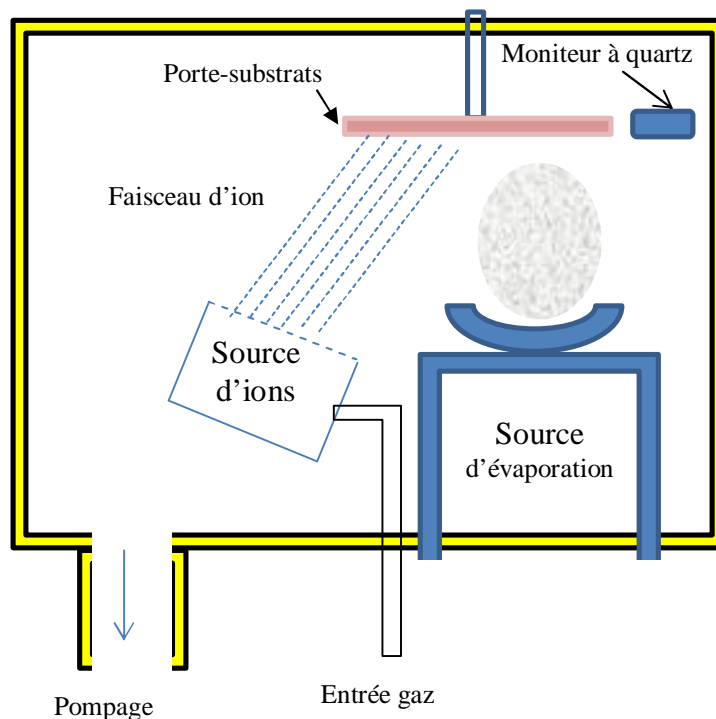
- Une source d'ions.
- Un évaporateur.

Les dépôts réalisés par IBAD s'effectuent sous un vide de 10^{-5} à 10^{-8} Pa. La technique de dépôt consiste à évaporer le matériau présent dans un creuset. En même temps, le film en cours de croissance est bombardé par le faisceau d'ions énergétiques issu d'une source plasma.

L'énergie apportée par les ions est transférée aux atomes issus de l'évaporation et qui s'adsorbent à la surface de la couche. En fonction de la nature des atomes évaporés et des ions plasma du bombardement, des réactions chimiques peuvent être observées donnant naissance à des composés définis.

L'avantage de cette technique est que le dépôt peut s'effectuer à température ambiante ou à toute température si l'on inclut un dispositif de chauffage ou de refroidissement de l'échantillon.

Fig. II.7- principe de l'évaporation assistée par faisceau d'ions.



Cette technique permet donc de synthétiser une multitude de matériaux; des structures multicouches peuvent être obtenues par évaporation simultanée et localisée de plusieurs matériaux et par mouvement du substrat.

5.6. La pulvérisation

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid en plasma lumineux permettant de déposer tout type de matériau : simple ou composé, réfractaire ou non, conducteurs ou diélectriques, tous les types de substrats qui acceptent la mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70°C) peuvent être traités par ce procédé.

5.6.1. Principe de la méthode

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions d'argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé. L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert d'énergie des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes, alors qu'en évaporation on communique une énergie thermique au matériau.

L'énergie des atomes éjectés par pulvérisation est considérablement plus élevée qu'en évaporation. L'énergie moyenne est de 1 à 10eV. Ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 10000°C. Cette propriété donne aux couches pulvérisées une meilleure adhérence au substrat que les couches évaporées. Les ions utilisés pour l'arrachage des atomes du matériau à déposer peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions.

Dans le paragraphe suivant nous allons donner une description du plasma la source d'ions utilisés pour l'élaboration de nos échantillons.

5.6.2. Le plasma

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasma qui se compose de nombreuses espèces chimiques. Il se forme suite à l'ionisation d'un gaz sous l'influence d'un champ électrique. Ce système qui est hors d'équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué des particules suivantes:

- **Les neutres stables**

Ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.

- **Les électrons**

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas.

- **Les ions**

Dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule.

- **Les fragments moléculaires, ou radicaux libres**

Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

- Les photons

Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

5.6.3. Procédé diode en tension continue

Dans le cas de la pulvérisation cathodique DC, la tension d'attraction des ions est continue. Le système de dépôt est équipé de deux électrodes : une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension et une anode placée à quelques centimètres. Le matériau que l'on veut déposer est fixé sur la cathode et le substrat à recouvrir est placé sur l'anode (fig. II.8).

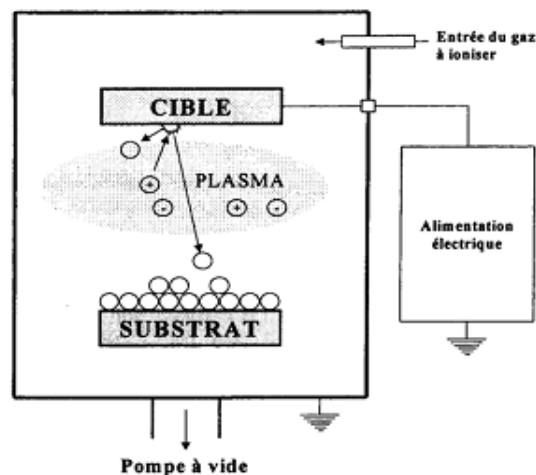


Fig. II.8- schéma d'une installation de pulvérisation

Dans le cas de la pulvérisation DC le plasma se forme lorsque le gaz qui se trouve entre les deux électrodes est mis sous tension, les électrons qui existent préalablement dans le gaz seront accélérés par le champ appliqué et ils vont rencontrer des atomes du gaz et les ioniser. Ces ions chargés positivement vont être attirés par la cathode (la cible) ou ils vont réagir avec les atomes de la cible produisant l'arrachage de ces derniers et comme les particules éjectées de la cible sont majoritairement neutres, elles traversent l'espace interélectrode sans être soumises à l'action du champ électrique.

5.6.4. Pulvérisation en radiofréquence

L'utilisation des tensions alternatives RF est apparue dans les systèmes du type DC lorsqu'on a voulu pulvériser des matériaux diélectriques car ceux-ci ne peuvent écouler les charges électriques apportées sur la cible par les ions. La polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent, en la chargeant positivement, pendant l'alternance négative elle attire les électrons qui la déchargent. Le mouvement des particules chargées présentes dans le plasma dépend essentiellement de la fréquence:

- Basse fréquence (< 50KHz)

La mobilité des ions est suffisante pour qu'ils aient le temps d'atteindre la cathode et de se comporter comme dans un système diode DC pendant chaque demi-période, mais comme chaque électrode est alternativement cathode et anode, les deux sont pulvérisées.

- Haute fréquence

Les électrons du plasma oscillent suivant la direction du champ avec une énergie suffisante pour ioniser les atomes réduisant ainsi la dépendance de la décharge vis - à - vis l'émission secondaires d'électrons de la cible. Il s'ensuit un abaissement de la tension d'amorçage de la décharge pour une pression donnée ($V_{\text{amorçage}} < 100$ Volts) et à l'abaissement de la pression de travail pour une tension donnée.

Les calculs montrent que la fréquence nécessaire se situe entre 1 et 30MHz. en respectant les restrictions sur les fréquences utilisées en radiocommunication les seules fréquences permises sont 13.56 MHz ou ses multiples 27.12 et 40.68MHz. Pratiquement 13.56MHz est la seule fréquence utilisée.

- Autopolarisation

Dans le cas d'une alimentation électrique radiofréquence on établit un couplage capacitif entre le générateur et les électrodes entre lesquelles se produit le plasma en plaçant un condensateur de blocage en série avec l'électrode portant la cible, l'autre électrode portant le substrat étant au potentiel zéro. Lors de l'alternance négative (fig. II.9) les ions de charge

positive (Ar^+ , en général) viennent frapper la cible qui se charge positivement si elle isolante ou s'il y a un condensateur de blocage. Si on reste dans cet état le bombardement de la cible par les ions positifs s'arrêterait. Lors de l'alternance positive, comme les ions sont très peu mobiles, seul le flux électronique change de sens et vient décharger la cible et la capacité de blocage. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur V_p (fig. II.10). Le potentiel moyen de la cible de valeur V_b est connu sous le nom de tension d'autopolarisation. On peut donc dire que la cible est située sur la cathode du dispositif et le substrat à recouvrir sur l'anode. Cette distinction n'est donc valable que pour les espèces chargées dont le mouvement ne dépend que du champ électrique moyen, c'est-à-dire les ions.

La chute de potentiel ($|V_b| + V_p$) s'établit entre la gaine cathodique et la cathode c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique, le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée.

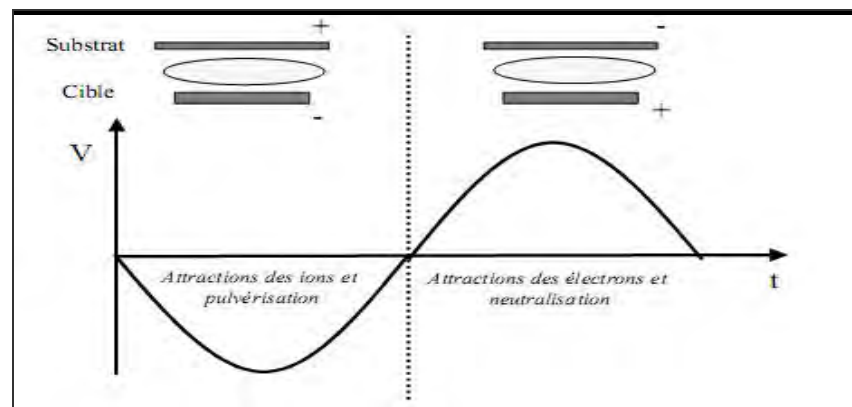


Fig. II.9- Différence de potentiel à la sortie de la génératrice radiofréquence pendant une alternance et mouvement des ions et des électrons par rapport à la cible.

Pendant un très court instant, lors de l'alternance positive, les électrons situés au voisinage de la cible viennent la décharger.

Les ions positifs soumis au champ électrique arrivent sur la cible avec une énergie cinétique

$$E_i = e (|V_b| + V_p)$$

Au cours d'une interaction élastique (choc élastique), ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Si des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace interélectrodes.

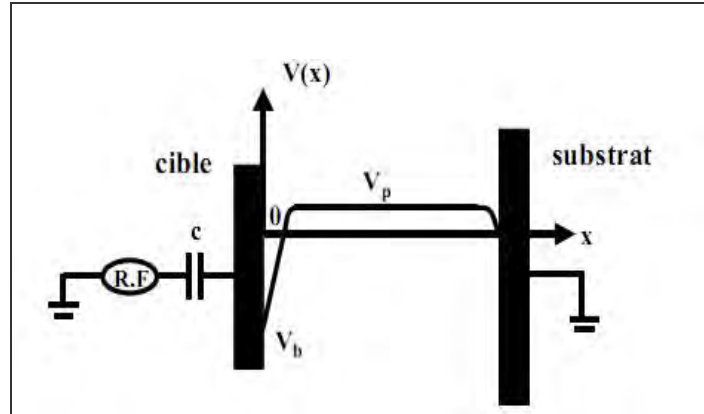


Fig. II.10- Représentation du potentiel moyen entre les électrodes. V_p est de l'ordre de quelques volts et V_b de l'ordre de quelques centaines de volts.

5.6.5. Effet magnétron

Quand on place derrière la cible des aimants de la manière présentée dans la figure II.11, on obtient devant la cible une zone où le champ magnétique est pratiquement parallèle à la cible c'est-à-dire perpendiculaire au champ électrique.

Dans cet espace, les électrons ont des trajectoires cycloïdales qui s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (fig. II.11).

Les électrons sont donc retenus au voisinage de la cible ce qui augmente leur probabilité d'interaction avec les atomes de la phase gazeuse et favorise l'ionisation. L'augmentation de la concentration ionique se concrétise par une augmentation de la vitesse de pulvérisation donc du dépôt. De plus il est possible de maintenir la décharge à plus faible pression ce qui permet d'obtenir des dépôts de plus grande pureté. Le seul inconvénient de la pulvérisation à effet magnétron est l'apparition d'une érosion non-uniforme de la cible (fig. II.12)

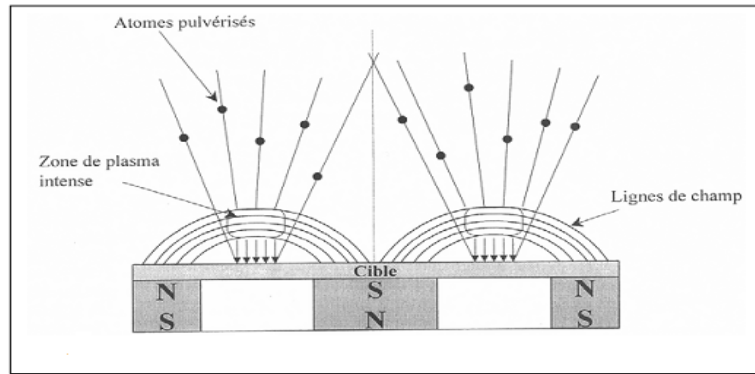


Fig. II.11-schéma d'une cible d'un pulvérisateur à effet magnétron.

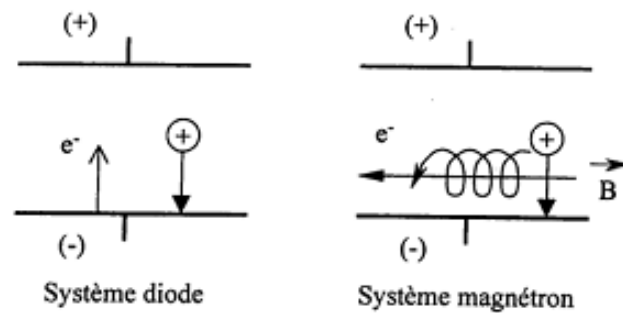


Fig. II.12 - Trajectoires électroniques pour les systèmes diode et magnétron

6. Elaboration de couches minces

6.1. Introduction

Les revêtements de titane - aluminium sont d'un grand intérêt grâce à leur résistance à l'usure [67], à la corrosion [68], et à leur point de fusion élevée.

Les propriétés des couches minces dépendent de nombreux paramètres tels que l'épaisseur, la structure, la morphologie, la composition chimique, etc. La complexité de tous ces paramètres ne permet pas d'étudier facilement l'influence de chacun d'eux.

Des couches Ti-Al et Ti-Al-N ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron. Le plasma est obtenu en utilisant le gaz d'argon et en faisant varier le temps de dépôt.

6.2. Expérimentation

Dans cette étude les couches de Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N ont été déposés en utilisant deux types de système de pulvérisation magnétron. Le premier bâti constitué d'une seule cible et le deuxième système constitué deux cibles (dual magnétron).

Pour notre étude, nous avons utilisé des échantillons de silicium, d'orientation $\langle 100 \rangle$, d'épaisseur $350\mu\text{m}$ et de 1cm^2 d'aire.

6.2.1. Elaboration des couches de Ti-Al

Les conditions d'élaboration de nos revêtements Ti-Al sont résumés dans le tableau II.3.

| Nombres de substrats Si | Pression Ar (Pa) | Puissance cible (W) | Puissance réfléchie (W) | Tension cible (-V) | Temps de dépôt (mn) |
|-------------------------|------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|
| 6 carrés + 1 chute | 3 | 250 | ~ 0 | 1000 | 5, 10, 15, 20, 30, 45 |

Tableau II.3 Conditions de l'élaboration de Ti-Al

6.2.2. Elaboration des couches de Ti-Al-N

Les conditions d'élaboration de nos revêtements Ti-Al-N sont résumés dans le tableau II.4.

| Nbres substrats | Pression Ar (Pa) | Pourcentage N_2 (%) | Puissance cible (W) | Puissance réfléchie (W) | Tension cible (-V) | Temps de dépôt (mn) |
|--------------------|------------------|------------------------------|---------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
| 6 carrés + 1 chute | 3 | 20 | 250 | ~ 0 | 1000 | 45 |

Tableau II.4 Conditions de l'élaboration de Ti-Al-N

6.2.3. Bâti de pulvérisation à une cible

Le bâti de pulvérisation magnétron utilisé pour préparer nos échantillons Ti-Al et Ti-Al-N est représenté sur la figure II.13. L'enceinte de dépôt (1) est constituée d'une cathode magnétron (2) et d'une cible de TiAl parallèle à la cathode et de composition Ti : 50%, Al : 50%. Les films Ti-Al sont déposés sur des substrats, placés à une distance 4 cm de la cible. La décharge est obtenue à l'aide d'un générateur RF 13.56 MHz (0-300) (4). La puissance réfléchie par la cible et le porte substrat lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance (7).

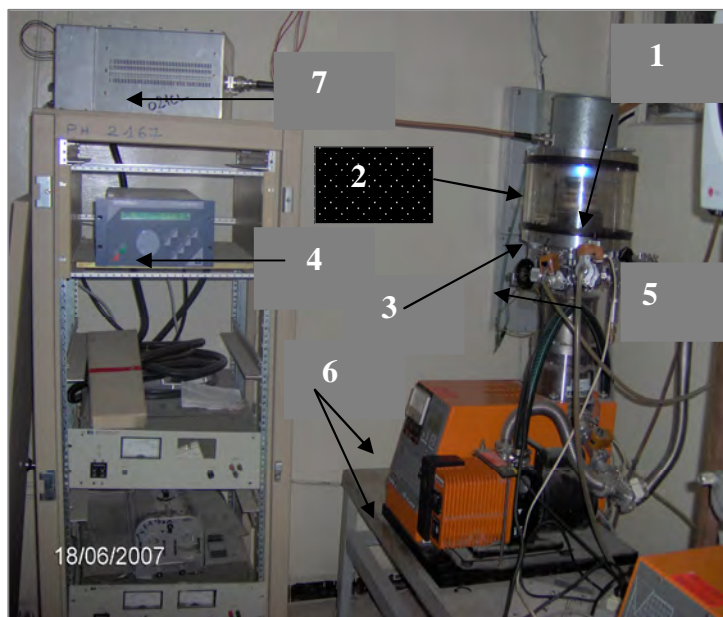


Fig. II.13- Bâti de pulvérisation magnétron

Le substrat est refroidi par un système de circulation d'eau. Un système de pompage permet d'atteindre une pression d'environ $3 \cdot 10^{-5}$ mbar dans l'enceinte. Les gaz (Argon, Azote) sont admis dans l'enceinte à partir des bouteilles et contrôlés par des manomètres. Le pompage de l'enceinte se fait en deux étapes :

Un pompage primaire est assuré par une pompe à palette, il permet d'atteindre une pression primaire de $2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Le pompage secondaire assuré par une pompe turbo-moléculaire, qui atteint un régime de 27000 tours/mn. Elle est équipée d'un système électronique d'affichage, des modes de fonctionnement et d'une jauge de mesure de la pression de travail.

6.2.4. Elaboration des couches d'Al-Cr-N

Dans cette étude les films de Cr-Al-N ont été déposés (tableau II.5) en utilisant un bâti de pulvérisation magnétron constitué de deux cibles (dual magnétron), l'une de chrome et l'autre d'aluminium.

| Films | Pression travail (Pa) | Pourcentage N ₂ (%) | Tension cible Cr (-V) | Tension de cible Al (-V) | Temps de dépôt (mn) |
|---------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------|
| Cr-Al-N | 4 | 20 | 200 | 900 | 60 |

Tableau II.5 Conditions de l'élaboration, films Al-Cr-N

Ce système à plusieurs cathodes permet de réaliser aisément des composés ternaires (Cr-Al-N, Ti-Al-N, Cr-Ti-N, etc.), des multicouches, ainsi que des super-réseaux nécessitant d'une part, la présence de plusieurs cathodes mais aussi une période de couches très faible (2 à 3µm).

6.2.5. Bâti de pulvérisation deux cibles

Ce support de dépôts de type « NORDIKO 3500 » peut être subdivisé en trois parties : un système de pompage, une enceinte de dépôts et une armoire électrique (Fig.II.14).

a) Le système de pompage

Constitué de deux pompes (1), il permet d'atteindre un vide résiduel de 10^{-5} Pa. Après mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 1Pa. Un système automatisé permet à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique qui assure l'obtention du vide secondaire. Dû à l'absence d'un sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24h est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ($1-2 \times 10^{-4}$ Pa) ce qui nous a limités à un dépôt/jour.

b) L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inox dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges Pirani et Penning. Des débitmètres massiques (3) permettent de réguler le flux (100sccm max) d'introduction du gaz.

Avant élaboration des films, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les substrats et la cible par décapage ionique tandis que de l'azote est admis par la suite pour réaliser les dépôts de nitrure. Le contrôle des pressions partielles et des pressions de travail se fait à l'aide d'une jauge capacitive Baratron (4). Un porte-substrats sur lequel sont placés les échantillons, est relié à une alimentation DC (5) afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou lors du dépôt. La cible, constituée du matériau à pulvériser, est reliée à un générateur R.F. (13,56MHz) de puissance variable de 0 à 1250W (6). Un aimant permanent est placé au dos de la cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celle-ci pour maintenir une décharge plasma stable (effet magnétron). Grâce à des circuits d'accord (7) (adaptateurs de l'impédance du générateur par rapport à celle du plasma) placés entre la cible et le générateur, la puissance

réfléchi a été maintenue en-dessous de 10% de la puissance appliquée. La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance R.F induit une tension d'auto-polarisation. La mesure de cette dernière s'est avérée plus pertinente que la mesure de la puissance R.F, elle constitue un paramètre clé pour le contrôle et la reproductibilité des dépôts. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en ouvrant le cache une fois que le régime permanent sur la cible est atteint. Un hublot, situé au centre de la porte de l'enceinte, permet une observation du plasma ce qui rend possible sa caractérisation optique par spectroscopie d'émission.

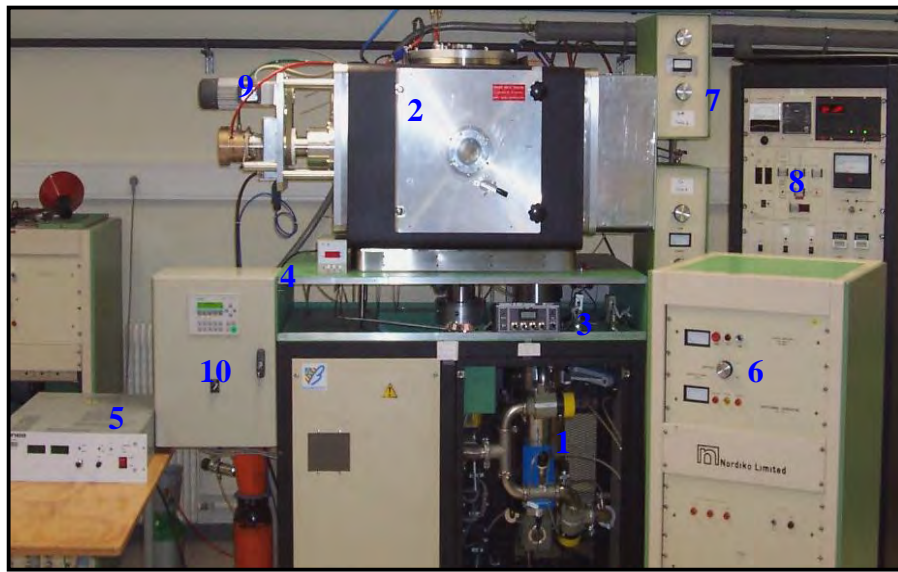


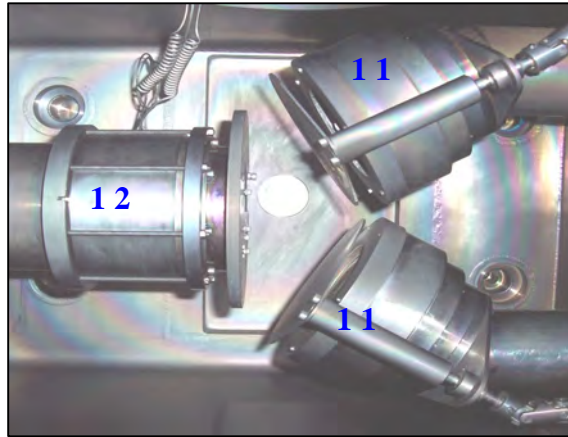
Fig. II.14 - Bâti de pulvérisation magnétron (dual magnétron)

« 1 » système de pompage, « 2 » enceinte de dépôt, « 3 » débitmètres massiques, « 4 » jauge Baratron, « 5 » alimentation DC, « 6 » générateur RF 13,56 MHz, « 7 » adaptateur d'impédance, « 8 » cadran de contrôle, « 9 » moteur de rotation du porte substrat (PS), « 10 » automate

Le bâti (Fig. II.15) de dual magnétron est constitué de :

- Deux cathodes indépendantes (11) (générateurs et caches),
- Un moteur permettant la rotation du porte-substrats (12) avec une vitesse de 0 à 30tr/min,
- Une microbalance à quartz (12) afin d'évaluer la vitesse de dépôt *in situ*.

Fig. II.15- Intérieur de l'enceinte de dépôt



Un automate programmable (siemens SIMATIC C7-621) (10) gère la rotation du moteur et l'ouverture des caches selon des séquences choisies.

c) Armoire électrique de contrôle

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

6.2.6. Nettoyage des substrats

a- Nettoyage chimique

Quel que soient les substrats utilisés, leur nettoyage est indispensable. Aussi, une succession de bains de solvant permet d'éliminer les impuretés organiques (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante [63] :

- Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Ethanol (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons [71].

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

b- Nettoyage ionique (Etching)

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat pas des ions argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats.

c- Nettoyage de la cible

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

L'opération consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt pendant une 5 à 10 minute. Dans le cas de dépôt de Ti-Al-N, une étape supplémentaire (5 à 10 mn) de nitruration de la cible est nécessaire.

7. Techniques de caractérisation**7.1. Introduction**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons. Dans ce qui suit nous allons rappeler les principes de fonctionnement de quelques méthodes en indiquant les conditions de mesures de chaque méthode

7.2. Diffraction des rayons X**7.2.1. Introduction**

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle Max Van Laue et ses collaborateurs réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laue, par W. L. Bragg. Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesures précises et grâce à l'utilisation de l'informatique.

La diffraction des rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes.

7.2.2. Principe

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est dite distance interréticulaire. Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté.

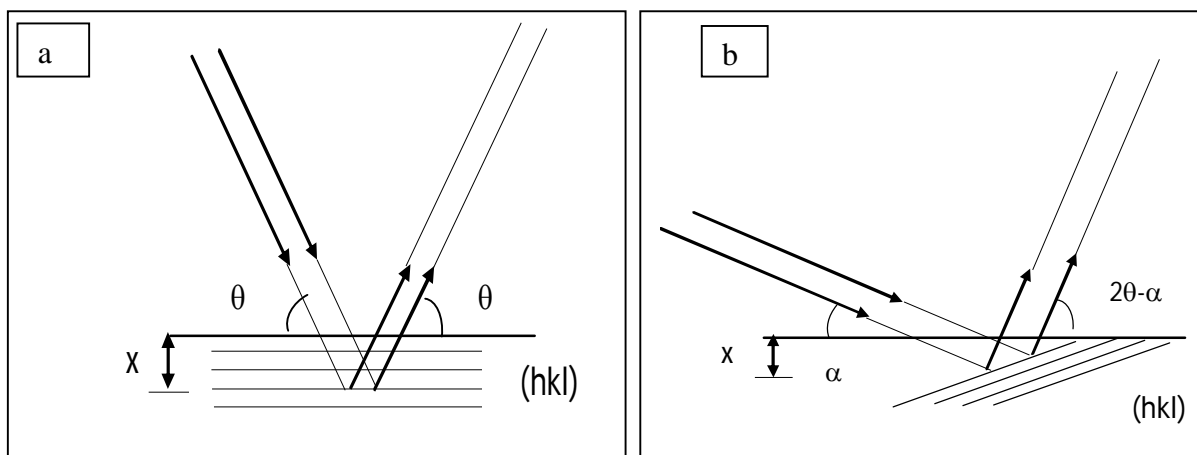


Fig. II.16 - Représentation schématique des deux configurations de diffraction X :
(a) géométrie symétrique $\theta/2\theta$, (b) incidence rasante.

Géométrie symétrique

Dans le cas de la géométrie symétrique $\theta/2\theta$ La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$2 d_{(hkl)} \sin (\theta_{(hkl)}) = n\lambda$$

Où :

- d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs,
- $\theta_{(hkl)}$: angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl)
- n : nombre entier appelé ordre de la réflexion,
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayon X.

Diffraction rasante

Quand l'indice de réfraction est inférieur à 1, au passage vide – matière, l'onde X est réfractée de manière à se rapprocher de l'interface (fig.II.16a). Il se produit l'inverse quand il s'agit du domaine du visible où l'indice est supérieur à 1 (fig.II.16b).

Pour toute réfraction d'onde, il existe un angle limite où il n'y a pas de réfraction, mais une réflexion totale.

En diffraction rasante, il est donc intéressant de connaître cet angle limite pour ne pas aller en deçà. Dans ce cas on n'assistera à aucune diffraction du fait de la réflexion totale des ondes.

Soit n l'indice de réfraction du matériau par rapport au RX. Cet indice peut se mettre sous la forme

$$N = 1 - \delta$$

Le terme correctif δ est proportionnel à la densité ρ (g/cm^3) du matériau et au carré de la longueur d'onde λ (\AA) du rayonnement utilisé. Sa valeur approchée est donnée par la relation :

$$\delta = 1.3 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2$$

L'application de la loi de Descartes pour les rayons X permet de calculer la valeur de l'angle critique :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_c\right) = n = 1 - \delta$$

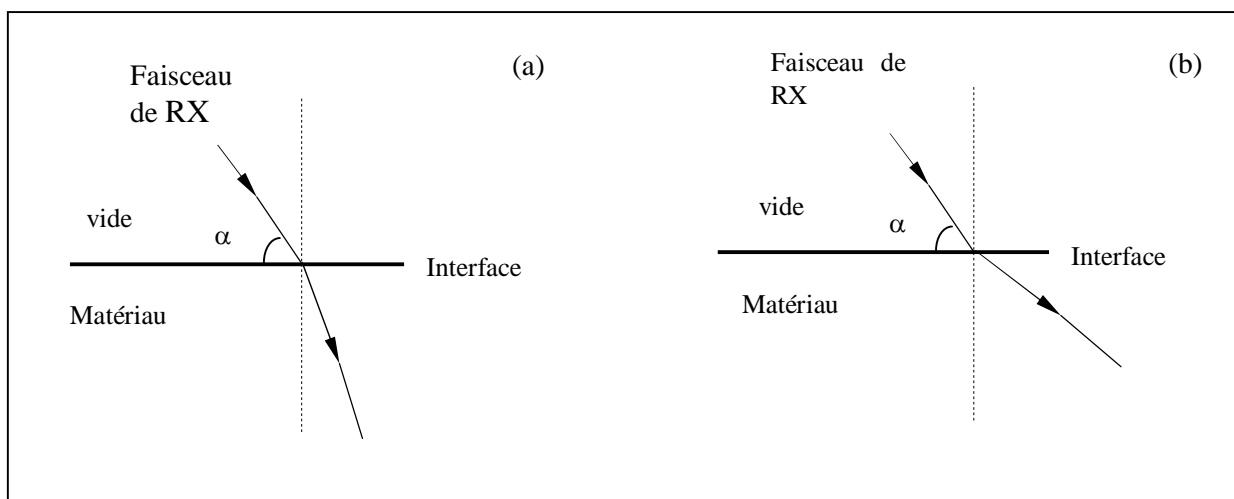


Fig. II.17- Réfraction du rayonnement X

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau II.5 rassemble les quelques applications de la diffraction. La forme

des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres, la détermination :

- des phases présentes,
- des contraintes résiduelles,
- du paramètre de maille,
- de la taille des grains.

| | |
|---|---|
| Position des pics de diffraction (2θ) | - Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique - Composition d'une solution solide - Transformation ordre-désordre |
| Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$) | - Contraintes résiduelles |
| Variation d'intensité d'un pic de diffraction (ΔI) | - Texture cristallographique mesure d'épaisseur |
| Forme d'un pic de diffraction | - Taille de grain (cristallite), - Micro déformation (taux d'écroutissage) |

Tableau II.6 : Tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques

Dans ce travail, la diffraction des RX est utilisée pour suivre la formation et la croissance des différentes phases.

7.2.3. Configuration Bragg-Brentano

En diffraction X, la configuration Bragg-Brentano, appelée aussi $\theta/2\theta$ est la plus utilisée. L'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double $\omega' = 2\omega$. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. Et ce, à cause de la pénétration des

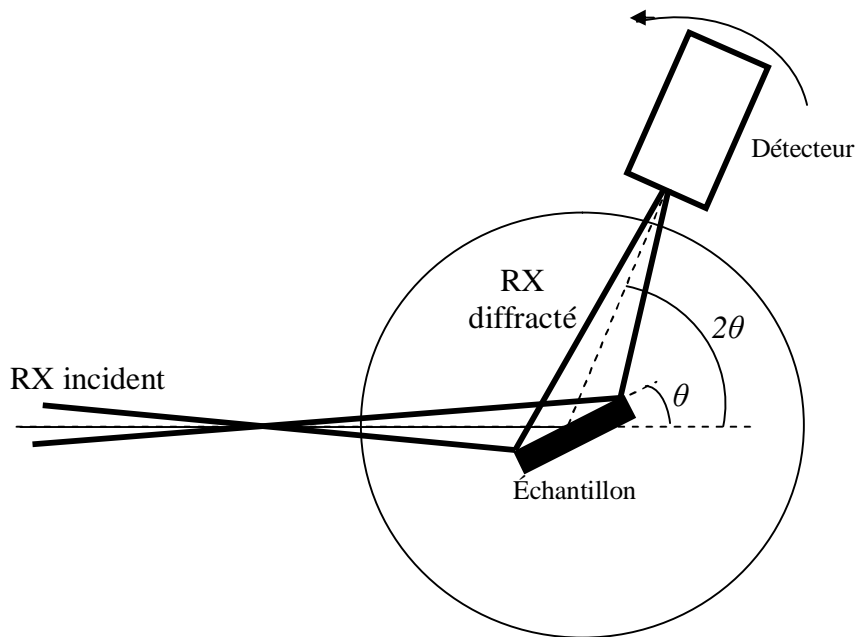


Fig. II.18- Configuration Bragg-Brentano.

rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence. Dans cette étude, nous avons utilisé un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » avec une anticathode de cuivre ($(\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1,54\text{\AA})$) et une autre de cobalt ($(\lambda(\text{Co}_{K\alpha}) = 1,78\text{\AA})$).

7.3. Microscope électronique à balayage

7.3.1. Introduction

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (c'est-à-dire son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension inférieur à $0,2\mu\text{m}$ ne peut être observé de plus courte longueur d'onde.

Il existe deux types de microscopes électroniques :

En transmission : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (q. q dizaines de nm).

En réflexion : ils opèrent à la surface d'objets massifs. Ces microscopes sont dits à *balayage* lorsque l'image est obtenue point par point (6\AA à 10 nm).

7.3.2. Principe

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

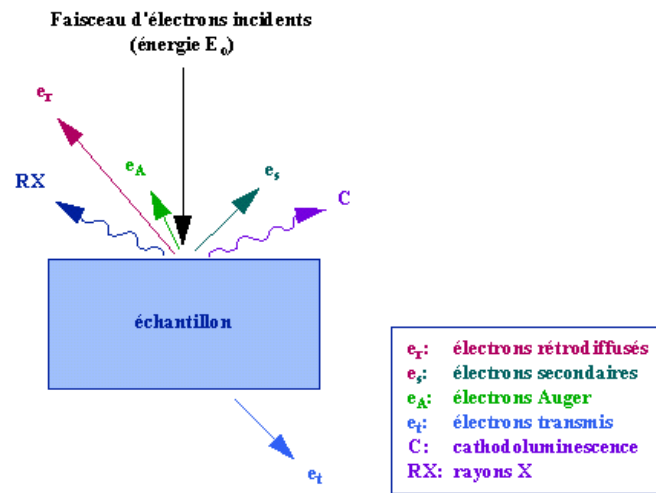


Fig. II 19. Différentes émissions et particules produites par l'interaction du faisceau d'électron avec la surface de l'échantillon.

L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés : électrons secondaires, émission de rayons X, électrons rétrodiffusés, etc.

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

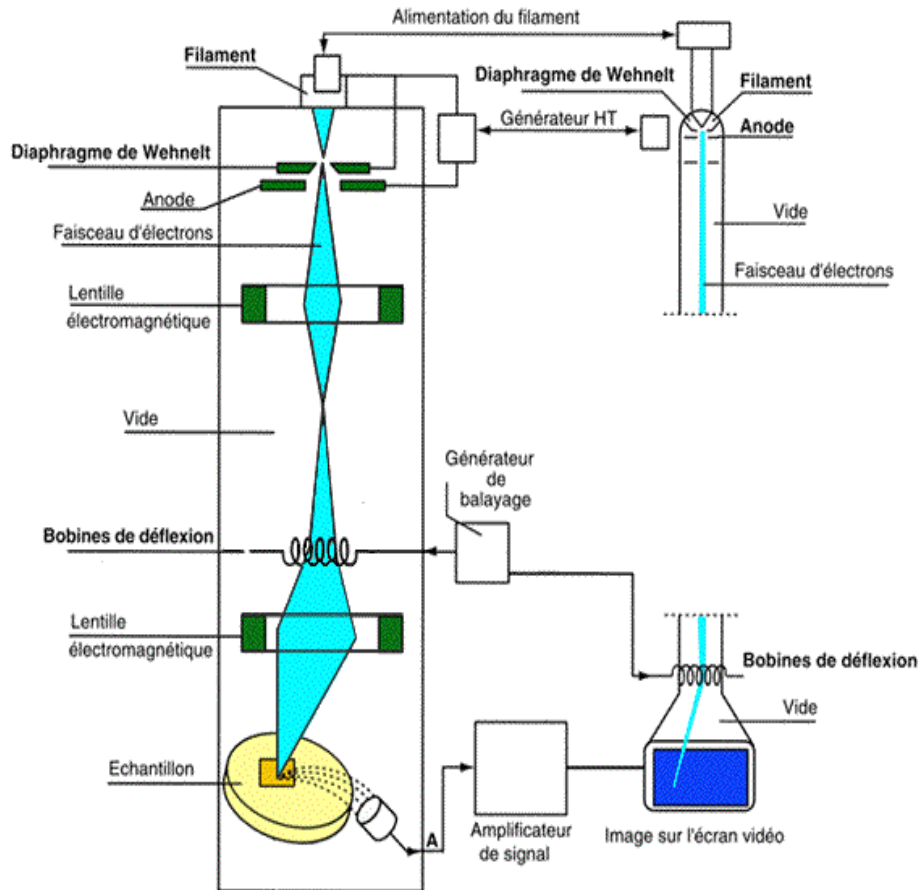


Fig. II.20 - Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB

Après amplification, le signal électrique d'un détecteur sélectionné sert à moduler le faisceau d'un tube image, dont le balayage est synchrone avec celui de l'objet ; l'intensité de ce faisceau est proportionnelle à l'intensité du signal du détecteur, donc à l'intensité du phénomène correspondant dans l'objet. Pour un type choisi d'informations,

7.4. Méthodes de détermination des contraintes résiduelles dans les films

7.4.1. Origine des contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtements de protection ou bien en micro-électronique. En effet, les états de contraintes constituent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [66].

Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l'élaboration durant la solidification, la mise en forme, l'usinage, l'assemblage ou par sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques [66].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties (Fig. II.6) ; les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par :

$$\sigma_m = \sigma_{\text{int}} + \sigma_{\text{th}}$$

Où, σ_m , σ_{int} , σ_{th} , sont respectivement la contrainte moyenne mesurée, la contrainte intrinsèque et la contrainte thermique.

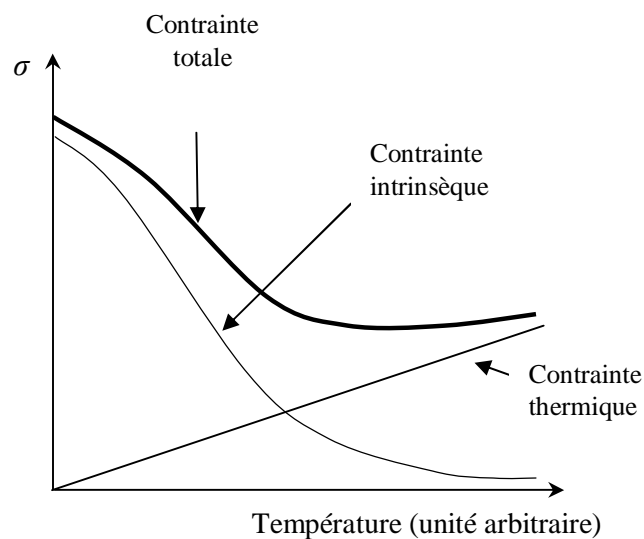


Fig. II.21 - Schéma de la contribution des contraintes thermique et intrinsèque.

La contrainte intrinsèque résulte de la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase. Par conséquent on peut écrire la contrainte résiduelle sous la forme suivante [68] :

$$\sigma_m = \sigma_{\text{th}} + \sigma_c + \sigma_\varphi$$

Où, σ_c , σ_ϕ sont respectivement la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase.

- *Contrainte de croissance* : on distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoque une contrainte en tension, et la contrainte en volume où la couche en croissance est bombardée par des espèces de la pulvérisation cathodique (c'est le martèlement ionique). Les modèles de Windischman [69] et Davis [70] donnent une bonne approximation de la contrainte des couches obtenues sous bombardement.

- *Contrainte de changement de phase* : la précipitation ou le changement de phase dans un film provoque une variation de volume et une contrainte résiduelle [71].

- *Contrainte thermique* : Elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film [59]. La contrainte thermique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1-\nu_f} (\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_0).$$

Avec α_s et α_f les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film, T_d et T_0 la température de dépôt et la température ambiante, E_f et ν_f le module d'Young et le module de Poisson du film.

7.4.2. Détermination des contraintes résiduelles par interférométrie, méthode des « Anneaux de Newton »

Dans les ouvrages d'optique actuels l'expérience des anneaux de Newton est brièvement citée en raison de son caractère historique. Un schéma, quelques lignes de texte et de calcul suffisent pour décrire l'expérience.

Isaac Newton (1642-1727) utilise une lentille plane convexe posée sur une lame plane. Il observe les anneaux en lumière blanche, mais également en lumière monochromatique, isolée à l'aide d'un diaphragme placé dans un faisceau de lumière solaire dispersée par un prisme. Les anneaux sont plus nombreux, les rayons de ceux-ci croissent comme la racine carrée de leur numéro d'ordre. En lumière jaune, les anneaux sombres se situent dans des zones où l'épaisseur de lame d'air est un multiple d'une valeur donnée (1/89000 de pouces ou 285nm). Il remarque

également que lorsque les anneaux sont observés par réflexion, la tache centrale est sombre. Par transmission, les anneaux sont moins contrastés et la tache centrale est claire.

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney [72]. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R , que la composante σ_z du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par la formule suivante :

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

Où :

E_s : Module d'Young du substrat,

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat,

e_s : Epaisseur du substrat,

e_f : Epaisseur du film,

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt,

R : Rayon de courbure après dépôt.

Le dispositif des anneaux de Newton (Fig. II.7) est un simple appareil optique composé de :

- Une source à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3nm$) ;
- Une lame semi-transparente ;
- Un porte-échantillons ;
- Des lentilles de focalisation et de projection.

On forme entre la surface courbe de la lentille et le miroir plan, une lame d'air dont l'épaisseur augmente du centre vers la périphérie, c'est le coin d'air. L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente, un appareil photo numérique nous facilite la transmission de cette image à un ordinateur afin de mesurer les diamètres des différents anneaux en utilisant un logiciel d'acquisition « Analysis ».

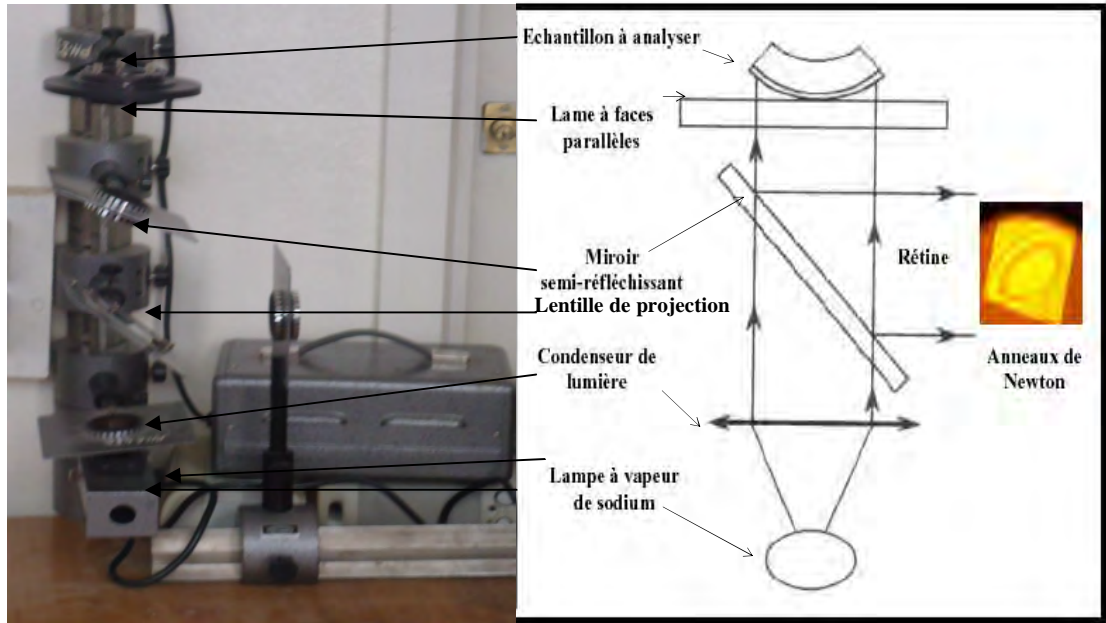


Fig. II.22 - Dispositif des anneaux de Newton

Les mesures des diamètres des anneaux nous permettent de calculer le rayon de courbure de l'échantillon en utilisant la relation suivante :

$$d^2 = 4R\lambda m$$

Avec :

d : Le diamètre de l'anneau,

R : Le rayon de courbure de l'échantillon,

λ : La longueur d'onde de la source à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3nm$)

m : Numéro de l'anneau.

La fonction $d^2 = f(m)$ est linéaire, le calcul de la pente de cette fonction nous permet de calculer le rayon de courbure de l'échantillon. On peut alors écrire :

$$R = \frac{\Delta d^2}{4 \lambda \Delta m}$$

Le remplacement de la valeur du rayon de courbure dans la relation de Stoney permet de déterminer la contrainte résiduelle dans le film.

Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension. Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans

le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative.

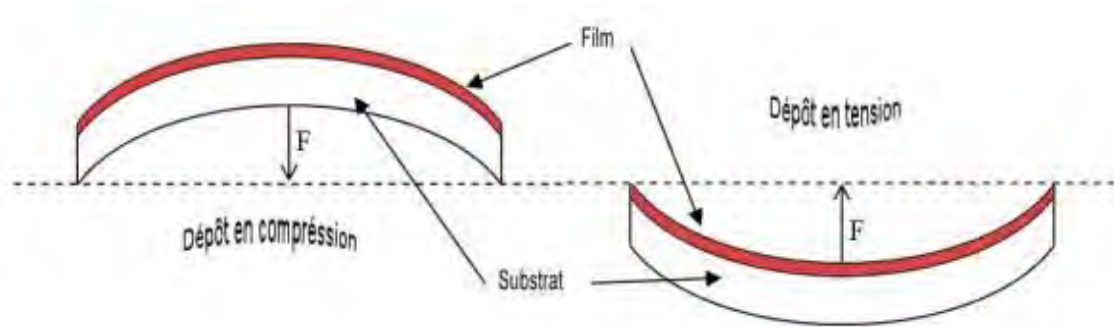


Fig. II.23- Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte.

8. Dureté

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

D'une façon synthétique, la dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante :

$$H = P_{\max} / A$$

Où :

- P_{\max} : Force maximale appliquée par l'indenteur,
- A : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois types d'essais : essai Rockwell 'HRC', Brinell 'HB' et Vickers 'HV'. Dans chaque géométrie, un indenteur induit une déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

8. 1. Microdureté

La mesure de la microdureté, à la différence de la mesure de la dureté, intéresse un domaine très réduit de la matière (quelques microns) et sous de faibles charges. Elle permet donc d'obtenir des informations intéressantes en ce qui concerne en particulier :

- Les petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces),
- Les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),
- Les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,
- Les divers constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène, en fonction de la diffusion des éléments ou de celle des différentes phases précipitées.

8. 2. Nanoindentation

Lors d'un essai d'indentation, la déformation plastique s'étend bien au-delà de la profondeur de pénétration. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'une couche mince, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser environ 10% de l'épaisseur de la couche, car au-delà, l'influence du substrat n'est plus négligeable.

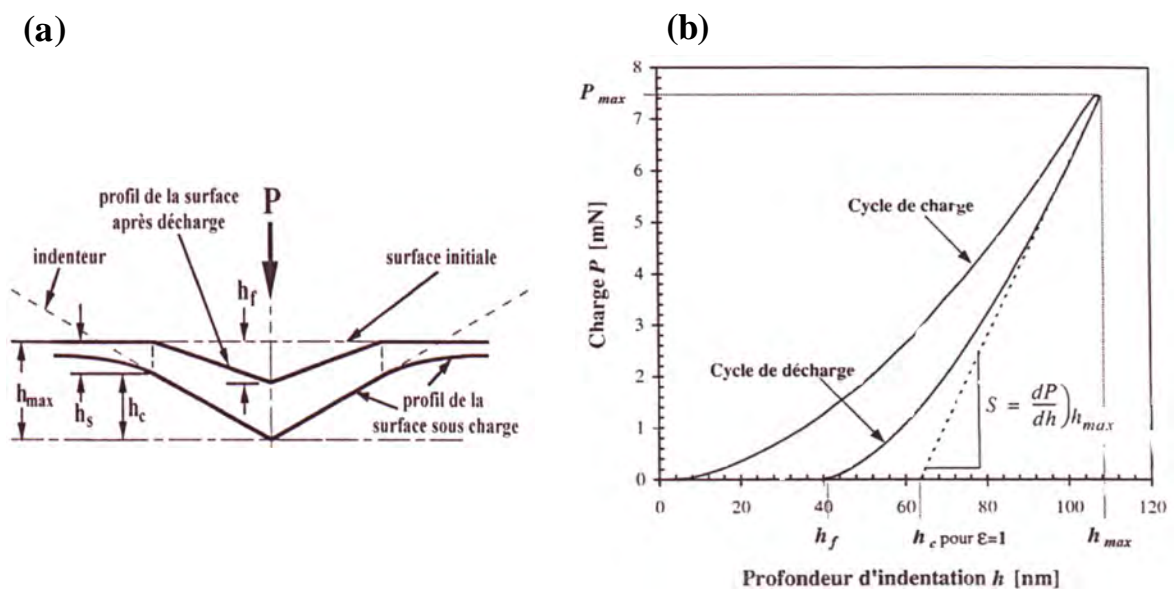


Fig. II.24 : (a) Section d'une indentation [94], (b) Courbe de charge/déplacement correspondante [95]

C'est pourquoi, depuis quelques temps, on assiste au développement d'appareils d'ultra microdureté ou de nanodureté permettant l'application de charges de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} N et par conséquent, l'étude des propriétés mécaniques de couches très minces sans influence ou quasi aucune influence du substrat. Dans ce cas, la détermination de la dureté se fait à partir du déplacement du pénétrateur lors d'un cycle chargement déchargement (fig. II.24). La mesure de la force en fonction de la pénétration, durant la mise en charge et la décharge, permet de déterminer la dureté H et le module d'élasticité E du matériau. Après un cycle de charge jusqu'à P_{max} puis de décharge jusqu'à $P=0$, la déformation plastique résiduelle est déterminée à une profondeur h_f . La raideur S du matériau indenté est égale à la pente de la courbe de décharge à la profondeur maximale h_{max} et permet le calcul du module d'élasticité réduit E_r :

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}}$$

E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson de l'échantillon (E, ν) et de l'indenteur (E_i, ν_i) :

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

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. La hauteur h_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée par la relation :

$$h_c = h_{max} - h_s,$$

Où : h_s est la contribution de la déformation élastique (fig. II.23). La hauteur h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S}$$

Où : ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut l'unité, dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique.

Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

9. Essai d'adhérence

a) Définition d'adhérence

L'adhérence caractérise la résistance à la rupture d'une interface entre deux corps. L'adhésion désigne tout phénomène liant deux corps l'un à l'autre alors que l'adhérence représente la mesure de la tenue mécanique de l'ensemble ainsi formé. Cette mesure est obtenue en application une action mécanique croissante jusqu'à la séparation des deux corps.

La plupart des méthodes existantes ne permettent pas de renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'adhésion de deux corps. Le nombre très important des tests montre bien les difficultés rencontrées par les utilisateurs pour caractériser l'adhérence.

b) Test de rayure mono-passe à charge croissante (scratch-test)

Le test de rayure standard fait intervenir un glissement relatif de l'indenteur sur la surface de l'échantillon. La charge normale appliquée durant le glissement à vitesse constante est linéairement croissante (Fig.II.25)

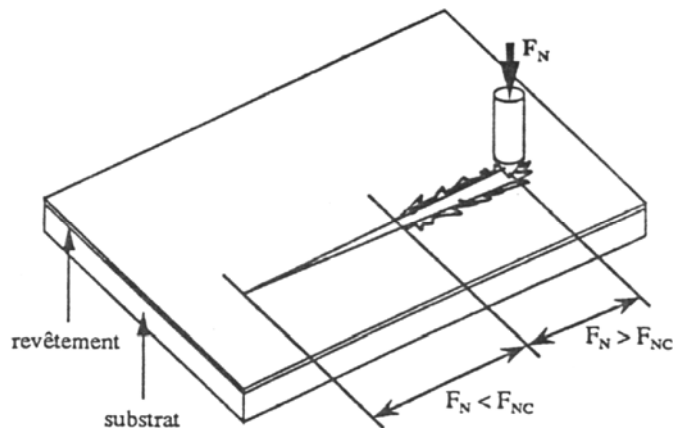


Fig. II.25 Principe du test à rayure conventionnel à charge croissante [100]

Chapitre III

Résultats et discussions

Les revêtements Ti-Al et TiAl-N sont élaborés à partir d'une cible Ti-Al (Al : 50% ; Ti : 50%). Le bâti utilisé est un réacteur PVD du laboratoire « Céramiques » de l'université de Constantine. Les revêtements Cr-Al-N ont été fabriqués en utilisant un bâti à deux cibles de Cr et d'Al.

Les échantillons sont caractérisés par différentes techniques : la microanalyse (EDS) pour déterminer la composition des films, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation morphologique, le nanoindenteur pour déterminer la dureté et le module d'Young, un scratch-test pour estimer l'adhérence des films, et enfin un dispositif interférométrique (anneaux de Newton) pour l'analyse des contraintes. Ce dernier dispositif a été réalisé au niveau de notre laboratoire « LMDM ».

Ce dernier chapitre du mémoire comporte deux parties. La première concerne l'étude de films Ti-Al et Ti-Al-N, et la seconde partie est réservée à l'étude de couches minces d'Al-Cr-N. Tous ces revêtements sont élaborés par PVD.

1. Revêtements Ti-Al

1.1. Analyse EDS

Les spectres EDS (fig.III.1) faits sur les films TiAl montrent la présence de titane, et des traces de fluor.

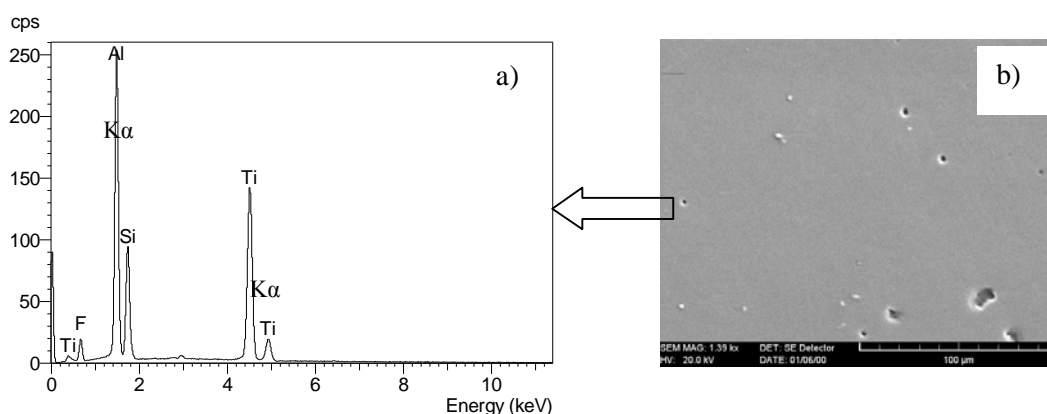


Fig.III.1- Analyse superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB

Le pic d'Al est plus important que celui du Ti, ce qui est expliqué par le taux de pulvérisation d'Al qui est plus important que celui du Ti ($\tau_{Al} > \tau_{Ti}$) [73]. La présence de Fluor est due au

nettoyage sous HF, alors que celle de l'oxygène est due au vide limite (10^{-4} mb) qui règne dans l'enceinte [64-65, 71, 84] avant l'introduction des gaz.

1.2. Stabilité thermique

a) Spectres EDS (5KV)

Les spectres EDS (fig.III.2) des films Ti-Al montrent l'évolution de la présence d'oxygène en fonction de la température.

On note que l'intensité du pic d'Al augmente en fonction de la température alors que l'intensité de pic Ti reste constante. En effet, la température favorise la formation des oxydes. Et, celle d' Al_2O_3 est favorisée par rapport à celle de TiO_2 comme il a été montré dans l'étude menée par Li Chen et *al* [97].

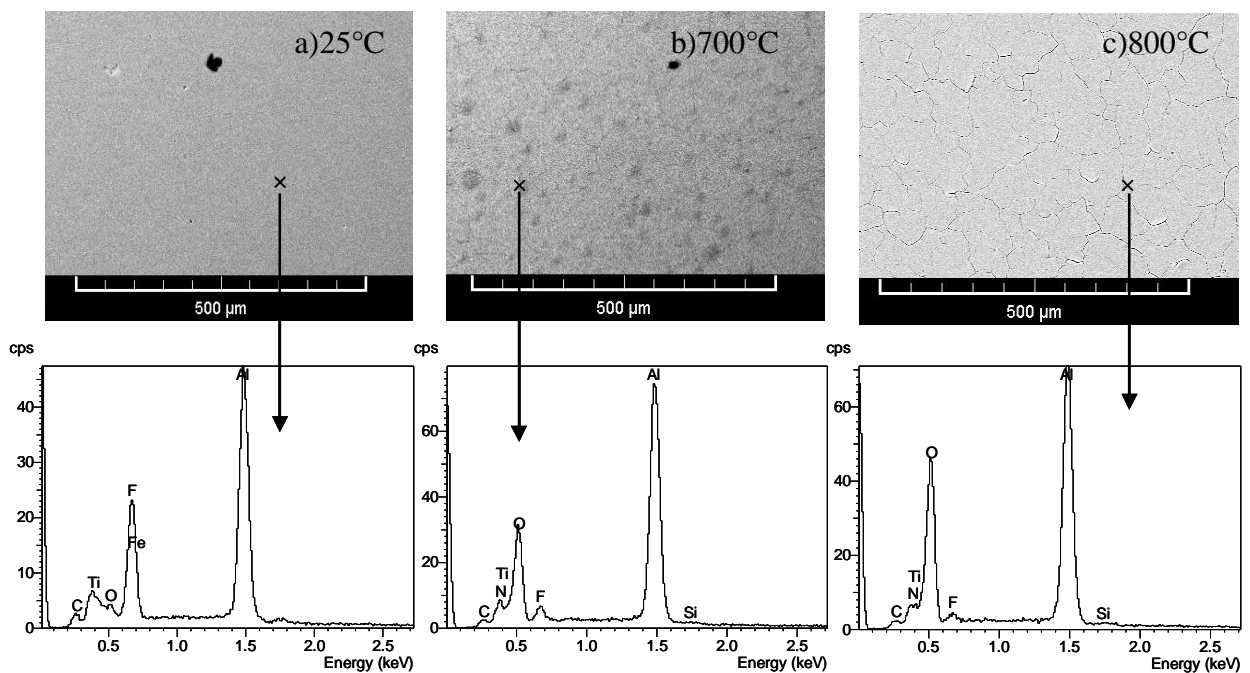


Fig.III.2 - EDS (5KV): Composition des films en fonction de la température.

Les rapports d'intensité ($I_i / I_{K\beta}(\text{Al}_{\text{max}})$) calculés en divisant l'intensité de chaque raie (i) par l'intensité maximale de la raie $K\beta$ de l'aluminium. Le taux d'oxygène augmente avec la température. Il passe de 8% à température ambiante et à 60% à 800°C (fig. III.3) [73, 76].

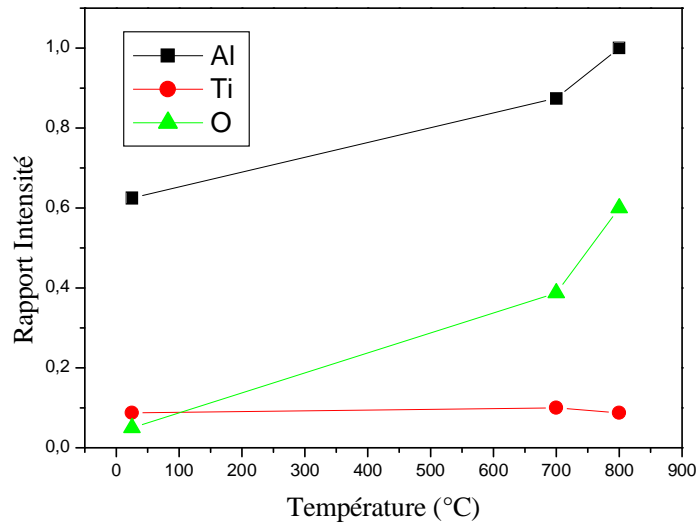


Fig.III.3 - Rapports des intensités ($I_i / I_{K\beta}(Al)$) des éléments en fonction de la température.

b) Spectres EDS (20 KV)

Les spectres EDS obtenus à 20KV (fig.III.4) montrent la présence du Si. Car la profondeur de pénétration des électrons est supérieure à l'épaisseur de la couche.

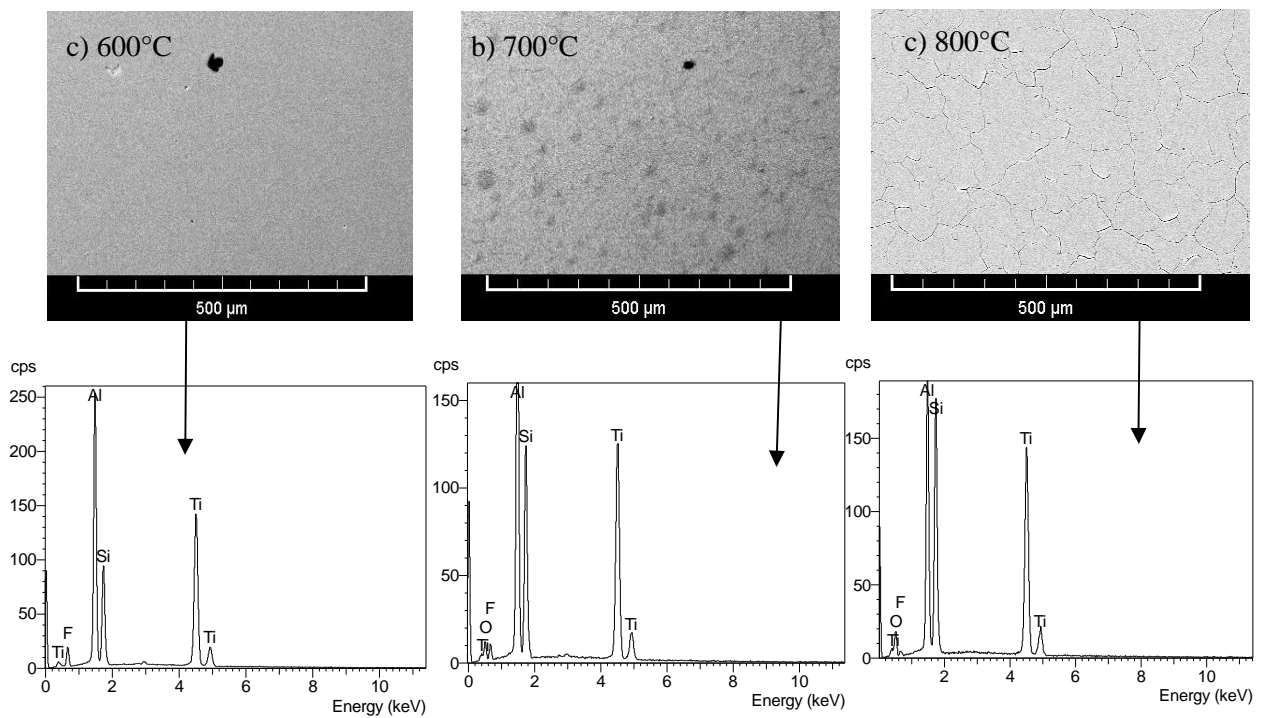
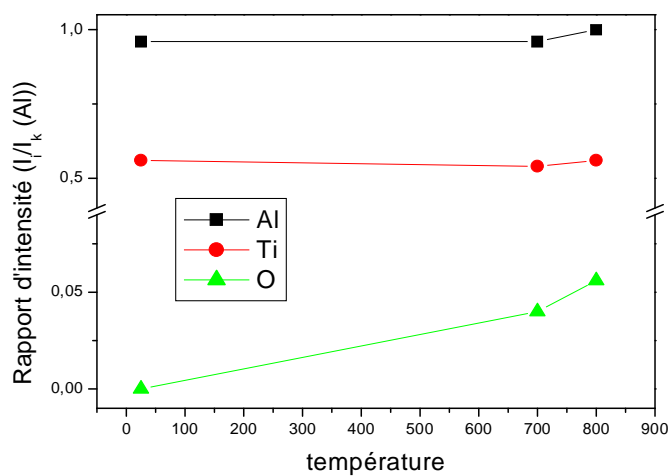


Fig.III.4 - EDS (20KeV) : Compositions des films en fonction de température.

Contrairement à l'analyse faite à 5 kV, le taux d'oxygène ne dépasse pas 6 % pour les recuits faits à 800°C [73]. Le fait que la profondeur de pénétration des électrons soit importante

implique que la totalité du revêtement avec une partie de substrat sont analysées et les rapports (20kV) sont donc beaucoup plus faibles (fig.III.5).

Fig.III.5 - Rapports des intensités ($I_i / I_{k\beta}(Al)$) des éléments en fonction de la température.



1.3. Etude de l'adhérence des films Ti-Al

La surface des échantillons Ti-Al (fig. III.6a) bruts de dépôt, présentent un état de surface sans défauts majeurs [81]. En effet, les films semblent détériorés déjà à 600°C (fig.III.6b), pour être délamинées complètement à 900°C (fig. III.6c).

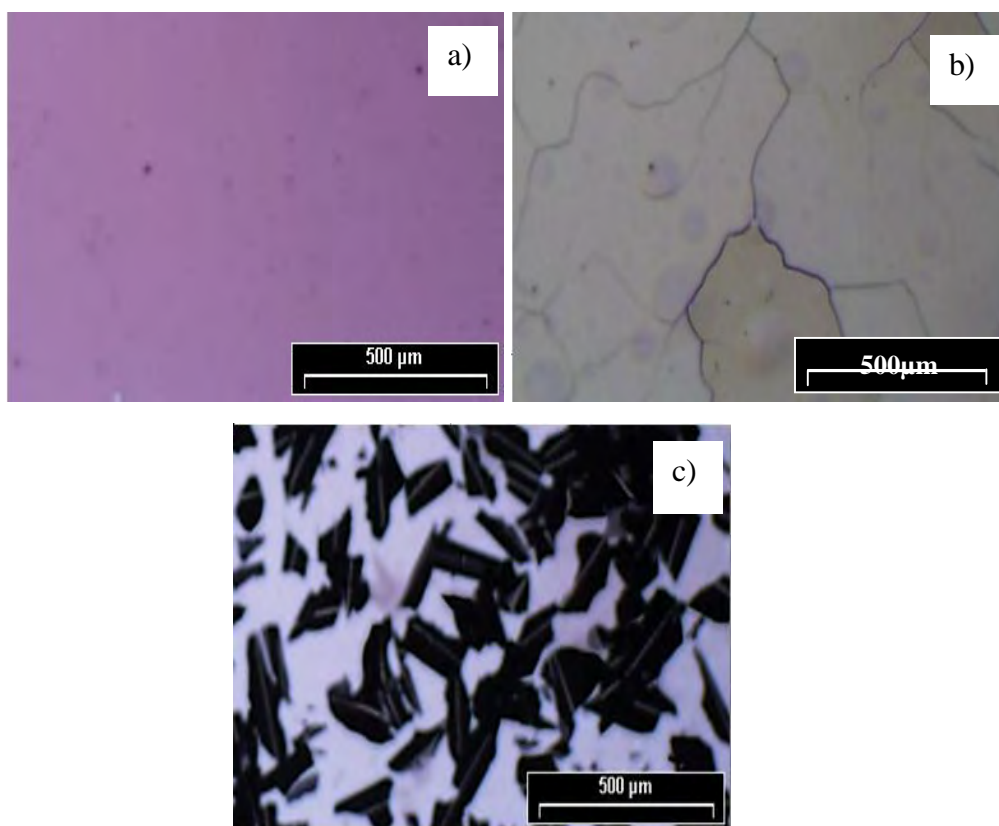


Fig.III.6 - Microscopie optique: a) 25°C, b) 600°C, c) 900°C.

1.4. Variation de l'épaisseur en fonction du temps

L'épaisseur des films est un paramètre important. En effet, le niveau des contraintes résiduelles, la structure des films, la dureté et la résistance à la corrosion et à l'usure varient sensiblement avec l'épaisseur.

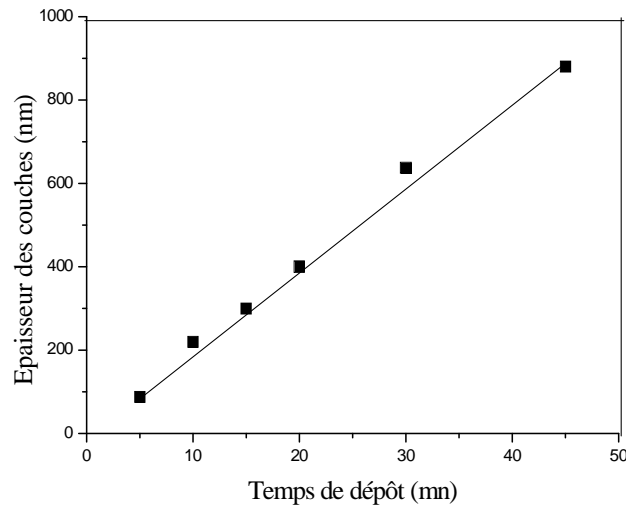


Fig.III.7 - Variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt.

L'observation (MEB) d'une tranche obtenue en réalisant une coupe transversale d'un échantillon, met en évidence la couche déposée. Ce qui permet la mesure directe de son épaisseur. Comme il a été observé par plusieurs auteurs [64,71], l'épaisseur des films croît de manière linéaire avec le temps de dépôt (fig. III.7). La vitesse de dépôt est environ de 19nm/mn.

1.4. Contraintes résiduelles

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles est étudié par plusieurs auteurs [65, 83].

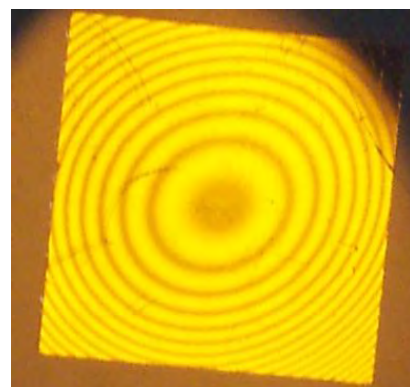


Fig. III.8 -Image d'anneaux de Newton obtenue de TiAl

Ces derniers ont montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes dans l'épaisseur des films déposés. D'autre part, l'effet de la température de recuit sur la contrainte est largement étudié [87]. Les contraintes ont été déterminées en utilisant le dispositif des anneaux de Newton. Un exemple d'image d'anneaux de Newton est présenté sur la figure III. 8. Les effets de l'épaisseur et de la température sont étudiés dans le cas des films élaborés dans ce travail.

1.5.1. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur

Dans le cas étudié ici, en l'occurrence les dépôts de titane - aluminium, on obtient une évolution similaire de la contrainte en fonction de l'épaisseur des films (fig.III.9).

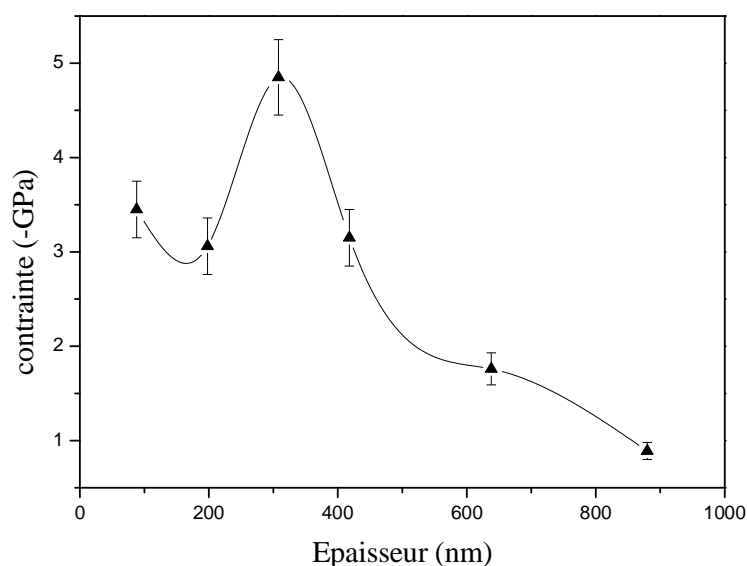


Fig. III. 9 - Variation des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.

En effet, on constate que la contrainte n'est pas constante avec la variation de l'épaisseur des films [82]. Elle augmente dans les premières épaisseurs pour décroître à partir de 5GPa environ. Ce pic de contrainte apparaît autour de l'épaisseur de 300nm. Dans le cas des couches Cr [71], Cr-N [63,65] et Mo-Cr-N [84] les pics de contrainte apparaissent à 10GPa, 4GPa et 1.5GPa, respectivement.

Le pic de contraintes peut être expliqué par différents effets: la création de défauts, la densification, le bombardement (martellement) de la couche par les espèces énergétiques en cours de la croissance de la couche, changement de direction de croissance des cristallites. La

diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement à la manière dont se poursuit la croissance du film [63 - 65, 83, 84].

Hones [36] a schématisé le processus de croissance de dépôt comme la croissance de colonnes qui prennent la forme de cônes de différents diamètres. Pour les premières monocouches (faibles épaisseurs du dépôt), on est en présence de colonnes relativement identiques et rapprochées (fig.III.10).

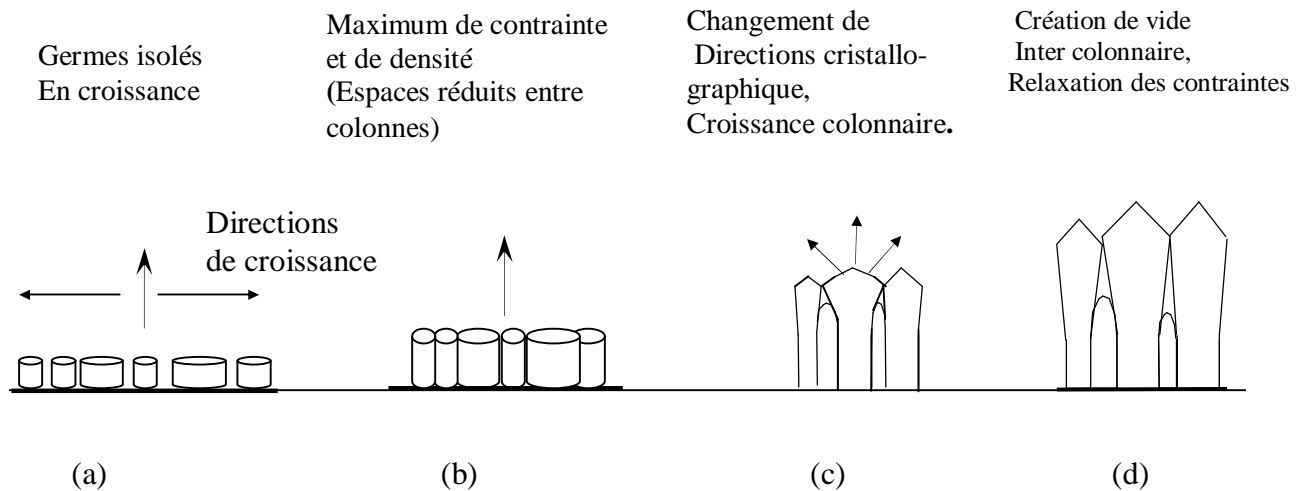


Fig. III.10 - Modèle de croissance des couches minces

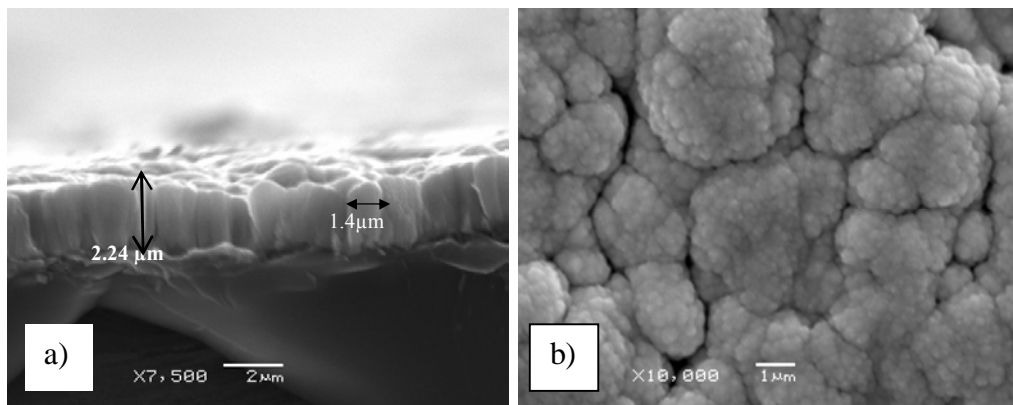


Fig.III.11 - Micrographies (MEB) Mo-Cr:
a) vue en coupe transversale, b) vue dessus (surface) [84].

Il apparaît que le maximum de contrainte favorise le changement d'orientation cristallographique [64]. Cette nouvelle orientation va donner une croissance évasée des têtes de colonnes qui prennent la forme de cônes. Nous illustrons cet effet par des micrographies représentant une coupe transversale (fig. III. 11a) et la surface (fig. III.11b) d'une couche Mo-Cr.

1.5. 2. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la température

L'évolution de la contrainte en fonction de la température est étudiée sur une série de revêtements TiAl dont l'épaisseur est de 600nm. On relève que la contrainte diminue (fig. III.12) à partir de 2GPa pour l'échantillon non recuit, jusqu'à 0.6GPa pour l'échantillon recuit à 800°C.

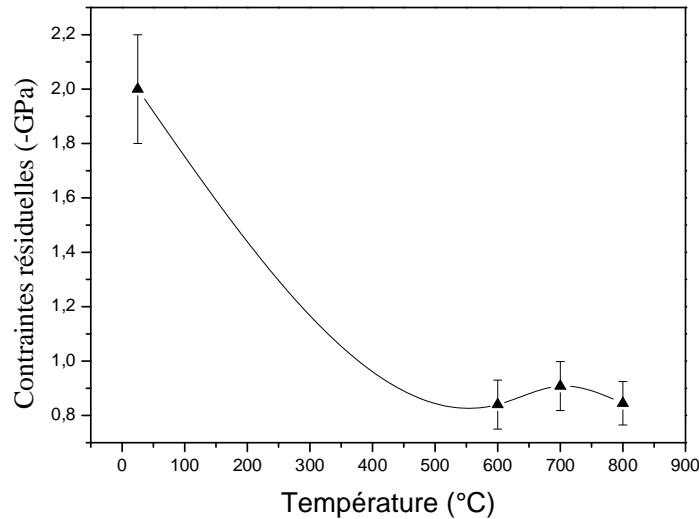


Fig.III.12 - Variation des contraintes résiduelles en fonction de la température de recuit.

Sachant que la température favorise la diffusion des atomes et des défauts, la contrainte se retrouve diminuée par effet de relaxation. Ce qui engendre un nouvel réarrangement atomique et une relaxation des contraintes pour tendre vers un état d'équilibre.

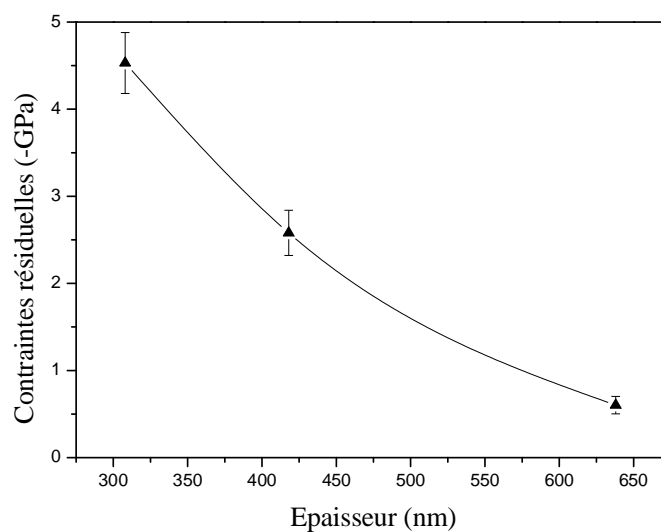


Fig.III.13 - Variation des contraintes en fonction de l'épaisseur (400°C)

La variation de la diminution de la contrainte $\Delta\sigma$ en fonction de l'épaisseur, pour une série d'échantillons non recuits et une série de 3 échantillons recuits à 400°C est montrée sur la figure III.4.

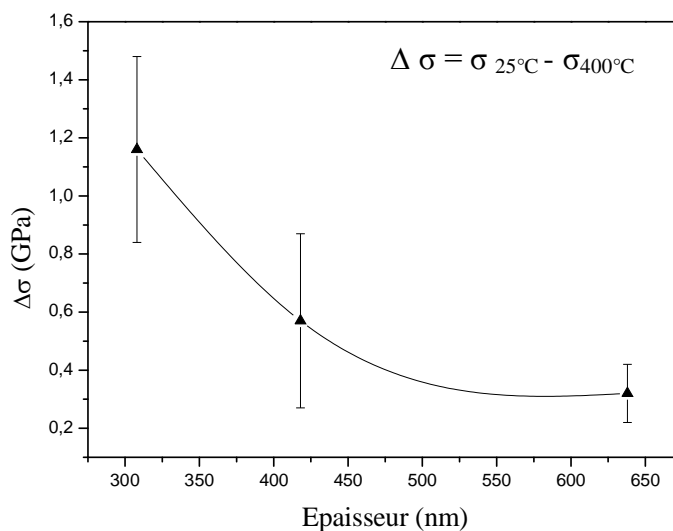


Fig. III.14 - Variation du gradient $\Delta\sigma$ en fonction de l'épaisseur.

La variation de $\Delta\sigma$ (fig. III.14) est décroissante en fonction de l'épaisseur. L'effet de la température sur la contrainte est plus important quand le niveau de la contrainte est important. La relaxation se fait donc plus rapidement aux épaisseurs faibles.

1.6. Observation - MEB

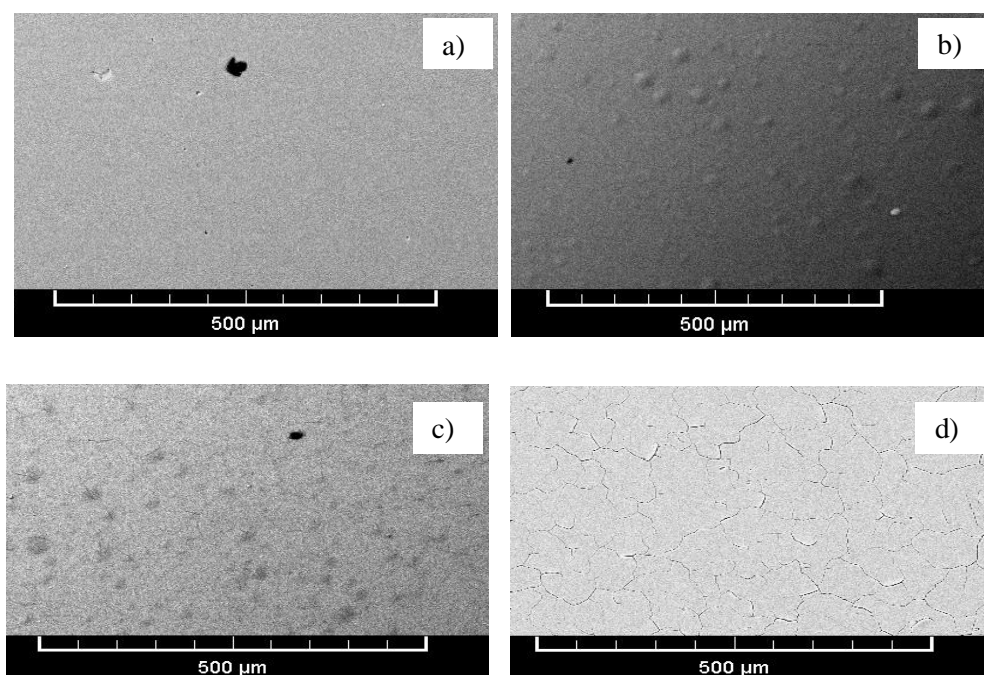


Fig. III.15 - Micrographies du dépôt a) non recuit, b) 600, c) 700, d) 800°C

L'évolution de la morphologie de nos échantillons avec la température de recuit a été suivie par MEB.

Les micrographies prises sur les échantillons Ti-Al (fig.III.15), montrent l'apparition de légères fissures à partir du recuit fait à 700°C (fig.III.15c). A 800°C, les fissures tapissent toute la surface de l'échantillon (fig.III.15d).

1.6. Essai d'indentation

La courbe effort-pénétration obtenue après l'essai présente deux parties principales : La charge qui correspond à la montée de la courbe et la décharge qui correspond à la descente.

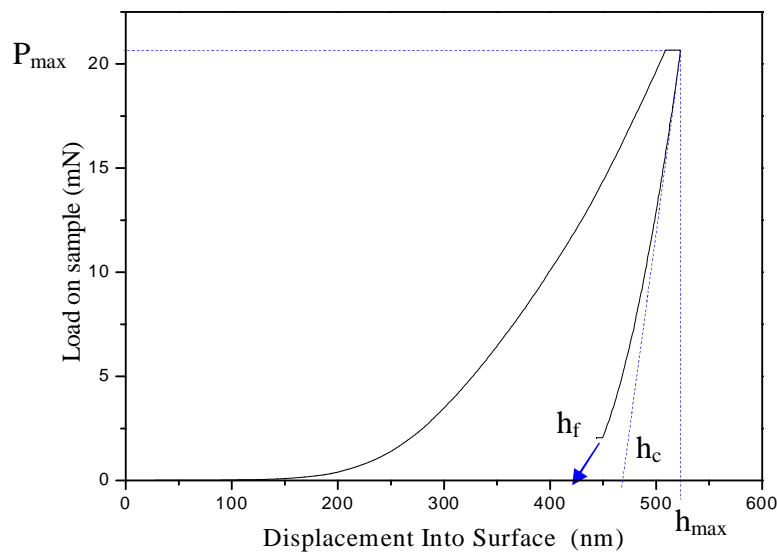


Fig.III.16. Courbe charge/décharge après nanoindentation TiAl

La dureté ($H = 4,515\text{GPa}$) et le module élastique ($E = 118,428\text{GPa}$) du revêtement sont déterminés à partir de la courbe charge – décharge obtenue et des équations décrites au chapitre II.8.1

2. Revêtements Ti-Al-N

Les revêtements sont élaborés à partir d'une cible Ti-Al (Al : 50% ; Ti : 50%), et avec une pression d'azote est 20%. Le bâti utilisé est un réacteur PVD du laboratoire « Céramiques » de l'université de Constantine. Les échantillons sont caractérisés par différentes techniques. La microanalyse (EDS) pour déterminer la composition des films. La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation morphologique, et la diffractométrie des rayons X pour l'analyse structurale.

2.1. Analyse EDS

Les spectres d'EDS (Fig. III.17), réalisés sur les couches de Ti-Al-N, montrent la présence de l'élément azote introduit dans le plasma pendant l'élaboration. On note l'importance du pic de Si par rapport à celui relevé au niveau du spectre réalisé sur le revêtement Ti-Al (Fig. III.1).

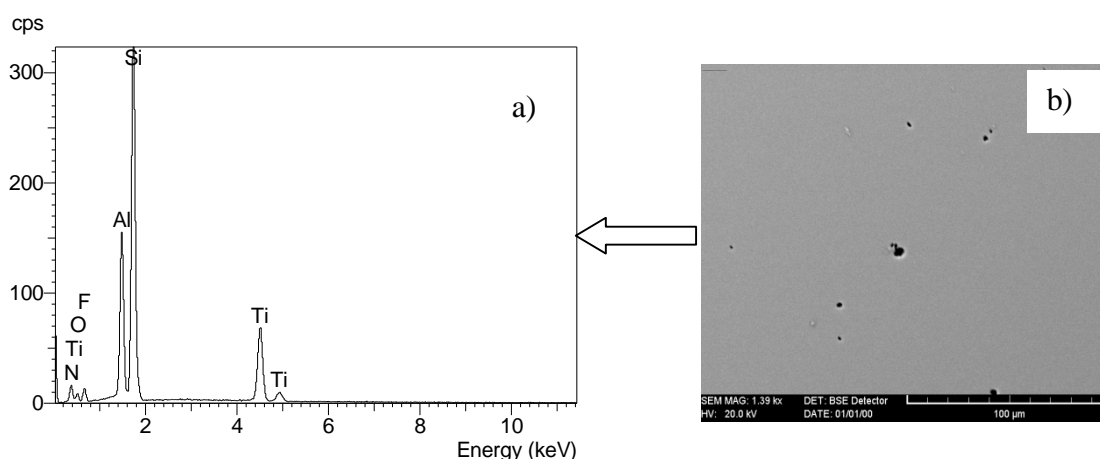


Fig.III.17 - Analyse superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB.

Ce qui est dû à la faible épaisseur de la couche Ti-Al-N qui engendre l'irradiation du substrat par les RX. Cet effet de diminution de l'épaisseur de la couche par la présence de N_2 est montré par plusieurs travaux précédents [71,84].

2.2. Etude de l'adhérence des films Ti-Al-N (Microscopie optique)

Les figures III.18 a révèlent une surface des échantillons Ti-Al-N bruts de dépôt, présentent un état de surface sans défauts majeurs [81]. Du point de vue de l'adhérence, les couches Ti-Al-N sont stables jusqu'à 800°C (fig.III.18 b, c). En dit que les couches Ti-Al sont moins stables que celles de Ti-Al-N.

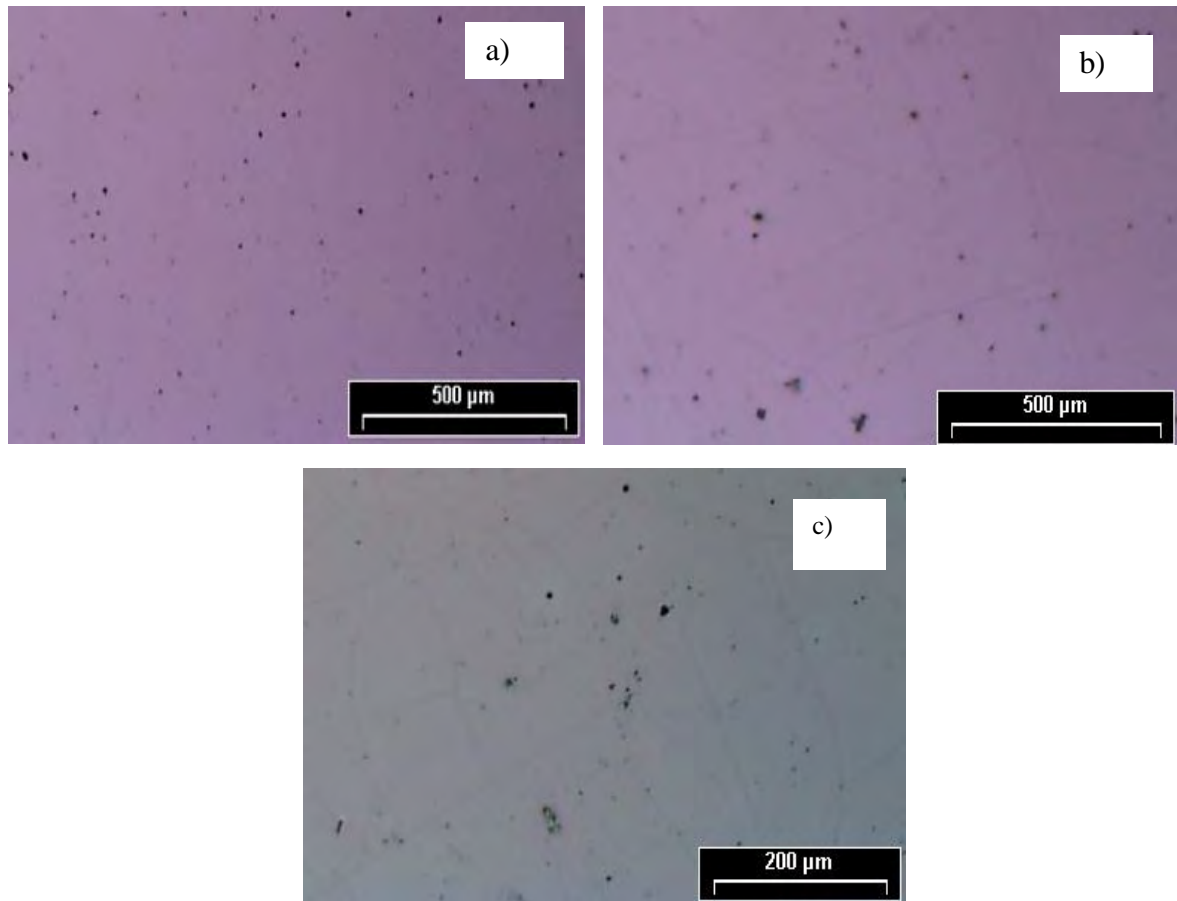


Fig.III.18 - Observation de la surface (microscopie optique): a) 25°C, b) 600°C, c) 800°C.

2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction X obtenus en utilisant la géométrie « incidence rasante » (fig.III.19), montrent la présence des raies de la phase Ti-Al-N [78] et celle de la deuxième phase Ti-N [73, 77]. On relève aussi la présence des raies du substrat de silicium.

Quand on fait varier l'angle d'incidence, on constate une variation dans les spectres. Pour un angle de 2° , on remarque l'apparition de la raie (300) Ti-Al-N qui est absente dans les spectres obtenus à 1° et 5° . Car les rayons X ont une profondeur de pénétration croissante en fonction de l'angle incidence. En effet, les raies du substrat apparaissent sur le spectre réalisé à 5° et sont absente sur celui réalisé à 1° .

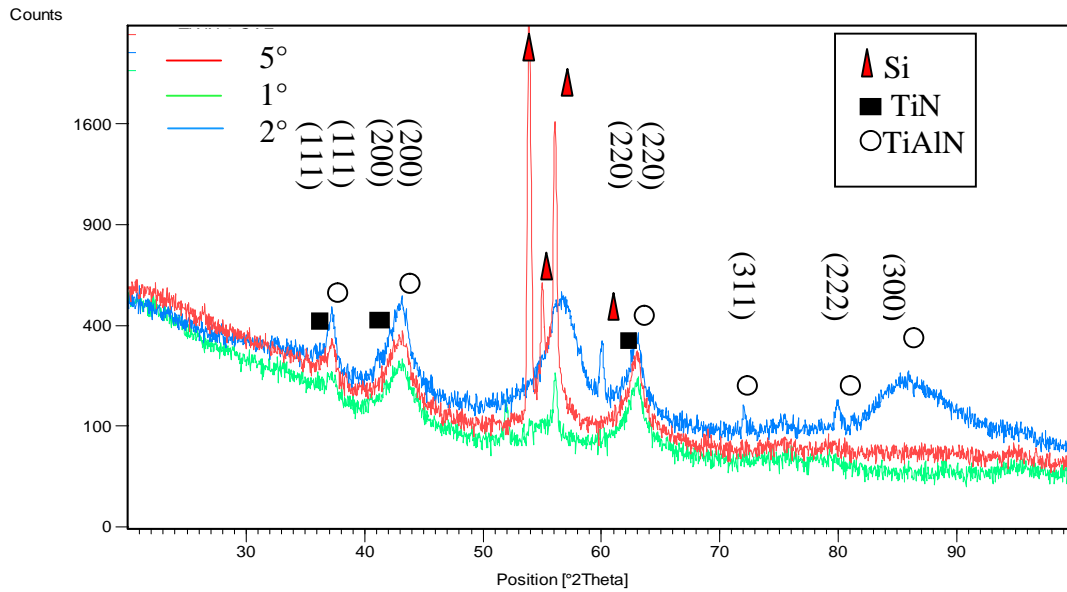


Fig. III.19 - Spectres DRX en incidence rasante (temps de dépôt 45 min).

2.4. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

A partir des micrographies des échantillons Ti-Al-N (fig.III.20), on constate qu'à 700°C il y a absence de fissures.

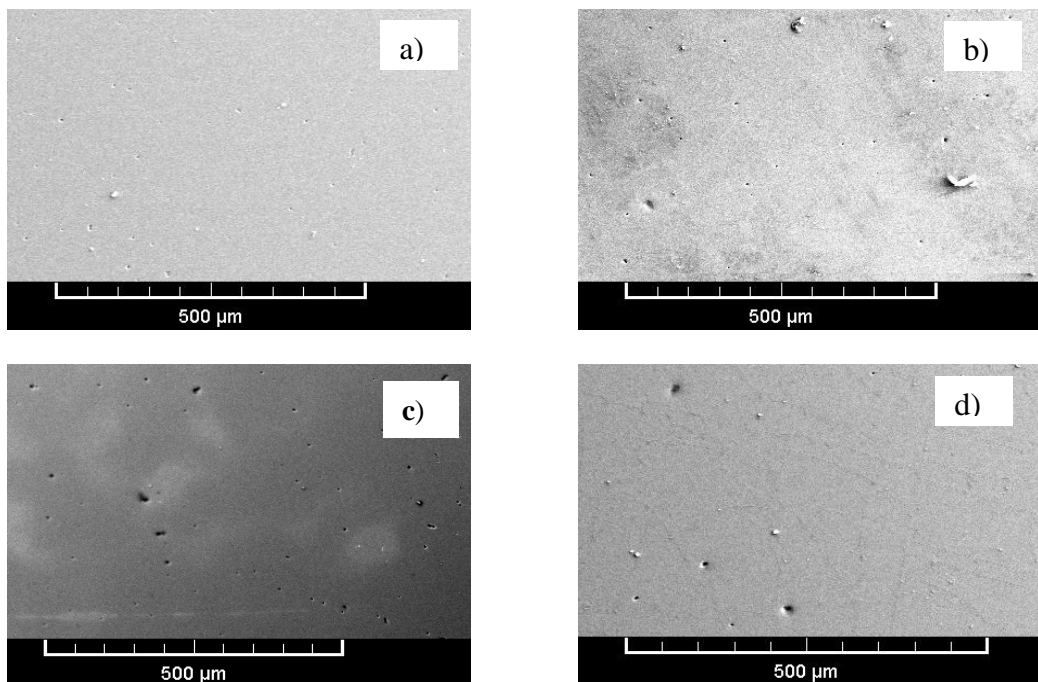


Fig. III.20 - Micrographies de l'état de surface des dépôts (MEB) :
a) 25°C, b) 600, c) 700, d) 800°C

Alors qu'à 800°C toute la surface est tapissée d'un grand nombre de fissures. On explique ce phénomène par la formation d'oxydes dont la teneur augmente avec la température [86].

2.5. Essai d'indentation

La figure III.21 représente La courbe effort-pénétration enregistrée sur la couche TiAlN. La dureté ($H = 10,304\text{GPa}$) et le module élastique ($E = 222,805\text{GPa}$) du revêtement sont déterminés à partir de la courbe charge – décharge obtenue et des équations décrites au chapitre II.8.1.

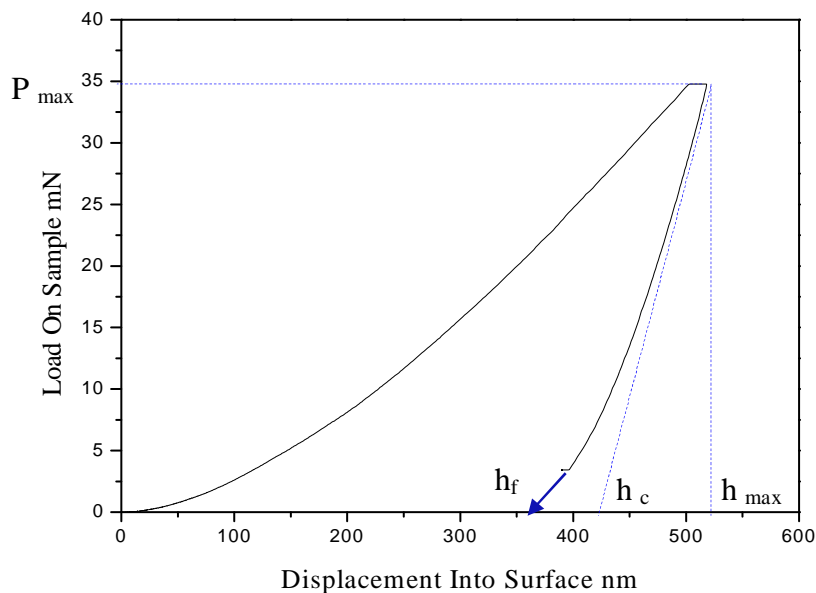


Fig. III.21. Courbe charge/décharge après nanoindentation TiAlN

3. Comparaison des propriétés des films Ti-Al et Ti-Al-N

L'étude comparative porte sur l'intensité des pics des éléments présents dans les films, l'adhérence et l'épaisseur des films de Ti-Al et Ti-Al-N.

3.1 L'intensité des pics

L'intensité des pics correspondants aux éléments Ti et Al dans la couche de Ti-Al est supérieure à celle des pics obtenus sur les couches Ti-Al-N (fig. III. 22).

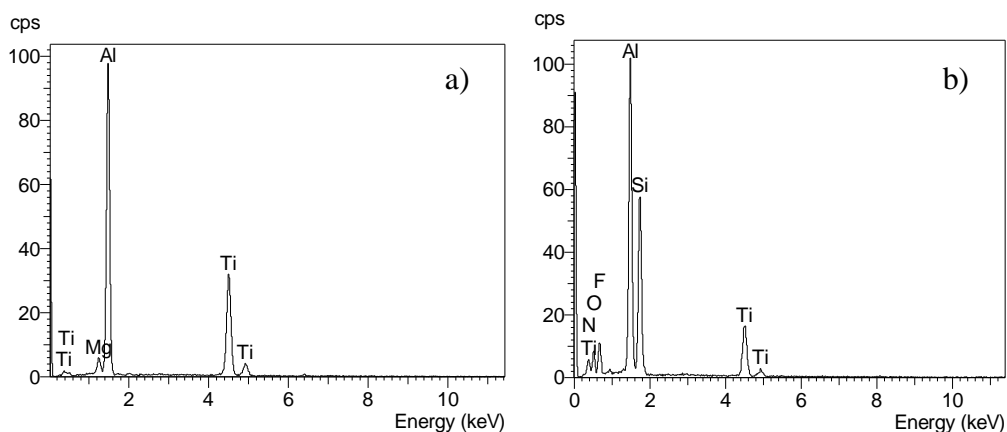


Fig.III.22 - Spectres EDS: a) Ti-Al, b) Ti-Al-N

Alors que le pic de la raie Si reste important dans le spectre de Ti-Al-N, il est absent au niveau du spectre de Ti-Al. Ceci est dû à l'épaisseur de la couche Ti-Al qui est plus importante que celle de la couche Ti-Al-N où l'absorption du faisceau électronique est moindre.

3.2. Adhérence des films

Après un recuit à 700°C pendant une heure, le revêtement Ti-Al-N (Fig.III.23a) présente une meilleure adhérence que celle de Ti-Al (fig.III.23b).

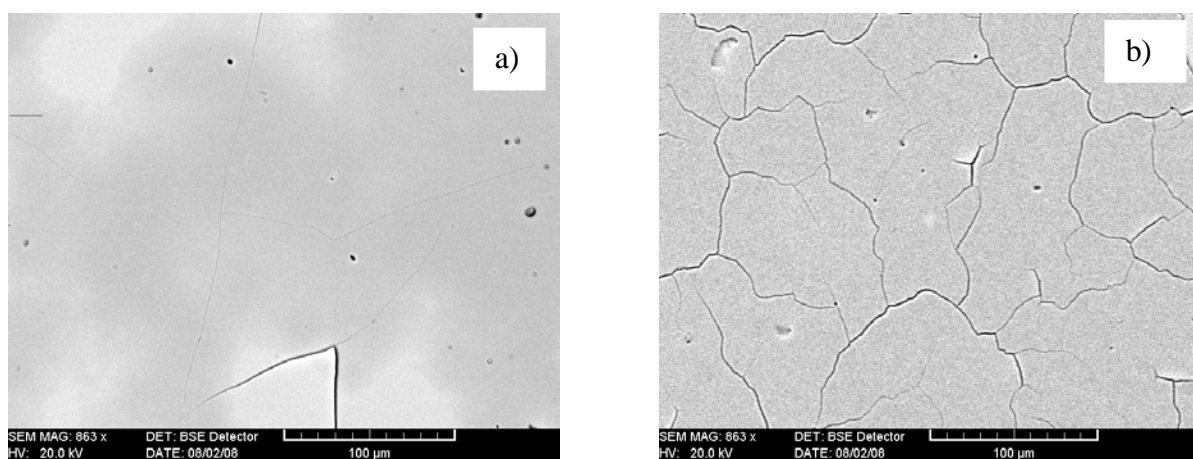


Fig. III.23 - Micrographies (MEB) de la surface (700°C) : a) Ti-AlN, b) TiAl.

Les traces laissées par la pointe, lors de l'essai d'adhérence (scratch-test) au niveau de la surface ont été observées au microscope électronique à balayage (Fig.III.24). On note que la trace obtenue sur le revêtement de TiAl est plus large et profonde que celle observée sur TiAlN.

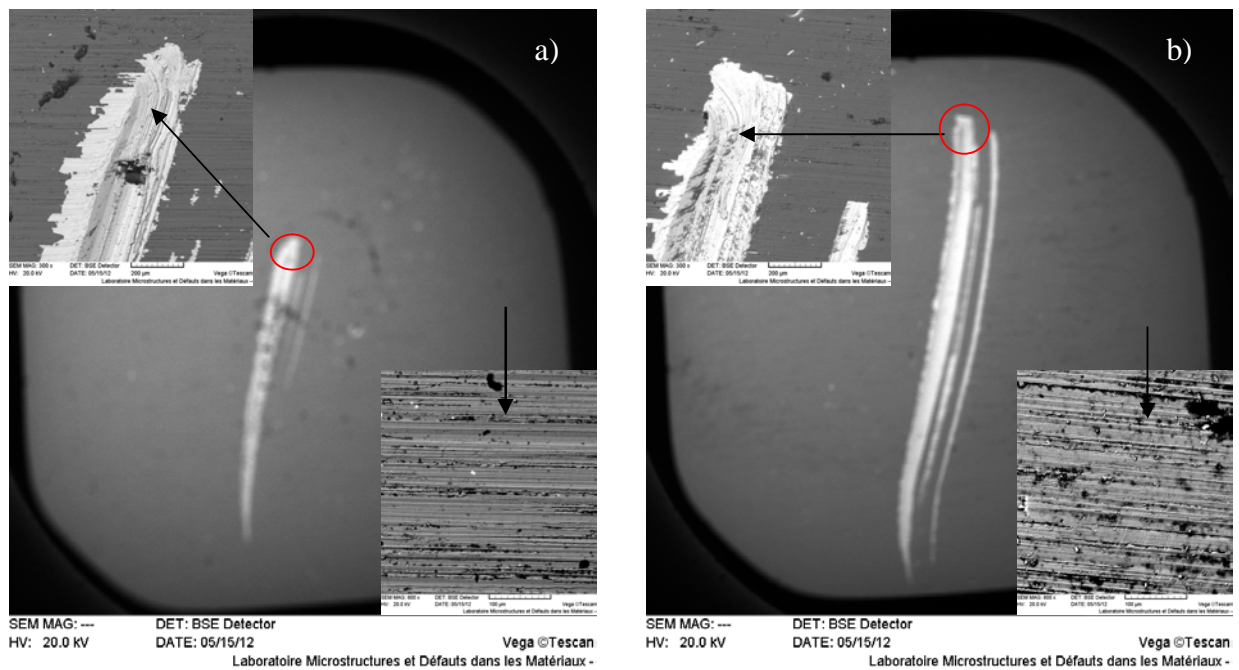


fig.III.24- Essai scratch-test : a) TiAlN, b) TiAl

3. 3. Dureté

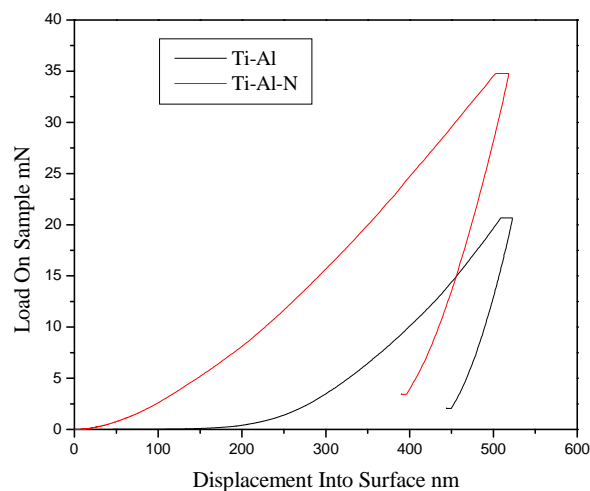


Fig. III.25. Courbes charge/décharge après nanoindentation de TiAl et TiAlN

| | module élastique E (GPa) | Dureté H (GPa) |
|---------|--------------------------|----------------|
| Ti-Al | 118,428 | 4,515 |
| Ti-Al-N | 222,805 | 10,304 |

Tableau III.1. Dureté et module de Young de revêtements TiAl et TiAlN

Les courbes charge-décharge (fig. II.25) montrent la différence des propriétés mécaniques des revêtements étudiés. Cela qui met en évidence l'effet de la

nituration des films TiAl qui fait augmenter la dureté et le module de Young d'un facteur supérieur à 2 (tab.III.1).

3. 4. Epaisseur des revêtements

L'épaisseur de la couche de Ti-Al est supérieure à celle de la couche Ti-Al-N [87]. Cette différence est due, d'une part, au taux de pulvérisation de Ti-Al-N qui est plus grand que celui de Ti-Al [71]. En effet, les liaisons interatomiques des atomes de Ti-Al-N sont fortes, car les atomes d'azote occupent les sites interstitiels, qui rend les distances interatomiques plus faibles et les forces interatomiques plus fortes. Pour casser ces liaisons, ou pulvériser la cible nitrurée, il faut dépenser plus d'énergie.

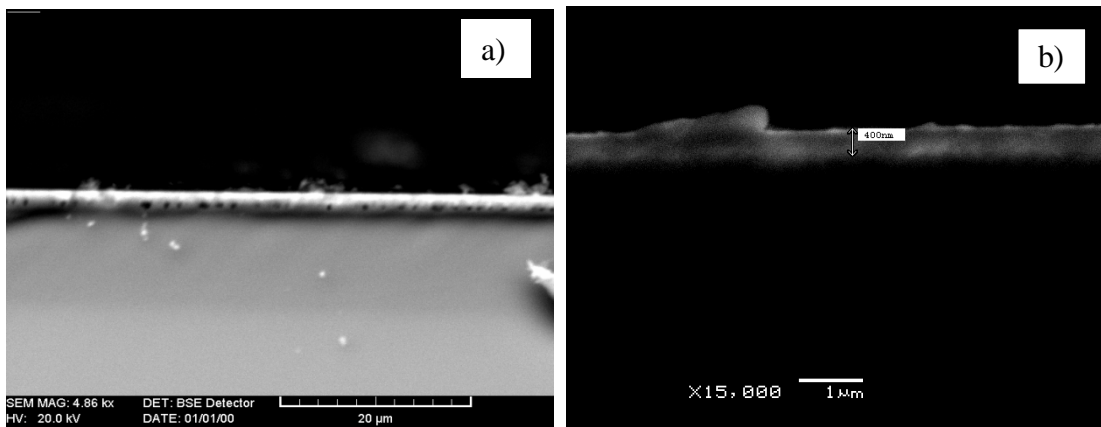


Fig.III.26 – Micrographies (MEB) - Coupes transversales: a) Ti-Al ; b) Ti-Al-N.

D'autre part, pour une pression de travail donnée, la pression partielle d'Ar se trouve diminuée, à cause de la présence de l'azote. Donc le nombre d'ions d'Argon qui viennent bombarder la cible décroît et par conséquent la vitesse de croissance des films diminue [71].

3.5. Conclusion

L'étude de la stabilité thermique des films de Ti-Al et Ti-Al-N nous permet de relever les points suivants :

- Les films Ti-Al sont stables jusqu'à 600°C(MEB) ;
- Les films Ti-Al-N sont stables jusqu'à 800°C (MEB) ;
- Les contraintes sont compressives, elles ne sont pas homogène en fonction de l'épaisseur ;
- Un pic de contrainte de 6 GPa obtenu pour une puissance de l'ordre de 250 W été observé pour des épaisseurs comprises entre 250 et 350 nm ;
- Les contraintes diminuent en fonction de la température de recuit ;
- L'épaisseur de la couche Ti-Al est supérieure à celle de Ti-Al-N.

4. Revêtements Cr-Al-N

Dans cette partie nous présentons les résultats de caractérisation de couches minces d'Al-Cr-N en faisant une corrélation entre ces résultats.

4.1. Microanalyse (EDS)

Les spectres EDS (fig.III.27a et 27b) montrent la présence du Chrome, de l'aluminium, d'azote, et des traces d'oxygène.

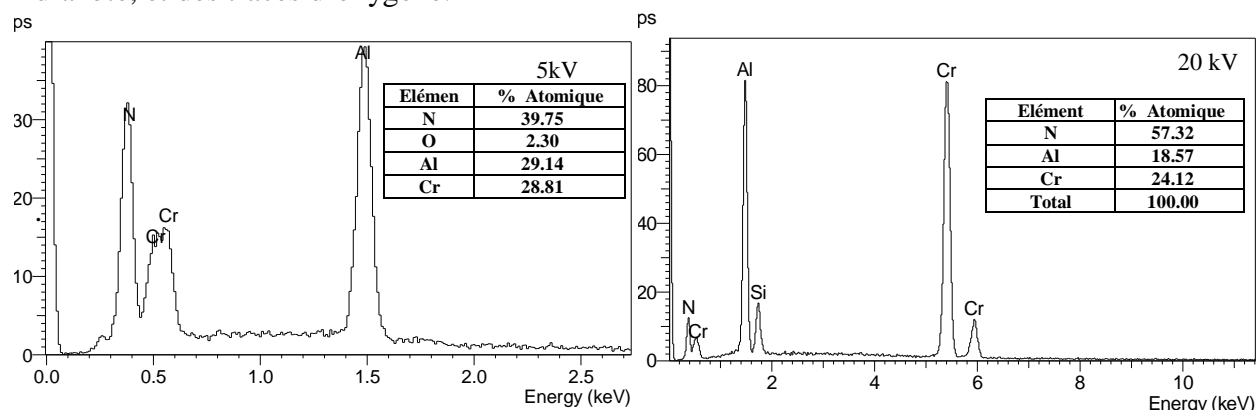


Fig. III. 27 - Spectres EDS d'une couche non recuite.

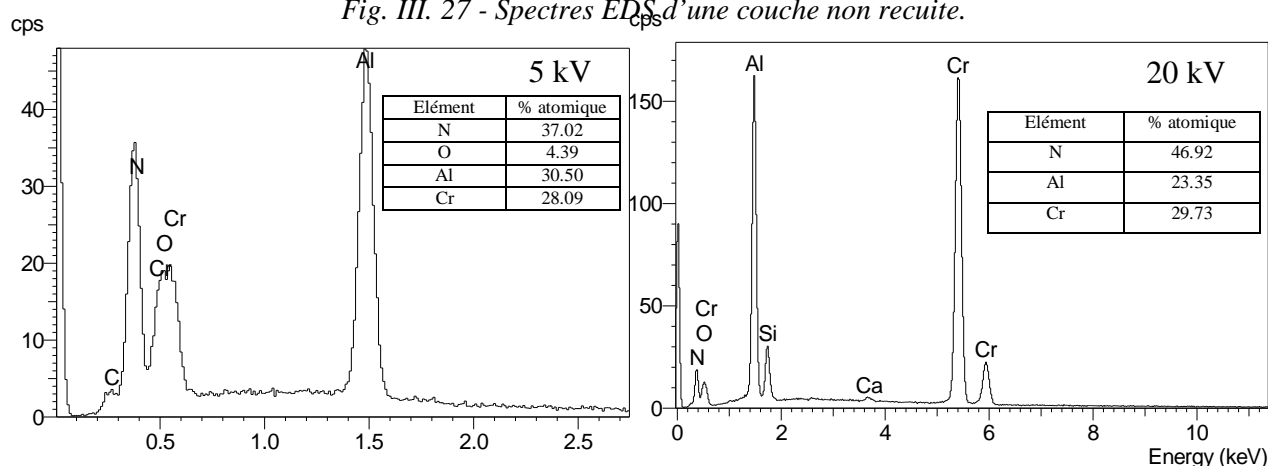


Fig. III.28- Spectres EDS d'une couche recuite 700°C.

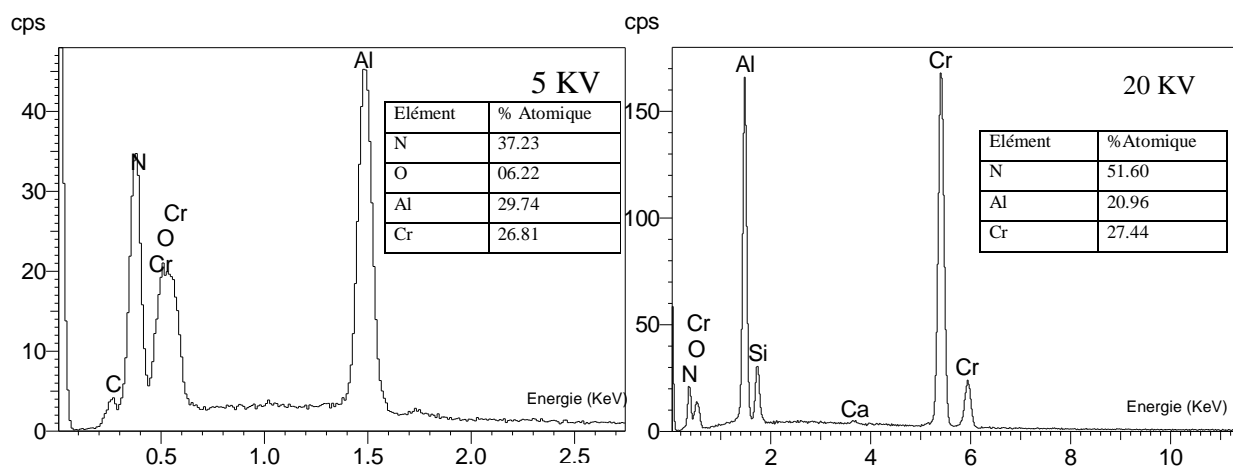


Fig. III. 29 - Spectres EDS d'une couche recuite 800°C.

4.2. Variation de la composition en fonction de la température

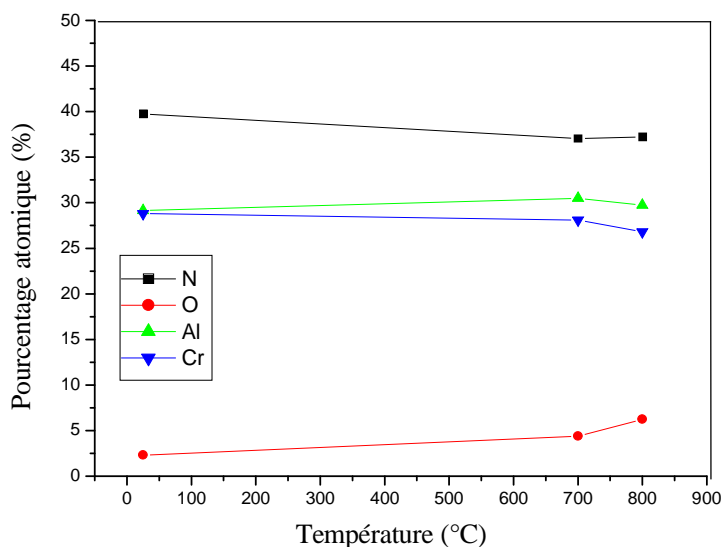


Fig. III.30 - Composition atomique des éléments en fonction de la température.

Sur la figure III.30, on note que le pourcentage atomique de l'oxygène varie faiblement (2% à 6%) avec la température. Les couches d'Al-Cr-N sont plus stables thermiquement que celles de TiAlN [85].

4.3. Variation de la composition en fonction de la pression partielle d'azote

A partir de la structure cfc de Cr-N (fig.III.31), on trouve que la stœchiométrie N/Cr= 1. Dans le cas des couches Cr-Al-N, les phases en présence sont Cr-N et Al-N (fig.III.35). Le rapport N/(Cr+Al) déterminé à partir des spectres EDS est égal à 0,57 ; valeur proche de celle donnée par le calcul théorique qui est 0,50.

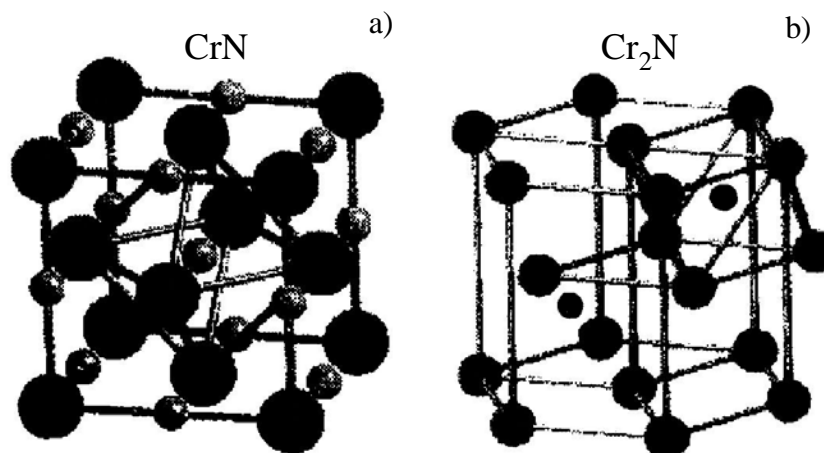


Fig.III. 31 - Structures cristallographiques du Cr-N: a) cfc type Na-Cl, b) hc

La variation du pourcentage atomique de l'oxygène est faible quand la pression d'azote augmente (fig.III.32). De même, le pourcentage atomique d'azote reste quasiment constant, ce qui montre que les couches d'Al-Cr-N déposées sont stœchiométriques.

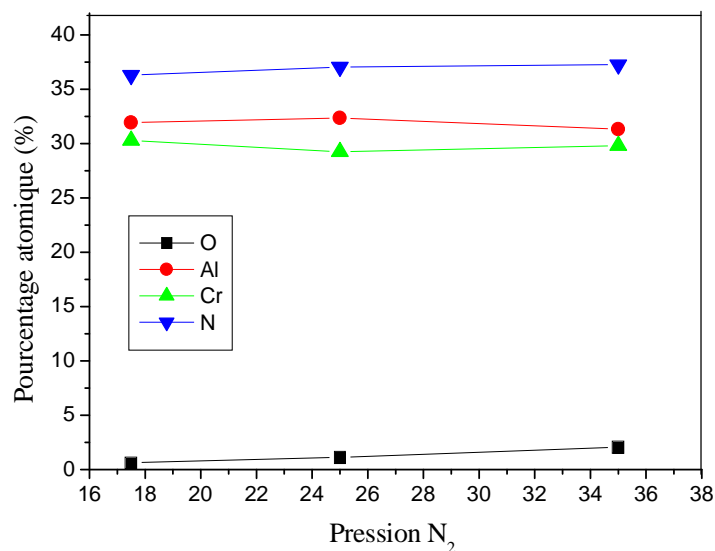


Fig. III.32 - Variation du pourcentage atomique des éléments en fonction de la pression partielle d'azote

A partir du diagramme d'équilibre (fig.III.34), on constate que le système Cr-N présente trois grandes zones :

- la première contient un mélange des phases Cr-N et Cr_2 -N.
- la deuxième zone correspond au domaine de stabilité de Cr_2 -N.
- la troisième zone correspond au domaine d'homogénéité du Cr-N.

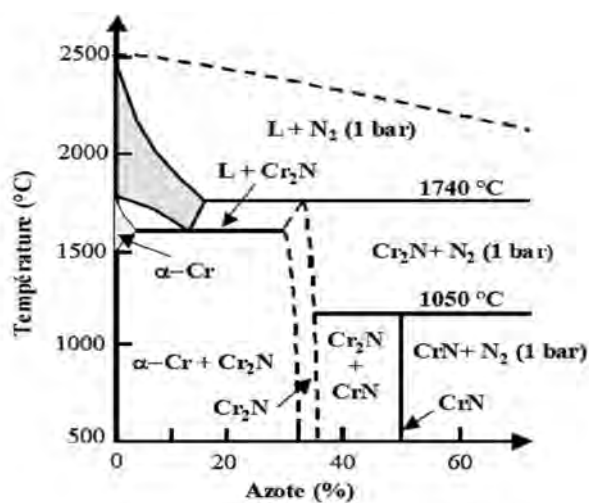


Fig. III.34 - Diagramme de phases du système Cr-N [4].

La synthèse du Cr-N stœchiométrique nécessite deux à trois fois plus d'azote que celle du Ti-N stœchiométrique qui peut être synthétisé dans un domaine de pression partielle d'azote beaucoup plus large [6].

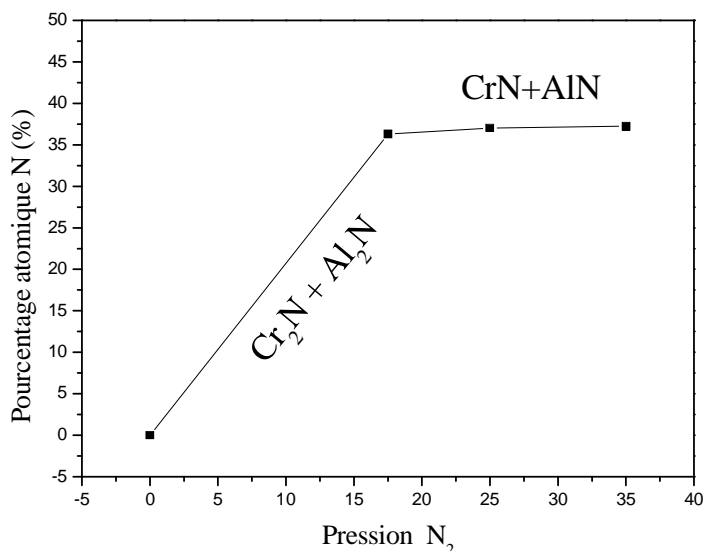


Fig.III.35 - Variation du pourcentage atomique d'azote en fonction de pression partielle d'azote [58].

La figure III.35 montre la variation du pourcentage d'azote en fonction de la pression partielle d' N_2 . La formation des phases Cr-N et Al-N s'effectue à partir de la pression partielle de 17% de la pression totale. Les points expérimentaux correspondant aux pressions partielles comprises entre 0 et 17% n'ont pas été réalisés expérimentalement, faute de disponibilité du réacteur de dépôts.

4.4. Analyse structurale par DRX

Les analyses DRX ont été réalisées en utilisant une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.54\text{\AA}$).

Les diffractogrammes (fig.III.36) réalisés sur les films Cr-Al-N déposés dans les mêmes conditions pour différents recuits, sont présentés sur deux graphes (a) et (b) selon les intervalles d'angles de diffraction $2\theta(35-55^\circ)$ et $(85-110^\circ)$ respectivement.

On relève la présence de deux phases Cr-N et Al-N. Les raies correspondant à la phase Cr-N sont étroites, ce qui dénote une bonne cristallinité de cette phase. Par contre, les raies de la phase Al-N sont plus larges et moins intenses, d'où une moindre cristallinité de cette dernière phase.

La phase Cr-N est plus stable en fonction de la température que la phase Al-N. En effet, les pics de Cr-N restent présents jusqu'à 1000 °C alors que ceux de Al-N disparaissent complètement à la même température. On note l'absence d'oxyde même à 1000°C. Cependant Y.C. Chim et *al.* [74], ont relevé que la stabilité thermique des films Al-Cr-N commence à se dégrader à partir de 900°C.

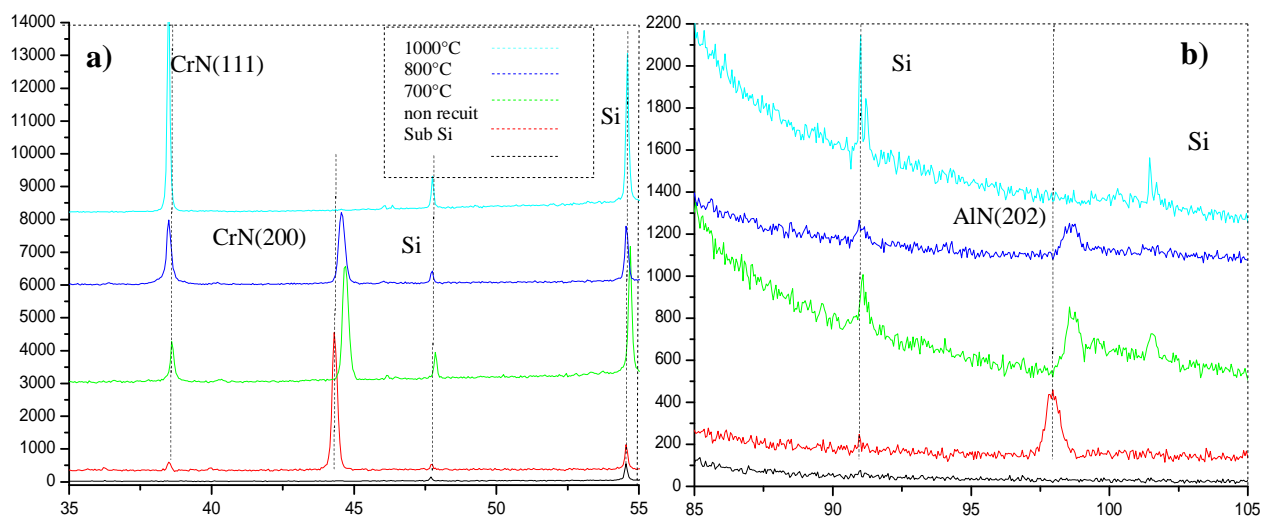


Fig.III.36 - Spectres DRX - Cr-Al-N, recuits à différentes températures.

Les couches Cr-N sont stables thermiquement jusqu'à 700°C [88, 97]. Alors que les couches Cr-Al-N sont stables jusqu'à 1000°C. La présence de l'Al améliore les propriétés thermiques des films [83, 98]. On observe aussi une translation du pic (200) CrN et du pic (202)Al-N vers les grands angles. En effet, les films Cr-Al-N élaborés par PVD (bombardement) contiennent des contraintes résiduelles de compression [86]. Les pics de diffraction devraient se déplacer vers les petits angles. Durant les recuits il y a relaxation des contraintes les distances interréticulaires tendent à retrouver leur position initiale d'équilibre. De ce fait, les pics de diffraction se déplacent vers les grands angles.

Pour quantifier l'évolution de la structure des couches avec les recuits, nous avons représenté les intensités I_{hkl} des phases existantes en fonction de la température (fig. III.37).

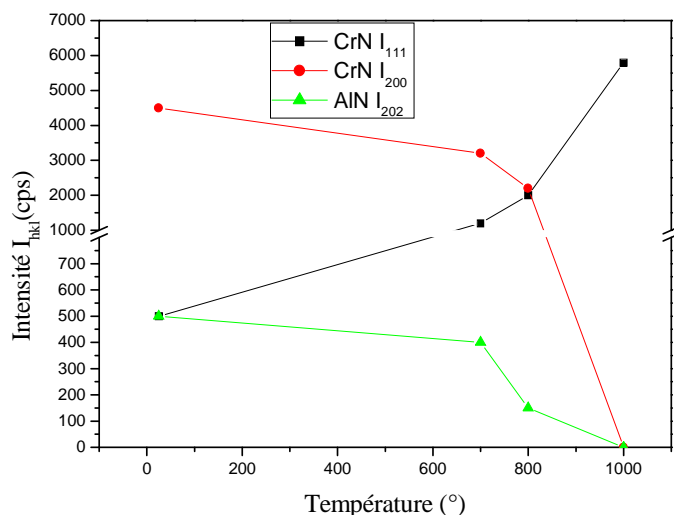


Fig. III.37 - Intensité (I_{hkl}) des pics (hkl) des phases Cr-N et Al-N.

A température ambiante il y a présence de cristallites avec différentes orientations cristallographiques. Un maximum d'intensité est observé pour la raie (200)Cr-N. A partir de 700°C l'intensité des pics (200)Cr-N et (202)Al-N diminue, alors que celle (111) Cr-N augmente [88]. A 1000°C l'intensité de la raie(111) Cr-N est maximale, alors que celle des pics(200)Cr-N et (202) Al-N est nulle.

4.5. Variation de l'épaisseur en fonction de la tension appliquée à la cible Al

L'épaisseur des couches d'Al-Cr-N (Fig. III.38) croît avec la tension appliquée à la cible. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de cette dernière, conduit à davantage d'espèces ionisées arrivant sur la cible et ce, avec une énergie d'autant plus grande. Aussi, le nombre d'espèces éjectées augmente et la vitesse de croissance des couches se trouve élevée [71].

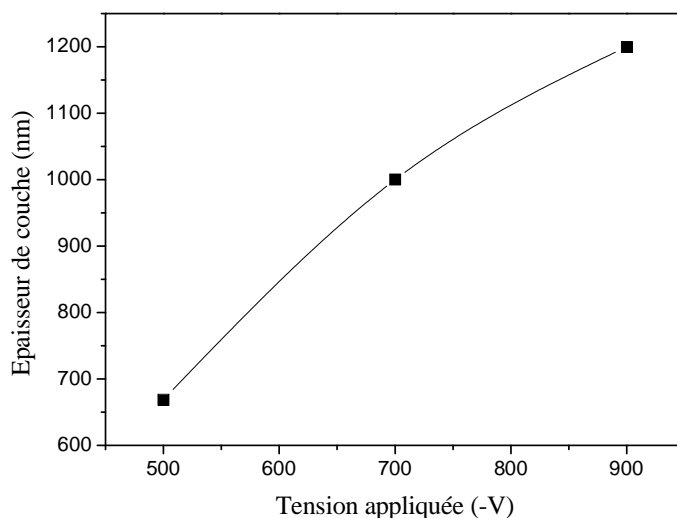


Fig. III.38 - Variation de l'épaisseur en fonction de la tension appliquée à la cible Al.

4.6. Variation de la contrainte en fonction de la température

Les contraintes résiduelles dans les couches Cr-Al-N sont déterminées par la méthode des anneaux de Newton.

On note une diminution (fig.III. 39) des contraintes résiduelles de 1.7 GPa à 0.7 GPa quand la température passe de l'ambiante à 800°C.

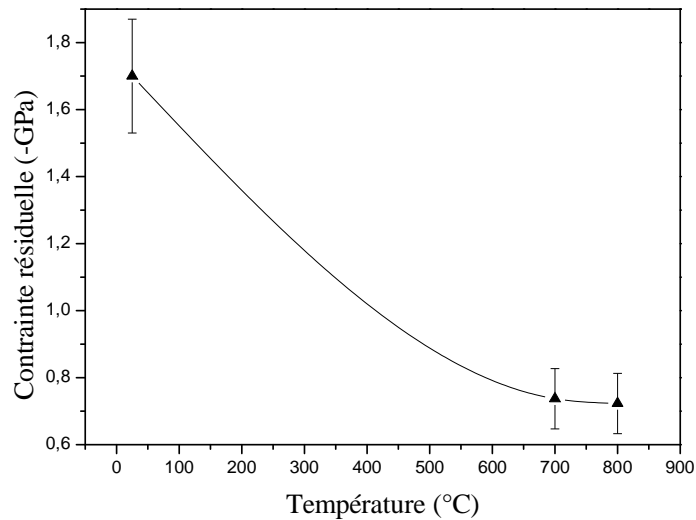


Fig. III.39 - Variation des contraintes en fonction de la température.

Sous l'effet de température, la contrainte diminue. On sait que la température favorise la diffusion des atomes et des défauts. Ce qui engendre une nouvelle distribution des éléments constituant le réseau qui fait tendre le matériau vers l'état d'équilibre. Et les contraintes se trouvent diminuées par cet effet de relaxation.

4.7. Analyse Micrographique (MEB)

4.7.1. Micrographie de la surface

D'après le micrographe de la figure III.40, on note que la surface du film Al-Cr-N brut est uniforme et ne présente pas des défauts.

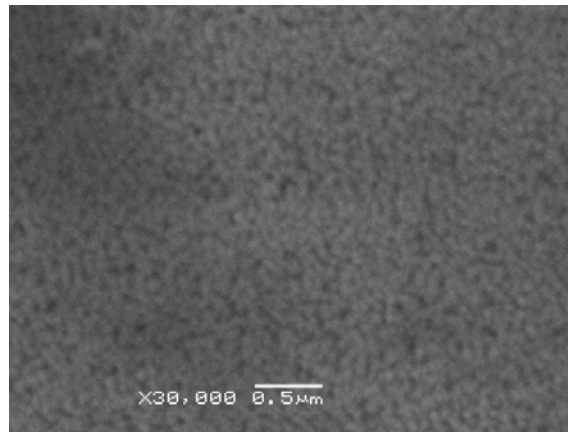


Fig. III.40 – - Micrographies (MEB) de la surface.

4.7.2. Adhérence des films

L'évolution de la morphologie des échantillons avec la température est suivie au MEB (fig.III.36). On n'observe que la surface du dépôt Al-Cr-N ne présente aucun défaut majeur. Mais à 700°C, on n'observe des fissures sur toute la surface de l'échantillon (fig.III.41b) [88]. Et à 800°C, les fissures se multiplient et se propagent sur toute la surface (fig.III.41c).

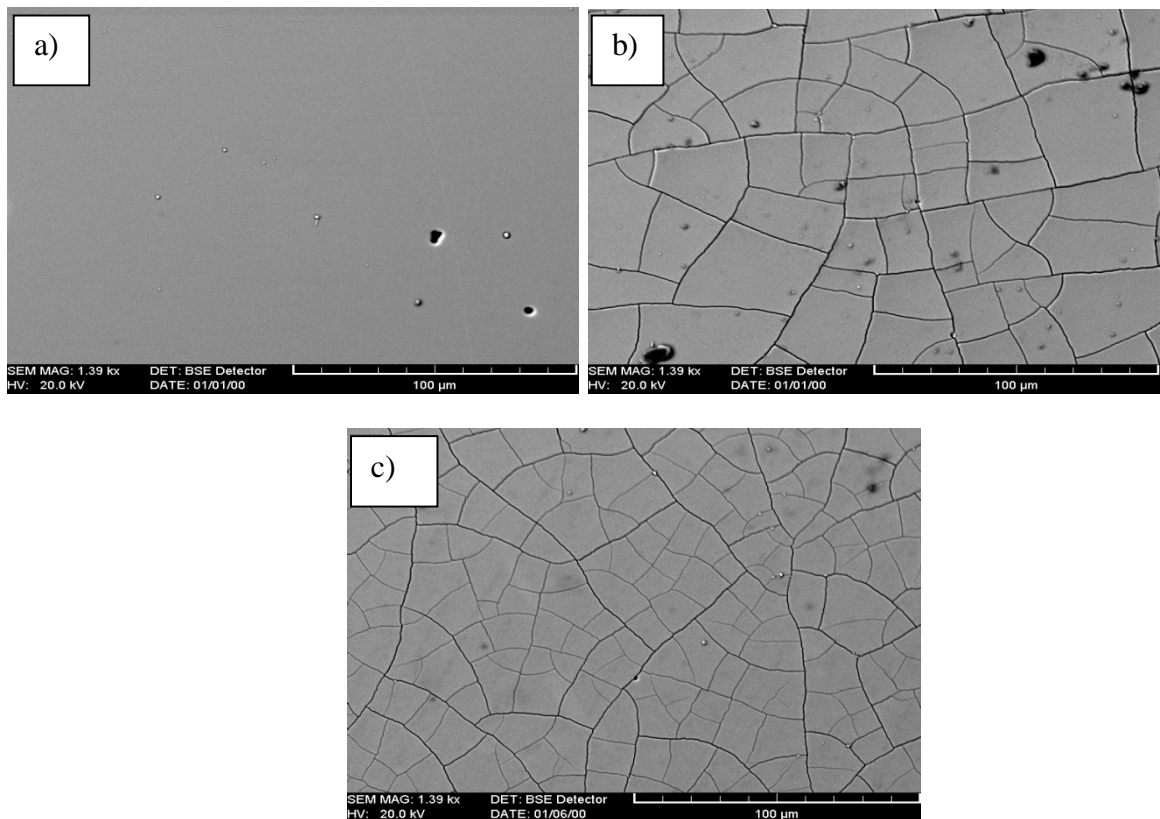


Fig.III.41 - Images de la surface : a) non recuit, b) recuit à 700, c) recuit à 800°C

Ce qui montre que ces couches ne sont pas stables mécaniquement à températures élevées. F. Z. Mammeri et *all* [98], ont également montré la mauvaise adhérence des couches Cr-Al-N à partir de 700°C.

4.7.3. Observation en coupe transversale

D'après la figure.III.42, l'épaisseur de la couche d'Al-Cr-N est de l'ordre de 1.2 μm .

La structure de la couche est de type colonnaire. Ce qui est, pratiquement, le cas de tous les dépôts obtenus par PVD. Ces colonnes ont une largeur très faible (200 nm environ).

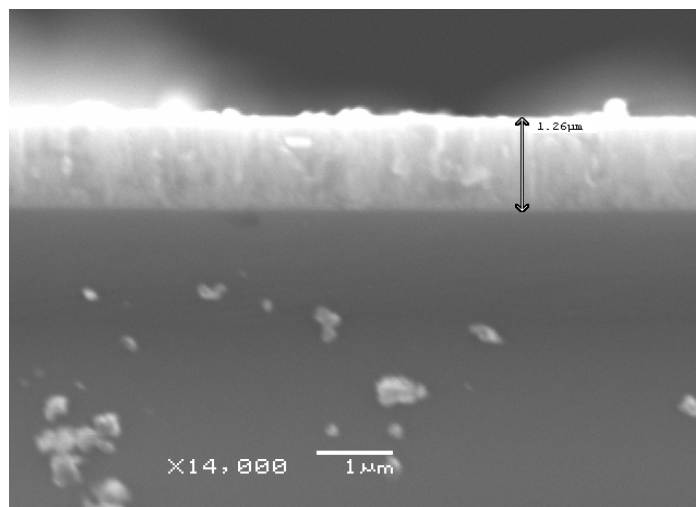


Fig. III. 42 - Coupe transversale d'un échantillon non recuit.

4.8. Variation de la composition des éléments

La variation de la composition des éléments, constituant la couche Al-Cr-N, est réalisée en faisant varier la tension cible de l'aluminium, tout en maintenant celle du chrome à -900V.

On constate que le pourcentage d'Al augmente en fonction de la puissance appliquée à la cible d'Al (fig.III.43). En effet, l'augmentation de la tension élève l'énergie des ions d'argon arrivant sur la cible.

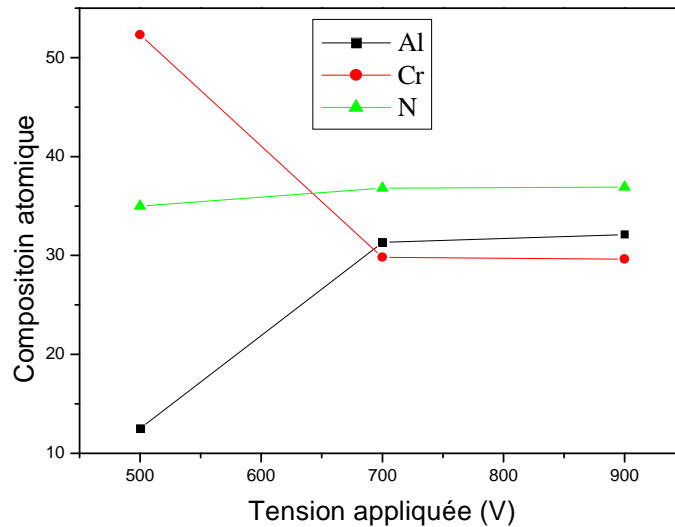


Fig. III.43 - Composition des éléments en fonction de la tension appliquée à la cible d'Al

Par conséquent, on augmente la vitesse de pulvérisation de la cible et la proportion d'Al dans le plasma ainsi que dans les couches déposées

Pour une même tension appliquée aux deux cibles (-900V), le nombre d'espèces d'aluminium pulvérisées est plus important que celui de chrome. Car le taux de l'aluminium plus fort que le chrome [88].

4.9. Conclusion

A l'issue de cette partie du travail consacré au revêtement AlCrN, nous relevons les points essentiels suivants :

- Les spectres EDS montrent la présence du Chrome, de l'aluminium, d'azote,
- L'étude de la stabilité thermique des films de AlCrN nous permet de relever que la stabilité de couche jusqu'à 900°C
- Les contraintes diminuent en fonction de la température de recuit ;
- L'épaisseur de la couche AlCrN est augmentée en fonction de la tension appliquée ;
- Les spectres DRX montrent la présence de deux phases CrN et AlN ;
- La phase stable est CrN et le pic le plus stable est CrN(111).

Conclusion générale

Perspectives

Des couches binaires TiAl, ternaires TiAlN et AlCrN ont été élaborées par PVD magnétron, utilisant un bâti à une cible sis au laboratoire « Céramiques » de l'université de Constantine) et un autre à deux du laboratoire LaBoMaP de l'ANSAM de Cluny (France).

Différents mélanges gazeux ont été utilisés pour élaborer différents dépôts. Les substrats sont des carré de silicium poli (100). Des recuits thermiques ont été effectués pour différentes températures. L'influence des paramètres de dépôt sur des propriétés mécaniques et structurales, telles que la structure, les contraintes résiduelles et la stabilité thermique des couches déposées a été étudiée.

L'analyse EDS des films Ti-Al révèle l'existence du titane et d'aluminium avec des proportions différentes. Ceci est en accord avec les taux de pulvérisation de l'Al et du Ti qui sont différents. La présence d'oxygène prépondérante dans les films élaborés en utilisant le bâti à une cible. Les couches Ti-Al-N et Al-Cr-N ont été également analysée en EDS.

L'épaisseur des films Ti-Al augmente avec le temps de dépôt. Par contre, l'épaisseur des films diminue quand on introduit de l'azote pour former TiAlN.

L'épaisseur des films AlCrN augmente avec la tension appliquée sur la cible d'aluminium.

Les recuits à différentes températures augmentent la cristallinité des films TiAl, ternaires TiAlN. Mais l'apparition progressive des fissures en fonction de la température indique leur mauvaise adhérence. Ceci est peut due aux conditions d'élaboration qui ne sont pas optimales.

Les films de TiAl sont stables jusqu'à 600°C, alors que ceux de TiAlN le sont jusqu'à 800°C. Par contre les films AlCrN sont encore plus stables (900°C).

Les contraintes sont de nature compressive. Elles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur et de la puissance RF.

Un pic de contrainte des films TiAl a été observé pour l'épaisseur de 300nm environ, et la valeur maximale de la contrainte (6GPa) est notée pour une puissance de l'ordre de 250W.

Les recuits favorisent la relaxation des contraintes résiduelles. Ainsi, il a été montré que les contraintes résiduelles diminuent en fonction de la température. Et que ce phénomène est accentué pour les faibles épaisseurs.

En perspectives, on compte faire des applications de ces revêtements sur des outils de coupe en collaboration avec les laboratoires de mécanique.

Références bibliographiques

- [1] Y. Lee, G. Jeon, H. Bae, H. Yang, *Thin Solid Films*, 414, 420-421 (2002).
- [2] M. Nordine, M. Larosson, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology*, 106, 234- (1998).
- [3] McIntyre D, Greene J.E, Hakansson G, Sundgren J, Munz W.D, *Journal of Applied Physics*, 67(3), 1542- (1990).
- [4] Zhou Y.M., Asaki R., Higashi K., Soe W.H., Yamamoto R., *Surface and Coatings Technology*, 130, 9- (2000) .
- [5] Zhang W. H., Hsieh J.H., *Surface and Coatings Technology*, 130, 240 - (2000) .
- [6] Massiani Y., Medjahed A., Gravier P., Crousier J.P., *Thin Solid Films*, 217, 31- (1992).
- [7] Musil J. *Surface and Coatings Technology*, 125, 322- (2000)
- [8] R. Gahlin, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, G. Hakosson, *Surface and Coatings Technology*, 76-77 (1995) 174-
- [9] Oden M., Almer J., Hakasson G., Olsson M., *Thin Solid Films* 377-378, 407- (2000).
- [10] Oden M., Ericsson C., Hakasson G., Ljungcrantz H., *Surface and Coatings Technology*, 114, 39- (1999).
- [11] P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 398 (1997).
- [12] A. Lousa, J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, F. Montala, L. Carreras, *Surface and Coatings Technology* 146-147, 268 (2001).
- [13] Schulz A., Stock H –R., Mayr P., Staeves J., Schmoeckel D., *Surface and Coatings Technology* 94-95, 446 (1997).
- [14] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, *Thin Solid Films* 317, 351 (1998).
- [15] R. Manory, *Surface Engineering* 3, 233 (1987)
- [16] R. J. Rodríguez, J. A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sanchez, R. Martinez, C. Labrugere, M. Lahaye , A. Guette, *Vacuum* 67(26), 559 (2002)
- [17] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblut, *Surface and Coatings Technology*, 46, 265 (1991).
- [18] D.S. Rickerby, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4 (6), 2809- (1986).
- [19] H.A. Jehn, *Surface and Coatings Technology*, 125, 212 (2000).

- [20] P. Steyer, J.P. Millet, S. Anderbouhr, P. Jacquot, *Surface Engineering*, 17 (4), 327- (2001).
- [21] J. H. Sung, T. H. Kim, S. S. Kim, *Wear* 250, 658 (2001)
- [22] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, *Surface and Coatings Technology* 177-178, 627 (2004).
- [23] P. Hones, Sanjinés R., Lévy F., *Thin Solid Films* 332, 240 (1998).
- [24] P. Huber, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach, *Surface and Coatings Technology* 174-175, 1243 (2003).
- [25] A. Inoue, T. Yamaguchi, B. G. Kim, K. Nosaki, T. Masumoto, *J. A. Phys.* 71, 3278 (1992)
- [26] M. Keunecke, K. Yamamoto, K. Bewilogua, *Thin Solid Films* 398-399, 142 (2001).
- [27] J. Musil, J. Vlcek, *Surface and Coatings Technology* 112, 162 (1999).
- [28] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vleck, *Surface and Coatings Technology*, 112 162 (1999).
- [29] H A. Jehn, *Surface and Coatings Technology* 131, 433 (2000).
- [30] K.N. Andersen, E.J. Bienk, K.O. Schweitz, H. Reitz, J.K. Chevallier, P.J. Bottiger, *Surface and Coatings Technology*, 123 219 (2000).
- [31] C. Wei, J.F. Lin, T.H. Jiang, C.F. Ai, *Thin Solid Films*, 381, 104 (2001).
- [32] U. Wiklund, P. Hedenqvist, S. Hogmark, *Surface and Coatings Technology*, 97, 771 (1997).
- [33] M. Berger, U. Wiklund, T H. Engovis, S. Jacobson, *Surface and Coatings Technology*, 1138, 116-119 (1999).
- [34] J. -E. Sundgren, *Thin Solid Films*, 128, 21 (1985).
- [35] B. O. Johansson , U. Helmersson and J.-E. Sundgren, *J. Appl. Phys.*, 58, 3112 (1985).
- [36] P. Hones P., Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2000).
- [37] R. Brüttsch, *Thin Solid Films*, 126, 313 (1985).
- [38] M. Van Stappen, L.M. Stals, M. Kerkhofs, C. Quaeys, *Surface and Coatings Technology* 74-75, 629-633 (1995)
- [39] M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. STALS, D. SCHRYVERS, *Surface and Coatings Technology*, 113, 242-250 (1999)
- [40] A. Kimura, M. Kawate, H. Hasegawa, T. Suzuki, *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 367-370 (2003)
- [41] H. Klostermann, B. Bocher, F. Fietzke, T. Modes, O. Zywitzki, *Surface and Coatings Technology*, 200, 760-764, (2005)
- [42] G. Hakansson, J.E. Sundgren, D. McIntyre, J.E. Greene, W.D. Munz, *Thin Solid Films*, 153, 55-65 (1987)

- [43] J. Musil, H. Hruby, *Thin Solid Films*, 265, 104-109, (2000).
- [44] E. Spain, J.C. Avelar-Batista, M. Letch, J. Housden, B. Lerga, *Surface and Coatings Technology*, 200, 1507-1513, (2005).
- [45] J.L. Endrino, V. Derflinger, *Surface and Coatings Technology*, 200, 988-992(2005).
- [46] S. Veprek, P. Nesladek, V. Niederhofer, F. Glatz, M. Jilek, M. Sima, *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 138- (1998).
- [47] S. Veprek, M. Haussmann, V. Reiprich, V. Shizhi, V. Dian, *Surface and Coatings Technology*, 86-87, 394- (1996).
- [48] A. Niederhofer, P. Nesladek, H.D. Mannling, V. Moto, V. Veprek, M. Jilek, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 173- (1999).
- [49] M. Disernes, J. Patscheider, F. Levy, *Surface and Coatings Technology*, 120-121, 158, (1999).
- [50] M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy, *Surface and Coatings Technology*, 108-109, 241, (1998).
- [51] R. Wiedemann, V. Weihnacht, H. Oettel, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 203, (1999).
- [52] P. Nesladek, S. Veprek, *Physica Status Solidi*, 117-53, 53 (2000).
- [53] E. Broszeit, B. Matthes, W. Herr, K.H. Kloos, *Surface and Coatings Technology*, 58, 29 (1993).
- [54] N. Axen, S.A. Jacobson, *Wear* 174 (1994) 187.
- [55] C. Heau, R.Y. Fillit, F.Vaux, F. Pascaretti, *Surface and Coatings Technology* 120 -121, 200 (1999).
- [56] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) 131.
- [57] B. Rother, H. Kappl, *Surface and Coatings Technology*, 73 (1995) 14.
- [58] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, I. Milosev, A. Zalar, *Thin Solid Films* 281-282 298 (1996).
- [59] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, *Surface and Coatings Technology* 200, 83 (2005).
- [60] K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, K. Hanaguri, *Surface and Coatings Technology* 174-175, 620 (2003).
- [61] D. Merl, P. Panjan, M. Cekada, M. Macek, *Electrochimica Acta* 49(9-10), 1527 (2004).
- [62] X. T. Zeng, S. Zhang, Muramatsu, T. *Surface and Coatings Technology* 127, 38 (2000).
- [63] Bassam Abdallah, « Dépôt de couches minces de nitrures par pulvérisation magnétron (PVD) : « Étude de la structure et de la contrainte des films » IMN, Nantes,(2009)

- [64] C. Nouveau, Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Nationale des Arts et Métiers, Cluny, (2001)
- [65] L. Chekour, Thèse de doctorat, université Mentouri, Algerie (2003).
- [66] R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, *Thin Solid Films* 270, 264 (1995).
- [67] M. Djouadi, Thèse de doctorat, Université de Paris sud (Orsay) (1995).
- [68] A. Bosseboeuf, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1989).
- [69] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics* 62 (5), 1800 (1987).
- [70] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 30 (1993).
- [71] Y. Benlatreche, Memoire de magistère, Université de Constantine, (2006).
- [72] G.G. Stoney, *R. Proc. Soc. (London)* A82, 172- (1909)
- [73] Sheng-Yi Lee, Sheng-Chang Wang, Jen-Sue Chen, Jow-Lay Huang, (2007).
- [74] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang *Thin Solid Films* 517, 4845–4849 (2009).
- [75] J. Creus, A. Billard, F. Sanchette, *Thin Solid Films* 466, 1–9 (2004).
- [76] Fanghua Mei, Nan. Shao, Lun. Wei, Geyang. Li, *Materials Letters* 59, 2210–2213 (2005).
- [77] C.V. Falub, A. Karimi, M. Ante, w. Kalss, *Surface & Coatings Technology* 201, 5891-5898 (2007).
- [78] J. L. Mo, M. H. Zhu, B. Lei, Y. X. Leng, N. Huang, *Wear* 263, 1423-1429 (2007).
- [79] Takayuki Mashiki, Hiroki, Hideto Tanoue, Hirofumi Takikawa, *Thin solid films* 516, 6650-6654 (2008).
- [80] K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka, S. Komiya, *Thin Solid Films*, 40, 155 (1977) .
- [81] M. Cekada, P. Panjan, D. Kek-Merl, M. Pajan, G. Kapun, *Vacuum* 82, 252-256 (2008).
- [82] D. Guitoume, Memoire de magistère, Université de Constantine (2008).
- [83] J. Tranchant, P.Y. Tessier, J.P. Landesman, M.A. Djouadi, B. Angleraud, P.O. Renault, B. Girault, P. Goudeau. *Surface & Coatings Technology* 201, 5891 (2007).
- [84] I. RAHIL, Memoire de magistère, Université de Constantine, (2008).
- [85] D. Rafaja, M. Štíma, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, L. Havela, R. Kužel *Journal of Alloys and Compounds* 378, 107–111 (2004).
- [86] M. Hirai, Y. Ueno, T. Suzuki, W. Jiang, C. Grigoriu, K. Yatsui, *Jpn. J. Applied Physics*, 1056-1060, 40 (2001).
- [87] A. Horling, L. Hultman, M. Ode, J. Sjolén, L. Karlsson, *Surface & Coatings Technology* 191, 384–392 (2005).
- [88] J. Lin^a, B. Mishra^a, J.J. Moore^{a*}, W.D. Sporoul^b, *Surface & Coatings Technology* 202, 3272-3283 (2008).
- [89] U. Wahlström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Green, *Thin Solid Films* 235, 62-70 (1993).

- [90] D. Rafaja, M. Šíma, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, L. Havela, R. Kužel, J. Alloys Comp. 378, 107-111,(2004).
- [91] P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Surf. Coat. Technol. 185, 245-253, (2004).
- [92] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Thin Solid Films 339, 203-208, 1999.
- [93] P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, Surf. Coat. Technol. 185, 245-253, (2004).
- [94] W.C. Olivier, G.M. Pharr, Journal of Materials Research 7(6), 1564-1583(1992).
- [95] M. Diserens , Thèse de Doctorat , Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2000)
- [96] M. Kawate, A.K. Hashimoto, T. Suzuki, Oxidation resistance of Cr_{1-x}Al_xN and Ti_{1-x}Al_xN films. Surface and Coatings Technology, 165, 163-167, (2003).
- [97] Li Chen , Jörg Paulitsch , Yong Du , Paul H. Mayrhofer , Surface & Coatings Technology 206, 2954–2960, (2012).
- [98] F. A. Mammeri, Memoire de magistère, Université de Constantine, (2008).
- [99] A. Mege Thèse de Doctorat N° d'ordre 2008-ISAL-0079, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2008).
- [100] R. Consiglio, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1997).

Résumé

Cette étude porte sur l'élaboration par PVD et la caractérisation des dépôts de couches minces dures à base de matériaux de transition Ti, Cr dopés avec les éléments aluminium et / ou azote.

Des films de TiAl, TiAlN et AlCrN ont été préparés par pulvérisation cathodique RF. L'influence de l'épaisseur des films sur les contraintes résiduelles a été étudiée.

L'analyse des contraintes résiduelles par le dispositif Anneaux de Newton montre qu'elles sont de nature compressive, et ne sont pas homogène en fonction de l'épaisseur.

Un pic de contrainte de 6GPa obtenu pour une puissance de l'ordre de 250 W été observé pour des épaisseurs comprises entre 250 et 350 nm pour les couches TiAl.

Les contraintes diminuent en fonction de la température des recuits subis par les revêtements TiAl et AlCrN.

L'épaisseur de la couche AlCrN augmente en fonction de la tension appliquée

Le suivi de recuits à différentes températures d'échantillons revêtus TiAl, TiAlN et AlCrN nous permet de relever que les films Ti-Al sont stables jusqu'à 600°C ; les films Ti-Al-N sont stables jusqu'à 800°C et les films Al-Cr-N sont stables jusqu'à 900°C.

Mots clés : *Revêtements durs, PVD, Contraintes résiduelle, stabilité thermique*

Abstract

This study focuses on the development and characterization of PVD thin film deposition of hard materials based on transition Ti, Cr doped with aluminum elements and / or nitrogen.

Films TiAl, TiAlN and AlCrN were prepared by RF sputtering. The influence of film thickness on residual stresses was investigated.

Analysis of residual stresses by the device shows that Newton's rings are compressive in nature, and are not homogeneous in terms of thickness.

A peak stress 6GPa obtained for a power of about 250 W was observed for thicknesses of between 250 and 350 nm for the TiAl layer.

Stresses decrease with temperature annealed suffered by AlCrN coatings and TiAl.

The thickness of the layer increases with AlCrN the voltage applied

Monitoring annealed at different temperatures samples coated TiAl, TiAlN and AlCrN we can note that Ti-Al films are stable up to 600 ° C; films Ti-Al-N are stable up to 800 ° C films and Al-Cr-N are stable up to 900 ° C.

Keywords: Hard coatings, PVD, Residual Stress, stability thermique

Résumé

L'objet de cette étude est la caractérisation de revêtements déposés par PVD. Ces dépôts sont élaborés en utilisant les matériaux de transition Ti, Cr dopés avec les éléments aluminium et / ou azote. Ainsi, des films minces TiAl, TiAlN et AlCrN ont été préparés par pulvérisation cathodique RF. L'influence de l'épaisseur des films sur les contraintes résiduelles a été étudiée. La détermination des contraintes résiduelles est menée en utilisant le dispositif des Anneaux de Newton. Il a été montré que les contraintes sont compressives, et ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur. Dans les cas des films TiAl, élaborés pour une puissance de 250W, un pic de contrainte de 6GPa est observé autour de l'épaisseur de 300nm. Par ailleurs, on note la diminution des contraintes en fonction de la température de recuit dans les revêtements TiAl et AlCrN.

Des recuits d'échantillons revêtus TiAl, TiAlN et AlCrN, faits à différentes températures, montrent que les films Al-Cr-N sont les plus stables et résistants à l'oxydation.

Mots clés : *Revêtements durs, PVD, Contraintes résiduelles, résistance à l'oxydation..*

ملخص:

هذه الدراسة تتناول تحضير و فحص الشرائح الرقيقة القاسية و التي تتكون أساسا من تيتان الألمنيوم ونيتروجين تيتان الألمنيوم و نيتروجين كروم الألمنيوم و المحضرة بواسطة PVD.

قمنا بتحضير شرائح رقيقة من تيتان الألمنيوم ونيتروجين تيتان الألمنيوم و نيتروجين كروم الألمنيوم بواسطة تقنية PVD ، و كذلك دراسة تأثير بعض شروط التحضير (السك و القدرة المطبقة) على بعض خصائص هاته الشرائح مثل: الاجهادات المتبقية

دراسة الإجهادات المتبقية بواسطة جهاز حلقات نيوتن بدلالة سمك الشرائح الرقيقة تبين وجود نتوء بين 200 و 400 ن م.

كما تبين الدراسات أن الإجهادات المتبقية تتناقص قيمتها مع زيادة درجة المعالجة الحرارية. لقد تم دراسة الاستقرار الحراري لشرائح . و وضحت دراسة الأشعة السينية للعينات المعالجة حراريا عند درجات حرارة مختلفة أن هذه الشرائح مستقرة حتى درجة حرارة 600°م. بالنسبة لتيتان الألمنيوم و 800°م بالنسبة لنيتروجين تيتان الألمنيوم و 900°م بالنسبة لنيتروجين كروم الألمنيوم

الكلمات المفتاحية: الشرائح القاسية، الإجهادات المتبقية، الاستقرار الحراري.