

République Algérienne Démocratique & Populaire
Ministère de L'enseignement supérieur
& de la recherche scientifique

UNIVERSITE FRERES MENTOURI DE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : 241 / Ds / 2018.
Série : 20 / Phy / 2018.

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences Physiques
Spécialité : Sciences des Matériaux.
Option : Matériaux en couches minces.

Intitulé :

Caractérisation de couches minces dures élaborées par PVD

Dergham Driss

Soutenue le 05 / 12 / 2018.

Devant le jury :

Présidente : Roustila Atika Prof. Université UMC Constantine 1.

Rapporteur : Chekour Lounis Prof. Université UMC Constantine 1.

Examineurs :

Boumaiza Ahcène Prof. Université M. S. Ben Yahia - Jijel.

Saoula Nadia M. Recherche CDTA – Alger.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans trois laboratoires différents : LMDM « Laboratoire de Microstructure et défauts dans les Matériaux » Université Frères Mentouri Constantine 1, le laboratoire CDTA « Equipe plasma et application centre de développement des technologies Avancées » d'Alger et à l'ENSAM « Ecole Nationale d'art et Métiers » de Cluny - France Où j'ai effectué un stage d'un mois.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Lounis Chekour Professeur à l'université Frères Mentouri constantine1 du Laboratoire LMDM, d'avoir suivi et rapporté ce travail de thèse, Messieurs Hassani Salim et Mohamed Ouchabane, Mademoiselle Nadia Saoula, directeurs de Laboratoires au centre de développement des technologies Avancées « équipe Plasma et applications », pour leur aide et leur disponibilité. J'exprime ma reconnaissance à Madame Corinne Nouveau Professeur à l'école ENSAM Cluny France, pour m'avoir reçu dans son laboratoire lors de mon stage.

Un grand remerciement au technicien de Laboratoires plasma et applications.

Je voudrais exprimer toute la reconnaissance que je dois à ma famille, ma mère, mon père, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, ma femme Baghriche L, mes frères et sœurs.

Je remercie également mes amis et collègues au centre de développement des technologies Avancées. Je remercie mes amis, et mes collègues à l'université de Constantine 1.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Roustila Atika, Professeur à l'Université Constantine1, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie vivement Ahcène Boumaiza, Professeur à l'Université « Mohamed Seddik Benyahia » de Jijel, Melle Nadia Saoula Maître de recherche au centre de développement des technologies Avancées Alger, de m'avoir fait l'honneur d'être membres de jury.

DEDICACES

A mes chers parents ;

A mes filles

Raoussene, Loujeine Mayar, Noursine,

A Ma femme, Mes frères et sœur.

A Mes beaux-frères et belle-sœur en particulier Samia;

Sans oublier mes neveux et nièces;

A tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin ;

Je dédie cette thèse.

Table des matières

Introduction générale	
<i>Introduction générale</i>	1
<i>Système Ti-Si</i>	1
<i>Système Ti-Si-N</i>	2
<i>Système Ti-Si-C</i>	3
<i>Références bibliographique introduction générale</i>	6
Chapitre I : Généralités sur les matériaux durs en couches minces	
<i>Introduction</i>	9
<i>I. Couches minces</i>	10
<i>I.1. Définition</i>	10
<i>I.2. Formation d'une couche mince</i>	10
<i>I.3. Couches minces dures</i>	12
<i>I.3.1. Les matériaux à caractère métallique</i>	13
<i>I.3.2. Les matériaux à caractère covalents</i>	13
<i>I.3.3. Les matériaux à caractère Ioniques ou Hétéropolaire</i>	13
<i>I.4. Revêtements durs en couches minces</i>	14
<i>I.4.1. Revêtements durs à une couche</i>	14
<i>I.4.2. Revêtements durs à plusieurs couches</i>	15
<i>I.5. Les super-réseaux</i>	16
<i>I.6. Nano-composites</i>	16
<i>I.7. Le Titane</i>	17
<i>I.7.1. Structure</i>	18
<i>I.7.2. Les alliages de Titane</i>	18
<i>I.7.2.1. Propriétés physiques du titane et de ses alliages</i>	19
<i>I.7.2.2. Les composés (TiSi, TiSiN, TiSiC)</i>	19
<i>I.8. Conclusion</i>	21
<i>Références bibliographiques</i>	22
Chapitre II : Techniques de dépôts & Caractérisation	
<i>II-1. Techniques d'élaboration sous vide des couches minces</i>	25
<i>II.1.1. Système de pompage</i>	25
<i>II.1.2. Plasma</i>	27
<i>II.1.3. Différents procédés de dépôts sous vide</i>	28

Table des matières

II.1.3.1. Evaporation thermique.....	29
II.1.3.2. Évaporation par effet Joule.....	30
II.1.3.3. Pulvérisation cathodique.....	30
a) Pulvérisation Magnétron.....	31
b) Le procédé diode DC.....	33
c) Le procédé diode RF.....	33
II.1.3.4. PECVD (Plasma-Enhanced CVD).....	34
II.2. Procédure de depot.....	34
II.2.1. L'enceinte de dépôt.....	34
II.2.2. Système d'alimentation.....	35
II.2.3. Système de refroidissement.....	35
II.2.4. Préparation des substrats.....	35
II.2.5. Nettoyage des substrats.....	36
II.2.5.1. Nettoyage Chimique.....	36
II.2. 5.2. Nettoyage Ionique (Etching).....	37
II.2.6. Nettoyage de la Cible.....	37
II.3. Procédure de dépôt.....	37
II.3. 1. Dépôt des Couches Ti-Si par évaporation thermique.....	37
II.3.2. Dépôt des couches Ti-Si-N.....	39
II.3.3. Dépôt des Couches Ti-Si-C.....	41
II.4. Méthodes de Caractérisation.....	43
II.4. 1. Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	43
II.4. 2. Analyse en dispersion d'énergie.....	44
II.4. 3. Diffraction des Rayons X.....	45
II.4. 3.1. Mesure de la Taille des Grains.....	48
II.4. 4. Spectroscopie Raman.....	49
II.4. 5. Corrosimètre.....	51
II.4. 6. Détermination des Contraintes Résiduelles.....	52
II.4. 7. La Nanoindentation.....	55
II.4.8. Tests tribologiques.....	58
Références bibliographiques.....	61

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Effet du Silicium sur les couches Ti-Si déposées par évaporation thermique.....	64
---	----

Table des matières

III. 1.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	64
III.1.2. Observation MEB.....	65
III.1.3. Spectroscopie Raman	66
III.1.4. Taille des grains	67
III.1.5. Dureté et Module de Young.....	68
III.1.6. Résistance aux déformations Elastiques.....	69
III.1.7. Résistance des couches aux déformations plastiques.....	70
III.1.8. Evolution du coefficient du frottement.....	71
III.1.9. Comportement des couches : Corrosion.....	72
III.1.10. Conclusion.....	74
Références bibliographiques.....	75
III.2. Effet du Silicium sur les couches Ti-Si-N déposées par pulvérisation magnétron	79
III. 2.1. Analyse par diffraction des Rayons X.....	79
III. 2.2. Observation MEB.....	80
III. 2.5. Spectres Raman - Couches Ti-Si-N.....	81
III. 2.3. Taille des grains.....	83
III. 2.4. Contraintes résiduelles.....	83
III. 2.6. Propriétés Mécaniques.....	84
III. 2.7. Résistance élastique des films.....	86
III. 2.8. Résistance aux déformations plastiques.....	87
III. 2.9. Évolution du coefficient du frottement Ti-Si-N.....	87
III. 2.10. Conclusion.....	89
Références bibliographiques.....	90
III.3 Effet du Carbone sur les couches Ti-Si-C déposées par PVD-PECVD.....	93
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	93
III.3.1. Microstructure (MEB)	93
III.3.3. Spectres Raman.....	94
III.3.4. Taille des grains.....	96
III.3.5. Dureté et Module de Young.....	96
III.3.6. Résistance aux déformations élastique.....	98
III.3.7. Résistance aux déformations Plastiques.....	99
III.3.8. Evolution du coefficient du frottement Ti-Si-C.....	100
III.3.9 Conclusion.....	101
Références bibliographiques.....	103

Table des matières

<i>III.4.Elaboration et caractérisation de revêtements TiAl et TiAlN TiAl, TiAlN</i>	106
<i>III.4.1 Système TiAl</i>	106
<i>III.4.1.1. Analyse EDS</i>	106
<i>III.4.1.2. Stabilité thermique des films</i>	106
<i>III.4.1.3. Etude de l'adhérence des films TiAl (Microscopie optique)</i>	109
<i>III.4.1.4. Mode de croissance des films</i>	109
<i>III.4.1.5. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur</i>	110
<i>III.4.1.6. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la température</i>	112
<i>III.4.1.7. Observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	113
<i>III.4.2. Revêtements Ti-Al-N</i>	114
<i>III.4.2.1. Analyse EDS</i>	114
<i>4.2.2. observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	115
<i>III.4.2.3. Comparaison des propriétés des films Ti-Al et Ti-Al-N</i>	116
<i>III.4.2.4. Conclusion</i>	119
<i>Références bibliographiques</i>	120
<i>Conclusion générale</i>	121

Liste des symboles et nomenclature

d : Distance interréticulaire,
 hkl : Plans réticulaire,
 λ : Longueur d'onde,
 θ : Angle d'incidence,
 g : Taille des grains,
 β : Largeur à mi-hauteur,
 σ : Contrainte moyenne,
 σ_{int} : Contrainte intrinsèque,
 σ_{th} : Contrainte intrinsèque,
 ν_s : Coefficient de Poisson du substrat,
 H : Dureté,
 E : Module de Young,
 E_{corr} : Potentiel de corrosion,
 I_{corr} : Densité de courant de corrosion,
 R_p : Résistance de polarisation,
 E_r : Module de Young Effectif,
 ν : Coefficient de Poisson,
 E_s : Module de 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.

Liste des figures

Chapitre I

Fig. I.1	<i>Classement des matériaux</i>	13
Fig. I.2	<i>Titane bêta</i>	18

Chapitre II

Fig. II.1	<i>Méthodes générales de dépôt en couches minces sous vide</i>	25
Fig. II.2	<i>Principe de pulvérisation</i>	29
Fig. II.3	<i>Différentes techniques d'évaporation</i>	30
Fig. II.4	<i>Trajectoire des électrons</i>	31
Fig. II.5	<i>Principe de la pulvérisation magnétron</i>	32
Fig. II.6	<i>Pulvérisation Radio fréquence</i>	33
Fig. II.7	<i>Creuset utilisé pour le dépôt des couches Ti-Si</i>	35
Fig. II.8	<i>Evaporateur thermique sous vide « ALCATEL SM 601 »</i>	38
Fig. II.9	<i>Bâti de pulvérisation magnétron</i>	41
Fig. II.10	<i>Bâti de pulvérisation PECVD</i>	43
Fig. II.11	<i>Images du microscope électronique à balayage</i>	44
Fig. II.12	<i>Principe du MEB</i>	45
Fig. II.13	<i>Principe de la diffraction des rayons X</i>	46
Fig. II.14	<i>Schéma d'un diffractomètre Bragg-Brentano</i>	47
Fig. II.15	<i>Spectroscopie Raman</i>	50
Fig. II.16	<i>Corrosimètre utilisé pour nos tests de corrosion</i>	51
Fig. II.17	<i>Dispositif des anneaux de Newton, b) Exemple d'image d'anneaux obtenus</i>	54
Fig. II.18	<i>Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte</i>	55
Fig. II.19	<i>Courbe charge/décharge après nanoindentation</i>	57
Fig. II.20	<i>Section d'une indentation</i>	58
Fig. II.21	<i>Nanoduromètre (Bruker AXS BW/508/98/RÖ CSM)</i>	58
Fig. II.22	<i>Image de Tribomètre utilisé dans nos tests</i>	59

Chapitre III

Fig. III.1.1	<i>Spectres DRX des couches Ti-Si en fonction du taux de Si</i>	64
Fig. III.1.2	<i>Morphologie surfacique des couches Ti-Si</i>	65
Fig. III.1.3	<i>Spectres Raman des couches Ti-Si</i>	66

Fig. III.1.4	<i>Variation de la taille des grains</i>	67
Fig. III.1.5	<i>Variation de la dureté et du module de Young des couches Ti-Si</i>	69
Fig. III.1.6	<i>Résistance des couches Ti-Si aux déformations élastique</i>	69
Fig. III.1.7	<i>Résistance des couches Ti-Si aux déformations plastiques</i>	70
Fig. III.1.8	<i>Variation du coefficient du frottement en fonction du temps</i>	72
Fig. III.1.9	<i>Courbes de polarisation des échantillons Ti, et Ti-Si</i>	74
Fig. III.2.1	<i>Spectres DRX du système Ti-Si-N</i>	79
Fig. III.2.2	<i>Micrographie des couches Ti-Si-N at</i>	81
Fig. III.2.3	<i>Les spectres Raman des couches Ti-Si-N</i>	82
Fig. III.2.4	<i>Évolution de la taille des grains (Ti-Si-N) en fonction de silicium</i>	83
Fig. III.2.5	<i>Variation des contraintes résiduelles des films Ti-Si-N en fonction de Si</i>	84
Fig. III.2.6	<i>Variation de la dureté et du module de Young de TiSiN en fonction de Si</i>	85
Fig. III.2.7	<i>Résistance élastique des films Ti-Si-N en fonction de la quantité de Si</i>	86
Fig. III.2.8	<i>Résistance Plastique des films Ti-Si-N en fonction de la quantité de Si</i>	87
Fig. III.2.9	<i>Variation du coefficient du frottement de TiSiN en fonction du temps</i>	89
Fig. III.3.1	<i>Spectres DRX des couches Ti-Si-C en fonction du taux de CH₄</i>	93
Fig. III.3.2	<i>Ti-Si-C, 10% C : Observation MEB : a) Surface (b) Coupe transversale</i>	94
Fig. III. 3.3	<i>Spectres Raman des films Ti-Si-C avec différentes flux de CH₄</i>	95
Fig. III.3.4	<i>Variation de la taille des grains</i>	96
Fig. III.3.5	<i>Variation de la dureté et du module de Young en fonction du taux de CH₄</i>	97
Fig. III.3.6	<i>Variation du rapport H/E en fonction du taux de carbone</i>	98
Fig. III. 3.7	<i>Variation du rapport H³/E² en fonction du taux de carbone</i>	99
Fig. III.3.8	<i>Variation du coefficient du frottement en fonction du temps TiSiC</i>	101
Fig. III.4.1	<i>Analyse superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB</i>	106
Fig. III.4.2	<i>(EDS - 5KeV): Composition des films en fonction de la température</i>	107
Fig. III.4.3	<i>Rapports des intensités (I_i / I_{Kβ} (Al)) des éléments en fonction de la T</i>	107
Fig. III.4.4	<i>EDS (20 KeV) : Compositions des films en fonction de T</i>	108
Fig. III.4.5	<i>Rapports des intensités (I_i / I_{Kβ} (Al)) des éléments en fonction de la T</i>	109
Fig. III.4.6	<i>Microscopie optique: a) 25°C, b) 800°C, c) 900°C</i>	109
Fig. III.4.7	<i>Variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt</i>	110
Fig. III.4.8	<i>Variation des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur</i>	111
Fig. III.4.9	<i>Modèle de croissance des couches minces</i>	112
Fig. III.4.10	<i>Micrographies Mo-Cr : a) vue en coupe transversale, b) vue de surface</i>	112
Fig. III.4.11	<i>Variation des contraintes résiduelles en fonction de T de recuit</i>	113
Fig. III.4.12	<i>Micrographies du dépôt a) non recuit, b) 700, c) 800°C</i>	114
Fig. III.4.13	<i>Analyses superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB</i>	115

Fig. III.4.14	<i>Micrographies de l'état de surface des dépôts</i>	115
Fig. III.4.15	<i>Analyse superficielle - Spectres EDS: a) Ti-Al, b) Ti-Al-N</i>	116
Fig. III.4.16	<i>Micrographies (MEB) de la surface (700°C) : a) Ti-Al, b) TiAlN.</i>	117
Fig. III.4.17	<i>Essai "Scratch-test" : a) TiAlN, b) TiAl</i>	117
Fig. III.4.18	<i>Micrographies (MEB) - Coupes transversales: a) Ti-Al ; b) Ti-Al-N</i>	118
Fig. III.4.19	a) <i>Variation de l'épaisseur en fonction du taux d'azote</i>	119
	b) <i>coupes transversales MoCrN ; c) et MoCr</i>	119

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	<i>Evolution d'une couche mince</i>	12
-------------	---	----

Chapitre II

Tableau II.1	<i>Paramètres de dépôt des couches Ti-Si par évaporation thermique sous vide</i> ...	39
Tableau II.2	<i>Regroupe les conditions de dépôt des couches Ti-Si-N</i>	40

Chapitre III

Tableau III.1.1	<i>Résultats des tests de polarisation potentiodynamique</i>	73
Tableau III. 3.1	<i>Dureté et module de Young (Ti-Si-C) en fonction du taux de carbone</i>	93
Tableau III. 3.2	<i>Variation de H/Er, et H³/Er² en fonction du taux de carbone</i>	99

Introduction générale

Introduction générale

La protection des composants soumis à des conditions mécaniques sévères est devenue une préoccupation majeure dans de nombreux secteurs industriels comme l'aéronautique (ailettes de turbines fixes, pièces d'usure et d'abrasion, etc.), automobile (têtes de soupape, pales de turbocompresseur, pistons, etc.), l'usinage de nouveaux matériaux réfractaires ou composites (outils de coupe, etc.). Les revêtements durs améliorent de manière significative la durée de vie et la tenue en service des composants et des outils soumis à l'usure. Lorsque ces revêtements sont intimement liés aux matériaux support (bon niveau d'adhérence), ils permettent de lui procurer de nouvelles propriétés de fonctionnalité en surface comme une bonne résistance à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une amélioration des conditions de frottement. Pour avoir des matériaux qui résistent à l'usure et la corrosion des recherches intenses sont consacrées aux revêtements sous forme de couches minces dures.

Durant ces dernières décennies un effort accru a été dirigé vers le dépôt des couches minces dures, et résistant à l'usure destinées à l'application dans le domaine industriel ; usinage, fraisage [1] et les outils de coupe [2].

Des matériaux tels que Cr-N, Ti-Al-N, Ti-C, Si-C et W-C [3,4] ont été développés sous forme de couches minces céramiques pour des applications industrielles telles que des outils de coupe, des pièces automobiles et différents composants de machines.

Le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes rendant son utilisation de plus en plus conséquente durant ces dernières décennies. En effet, leur grande résistance associée à une faible densité [1] et leur excellente résistance à la corrosion [2] en font une famille de matériaux de choix dans des domaines comme le biomédical [5], l'industrie chimique, l'aérospatial mais aussi et surtout le domaine de l'aéronautique [4], où l'optimisation de la masse des appareils est un objectif majeur. Ainsi, les alliages de titane offrent des opportunités importantes d'allègement des structures en remplacement des aciers ou des superalliages à base nickel par exemple.

• Système Ti-Si

Depuis plus de 20 ans, les systèmes Ti-Si, Ti-Si-B, Ti-Si-C, Ti-Si-B-N et d'autres systèmes attirent l'attention des chercheurs en tant que systèmes les plus avancés sur lesquels il est possible de synthétiser des revêtements avec des propriétés exceptionnelles pour augmenter la durée de vie des matériaux [6, 7], pour l'application dans le domaine industriel, et même médical.

Vu leur haute point de fusion 1 843 °K, leur faible résistivité électrique 60 Ω .cm, leur dureté élevée [8, 9,10] et leur stabilité thermique et chimique élevée [11, 12], leur biocompatibilité [13], les revêtements Ti-Si sont devenus plus attractifs pour l'application comme revêtements dans diverses applications telles, le domaine aéronautique, le remplacement des tissus et des organes endommagés, etc.

Malgré l'intérêt grandissant de ce type de matériau, les techniques d'élaboration restent limitées [14, 15, 16,17]. S.Veprek et *all.* [18] ont déposé des couches de Ti-Si avec différentes quantités de silicium par laser. J. Patsceider et *all.* [19] ont déposé des couches de Ti-Si par pulvérisation magnétron. M. Diserns et *all.* [20] ont déposé des couches par arc électrique.

La technique d'évaporation thermique sous vide est une technique simple est largement utilisée dans le domaine industriel ; dans notre travail cette technique a été utilisé pour déposer des couches minces Ti-Si avec différentes quantités de silicium.

• Système Ti-Si-N

Les nitrures des métaux de transition sont généralement d'excellents candidats pour être utilisés dans le domaine industriel ; parmi ces nitrures, le nitrure de titane silicium est très étudié depuis plusieurs années. Ce matériau est déposé, la plupart du temps, par pulvérisation magnétron [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28], dans certain cas d'autres techniques sont utilisées comme le dépôt hybride physico-chimique [29]. La méthode de dépôt influence beaucoup la structure, la composition et les propriétés du revêtement final. Si la structure la plus courante est *nc-TiN/a-Si₃N₄* (*nc* pour nanocristallisé, *a* pour amorphe), d'autres structures existent comme *nc-TiN/a-Si₃N₄/nc-TiSi_x/a-TiSi_x* [30] ou *TiN/ β -Si₃N₄* [31,32]. La structure de ces revêtements évolue en fonction du taux de silicium introduit. A faible taux de silicium, la structure de TiN est observée. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de Si les propriétés du revêtement se rapprochent de celles de Si₃N₄ [33], mais la structure *catin/a-Si₃N₄*

peut exister à des forts taux de silicium (18 % at.), et des grains cristallisés de Si_3N_4 se forment en plus de la phase TiN [34].

Les propriétés mécaniques de ces revêtements sont très bonnes. Les valeurs de dureté recueillies dans la littérature sont assez disparates : de nombreux auteurs donnent des valeurs comprises entre 35 et 45 GPa [21, 35, 25, 36, 37]. X.P. Huet *all.* [38] rapportent la valeur de 57 GPa ; d'autres auteurs [39, 40, 30,41] donnent des valeurs allant jusqu'à 50 à 105GPa. Cette dernière mesure est supérieure à la valeur de la dureté du diamant et elle est en partie due à de très fortes contraintes internes. X.P.Hu et *all.* [37,38], ainsi que T. Zhnder et *all.* [42] ont montré que la dureté et le module de Young des films de Ti-Si-N obtenus sont de 35 GPa et 383 GPa, respectivement en ajoutant une quantité de silicium égale à 9 at.% dans des couches de Ti-N. Cette augmentation est suivie par une diminution de ces paramètres (dureté et module de Young) avec un excès de silicium. Z.G. Li et *all.* [43] ont rapporté de leur part, qu'on ajoutant 5.8 at.% de silicium la dureté des films augmente jusqu'à 48 GPa, et en augmentant davantage la quantité de silicium la dureté diminue. Les résultats précédents sont confirmés par A. R. Phani et *all.* [44] qui ont reporté que l'addition de 5-8 at. % de Silicium augmente la dureté de leurs dépôts jusqu'à 37 GPa, au de-là de cette quantité de Silicium la dureté diminue jusqu'à 22 GPa pour une quantité de Silicium égale à 22.5at. %.

Dans ce travail des couches minces de, Ti-Si-N ont été déposées sur des substrats de Si (100) par pulvérisation magnétron RF. L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de silicium sur les propriétés microstructurales et mécaniques de ces films obtenus.

• **Système Ti-Si-C**

Le système de matériaux ternaires Ti-Si-C a suscité un grand intérêt ces dernières décennies. Ce système contient plusieurs phases comme TiC, SiC, $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, et Ti_3SiC_2 [45, 46]. Leurs propriétés peuvent être adaptées pour répondre aux exigences de diverses applications, telles que les revêtements de protection contre l'usure [47, 48,49], barrières de diffusion [13], des matériaux pour des cellules solaires [50] et des conducteurs électriques [51].

Dans ce travail porte des couches minces Ti-Si-C ont été déposées par pulvérisation magnétron RF. Ces couches ont été déposées sur des substrats en acier et de Silicium (001) en utilisant une cible de Titane de 55 mm, et des pastilles de Silicium collées sur sa surface. Le carbone a été

Introduction générale

introduit sous forme de gaz méthane, dont le flux a été réglé de manière à maintenir la pression à l'intérieure de l'enceinte fixée à 10 %, 15 %, 20 %, 25 % et 35 %.

Les échantillons obtenus ont été recuits dans un four sous vide à 600 °C.

L'effet du carbone sur les propriétés morphologiques, structurelles et mécaniques des films obtenus a été étudié. La diffraction des rayons X, la microscopie électronique à Balayage, le nanoindenteur ont été utilisés pour caractériser les échantillons obtenus.

Les résultats obtenus montrent une surface morphologique moins dense, et continue, avec des grains d'une taille inférieure à un Micron. Le diffractogramme des couches Ti-Si-C obtenu montre une structure polycristalline avec la présence de trois phases Ti_5Si_3 , TiC, Ti_3Si_2C , la taille des grains estimée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic principal, elle augmente de 6 nm, jusqu'à 99 nm en augmentant la quantité de Carbone de 10 %, à 35 %. La dureté des films prend sa valeur maximale pour une faible quantité de Carbone, puis diminue jusqu'à 15 GPa en augmentant la quantité de Carbone, le module de Young augmente au début puis diminue.

Dans ces dernières années les couches Nanométriques de Ti-Si-C ont attiré un grand intérêt que ce soit dans leurs phases binaires (TiC, SiC) ou ternaires (Ti_3SiC_2 , $Ti_5Si_3C_x$). Ces phases nanocomposites montrent des propriétés intéressantes dans des applications multifonctionnelles.

Le but de ce travail est d'étudier, en premier, l'effet de Silicium sur les propriétés des couches minces de Ti-Si déposées par évaporation thermique et d'établir la relation entre la quantité de Silicium et les propriétés mécaniques et tribologiques de dépôt.

Le deuxième objectif est d'étudier l'effet de l'incorporation de Silicium dans la structure de nitrure de silicium déposé par pulvérisation cathodique magnétron pour établir une couche de Ti-Si-N avec une dureté et une ténacité optimales ainsi qu'une résistance à l'usure élevée.

Le troisième objectif est d'étudier l'effet de l'incorporation de carbone dans la structure de siliciure de titane avec une quantité de silicium fixe, ces dépôts sont réalisés par une technique hybride PVD-PECVD, pour établir une couche de Ti-Si-C avec une dureté et une ténacité optimales ainsi qu'une résistance à l'usure élevée.

Une poudre de titane de 99.99 % de pureté, et des grains de Silicium ont été utilisés pour le dépôt des couches Ti-Si par évaporation thermique.

Une cible de Titane de 99.99 % de pureté et des grains de silicium ont été utilisés pour le dépôt des couches Ti-Si-N par pulvérisation magnétron.

Une Cible de Titane, des grains de Silicium et le gaz Méthane ont été utilisés pour le dépôt des couches de Ti-Si-C par PE-CVD.

Introduction générale

L'effet de silicium, et du carbone sur les différentes propriétés des couches a été évalué par plusieurs techniques de caractérisation. La microstructure et la topographie des couches des dépôts ont été déterminées par microscope électronique à balayage électronique.

La structure cristalline des couches a été déterminée par un DRX.

Les liaisons chimiques ont été identifiées par la Spectroscopie Ramant. Les résultats ont démontré que l'introduction d'une petite quantité de Silicium, ou du carbone améliore les propriétés mécaniques des couches Ti-Si, Ti-Si-N, et Ti-Si-C, de même l'excès de Silicium, où de carbone diminue la dureté.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description générale des matériaux durs, et des couches minces et en particulier le titane et ses alliages.
- Le deuxième chapitre est réservé à la présentation des différentes méthodes de dépôt sous vide, et les différentes techniques de caractérisation en particulier celles utilisées dans notre étude.
- Et les résultats obtenus et leur discussion sont présentés dans le troisième chapitre.

Ce dernier chapitre est subdivisé en quatre parties :

- Résultats du système Ti-Si ;
- Résultats du système Ti-Si-N ;
- Résultats du système Ti-Si-C ;
- Résultats du système Ti-Al, Ti-Al-N.

Références bibliographiques

- [1] B. Gelas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, *Techniques de l'Ingénieur M557* (1976).
- [2] M. Niinomi, *Materials Science Engineering A243* (1998) 231-236.
- [3] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, *Surface & Coatings Technology*. 169-170 (2003) 452.
- [4] R. R. Boyer, *Materials Science and Engineering A213* (1996) 103-114.
- [5] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Mat Sce* 54 (2009) 397– 425.
- [6] Dayan Ma, Shengli Ma, Wang Yuan., Qikun Xue, Kewei Xu, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007), 4901-4904.
- [7] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, *Surface & Coatings Technology*, 167, 2003, pp. 113-119.
- [8] Maex, K. Rossum, M. V. *Properties of Metal Silicides* ; IEE : London, 1995.
- [9] Murarka, S. P. ; Fraser, D. B. J. *Appl. Phys.* 1980, 51, 350.
- [10] Fouad, O. A. ; Yamazato, M. ; Nagano, M. *Appl. Surf. Sci.* 2002, 195, 130
- [11] S. Vepfek, P. Neslhdek, A. Niederhofer, F. Clatz, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 679.
- [12] D.Y. Ma, S. Ma, K.W. Xu, *Vacuum* 79 (2005) 7.
- [13] M. Thieme, K.P. Wieters, F. Bergner, D. Scharnweber, H. Worch, J. Ndop, T.L. Kim, W. Grill, *Mater. Sci. Eng. A* 12 (2001) 225.
- [14] Brukl, C. Nowotny, H, Schob, O, Benesovsky, F. *Monatsh. Chem.* 1961, 92, 781.
- [15] Samsonov, G. V. Okhremchuk, L. N. , Podgrushko, N. F. , Podchernyaeva, . A , Fomenko, V. S. *Inorg. Mater.* 1976, 12, 720.
- [16] Kosolapova, T. Y. *Handbook of High Temperature Compounds : Properties, Production, Applications* ; Hemisphere Publishing Corporation : New York, 1990.
- [17] Wakelkamp, W. J. J, Loo, F. J. J. V. ; Metselaar, R. J. *Eur. Ceram. Soc.* 1991, 8, 135.
- [18] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, *Thin Solid Films*, 476, 2005, pp. 1-29.
- [19] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 2001, pp. 201-208.

Introduction générale

- [20] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surf and Coat Tech, 120-121, 1999, pp. 158-165.
- [21] S. Veprek, H.D. Männling, P. Karvankova, J. Prochazka, Surface and Coatings Technology, 200, 2005, pp. 3876 - 3885.
- [22] F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, E. Artz, Thin Solid Films, 473, 2005, pp. 114-122.
- [23] J. B. Choi, K. Cho, M.H. Lee, K.H. Kim, Thin Solid Films, 447-448, 2004, pp. 365-370
- [24] W.J. Meng, X.D. Zhang, B. Chie, J.C. Jiang, L.E. Rehn, P.M. Baldo, R.C. Tittsworth, Surface and Coatings Technology, 163-164, 2003, pp. 251-259.
- [25] H.D. Männling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jilek, S. Veprek, Surface and Coatings Technology, 146-147, 2001, pp. 263-267.
- [26] M. Bracisiewicz, V. Medri, A. Bellosi. Applied Surface Science, 202, 2002, pp.139-149.
- [27] S. Giucciardi, C.Melandri, V. Medri, A. Bellosi., Materials Science & Engineering A, 360, 2003, pp. 35-45.
- [28] S Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jilek, M. Sima, Surface and Coatings Technology, 108-109, 1998, pp. 138-147.
- [29] B.T. Lee, Y.J. Yoon, K.H. Lee, Materials Letters, 47, 2001, pp. 71-76.
- [30] H.Y. Zhao, Q.L. Fan, L.X. Song, T. Zhang, E.W. Shi, X.F. Hu., Applied Surface Science, 252, 2006, pp. 3065-3072.
- [31] N. Jiang, Y.G. Shen, Y.W. Mai, T. Chan, S.C. Tung, Materials Science & Engineering B, 106, 2004, pp. 163-171.
- [32] S. MA, J. Prochazka, P. Karvankova, Q. Ma, X. Niu, X. Wang, D. Ma, K. Xu, S. Veprek, Surface and Coatings Technology, 194, 2005, pp. 143-148.
- [33] D. Ma, S. Ma, K. XU, Surface and Coatings Technology, 184, 2004, pp. 182-187.
- [34] A. Niederhofer, P. Nesladek, H.D. Männling, K. Moto, S. Veprek, M. Jilek, Surface and Coatings Technology, 120-121, 1999, pp. 173-178.
- [35] J. Prochazka, P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, S. Veprek, Materials Science & Engineering A, 384, 2004, pp. 102-116.
- [36] S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, Applied Physics Letters, 66, 1995, pp. 2640-2642
- [37] Niederhofer, P. Nesladek, H.D. Mannling, K. Moto, S. Veprek., M. Jilek., Surf. Coat. Technol. 120 - 121 (1999) 173 - 178.
- [38] X.P.Hu, G.Y.Li, M.Y.Gu, J. Vac. Sci. Technol, A, Vac. Surf. Films 20 (6) (2002) 1921–1926.

Introduction générale

- [39] Ning Jiang, Y.G. Shen, Y. W. Mai Tai Chan., Simon C, Tung Materials Science and Engineering B106 (2004) 163-171.
- [40] D. Munteanu, C. Ionescu, C. Olteanu, A. Munteanu, F. Davin, L. Cunha, C. Moura, F. Vaz, Wear 268 (2010) 552-557.
- [41] M. Nose, Y. Deguchib, T. Maec, E. Honbod, T. Nagaed, K. Nogie, Surface and Coatings Technology 174 –175 (2003) 261-265.
- [42] T. Zehnder, J. Matthey, P. Schwaller, A. Klein, P. A. Steinmann, J. Patscheider, Surface & Coatings Technology. 163 (2003) 238-244.
- [43] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito., Y. Muramatsu, Surface & CoatingsTechnology193 (2005) 345– 349.
- [44] A. R. Phani, J. E. Krzanowski, J. J. Nainapampil, Journal of Vacuum Science & Technology A- 19, 2252 (2001); doi: 10.1116/1.1382876
- [45] S. H. Koutzaki, J. E. Krzanowski, Journal of Vacuum Science & Technology A 19 (2001) 1912-1918.
- [46] A. Schuler, I. R. Videnovic, P. Oelhafen, S. Brunold, Solar Energy Materials and Solar Cells 69 (2001) 271-284.
- [47] B. Pecz, L. Toth, M. A. di Forte-Poisson, J. Vacas, Applied Surf Sc 206 (2003) 8-11.
- [48] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, 2001 Am. Sci. 89 334 - 343.
- [49] M.W. Barsoum, 2000 Prog. Solid State Chem. 28 201.[32] P. Hones, C. Zakri, P.E. Schmid, F. Lévy, O.R. Shojaei, Applied Physics Letters, 76, 2000, pp. 3194-3196.
- [50] Massalski TB, Metals Park (OH) 7American Society for Metals; 1990.
- [51] Svechnikov, VN, Kocherzhisky Yu A, Yupko LM, KulikO G., Shishkin E.A. Dokl Akad Nauk SSSR 1970; 193 (2) : 393–6.

Chapitre I

Généralités sur les

Matériaux durs

&

Couches minces

Introduction

Au cours des 30 dernières années, l'intérêt fut très marqué pour la recherche dans le domaine des couches minces dures et résistant à l'usure. Des matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques pour des applications industrielles [1] dans plusieurs domaines, comme les outils de coupe, les pièces automobiles et différents composants de machine. Les matériaux en jeu étaient, TiN, TiAlN, TiC, SiC, WC et le carbone adamantin (DLC), etc. Cependant, les besoins technologiques et industriels d'aujourd'hui nécessitent l'utilisation des couches minces avec des propriétés plus dures et résistantes à l'usure.

Des techniques en développement, depuis quelques années, consistent à revêtir les pièces mécaniques avec des matériaux dotés des propriétés souhaitées dans diverses applications. Et dans certains cas, la combinaison de plusieurs matériaux apporte des résultats plus performants.

Les applications de ces matériaux en couches minces interviennent 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 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),
- Évaporation,
- Pulvérisation (Sputtering),
- PVD – HPIMS,
- 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 à base de Titane, déposées par évaporation thermique, pulvérisation magnétron, et PECVD pour apporter une amélioration de la qualité et de la durée de vie.

I. Couches minces

I.1. Définition

Ces matériaux sont des couches dont l'épaisseur est infiniment petite par rapport à celle du substrat sur lequel elle est déposée. Cette couche qui peut être constituée de plusieurs matériaux (binaire à deux couches ou trois couches dites ternaire). De tels matériaux sont devenus très utilisés dans de nombreux domaines, tels que l'optique (couches antireflets, miroirs, etc.), l'électronique (transistors, capteurs solaires, etc.), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure, couches dures pour outils de coupe...) la chimie (couches anticorrosion, etc.) et la décoration (bijouterie, lunetterie, etc.).

I.2. Formation d'une couche mince

La première étape consiste à mettre le matériau à déposer sous un état vapeur ou plasma et pour cela on utilise des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation

Chapitre I - Etude bibliographique

des espèces. Après la création des matériaux, ils sont transportés vers le substrat. Si on est en régime de flux moléculaire (un libre parcours moyen important) le transport se déroule sans collision entre atomes et molécules. En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat. Après cette étape les atomes vont se déposer sur le substrat et la couche croît selon les processus de nucléation et de croissance.

Lorsque des atomes frappent la surface du substrat, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'adatom et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures.

Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de surface du substrat, de la contamination du substrat, des interactions chimiques atomes / surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés. Cette interface peut être :

- Mécanique : accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse, l'état de surface du substrat influence la croissance de la couche. Une rugosité importante peut en effet améliorer l'adhérence de la couche.
- Abrupte : passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance de l'ordre de la distance interatomique (de 2 à 5 Å),
- Composée : couche de composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat,
- Diffusée : changement graduel de composition, de contrainte intrinsèque et de paramètres de maille au travers de l'interface, de pseudo-diffusion : interface diffuse entre deux matériaux normalement insolubles qui le deviennent sous l'effet d'un bombardement ou d'une implantation ionique.

Quand les îlots se rejoignent et que la zone interfaciale prend corps, la couche commence à prendre de l'épaisseur, c'est la croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale.

Chapitre I - Etude bibliographique

Il est à noter qu'un procédé sera d'autant plus souple si l'on a la possibilité de contrôler individuellement ces trois étapes et leurs variations.

Le tableau I.1 suivant reporte les différentes étapes de la formation d'une couche mince.

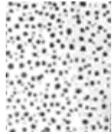
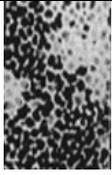
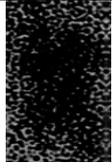
Étape	Processus	Structure	Épaisseur
Nucléation	<ul style="list-style-type: none">Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatoms.		< 5 nm
Agrégation	<ul style="list-style-type: none">Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu (percolation).Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
Croissance	<ul style="list-style-type: none">Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée.La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		➤ 20 nm

Tableau I.1. Évolution d'une couche mince.

I.3. Couches minces dures

Les matériaux qui possèdent une dureté élevée et susceptible d'être utilisé comme revêtements durs ont été classés en fonction de leur nature et de leurs liaisons chimiques en trois catégories :

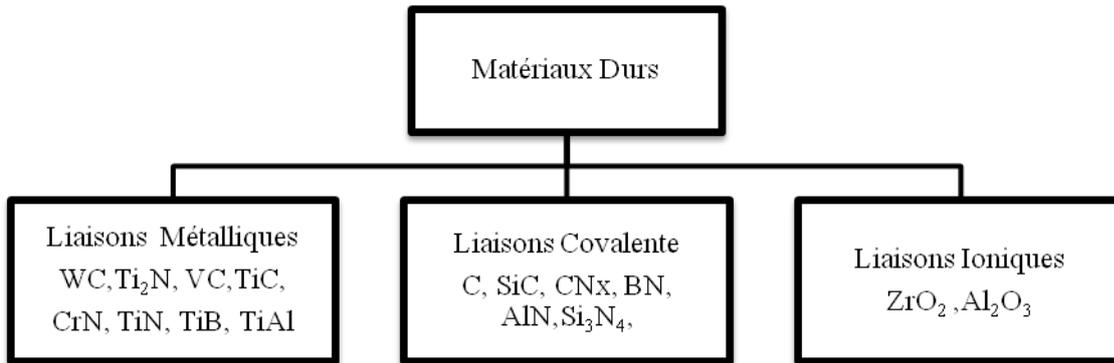


Fig. I.1 : Classement des matériaux.

I.3.1. Les matériaux à caractère métallique

Les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité, et une bonne adhérence car en général, les interfaces cohérentes ou semi-cohérentes qui présentent une énergie d'interface faible sont développées avec les substrats métalliques.

I.3.2. Les matériaux à caractère covalents

La liaison covalente est une liaison qui met en commun des électrons, les électrons sont localisés dans des directions préférentielles le long de la liaison chimique, les matériaux covalents ont tendance à former des liaisons selon des directions bien spécifiques formant des angles assez rigides entre elles. D'où leur tendance à cristalliser dans la structure diamant. L'énergie de cohésion par atome pour tels matériaux est de l'ordre de 5 eV, ces matériaux présentent une dureté plus élevée.

I.3.3. Les matériaux à caractère ionique ou Hétéropolaire

La liaison ionique est une liaison où les cristaux sont formés d'ions positifs et négatifs, c'est une liaison forte dont l'interaction principale entre deux ions de charges $\pm q$ est Coulombienne :

$$U = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Les ions s'assemblent alors pour former la structure cristalline qui produit la plus forte attraction compatible avec la répulsion entre les ions à courte distance.

Dans ce type de liaisons les matériaux sont caractérisés par leur bonne stabilité chimique.

I.4. Revêtements durs en couches minces

Les matériaux durs utilisés pour l'élaboration des revêtements des applications mécaniques sont le plus souvent des matériaux durs. Les plus utilisés sont :

Le Silicium (Si), le Titane (Ti), le Molybdène (Mo), le Chrome (Cr), l'Aluminium (Al), la Zircone (Zr).

Pour améliorer les propriétés mécaniques, et tribologiques des matériaux utilisés dans le domaine mécanique, et les outils de coupe, ces matériaux sont revêtus d'une couche mince par des matériaux durs.

Ces couches minces sont déposées à partir d'un seul matériau, ou bien de deux matériaux combinés, ou bien ils sont combinés avec l'azote, ou bien le Carbone.

I.4.1. Revêtements durs à une couche (monocouches)

Les revêtements monocouche sont formés d'une seule couche homogène et continue, déposée sur un substrat choisi. Ils sont constitués d'un seul élément (comme les métaux purs Al, Cr, Ti, Si, Mo, etc.) ou de plusieurs éléments comme les oxydes (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ,...), les carbures (TiC , SiC , WC ,...) ou les nitrures (CrN , TiN , AlN , ...). Ils ont été appliqués, au cours des dernières décennies, avec succès comme revêtements résistants à l'usure et ont fait preuve de leur efficacité notamment pour des applications telles que la protection des matériaux pour outils au cours de l'usinage à sec à grande vitesse [2, 3]. Le nitrure de titane (TiN) est le premier revêtement à avoir été utilisé dans l'industrie de coupe. Il est très utilisé en revêtement pour outils de coupe ainsi que dans le domaine du moulage de pièces en aluminium. La spécificité du nitrure de titane est la facilité de son dépôt sur la majorité des substrats. Pour les monocouches, leur densité dépend des conditions de dépôt telles que la température du substrat, l'épaisseur de la couche, la méthode de dépôt et la tension de polarisation du substrat.

I.4.2. Revêtements durs à plusieurs couches

Un revêtement doit améliorer la dureté, la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion, etc. Mais toutes ces propriétés ne peuvent jamais être réunies dans un seul matériau.

Donc, la solution est de

combiner les propriétés de plusieurs matériaux. C'est en 1970, que Koehler [4] a posé les bases théoriques des propriétés de revêtements multicouches dont l'objectif est d'augmenter la dureté en réduisant le mouvement des dislocations. La taille réduite des grains, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, a pour conséquence l'augmentation de la dureté par effet Hall-Petch.

Un système multicouche est formé de plusieurs couches différentes, déposées l'une après l'autre ; ce revêtement a été développé afin d'améliorer les propriétés des monocouches pour des applications spécifiques. On peut citer comme exemple l'utilisation des multicouches fondées sur CrN, TiN et VN ; elle a conduit à des revêtements de surface « super-durs », très efficaces pour résister à l'abrasion de surface, mais qui présentent également des propriétés tribologiques leur permettant d'avoir un comportement efficace contre les frottements, les revêtements multicouches sont classés en deux catégories :

a. Ordinaires

Dans ce cas le système est constitué de quelques monocouches simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Les différentes couches ont différentes propriétés pour assurer différentes fonctions.

b. Modulés

C'est un système composé d'un large nombre de couches minces. Dans ce cas le revêtement est composé de matériaux de structures différentes, comme le TiC/TiB [5], avec une dureté qui peut être améliorée de 20 %.

Le système « multicouches » est apparu pour améliorer les caractéristiques tribologiques des monocouches. En effet, l'augmentation du nombre d'interfaces empêche la migration des dislocations, ce qui conduit à l'augmentation de la dureté, mais induit également des

problèmes d'adhérence en raison des différences entre les états de contraintes internes entre les couches. H.C. Barshilia, Q. Yang [6,7] ont montré que le système multicouche TiN/CrN présente non seulement de meilleures propriétés mécaniques, mais également une stabilité thermique plus élevée que celle des monocouches de TiN, CrN et Ti-Al-N.

I.5. Les super-réseaux

Les super-réseaux sont des multicouches caractérisées par une période λ entre deux séquences inférieures à 10 nanomètres [8], mais ils présentent des propriétés améliorées. Généralement, les super-réseaux ont une structure colonnaire selon des orientations spécifiques. Les bicouches des super-réseaux peuvent être des couches métalliques, des nitrures, des carbures ou des oxydes de matériaux différents ou une combinaison d'une couche en nitrure, carbure ou oxyde de métal et une deuxième couche composée d'un autre métal. Selon la composition de la bicouche, les revêtements des super-réseaux peuvent être divisés en sous-groupes [8] : les super-réseaux métalliques, super-réseaux de nitrure, super-réseaux d'oxyde et les super-réseaux de carbure. Depuis le début de la recherche fondamentale sur les super-réseaux à la fin des années quatre-vingt, des progrès considérables ont été réalisés pour produire des revêtements à l'échelle nanométrique avec des valeurs de duretés importantes qui peuvent atteindre 50 GPa [9].

I.6. Nano-composites

Le concept des nano-composites consiste à créer un dépôt composé de grains nanocristallins d'un matériau dur dans une matrice amorphe d'un autre matériau. Les films nano-composites se composent d'une seule couche comme dans le cas des monocouches. Mais, l'originalité de ces dépôts réside dans leur structure biphasée. Cette structure peut être obtenue entre deux phases nanocristalline tel que le dépôt TiN-TiB₂, une phase nanocristalline dans une matrice métallique (CrN dans Cu [10], ZrN dans Ni [11]) ou bien entre une phase nanocristalline et une phase amorphe (CrSiN [12]), TiSiN [13]. L'idée est d'ajouter un élément qui rend la structure amorphe en faible quantité. Généralement, les deux phases des nanocomposites sont désignées par les indices nc et a, par exemple nc-TiN/a-Si₃N₄ où (nc) désigne « nano cristallisée » et (a) désigne « amorphe ». La maîtrise de l'élément amorphe introduit lors de la synthèse est un facteur clé pour le contrôle de la microstructure des dépôts nano-composites.

Dans la plupart des dépôts réalisés, il existe un seuil de concentration pour lequel on obtient la structure biphasée [14].

De même, la structure des nano-composites dépend des cibles utilisées. Si le revêtement est réalisé à partir d'une cible composée, la structure est amorphe ou faiblement cristallisée [15].

Par contre, si le dépôt est élaboré à partir de deux cibles métalliques la structure est plus cristallisée.

En effet, M. Diserens et al [16] ont réalisé des revêtements de TiN-SiN par pulvérisation magnétron. Ils ont montré que la dureté de TiN-SiN (5 % at. de Si) est de 38 GPa, tandis que celle de TiN n'est que de 27 GPa. De même, Jiang et al. [13] ont montré que la dureté du nano-composite TiSiN (35 GPa) est plus élevée que celle de TiN (18.4 GPa).

Il a également été montré que l'addition d'un élément amorphisant dans une structure nanocristallisée améliore son comportement à l'usure. Cheng et al [17] ont ainsi obtenu une profondeur d'usure de TiSiN avec un pourcentage atomique de 20 % de Si de quelques nanomètres tandis que celle de l'outil non revêtu est de l'ordre de 2 μm . Les nano-composites possèdent un très bon comportement à l'oxydation. Kacsich et al. [18] ont synthétisé des films de TiSiN et ils ont étudié leur comportement à haute température. Ils ont montré que l'ajout de Si au système binaire TiN diminue la vitesse d'oxydation à une température de 1 000 °C. De même, H. Chen et al. [19] ont élaboré des revêtements de CrAlSiN et CrAlN. Ils ont montré que la proportion d'oxygène dans CrAlN ayant subi des recuits à 1 000 °C et pendant 10, 50 et 100 heures, est toujours supérieure à celle trouvée dans CrAlSiN. En outre, plus le pourcentage de Si dans la couche de CrAlSiN est important, plus sa résistance à l'oxydation est grande.

I.7. Le Titane

L'élément Titane (Ti) est le 10^{ième} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il provient de deux principaux minerais :

- Le rutile TiO_2 : forme naturelle du bioxyde de titane,
- L'ulménite TiO_3Fe : c'est un titanate de fer impur.

C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique et qui résiste à la corrosion. Il est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants.

I.7.1. Structure

Le Titane peut exister sous 2 formes cristallines qui se différencient par la nature du réseau cristallin avec transformation réversible à 882 °C.

A température ambiante et pression atmosphérique, le titane pur possède une structure cristalline hexagonale compacte (HCP, α) de paramètres de maille a et c valant respectivement 2,95 Å et 4,68 Å R. Boyer et *all.* [20]. A 882 °C, le métal subit une transformation allotropique au cours de laquelle la structure hexagonale compacte se transforme en un réseau cristallin cubique centré (CC), stable jusqu'à la température de fusion (1 670 °C). Le paramètre de maille de la phase β à 900 °C vaut 3,32 Å R. Boyer et *all.* [20]. Les formes α et β constituent deux variétés allotropiques. La forme β est plus légère que la forme alpha, la maille élémentaire des phases α et β est représentée sur la figure 1.2.

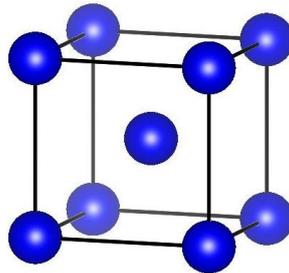


Fig. I.2 : Titane β

I.7.2. Les alliages de Titane

Alors que le titane non allié présente une excellente résistance à la corrosion et une facilité de mise en œuvre, l'ajout d'éléments d'alliage joue un rôle fondamental sur la stabilité des phases en présence, leur composition et donc sur les caractéristiques mécaniques. Selon l'affinité des matériaux envers les phases α et β , les alliages de titane sont classés en deux catégories :

Les éléments qui ont une affinité envers la phase α sont dits des alpha-gène, ces éléments conduisent à la stabilité de la phase alpha, et les éléments qui ont une affinité envers la phase β sont dits des beta-gène, ces éléments conduisent à la stabilité de la phase [21, 22].

I.7.2.1. Propriétés physiques du titane et de ses alliages

Le titane, comme ses alliages, présente des caractéristiques cristallographiques et thermiques nettement supérieures à celles d'autres métaux fréquemment utilisés.

Les principales caractéristiques remarquables du titane et de ses alliages sont :

- Leur faible masse volumique ($4,5 \text{ g/cm}^3$), soit environ 60 % de celle de l'acier ;
- Leur faible module de Young ;
- Leur excellente résistance à la corrosion dans de nombreux milieux tels que l'organisme humain ;
- Leur coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, et moitié de celui de l'aluminium ;
- Leurs caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à une température d'environ $600 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Leur magnétisme ;
- Leur faible conductibilité thermique.

I.7.2.2. Les composés (TiSi, TiSiN, TiSiC)

✓ TiSi

Le titane et les alliages de titane ont été largement étudiés à cause de ses multiples propriétés désirables, comme la haute résistance, un module de Young spécifique, et une bonne résistance à la corrosion, l'ajout de silicium au titane augmente la dureté, et la résistance au frottement, cependant les techniques d'élaboration de ces matériaux restent limitées, H. Windischmann. [23] a déposé des couches de TiSi par co-pulvérisation à partir de deux cibles, C. A. Davis [24] a préparé des couches de TiSi dont le but d'étudier la variation de la microstructure et la dureté en fonction de silicium et ils ont remarqué une haute augmentation de la dureté en fonction de la teneur de matériaux en silicium, dans notre travail on a utilisé une technique qui semble être facile, moins coûteuse, et vastement utilisable dans le domaine industriel, c'est la technique d'évaporation thermique sous vide.

✓ TiSiN

L'implantation d'éléments d'addition au sein d'un composé binaire en vue de créer de nouvelles phases, est un moyen avéré d'améliorer les propriétés des couches minces. Le phénomène de démixtion observé au sein de Ti-Si-N et qui aboutit à la formation de la structure nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x est un phénomène souhaitable pour avoir de meilleures propriétés mécaniques et tribologiques. Dans ce cas, deux phases sont couramment observées : TiN et SiN_x. Les revêtements nc-TiN/a-SiN_x sont généralement utilisés dans des applications soumises à d'importantes sollicitations mécaniques ; la plupart du temps, les dépôts de couches minces de Titane et de ces alliages se font par pulvérisation magnétron, le dépôt de ces matériaux par évaporation thermique se heurte avec des contraintes comme le point de fusion élevé de titane, de silicium et du carbone, la différence de point de fusion entre le titane et les autres éléments additifs.

La concentration en silicium ; semble jouer un rôle important sur l'évolution de la dureté. En effet une augmentation dans la dureté est remarquée pour certains auteurs ; tels que F. Mei et al [25] ont trouvé une variation dans la dureté entre 19.7 pour le Titane et 34.2 pour le titane dopé silicium, F. Vaz et al [26] ont trouvé une valeur de 47 GPa pour Z.G. Li et al. [27] ont trouvé une dureté de 48 GPa pour une quantité de silicium égale 5.8 at. % Si. Tous ces auteurs ont remarqué qu'un excès de silicium fait diminuer la dureté de TiSiN, le même phénomène a été remarqué durant notre étude et qui sera présenté dans la partie expérimentale.

✓ Ti-Si-C

À l'instar de Ti-Si-N, les revêtements TiSiC ont été développés dans la continuité des films base titane. L'intérêt principal d'une addition de carbone est l'amélioration des propriétés mécaniques, et le gain en résistance à l'usure. La clé de ce type de structure est ainsi d'incorporer un taux de carbone en Ti-Si en conservant une quantité faible de silicium. L'élaboration de composé ternaire Ti₃SiC₂ a été synthétisée la première fois en 1967 par Jeitschko et Nowotny [28], puis en 1996 Y. Hirata, R. Radhakrishnan et leurs équipes [29, 30], ont élaboré ce type de composé par la méthode sol gel, N. Shao, et al. [31] de l'université Shanghai Jiao Tong ont utilisé la même technique que nous avons utilisée, sans introduire le silicium.

Les revêtements Ti-Si-C semble être un revêtement durable et adapté aux conditions sévères. Ces caractéristiques sont attribuées à la présence de carbone qui permet de renforcer les propriétés mécaniques et tribologiques. Grâce aux phases présentes comme le Ti_3SiC_2 et TiC, en plus des couches de graphite qui agissent comme des lubrifiants, ce qui, naturellement, diminue les frottements.

I.8. Conclusion

Les couches minces dures déposées sur la surface des outils sont utilisées dans des applications sévères ; mécanique, où sur les outils de coupe a été étudiée depuis de nombreuses années et est considérée comme la solution adéquate à l'amélioration de leurs performances et leur durée de vie surtout dans des milieux agressifs ; à haute température où dans le domaine d'usure. Plusieurs systèmes ont été développés tel que les systèmes binaires (CrN, TiN, TiC), les systèmes ternaires (CrAlN, CrVN, CrSiN, ...) et les systèmes quaternaires (CrAlSiN, TiAlSiN, ...).

Aussi, l'ajout de silicium et de carbone pour certains systèmes comme le titane est une solution très efficace pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure des outils de coupe.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats des études réalisées sur les systèmes TiSi, TiSiN, TiSiC, TiAl, TiAlN que nous avons choisi d'étudier dans nos travaux de thèse.

Références Bibliographiques

- [1] T. S. Eyre, *Materials Science and Technology* 13, edited by D. Scott, Academic Press, New York (1979), p. 363.
- [2] Harris S.G, Doyle E.D, Vlasveld, A.C, Audy J, Quick D., *Wear* 254 (2003) 723-734.
- [3] Rodríguez. J, García J. A, Medrano A, Rico M, Sánchez R, Martínez R, Labrugère C, Lahaye M, Guette A, *Vacuum* 67 (26) (2002) 559-566.
- [4] J.S. Koehler, *Physical Review B*, 2 (1970), 547-551.
- [5] Douglas E. Wolfe, Jogender S, Krishnan N., *Surface and Coatings Technology*. 165 (2003) 8-25.
- [6] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, K.P. Bhatti, S. Chaudhary, *Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces and Films*. 27 (2009) 29-36.
- [7] Q. Yang, L. R. Zhao, *Surface and Coatings Technology*. 173 (2003) 58 – 66.
- [8] J. Musil, *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000) 322-330.
- [9] P. E. Hovsepian, D. B. Lewis, W. D. Munz, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) 166-175.
- [10] J. Musil, I. Leipner, M. Kolega, *Surface and Coatings Technology*, 115 (1999) 32-37.
- [11] J. Musil, P. Karvankova, *Surface and Coatings Technology*, 139 (2001) 101-109.
- [12] Q. Wang, K. Kim, *Acta Materialia*, 57 (2009) 4974-4987.
- [13] N. Jiang, Y. G. Shen, Y. Mai, T. Chan, S. C. Tung, *Materials Science and Engineering*, 106 (2004) 163-171.
- [14] E. Martinez, R. Sanjines, A. Karimi, J. Esteveb, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 180-181 (2004) 570-574.
- [15] P. Beer, M. A. Djouadi, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, S. Miklaszewski, *Materials Processing Technology*, 92-93 (1999) 264-268.
- [16] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999) 158-165.
- [17] H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman, E. Meletis, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 2123-2129.
- [18] T. Kacsich, S. M. Gasser, C. Garland, M. Nicolet, *Surface and Coatings Technology*, 124 (2000) 162-168.

Chapitre I - Etude bibliographique

- [19] H. Chen, Y. Chan, J. Lee, J. Duh, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1571-1576.
- [20] R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings, editors *Materials Properties Handbook : Titanium Alloys*, ASM International, 1994.
- [21] B. Champin and B. de Gelas. *Techniques de l'Ingénieur*, (M1335), 1983.
- [22] R. Tricot. *Matériaux et Techniques*, 76 (1988), 47- 64.
- [23] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics* 62 (5), 1800 (1987).
- [24] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 30 (1993).
- [25] F. Mei, N. Shao, X. Hu, G. Li, M. Gu *Materials Letters* 59 (2005) 2442 – 2445
- [26] F. Vaz, L. Rebouta, S. Ramos, M.F. da Silva, J. C. Soares, *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 236-240.
- [27] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 345-349.
- [28] W. Jeitschko and H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 98(1967) 329.
- [29] Y. Hirata, M. Matsuda, K. Takeshima, R. Yamashita, M. Shibuya, M. Schmücker, H. Schneider, Volume 16, Issue 2, 1996, Pages 315-320.
- [30] R.Radhakrishnan, C.H. Henager Jr. J.L. Brimhall. S.B. Bhaduri , Volume 34, Issue 12, 15 June 1996, Pages 1809-1814.
- [31] N. Shao, L. Feng, F. Mei, G. Li, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 5533 -5535.

Chapitre II

Techniques de dépôts

&

Caractérisation

II.1. Techniques d'élaboration sous vide des couches minces

Les besoins industriels, demandeurs d'outils dotés d'excellentes propriétés mécaniques, et tribologiques, ont conduit, depuis plusieurs décennies, au développement de couches minces de métaux de transition déposés par procédés physiques en phase vapeur (PVD) ou procédé chimique en phase vapeur (CVD). Suivant le mécanisme de la création des adatoms et de l'interaction de ces atomes avec le substrat, les méthodes de dépôt des couches minces sous vide peuvent être groupées en deux familles :

- Technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) [1]
- Technique de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition) [2].

La classification des méthodes de dépôt est présentée sur le schéma de la figure II.1 [3].

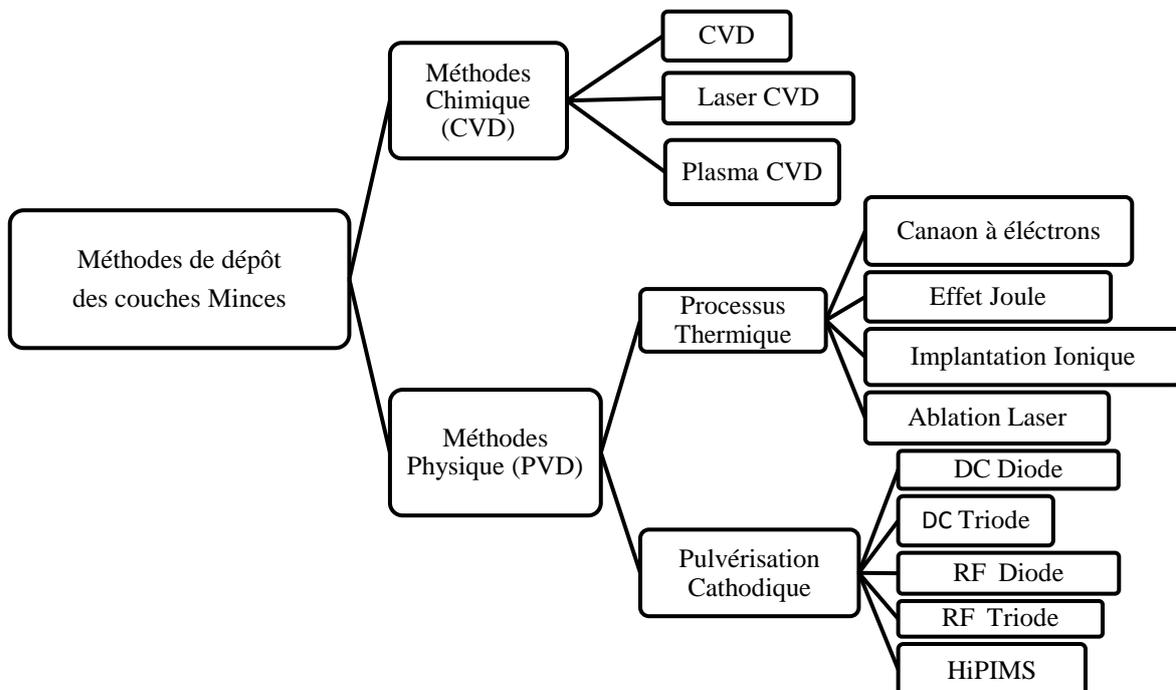


Fig. II.1 : Méthodes générales de dépôt en couches minces sous vide.

II.1.1. Système de pompage

Le vide dans la chambre est assuré en général par un système de pompage composé de deux pompes, une pompe primaire, et une pompe secondaire.

Une pompe à vide est, par définition (norme NF X 10-501), un dispositif permettant de faire, d'améliorer ou de maintenir le vide dans une enceinte. C'est donc une machine capable d'extraire des molécules gazeuses d'un réservoir pour les évacuer soit dans l'air ambiant, soit dans un autre réservoir. La provenance et la nature de ces molécules peuvent être très variables suivant les applications. Pour assurer un vide dans une chambre, deux types de pompes sont généralement utilisés, des pompes primaires qui assurent un vide relativement faible, et des pompes secondaires qui assurent un vide poussé.

- **Pompes primaires**

Les pompes primaires sont souvent des pompes mécaniques, elles fonctionnent par déplacement ou adsorption physique de gaz et de vapeur. Ce type de pompe permet d'atteindre une pression de 10^{-1} à 10^{-2} Pa.

Notre système fonctionne avec une pompe rotative dont le rotor est muni de plusieurs lames ou palettes, qui coulissent radialement et assurent le transfert du fluide à la pompe.

- **Pompes secondaires**

Pour augmenter le vide à l'intérieur de la chambre on fait appel en général à des pompes dites secondaires, qui peuvent être classique ou à diffusion ou des pompes turbo-moléculaires. En 1915, Gaede a remarqué qu'un jet de vapeur pouvait transporter des molécules gazeuses d'une zone où règne un certain vide vers une zone où règne un vide moins élevé : c'est l'origine de la construction de toutes les pompes à fluides.

Une pompe à diffusion d'huile est constituée d'un cylindre métallique (le corps de pompe) refroidi extérieurement par une circulation d'eau et contenant une série de tubes coaxiaux de hauteurs décroissantes à partir du centre (collecteurs) ; ces collecteurs sont surmontés d'un chapeau formant la tuyère. Le fond de la pompe, rempli d'une huile spéciale, est muni d'un élément chauffant. Sous l'action de la chaufferette, l'huile est vaporisée, monte dans les collecteurs et se trouve projetée à des vitesses supersoniques par les tuyères vers la paroi. Sur la paroi refroidie, l'huile se condense et coule vers le bas où elle se vaporise de nouveau dans un cycle continu. Durant son trajet, elle entraîne avec elle vers le bas les molécules du gaz à pomper (aspiration). Ce gaz est libéré lors de la revalorisation de l'huile et extrait par une pompe primaire (refoulement).

II.1.2. Plasma

Le terme plasma fut utilisé pour la première fois par Lewitons et Irvin Langmuir en 1929 pour décrire une collection de particules chargées [4]. La définition fut plus tard étendue afin de décrire un état de la matière (le 4^{ème} état de la matière) dans lequel on retrouve un ensemble d'espèces chargées, excitées et neutre incluant les électrons, des radicaux, des photons et des atomes ou des molécules chargées positivement et négativement [5, 6, 7].

Un plasma est un gaz électriquement neutre dont les espèces, atomes ou molécules, sont excitées et où ionisées. Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule.

Qu'est-ce qu'une espèce excitée ?

Une espèce est excitée par apport d'énergie sous forme de haute température, de champ électrique ou de chocs, la couche périphérique de (ou des) l'atome constituant l'espèce s'élargit par accélération puis changement de trajectoire des électrons. L'espèce excitée reste électriquement neutre. La restitution de l'énergie emmagasinée lors de l'excitation s'accompagne d'un phénomène lumineux.

Qu'est-ce qu'une espèce ionisée ?

Ioniser, c'est enlever ou ajouter un ou plusieurs électrons de la couche périphérique de (ou des) atomes constituant l'espèce par apport très important d'énergie comme pour l'excitation. L'espèce ionisée est chargée électriquement. Elle peut être attirée par une surface (électrode) d'état électrique opposé conduisant à un déplacement directif avec acquisition d'énergie cinétique. L'excitation peut être suivie d'une ionisation.

Qu'est-ce qu'une décharge ?

Une décharge, est une conversion rapide de l'énergie électrique en énergie cinétique, puis en énergie d'excitation et d'ionisation des atomes et des molécules.

Du fait de leur masse faible, les électrons libres récupèrent en général l'essentiel de cette énergie et provoquent, par collision avec les particules lourdes du gaz, leur excitation ou dissociation et donc l'entretien de l'ionisation.

- **Plasma froid**

Un plasma froid est un gaz faiblement ionisé, qui se trouve dans un état de non-équilibre thermodynamique, dont seuls les électrons sont portés à haute température les autres particules (ions, radicaux, fragments de molécules, neutres stables) restant à température ambiante, les interactions particules chargées / particules neutres sont dominantes par rapport aux interactions particules chargées / particules chargées.

- **Plasma chaud**

Le plasma chaud est un gaz complètement ionisé qui se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique, les particules constituant le plasma sont sujettes à de multiples interactions de Coulomb, l'état d'équilibre thermodynamique est vérifié lorsque le nombre de collisions est assez important et lorsque chaque processus qui se produit dans le plasma est équilibré par son processus inverse.

Un plasma thermique peut être créé par une décharge continue (arc), par une décharge à haute fréquence ou par laser. Ils peuvent également être créés par onde de choc à une pression suffisamment élevée pour que la fréquence des collisions conduise à l'équipartition de l'énergie entre les diverses sortes de particules qui le composent [8]. Les plasmas thermiques dont la puissance varie de quelques kilowatts à quelques mégawatts nécessitent la mise en jeu de courants importants et des pressions au-dessus de 10 Pa [9, 10, 11].

II.1.3. Différents procédés de dépôts sous vide

Le dépôt physique en phase vapeur « PVD » est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. La figure II.2 illustre le principe de ce procédé.

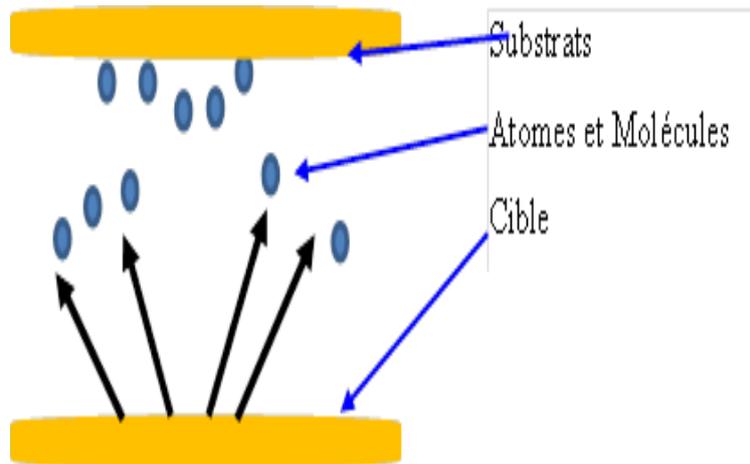


Fig. II. 2 : Principe de la pulvérisation.

II.1.3.1. Evaporation thermique

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [12].

Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [13].

Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques présentées (fig. II.3) se différencient par le mode de chauffage du matériau et caractérisées par un vide poussé.

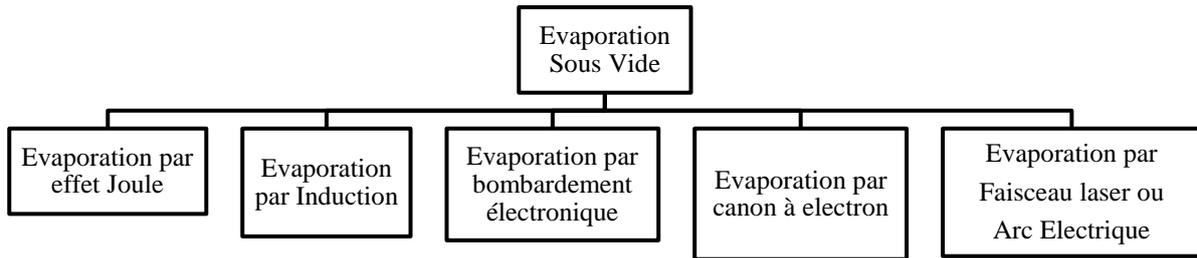


Fig. II.3 : Différentes techniques d'évaporation.

- L'évaporation par effet Joule
- Évaporation par bombardement électronique
- L'évaporation par induction (couplage d'un générateur haut fréquence),
- L'évaporation par canon à électrons,
- L'évaporation par faisceau laser ou arc électrique.

II.1.3.2. Évaporation par effet Joule

Cette technique consiste à chauffer par effet joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur des substrats, l'élément chauffant peut être : un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué.

Une variante de ce procédé est l'évaporation Flash. Ici, l'élément chauffant est constitué d'une plaque (creuset ou nacelle) de tantale ou de tungstène chauffée à haute température par effet Joule. Le matériau est déposé sur la plaque chaude sous forme de grains fins de sorte que la totalité du matériau ainsi déposé sur la plaque s'évapore presque instantanément.

II.1.3.3. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique (*sputtering*) est une méthode de dépôt de couches minces. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat.

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes en général la cible constitue la cathode elle est chargée négativement c'est elle qui attire les ions positifs, et les parois

du réacteur qui constitue l'anode et sert à porter les substrats, permet la création d'un plasma froid. La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 kV.

Des particules de la surface de cible sont éjectées par bombardement de la surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon [14]. 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 de moment 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.

a) Pulvérisation magnétron

La cathode magnétron (fig. II.4) est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [15]. L'intensité de champs magnétique est de quelque gauss [16].

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

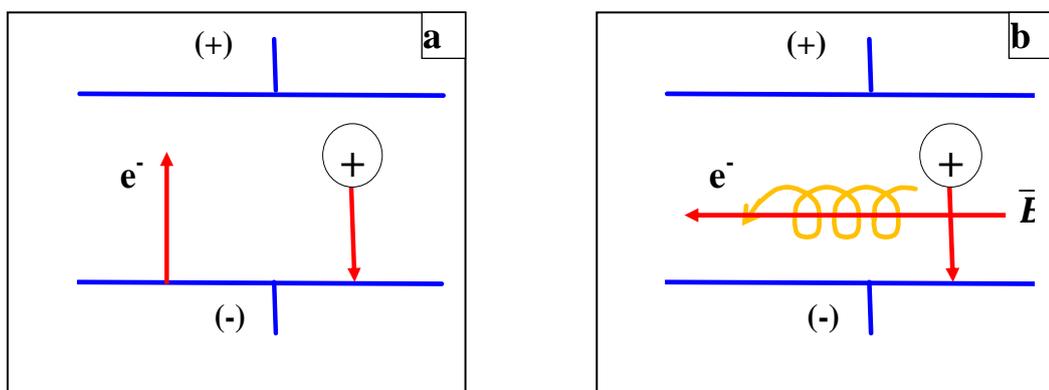


Fig. II.4 : Trajectoire des électrons dans :
a) Système diode, b) Système Magnétron

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci (fig. II.5). Les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

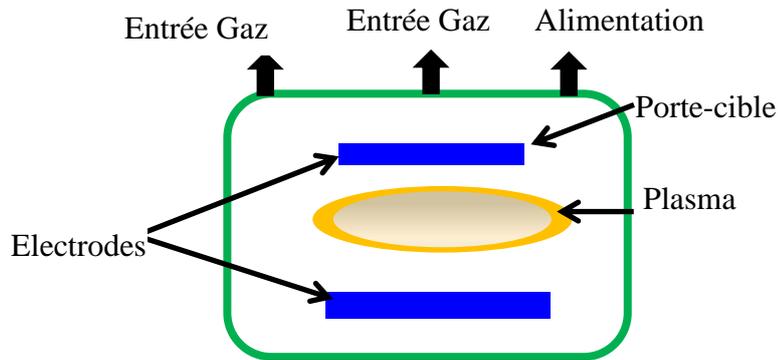


Fig. II. 5 : Principe de la pulvérisation magnétron.

En général, la synthèse des revêtements par pulvérisation cathodique se déroule suivant trois grandes étapes [17] :

- La création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide (ou cible),
- Le transport de la vapeur vers le substrat à revêtir au sein d'une atmosphère raréfiée,
- La condensation de cette vapeur à la surface du substrat, aboutissant à la formation d'une couche par germination et croissance.

L'application d'une différence de potentielle suffisante entre la cathode (cible) et l'anode (parois du réacteur) au sein d'une atmosphère raréfiée (généralement l'argon) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons (e^-), d'ions positifs (Ar^+), de photons et de neutres (Ar) dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma (Ar^+) se trouvent attirées par la cathode et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant par effet balistique l'éjection d'atomes sous forme d'espèces neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue progressivement avec le temps. La pulvérisation magnétron présente de nombreux avantages parmi lesquelles [16,17] :

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

- L'obtention de couches très uniformes par leur aspect et leur adhérence, car cette technique évite les problèmes tels que les gouttelettes et les projections,
- Des rapports atomiques dans les couches voisines de ceux de la cible.

b) Le procédé diode DC

Dans ce cas la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé est utilisé pour le dépôt des matériaux conducteurs.

c) Le procédé diode RF (fig. II.6)

Dans ce procédé le champ électrique continu, qui ne permette pas de pulvériser les matériaux non conducteurs, est remplacé par un champ alternatif à haute fréquence (13,56 MHz), lors de l'alternance négative de la tension appliquée les ions sont attirés vers la cathode et au cours de l'alternance positive se sont les électrons qui sont attirés vers la cathode et neutralisent les charges apportées par les ions ce qui évite l'accumulation des charges sur la cible ce qui nous permet de déposer des matériaux isolants ou conducteurs.

Outre la pulvérisation des matériaux isolants, la pulvérisation RF augmente légèrement la vitesse de dépôt et permet de travailler à plus faible pression par rapport à la Pulvérisation DC.

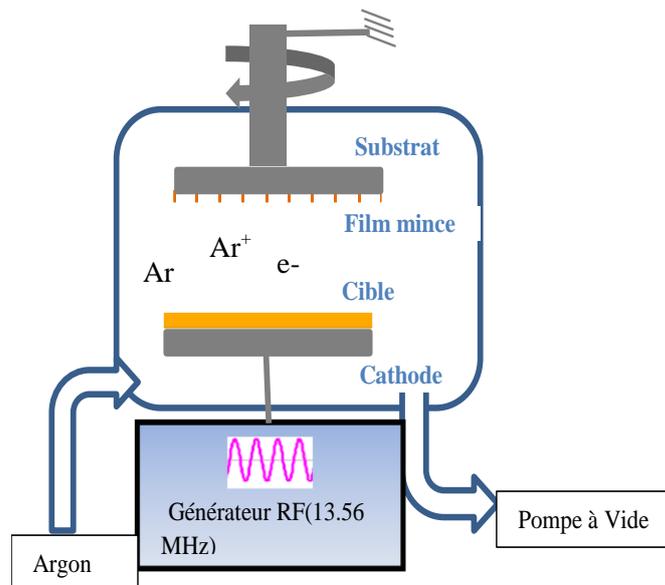


Fig. II.6 : Pulvérisation Radio fréquence.

II.1.3.4. PECVD (Plasma-Enhanced CVD)

Dans ce procédé, le plasma, généralement induit par un champ « haute fréquence » (micro-onde ou radiofréquence), interagit avec la phase gazeuse pour former des espèces actives chimiquement, telles des ions et des radicaux libres.

Ce procédé permet les températures de dépôt les plus faibles (25-400 °C) autorisant alors l'utilisation de tout type de substrat. De plus, les vitesses de dépôt atteintes sont supérieures à celles d'un procédé CVD classique. Cependant, en raison des températures très basses, l'élimination des produits de réaction parasites est difficile, et on observe parfois leur incorporation dans les films en croissance. De plus, le bombardement du substrat par des particules énergétiques peut entraîner des défauts microstructuraux et de contraintes résiduelles importantes. La couche mince est obtenue par une réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation, par exemple thermique pour ces techniques la couche obtenue est peu dense, elle est contaminée par des gaz résiduels de la réaction chimique, d'autre part leurs contraintes internes sont très faibles.

II.2. Procédure de dépôt

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques que nous avons utilisées pour le dépôt et la caractérisation des couches dans cette étude, nous sommes intéressés à la formation puis à la caractérisation de couches minces. Nous allons alors décrire les méthodes que nous avons utilisées ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Trois systèmes ont été utilisés pour le dépôt de nos couches (un évaporateur thermique sous vide, un pulvérisateur magnétron, et une technique hybride PVD-PECVD) les trois systèmes se composent de trois parties principales ; le milieu du dépôt (chambre de dépôt), un système de pompage et une armoire électrique

II.2.1. L'enceinte de dépôt

C'est la chambre dans laquelle se déroule le dépôt des couches. Pour l'évaporateur thermique sous vide cette chambre est fabriquée de verre Pyrex, elle englobe ; un port substrat en acier inox, un creuset qui sert de porte échantillon ce dernier en général un matériau isolant, et résistant à la température le creuset utilisé est de tungstène (fig. II.7.)



Fig. II.7 : Creuset

Pour le pulvérisateur magnétron et PECVD, la chambre de dépôt est fabriqué en acier inox, elle comporte les portes substrats chauffants, un porte- cible.

II.2.2. Système d'alimentation

Concernant l'évaporateur il s'agit d'un transformateur électrique variable, qui sert à alimenter l'évaporateur, par un courant électrique de différentes valeurs de tension, et d'intensité, à partir d'une seule source de 220 V. Les deux autres techniques PVD magnétron et PVD-PECVD présentent des systèmes d'alimentation en puissance et en tension appliquée lors de dépôt.

II.2.3. Système de refroidissement

Les pompes, et les chambres de dépôts sont refroidies à l'aide d'une circulation d'eau.

II.2.4. Préparation des substrats

Pour les trois systèmes TiSi, TiSiN, TiSiC, trois types de substrats ont été utilisés pour la réalisation de nos dépôts. Des substrats cylindriques en acier (acier Z200), ont été découpés à partir d'un barreau de 10 mm de diamètre dans l'atelier mécanique au centre de Développement des Technologies Avancés, l'épaisseur de ces substrats est 5 mm, ces échantillons sont destinés aux mesures de la dureté des couches, les tests tribologiques et les tests de la corrosion. Après la découpe, les substrats sont rectifiés et polis avec du papier SiC à l'eau, la rectification a été faite au laboratoire « plasma et applications » à la salle de

préparation. La composition de cette nuance d'acier constitue un excellent substrat pour les films durs fabriqués par PVD. Des substrats en Silicium monocristallin Si (100) de 300 μm d'épaisseur, et (10x10) mm^2 d'air, ces derniers sont destinés pour effectuer plusieurs analyses : morphologiques et structurales en utilisant par le MEB, la structure et les phases et la taille des cristallites par la DRX et le Raman, et la détermination des contraintes résiduelles par anneaux de Newton. Des substrats en verre ordinaire coupés sous forme rectangulaire, de (10x20) mm^2 d'aire, et de 2 mm d'épaisseur, sont destinés à la détermination de la dureté, le module de Young et les propriétés élastoplastiques.

II.2.5. Nettoyage des substrats

Le nettoyage des substrats est une étape primordiale avant tout dépôt des couches minces, car la présence des impuretés influe sur la qualité du dépôt et son adhérence. Il faut donc éliminer toutes traces de graisses, ou de poussière.

II.2.5.1. Nettoyage chimique

Quelques soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film. Les échantillons sont nettoyés selon les étapes suivantes :

- Dégraissage dans un bain de trichloréthylène pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée pendant 15 minutes.
- Nettoyage par ultrasons pendant 10 minutes dans un bécher rempli de méthanol pour éliminer les traces de graisses et d'impuretés collées à la surface du substrat.
- Séchage à l'aide d'un séchoir dans un milieu propre.

Une fois nettoyés les échantillons sont placés à l'intérieur de l'enceinte.

II.2.5.2. Nettoyage ionique (Etching)

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat *in situ* par des ions d'argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats. L'argon (gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais par accélération de ses ions vers la surface du substrat, on transfère une quantité de mouvement à la surface à décaper par interactions ions-surface. Ainsi, grâce au bombardement ionique, les couches indésirables, adsorbées à la surface des substrats, sont adsorbées par pulvérisation. Pour les échantillons Ti-Si-N déposés par pulvérisation magnétron, et Ti-Si-C déposés par PECVD le nettoyage ionique a été fait pour tous les substrats sauf ceux utilisés lors de l'élaboration sous la technique « évaporation thermique ».

II.3.Procédures de dépôt

II.3.1.Dépôt des couches Ti-Si par évaporation thermique

Le dépôt des couches TiSi a été effectué par évaporation thermique sous vide, cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [14].

Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve : le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser [13].

Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques présentées se différencient par le mode de chauffage du matériau et caractérisées par un vide poussé. Le système utilisé pour le dépôt des couches Ti-Si est un évaporateur thermique sous vide qui se trouve, au niveau du laboratoire plasma et application dans la division Milieu Ionisé et Laser au Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA, (fig. II.8) c'est un appareil de marque ALCATEL SM 601 composé de trois parties principales :

Chapitre II - Méthodes expérimentales

- Une chambre ou enceinte hermétique de dépôt à vide en verre pyrex, à l'intérieure de laquelle est placé un creuset en Tungstène où est mise la cible du dépôt sous forme de grains et poudre, un port substrat chauffant.

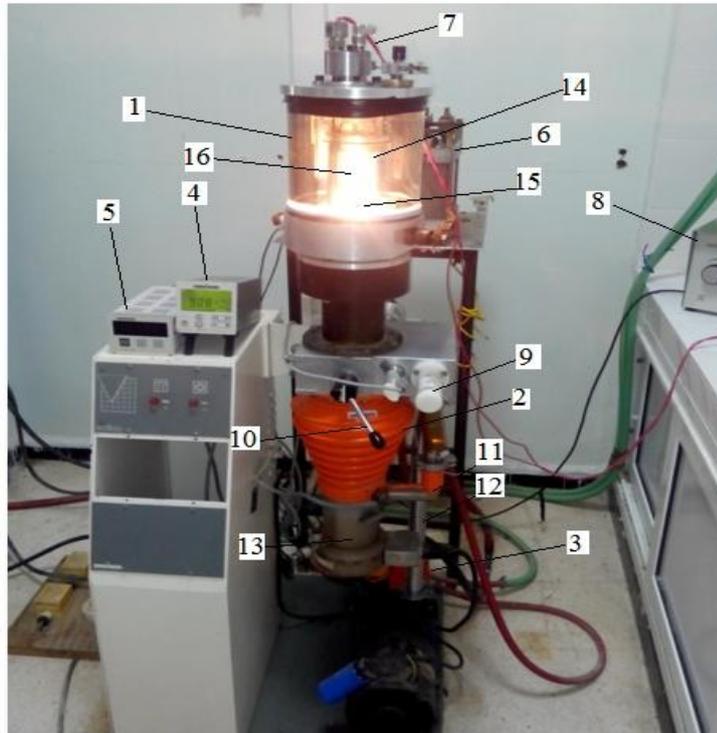


Fig. II.8 : Evaporateur thermique sous vide « ALCATEL SM 601 ».

1. Enceinte en verre pyrex,
2. Pompe primaire à palette,
3. Pompe secondaire à diffusion,
4. Jauge de Planning (vide primaire),
5. Jauge de Piranha (vide secondaire),
6. fil d'alimentation électrique de la nacelle,
7. Fil d'alimentation électrique pour chauffer les substrats,
8. Générateur électrique transformateur,
9. Creuset de tungstène,
10. Variac connecté aux bornes du creuset.

Chapitre II - Méthodes expérimentales

- Le creuset est chauffé grâce à un générateur et un variateur d'énergie « Variac » « source d'énergie » permettant d'atteindre la température de fusion de matériaux à déposer.
- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt composé de deux pompes :
 - Une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide primaire de l'ordre 1 Pa.
 - Une pompe secondaire à diffusion qui peut assurer un vide secondaire allant jusqu'à 10^{-4} Pa.
- Un générateur qui sert à chauffer le matériau à déposer jusqu'à ce point d'évaporation.

Les couches Ti-Si ont été déposées sur des substrats en acier Z200, et Silicium monocristallin Si (100) et verre par évaporation thermique sous vide ; à partir d'une poudre de Titane (pureté 99 %) et de grains de Silicium polycristallin.

Tableau II.1 : Paramètres de dépôt des couches Ti-Si par évaporation thermique sous vide.

Cible	Ti, Si (4 %, 7 %, 11 %, 17 %)
Température de Substrat	290 °C
Pression de travail	$2.2 \cdot 10^{-2}$ Pa

II.3.2. Système de dépôt des couches Ti-Si-N

Les couches TiSiN ont été élaborées par pulvérisation magnétron sous vide. Cette technique est la plus utilisée dans le domaine de dépôt des couches minces parce que :

- Elle nous permet de contrôler les paramètres de dépôt, et ainsi étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés des matériaux déposés.
- Elle nous permet de déposer des carbures des nitrures et même des oxydes
- Avoir des revêtements avec une très grande pureté grâce au pompage de l'enceinte de dépôt.

Le pulvérisateur utilisé pour le dépôt de nos dépôts est une machine qui se trouve au CDTA, est représenté sur la figure II.9. Il est constituée d'une enceinte cylindrique de type inox de 230 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur, d'un système de pompage et d'une armoire électrique pour l'alimentation, des vannes d'entrée, sortie des gaz et un système de

Chapitre II - Méthodes expérimentales

refroidissement, d'une cathode sert à porter la cible, et d'une anode circulaire sert à porter les substrats.

Dans le but d'étudier l'influence de silicium sur les propriétés physiques, mécaniques, tribologiques des couches TiSiN, une cible du Titane pur d'une pureté (99.99 % et d'un diamètre égale à 76 mm), sur laquelle des pastilles de Silicium monocristallin (001) de deux millimètres en arrête sont fixés ont été utilisés

Le nombre des pastilles a été changé pour faire varier la quantité de silicium dans les couches obtenues. Les substrats ont été montés sur un porte-substrats circulaire de (100 mm de diamètre). La distance entre la cible et le les substrats a été maintenue à 50 mm.

Avant d'introduire les gaz dans la chambre, la chambre a été évacuée jusqu'à 10^{-5} Pa, à l'aide de deux pompes : une pompe primaires qui assure un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} Pa, et une pompe secondaire qui assure un vide secondaire de l'ordre de 10^{-3} Pa. L'Argon d'une pureté de (99.99 %) a été utilisé comme gaz pour la pulvérisation, et l'azote d'une pureté 99.99 % a été utilisé comme gaz réactif. Le flux des deux gaz est contrôlé séparément à l'aide de deux débitmètres.

Le flux d'azote est réglé de façon à avoir une pression partielle égale à 20 %, la pression du travail est 0,2 Pa. Tous les dépôts sont effectués pendant 45 minutes.

Les conditions de dépôt des couches Ti-Si-N sont regroupées dans le tableau II.2.

La cible	Ti + Pièces de Silicium
Distance substrat-Cible distance	50 mm
Pression secondaire	10^{-2} Pa
Gaz de pulvérisation	Argon
Gaz réactif	20 % Azote
Pression du travail pressure	2.10^{-1} Pa
polarisation	150 W
Temps de dépôt	45 minutes
Tension de la cible	250 V
Température des substrats	Sans chauffage

Tableau II.2 : Regroupe les conditions de dépôt des couches Ti-Si-N.



Fig. II.9 : Bâti de pulvérisation magnétron.

1. Contrôleur de débit
2. Multimètre
3. Alimentation stabilisée DC.
4. Adaptateur d'impédance,
5. Générateur RF,
6. Bouteille de gaz d'Ar,
7. Bouteille de gaz d'O₂,
8. Coffret de jauge pour la lecture de la pression primaire et secondaire,
9. Enceinte de dépôt,
10. Pompe primaire,
11. Pompe secondaire,
12. Piège à azote liquide de refroidissement.

II.3.3. Système de dépôt des couches Ti-Si-C

Les couches TiSiC ont été élaborées par une technique hybride PVD-PECVD, Le choix du mode de dépôt permet de réaliser des revêtements de type TiSi en mode de pulvérisation cathodique seule, des revêtements de type carbonique en mode PECVD seule, et des revêtements composites Ti-Si-C en associant les deux composantes. C'est cette dernière configuration qui sera étudiée dans la suite de ce travail. L'ensemble du dispositif est décrit sur la (fig. II.10)

Chapitre II - Méthodes expérimentales

Cette technique est utilisée dans le domaine de dépôt des couches minces dans le cas d'associer des cibles solides, et un flux gazeux :

- Elle nous permet de combiner deux matériaux l'un dans un état gazeux et l'autre dans un état solide,
- On peut contrôler les paramètres de dépôt des deux sources, et ainsi étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés des matériaux déposés.
- Avoir des revêtements avec une très grande pureté grâce au pompage de l'enceinte de dépôt.

Cet appareil est constitué essentiellement d'une enceinte cylindrique de type Inox de 230 mm de diamètre et de 250 mm de hauteur, d'un système de pompage et d'une armoire électrique pour l'alimentation, des vannes d'entrée, sortie des gaz et un système de refroidissement, d'une cathode sert à porter les substrats, et d'une anode circulaire sert à porter la cible, en plus d'une bouteille de gaz CH₄

Dans le but d'étudier l'influence de carbone sur les propriétés physiques, mécaniques, tribologiques des couches TiSi, une cible du Titane pur d'une pureté (99.99 % et d'un diamètre égale à 76 mm), sur laquelle deux petites pastilles de silicium monocristallin (001) de deux millimètres en arrête sont fixés ont été utilisés, le carbone a été introduit à partir de la bouteille de CH₄, le flux de gaz a été contrôler à l'aide d'un débit mètre, est varier de façon à maintenir la pression à l'intérieur de l'enceinte à 10 %, 15 %, 25 %, 35 %.

Avant d'introduire les gaz dans la chambre, la chambre a été évacuée jusqu'à 10⁻⁵ Pa, à l'aide de deux pompes primaires qui assure un vide primaire de l'ordre de 10⁻² Pa, et une pompe secondaire qui assure un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁵ Pa.

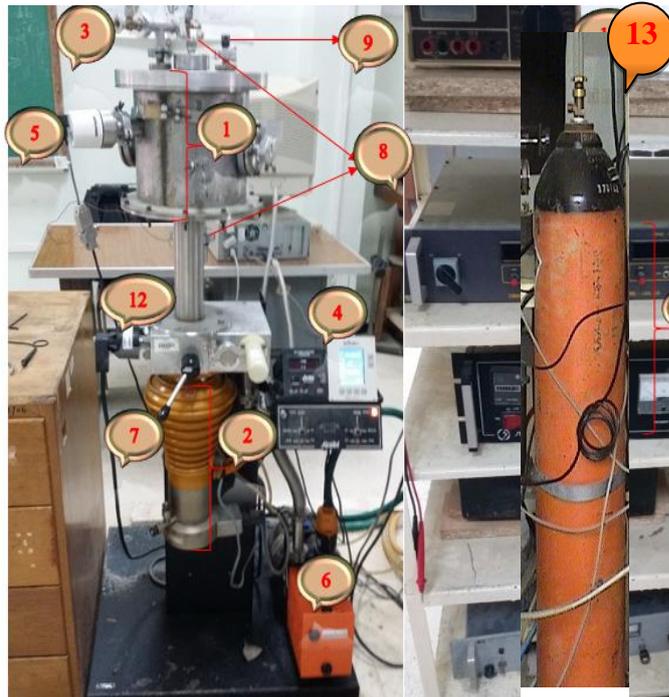


Fig. II.10 : Bâti de pulvérisation PECVD

1. Enceinte de dépôt,
2. Pompe secondaire,
3. Jauge de pression secondaire,
4. Coffret de lecture de pression primaire, et secondaire,
5. Jauge de Pompe primaire,
6. Pompe primaire,
7. Robinet de laminage,
8. Fiches d'alimentation,
10. Débitmètre
11. Générateur de tension, et adaptateur d'impédance
12. Jauge de pression primaire,
13. Bouteille de CH_4 .

II.4. Méthodes de caractérisation

II.4. 1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement / matière [19]. Il peut être utilisé pour l'étude analytique des surfaces sous fort grossissement. Par rapport au microscope optique il présente l'avantage essentiel d'une résolution accrue et d'une profondeur

de champ importante, d'autre part le bombardement d'une surface par des électrons peut induire un ensemble de phénomènes exploitables pour l'analyse.

Les méthodes non destructives d'analyse de surface sont privilégiées car ils sont susceptibles de détecter une monocouche. La plupart font appel à l'excitation de cette surface par un projectile d'énergie précise et à l'analyse des émissions en résultant, caractéristiques des atomes émetteurs. Le spectre d'énergie émis permet en général d'identifier les atomes émetteurs, tandis que les intensités relatives conduisent au rapport de composition de la zone superficielle examinée. La morphologie des films a été étudiée par un MEB de type VEGA TS 5 130 (fig. II.11). Les analyses sont effectuées au sein du laboratoire Plasma et application au centre de développement des technologies avancées. L'observation de la surface des échantillons s'est effectuée après métallisation.



Fig. II.11 : Images du microscope électronique à balayage (CDTA).

II.4. 2. Analyse en dispersion d'énergie

Ce dispositif représenté sur la figure II.12 permet de faire une analyse chimique quantitative et qualitative des éléments présent dans les films élaborés, le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium compensé partiellement au lithium son positionnement permet

de détecter un maximum de photons caractéristiques, émet lors du changement de niveau d'énergie des électrons

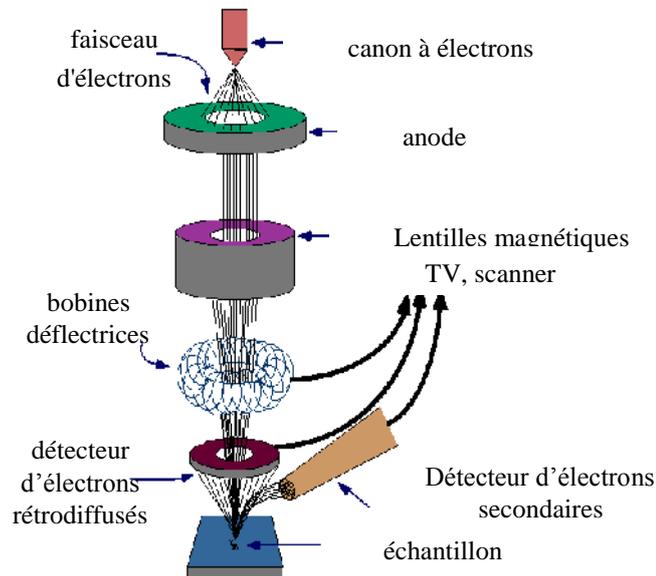


Fig. II. 12 : Principe du MEB.

II.4. 3. Diffraction des rayons X

• Introduction

La diffraction des rayons X est une technique non destructive destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des grains, la cristallinité, les tensions internes et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau.

- **Principe** (fig. II.13)

Elle consiste à bombarder le matériau à analyser par des rayons X monochromatiques produits par une anticathode (de cuivre ou de cobalt) et à mesurer l'intensité des rayons X diffractés en fonction de leur orientation dans l'espace. Pour une orientation quelconque, les rayons X interfèrent entre eux de manière destructive : dans ces conditions, l'intensité du faisceau est pratiquement nulle. Lorsque les conditions de Bragg sont respectées, les rayons X diffractés interfèrent de manière constructive. On observe un pic de diffraction proportionnel à l'intensité du faisceau réfléchi.

Ces pics de diffractions apparaissent lorsque la distance interréticulaire $d_{(hkl)}$ et l'angle d'incidence $\theta_{(hkl)}$ vérifient la loi de Bragg :

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

Où :

d_{hkl} : distance interréticulaire d'indice de Miller h,k,l consécutifs.

$\theta_{(hkl)}$: angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde des rayons X incidents (1,54 Å).

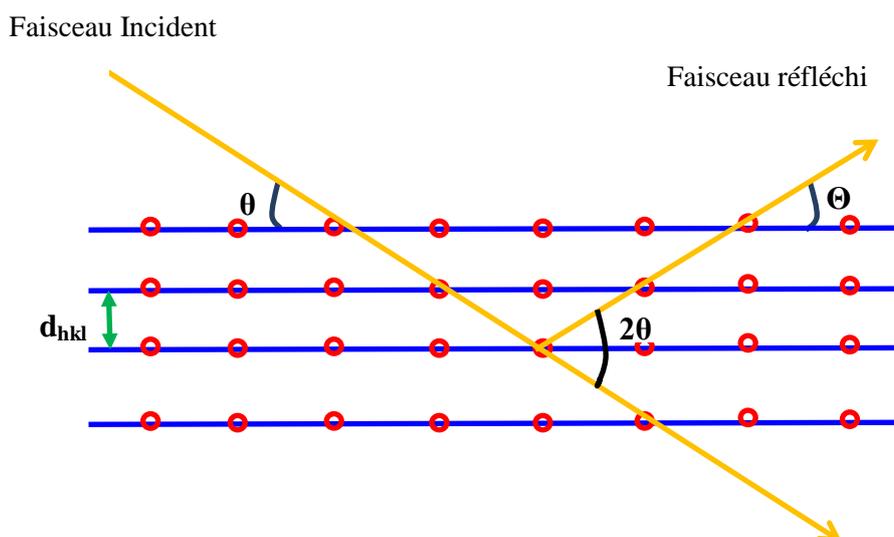


Fig. II.13 : Principe de la diffraction des rayons X.

a. Configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ)

Le faisceau divergent généré par un tube de rayons X est focalisé sur l'échantillon. S'il existe des plans réticulaires espacés d'une distance qui correspond à l'angle θ formé par le faisceau incident et l'échantillon, le rayon diffracté converge en un point F situé sur le cercle de focalisation. Pour cette configuration l'échantillon tourne, sur lui-même avec une vitesse tandis que le détecteur se déplace avec une vitesse $2\dot{\theta}$ sur un cercle centré sur l'échantillon et ce, pour satisfaire la condition de Bragg. Le schéma d'un montage Bragg-Brentano est présenté sur la figure II.14.

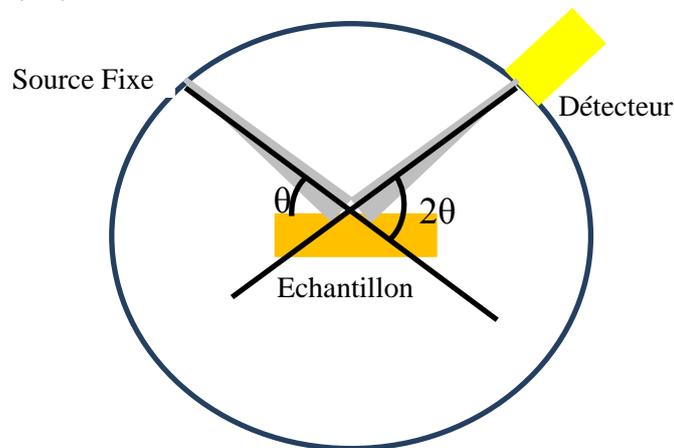


Fig. II.14 : Schéma d'un diffractomètre Bragg-Brentano.

Cette géométrie est caractérisée par l'égalité entre l'angle incident (angle formé par le faisceau incident avec la surface de l'échantillon) et l'angle émergent (angle formé par le faisceau divergent et la surface de l'échantillon), permettant l'observation de l'empilement des plans atomiques suivant l'axe de croissance.

b. L'incidence rasante

Dans cette configuration l'échantillon et la source forment un angle fixe souvent faible pour éviter que les rayons X pénètrent trop en profondeur et n'atteignent le substrat. Seul le détecteur est mobile. Cette méthode ne permet pas de calculer les contraintes internes, ni les orientations préférentielles car l'analyse ne se fait qu'à la surface des revêtements.

Le diffractomètre utilisé est du type "Philips X'Pert". Le rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ est produit par une anode en cuivre.

Le faisceau monochromatique de rayon X utilisé en cristallographie a une longueur d'onde de même ordre de grandeur que la distance interréticulaire notée d_{hkl} . La diffraction de ce faisceau n'est obtenue que si la famille de plans d'indices de Miller (h k l) est en position de diffraction définie par l'angle de Bragg (fig. II.14). Cette loi de Bragg est traduite par la formule II.1.

Pour les échantillons TiSi, TiSiC un diffractomètre (Philips X'pert thin film X-ray diffractometer), dans le département plasma et application de centre de développement des technologies avancées a été utilisé en incidence rasante. L'angle compris entre la surface de l'échantillon et le faisceau des RX incidents était de 5° . Le balayage a été fait dans un intervalle allant de 20 à 80° en 2θ . Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observées et comparées avec les fichiers de diffraction répertoriés dans la base de données du Centre International de Diffraction (ICDD).

Les mêmes conditions ont été appliquées pour la caractérisation des couches TiSiN, avec un diffractomètre (Philips X'pert thin film X-ray diffractometer) dans l'institut de physique université de Abderrahmane Mira - Bejaia.

II.4. 3. 1. Mesure de la taille des grains

Pour la mesure de la taille des grains la méthode la plus utilisée est celle de Scherrer, cette technique est publiée la première fois en 1918 [6] permet de mesurer la taille des grains d'un matériau à partir de la largeur de la raie de son diagramme DRX en utilisant la relation suivante :

$$g_{(hkl)} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II. 2})$$

Où :

β : Largeur du pic principal à mi-hauteur (FWHM)

θ : Angle de diffraction,

λ : Longueur d'onde de rayonnement X utilisé $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

II.4. 4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie microgramme (quelques μm^3) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin). La spectroscopie Raman consiste en l'observation du rayonnement diffusé par un matériau.

- **Le principe**

L'effet Raman est le phénomène physique par lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière incidente par diffusion inélastique des photons. Cette modification de la fréquence lumineuse correspond à un échange d'énergie entre les photons incidents et le matériau. Cet échange d'énergie peut avoir plusieurs origines :

- Vibrations du cristal, excitation magnétique ; l'étude de ces variations d'énergie permet alors de remonter à certaines propriétés structurales du matériau étudié.
- Le rayonnement provoque l'éjection d'un électron faiblement lié, il s'ensuit donc une « relaxation » : un électron d'une couche supérieure vient combler la case quantique laissée vacante par l'électron éjecté. Plusieurs phénomènes peuvent alors être observés au cours de cette relaxation :

- La diffusion Rayleigh : ce phénomène correspond à la diffusion élastique d'un photon, il n'y a pas d'échange d'énergie. Le photon garde la même énergie $h\nu$.
- La diffusion Stokes Raman : dans ce cas il y a diffusion inélastique d'un photon, il y a transfert d'énergie au matériau (création d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu - \nu_1)$.

La diffusion anti-Stokes Raman : dans ce cas, il y a diffusion inélastique d'un photon, et transfert d'énergie du matériau au photon (absorption d'un phonon). Le photon diffusé est alors d'énergie $h(\nu + \nu_2)$.

La spectroscopie Raman permet donc de déterminer les différents niveaux d'énergie vibrationnelle et de les relier aux structures des cristaux. En effet, la position des niveaux d'énergie est directement liée à la structure du matériau et à la nature des liaisons interatomiques dans le cristal. Il existe deux types de diffusions :

Chapitre II - Méthodes expérimentales

La diffusion à angle droit à 90° , ou l'onde incidente est perpendiculaire à l'onde diffusée.

La diffusion en retour à 180° (retro-Raman), l'onde incidente est parallèle à l'onde diffusée.

De plus, il existe trois polarisations possibles pour une direction de propagation donnée : une polarisation parallèle au vecteur d'onde (modes longitudinaux) et deux polarisations perpendiculaires (modes transverses). Les phonons optiques de type longitudinaux et transverses sont souvent nommés de manière abrégée LO et TO respectivement Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier la diffusion Raman est de type HORIBA (fig. II. 15) il fonctionne avec trois longueurs d'onde 633nm, 785nm et 325nm, la longueur d'onde utilisée pour la caractérisation de nos échantillons est 633 nm.

Le dispositif comprend :

- Une source de lumière monochromatique, avec une puissance de sortie réglable.
- Un microscope optique, qui permet la focalisation du faisceau sur la surface du dépôt.

La taille de la zone irradiée est de l'ordre du micromètre carre, et la profondeur scannée est de l'ordre du micron.

Un système de miroirs et de filtres, qui permettent d'isoler la diffusion Raman.

Un détecteur permettant d'analyser l'énergie des photons rétrodiffuse.

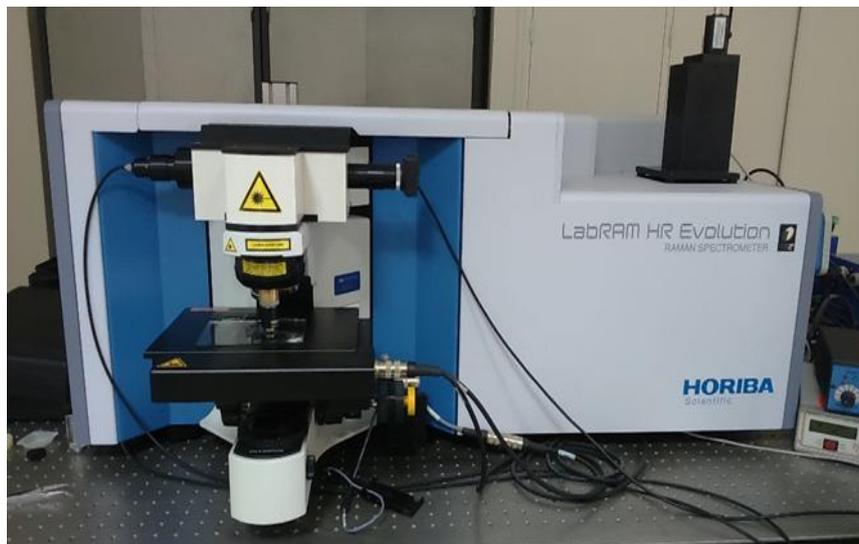


Fig. II.15 : Spectroscopie Raman (Laboratoire plasma et application CDTA).

II.4. 5. Corrosimètre

Le comportement à la corrosion des couches TiSi a été étudié en utilisant une interface potentiostat / Galvanostat de marque PARSTAT4000 (fig. II.16). Cette technique nécessite le matériel de laboratoire suivant :

- Potentiostat (PARSTAT 4000),
- Micro-ordinateur (piloté par un logiciel Versa Studio),
- Électrode de travail (échantillon en Ti-Si),
- Électrode de référence (Calomel Saturé),
- Électrode auxiliaire (Graphite).

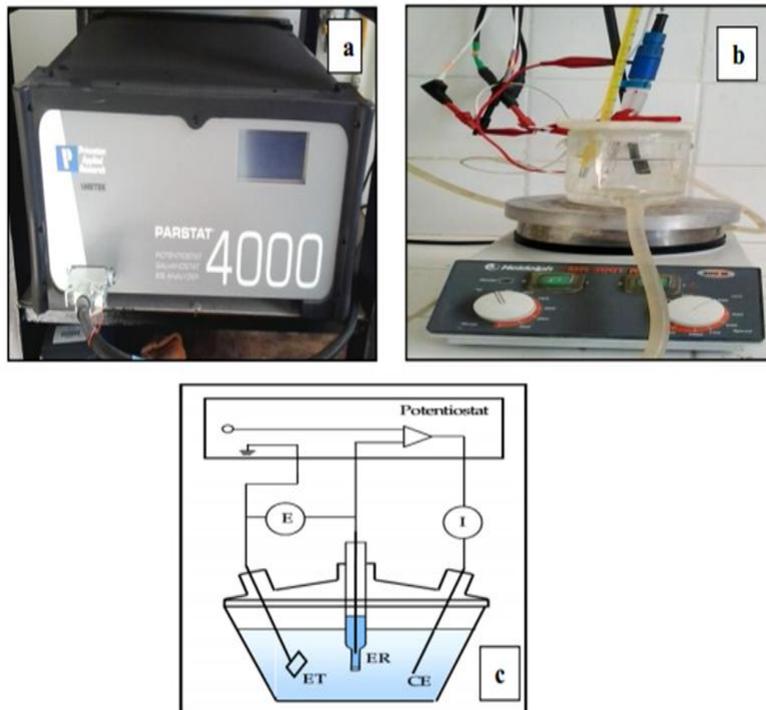


Fig. II.16 : Corrosiomètre utilisé pour nos tests de corrosion (Laboratoire plasma et application CDTA).

L'électrode de travail (Ti-Si) où l'échantillon est suspendu, l'électrode de référence (calomel saturé) et l'électrode auxiliaire (platine) sont immergées dans une solution électrolytique et connectées à un potentiostat assisté par ordinateur. Les courbes de polarisation potentiodynamique E_{corr} , I_{corr} , sont obtenues à l'aide d'un logiciel d'analyse Versa Studio. La

fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode de référence est conçue à partir d'un matériau spécial qui, en combinaison avec l'électrolyte, maintient un potentiel stable utilisé comme point de référence pour les mesures de potentiel. On utilise généralement des électrodes au calomel. Cette électrode est placée de manière à ne pas avoir une chute de tension importante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. L'électrode auxiliaire est conçue à partir de matériau inerte tel que le graphite ou le platine.

II.4. 6. Détermination des contraintes résiduelles

- 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.

On définit généralement les contraintes résiduelles comme étant les contraintes qui existent dans le matériau, lorsqu'il n'est soumis à aucun effort extérieur.

Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l'élaboration des couches minces, où de leurs traitements thermiques [20], En effet, les états de contraintes constituent souvent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [21].

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 ; les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par :

$$\sigma_m = \sigma_n + \sigma_{th} \quad (II.3)$$

Où,

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

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 [22] :

$$\sigma_m = \sigma_{th} + \sigma_c + \sigma_\varphi \quad (II.4)$$

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

Les couches de titane sans silicium ont une taille égale à 10 nm. En ajoutant une quantité de 4 % at. de silicium, on remarque une légère diminution dans la taille des grains. En augmentant la quantité de silicium la taille des grains augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale (15.4 nm) pour une quantité de silicium égale à 11% . at. ; cette augmentation a été traduite par Jiang et *all.* [6] à l'incorporation des atomes de Si, qui agit comme obstacle pour la diffusion des atomes de titane dans les couches ce qui empêche la croissance et la cristallisation. Puis elle diminue jusqu'à 13.8 nm pour une quantité de silicium égale à 17 % . at.

- *Contrainte de croissance*

on distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoquent 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 [23] et Davis [24] 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 [25].

- *Contrainte thermique*

Elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film [25]. La contrainte thermique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha_s - \alpha_f}{T_d - T_0} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (II.5)$$

Avec,

α_s : Coefficient de dilatation thermique du substrat

α_f : Coefficient de dilatation thermique du film

T_d : Température de dépôt

T_0 : Température ambiante,

E_f : Module de Young

ν_f : Module de Poisson du film

Le dispositif des anneaux de Newton représenté sur la figure II.17, est constitué des pièces suivantes :

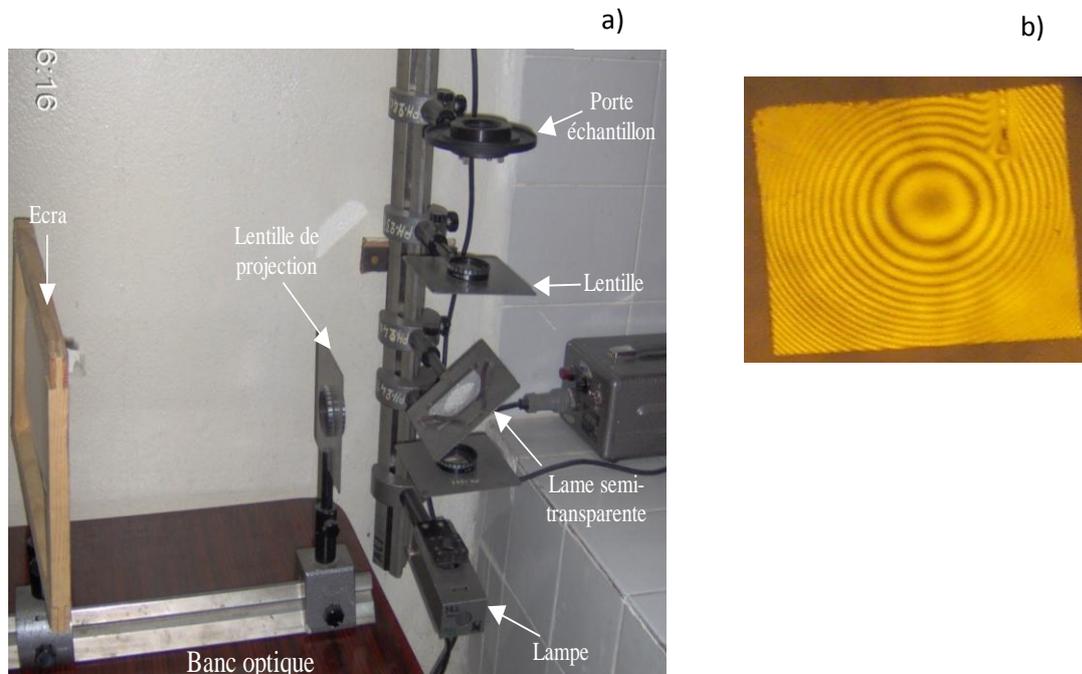


Fig. II.17 : a) Dispositif des anneaux de Newton, Laboratoire LMDMD - Constantine,
b) Exemple d'image d'anneaux obtenus.

- Une source de lumière de Sodium de longueur d'onde $\lambda=589.3\text{nm}$)
- Une lame semi-transparente
- Un port échantillon
- Des lentilles de Focalisation et de projection.

- Interférométrie de Newton

La méthode des anneaux de Newton est fondée, sur la mesure de courbure du substrat, et de la couche, elle est appliquée particulièrement aux couches déposées sur des substrats de silicium qui, par son épaisseur montre des écarts de courbure significatifs (fig. II.18).

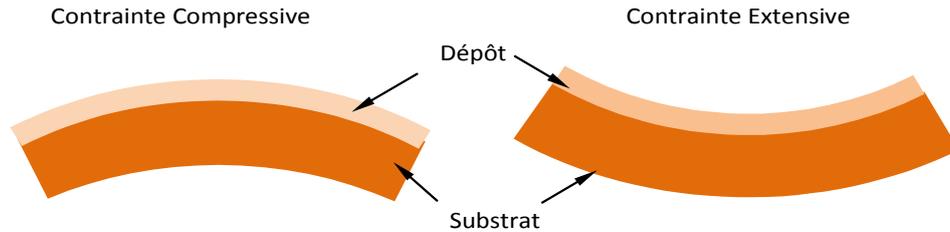


Fig. II.18 : Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte

L'approximation faite en ce qui concerne ces méthodes est que la contrainte mesurée est uniforme, isotrope dans le plan du substrat.

On mesure directement le rayon de courbure de substrat, puis on mesure le rayon de courbure de l'échantillon après dépôt. En utilisant la formule de Stoney [26] suivante d'où l'on déduit les contraintes.

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

Où :

E_s : module de Young du substrat,

ν_s : coefficient de Poisson du substrat,

E_s : l'épaisseur du substrat,

E_f : l'épaisseur du film,

R_0 : rayons de courbure avant dépôt,

R : rayons de courbure après dépôt.

II.4. 7. La 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. C'est pourquoi, depuis quelque 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.19).

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

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{II.7})$$

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 :

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (\text{II.8})$$

Où : h_s est la contribution de la déformation élastique, comme présenté sur la (fig. II.20). La hauteur h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{II.9})$$

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.

Même si la rugosité des couches étudiées est généralement, inférieure à 10 nm, de grandes différences peuvent apparaître selon que l'indentation est effectuée dans un trou ou sur un monticule. Pour cette raison, les indentations sont répétées 5 fois pour chaque couche afin d'obtenir des résultats comparatifs, une dureté moyenne est calculée, l'incertitude de mesure de la dureté et du module de Young est d'environ 6 %.

Un nanoindenteur a été utilisé pour la détermination de la dureté et le module de Young des films Ti-Si, et Ti-Si-C, ce nanoindenteur de type (Nanoindentation Tester CSM) tester se trouve au CDTA (Fig. II.21) est équipé d'un indenteur Berkovich avec une pointe pyramidale piloté par un module de contact dynamique. Ce mode permet de réaliser des cycles Charge - décharge sur une empreinte à très faible profondeur de pénétration d'un dixième de l'épaisseur de la couche pour minimiser l'effet de substrat [27]. Sur chaque mesure dix mesures ont été prises.

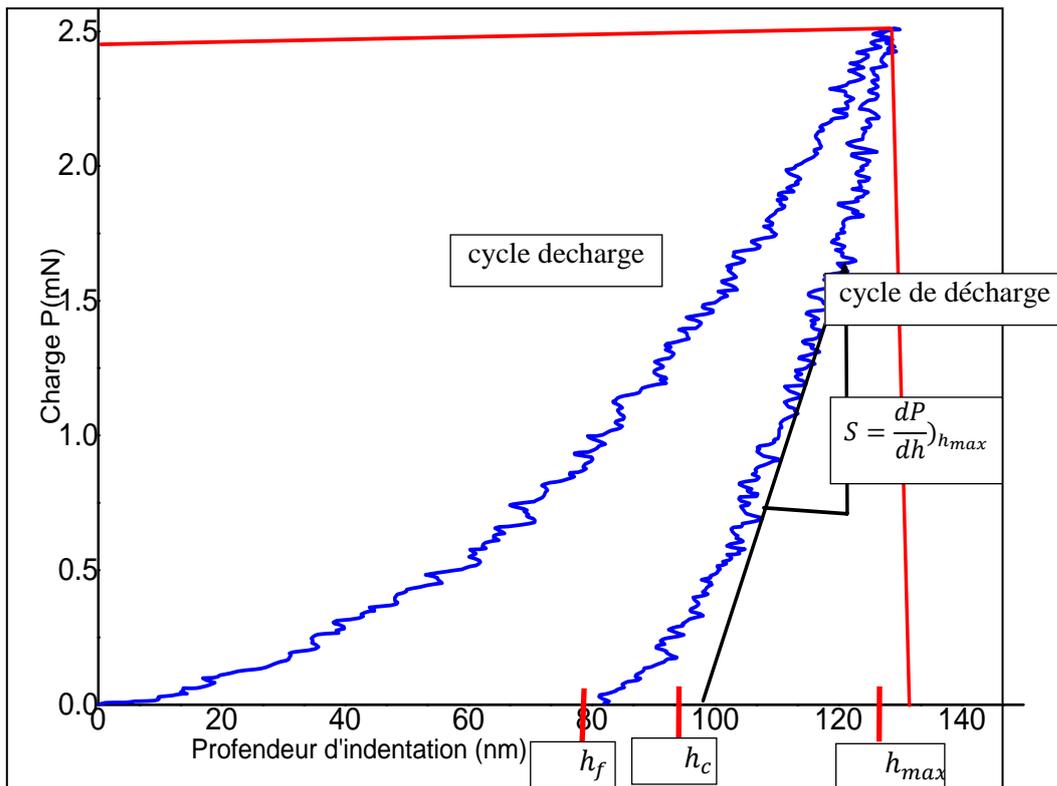
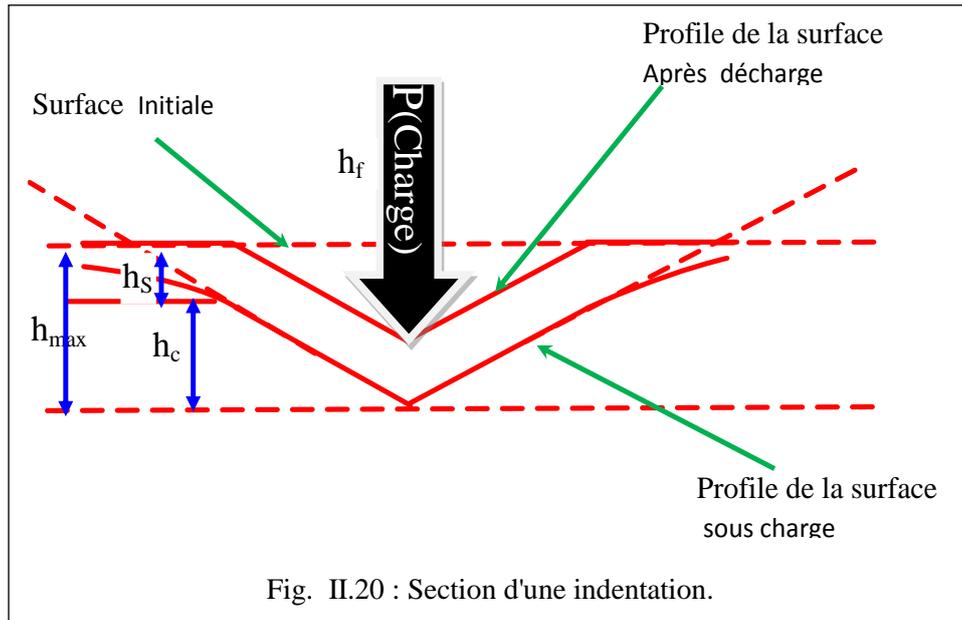


Fig. II.19 : Courbe charge/décharge après nanoindentation.



La dureté et le module de Young des couches Ti-Si-N ont été mesurés à l'aide d'un nanoindenteur de marque Nano-indenter XP MTS, du MSMP des Arts et Métiers Paris Tech de Lille, et de type Berkovich avec une pointe pyramidale les mêmes mesures ont été effectuées.



Fig. II.21 : Nanoduromètre. (Bruker AXS BW/508/98/RÖ CSM)
(Laboratoire plasma et application CDTA).

II.4.8. Tests tribologiques

Les essais tribologiques ont été réalisés au sein de laboratoire mécanique à l'université Houari Boumediene de Bâb Ezzouar Alger. La figure II.22 montre l'image de l'instrument utilisé

pour nos tests. Les analyses tribologiques sont utilisées pour déterminer les frottements engendrés par des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir les coefficients de frottement et d'usure d'un matériau. Lorsque deux corps en contact se déplacent, il existe une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement est défini comme étant le rapport de la force tangentielle notée F_t sur la force normale supportée par le contact F_N . Il dépend de la nature des deux corps en contact. L'usure est une conséquence du frottement et se produit au niveau de la zone de contact.



Fig. II.22 : Image de Tribomètre utilisé dans nos tests
(Laboratoire Mécanique - USTHB)

Les paramètres influençant le taux d'usure sont la force de contact, la température, l'aire de contact, l'état physico-chimique des surfaces frottantes (rugosité, couches d'oxydes), la structure cristallographique et les propriétés mécaniques des matériaux (dureté).

Les essais tribologiques réalisés dans cette étude sont des essais « pion sur disque » à mouvement rotatif, comme représenté sur la figure. II.21. Le tribomètre utilisé est de type TRB CSM de configuration bille sur disque en rotation [28,29].

Chapitre II - Méthodes expérimentales

Une bille est placée en contact avec la surface de l'échantillon sous une charge prédéfinie. Le dispositif est monté sur un bras de levier, ce dernier est associé à un capteur de déplacement. Le coefficient de frottement est déterminé durant le test en mesurant la déflexion de ce bras élastique. Les taux d'usure pour la bille et l'échantillon sont calculés en déterminant la perte de volume durant le test. Cette méthode simple facilite l'étude des mécanismes de frottement pour une grande variété de couple de matériaux avec ou sans agent de lubrifiant. En outre, le contrôle des paramètres de test tels que la vitesse, la pression de contact, la fréquence, la durée de test ainsi que les paramètres environnementaux (température, hygrométrie, lubrification), permettent de reproduire les sollicitations réelles d'utilisation de ces matériaux. Les tests de tribométrie sur les couches de TiSi, TiSiC ont été effectués dans le but d'étudier l'effet du pourcentage de silicium sur le coefficient de frottement des couches de TiSi, TiSiN et TiSiC. Les tests de frottement ont été effectués à sec a été avec une bille en acier inox d'un diamètre de 6 mm sur une distance de 100 mm à une température de 20 °C et un taux d'humidité de 40 %.

Pour tous les essais, la vitesse de rotation est fixée à 10 m/min environ, la charge normale appliquée est de 3 N, le diamètre tribologie est fixé à 1,6 mm. Le volume d'usure et le coefficient de frottement des échantillons et de la bille, ont été automatiquement mesurés et enregistrés en temps réel en couplant un système d'analyse d'images et un logiciel du tribomètre.

Références bibliographiques

- [1] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem Soc., Solid-State Science and Technology 135, 980 (1988).
- [2] B. Grolleau, Le vide, les couches minces, 204 (1980).
- [3] T. Matsushima, thèse (Univ. d'Osaka, Japon, 1991) p. 49.
- [4] Tonks, L. and I. Langmuir, Physical Review, 1929.23, p. 195-211.
- [5] Tendero, C, et al, Spectrochimica Acta Part B/ Atomic Spectroscopy, 2006.61, p.2-30.
- [6] Kogelschatz, U, plasma chemistry and plasma processing, 2003, 23, p. 1-46
- [7] Bogaertz, A, et al, plasma Spectrochimica Acta Part B/ Atomic Spectroscopy, 2002.57, p. 609-658.
- [8] E. C. I. Castillo, "Étude théorique et expérimentale de décharges électriques à haute pression et faible courant en milieu non-réactif et réactif appliqué à la synthèse d'hydrocarbures", thèse de doctorat en Sciences des Métiers de l'Ingénieur, pastel-00685101, décembre 2008.
- [9] A. Aissaoui, "Modélisation des décharges luminescentes radio fréquence", thèse de magister présentée à la Faculté de Génie Electrique, Département d'Electrotechnique, Université des Sciences et de la Technologie Mohammed Boudiaf Oran, juin 2000.
- [10] A.D. Amir, "Etude du streamer cathodique", thèse de doctorat présentée à la Faculté des Sciences, Université des Sciences et de la Technologie Mohammed Boudiaf Oran, juin 2010.
- [11] J. P. Salanne, "Contrôle du point de fonctionnement des décharges par l'intermédiaire de leur alimentation", thèse de doctorat présentée à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, novembre 2005.
- [12] M. Khechba, "Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier", Thèse de magister, université Constantine, (2008).
- [13] L. Tomasini, (SOLLAC, Groupe Usinor), La Revue de Métallurgie - CIT Avril, (2001).
- [14] Richard A, Durand A.M, Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.

Chapitre II - Méthodes expérimentales

- [15] Richardt A, Durand A.M, Editions In Fine, 1995. ISBN 284046-038-6, pp.156-162
- [16] A. Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. Van der Mullen, Spectrochim. Acta Part B, 57, 2002, 609.
- [17] A. Billard and F. Perry., Tech. Ingénieur, vol. Base documentaire: TIB360DUO., article : m1654, 2005.
- [18] Richardt.A, Durand A.M, Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 156-162.
- [19] Maurice F, Meny L, Tixier R, les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, (1978)
- [20] M. A. Djouadi, Thèse de Doctorat n°2369-1993, Effets collisionnels et thermiques sur la contrainte interne et la structure de Bore déposé sous assistance ionique, Université Paris-Sud Centre d'Orsay, 1993
- [21] Vijgen R. O. E, Dautzenberg J. H., Thin Solid Films, 270 (1995) 264.
- [22] A. Bosseboeuf, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay (1989).
- [23] H. Windischmann, Journal of Applied Physics 62 (5), 1800 (1987).
- [24] C. A. Davis, Thin Solid Films 226, 30 (1993).
- [25] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, Surface and Coatings Technology 200, 83 (2005).
- [26] Stoney G.G., Proc. R. Soc. (London) A82 (1909) 172.
- [27] R.F. Bunshah, Handbook of hard coatings : First Edition, ISBN-13 : 978-0815-5143-81, William Andrew (Editions), 2002.
- [28] American Society for Testing and Materials. , ASTM B962-08; 2008.
- [29] Koksal S, Ficici F, Kayikci R, Savas O. , Mater Des 2012 ; 42 : 124-30.

Chapitre III

Résultats et discussion

**III.1. Effet du Silicium sur les couches Ti-Si
déposées par évaporation thermique**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats et l'analyse des quatre systèmes de matériaux déposés en couches minces en utilisant des techniques PVD caractéristiques pour chaque système. Cette partie sera consacrée aux résultats obtenus pour système TiSi élaboré par évaporation thermique sous vide.

III.1. Effet du Silicium sur les couches Ti-Si déposées par évaporation thermique

III. 1.1. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.1.1 représente les spectres de diffraction des rayons X des couches Ti-Si déposées sur des substrats d'acier Z200.

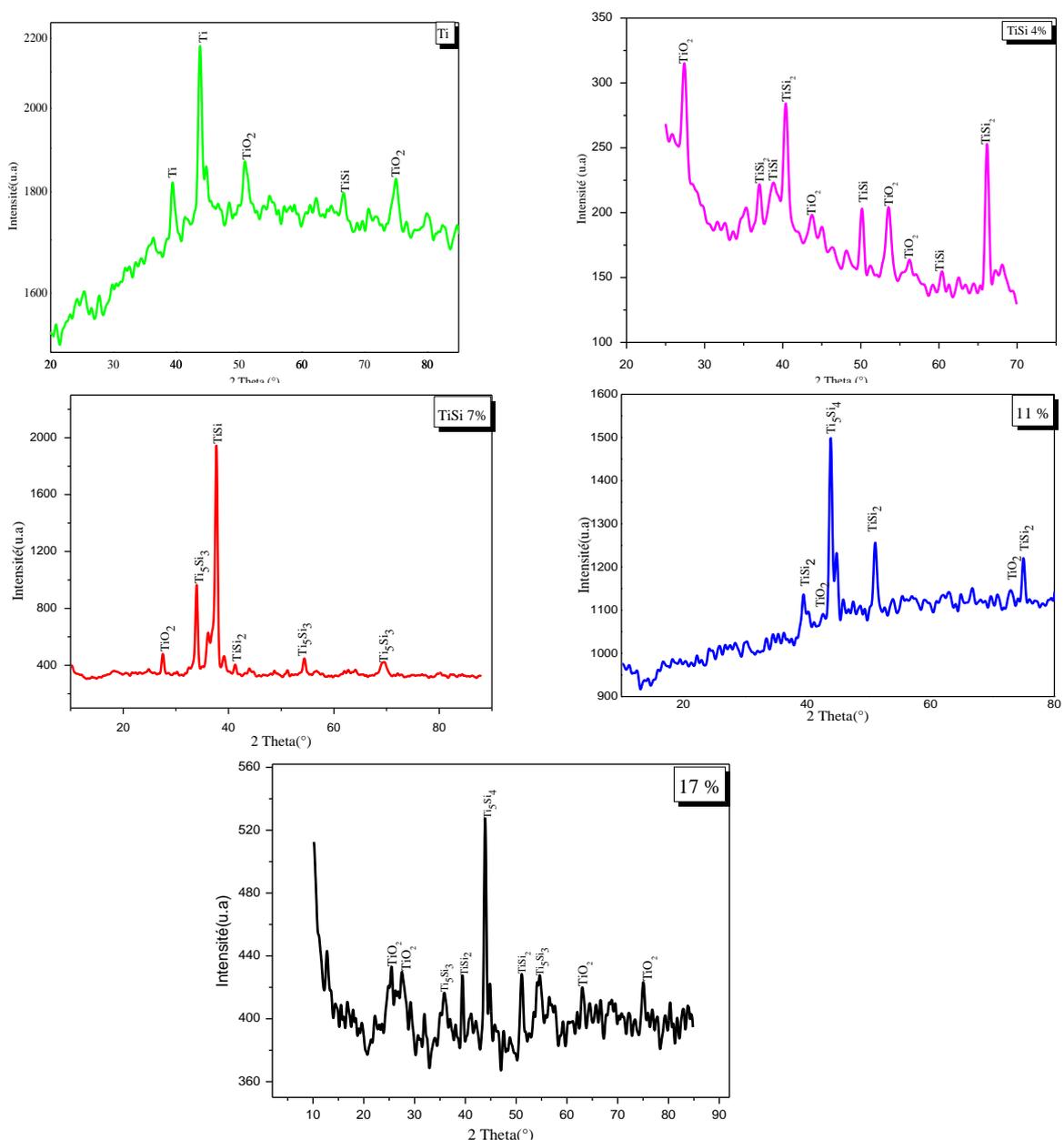


Fig. III.1.1 : Spectres DRX des couches Ti-Si en fonction du taux de Si.

Pour les couches obtenues à 4% at. de Si, on remarque une absence totale de la phase cristallisée Si.

Lorsqu'on augmente la teneur en silicium dans le dépôt les films deviendront polycristallins et quatre phases sont identifiées : Ti-Si, $TiSi_2$, Ti_5Si_3 et Ti_5Si_4 . D'après Salpadoru N H, et *all.* [1], à l'état d'équilibre le Ti-Si se trouve sous la phase Ti_3Si_4 . Dans notre cas les trois phases $TiSi_2$, Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 sont dominantes.

III.1.2.Observation MEB

La figure III.1.2 montre la morphologie de la surface des couches Ti-Si déposées sur des substrats de Z200 avec différentes quantités de silicium.

Toutes les couches déposées dans le cadre de cette étude ont une épaisseur d'environ 250 nm. Il apparaît que toutes les couches ont une structure dense et compacte. En général, les dépôts de titane sont caractérisés par une croissance colonnaire [2]. Sur la figure III.1.2a, la surface qui représente le dépôt de titane est dense et homogène avec la présence de quelques pores. L'addition de silicium (fig. III.1.2.b, c, d, e) n'a pas modifié le mécanisme de croissance des dépôts qui subissent probablement des processus de re-nucléation générant cette structure compacte.

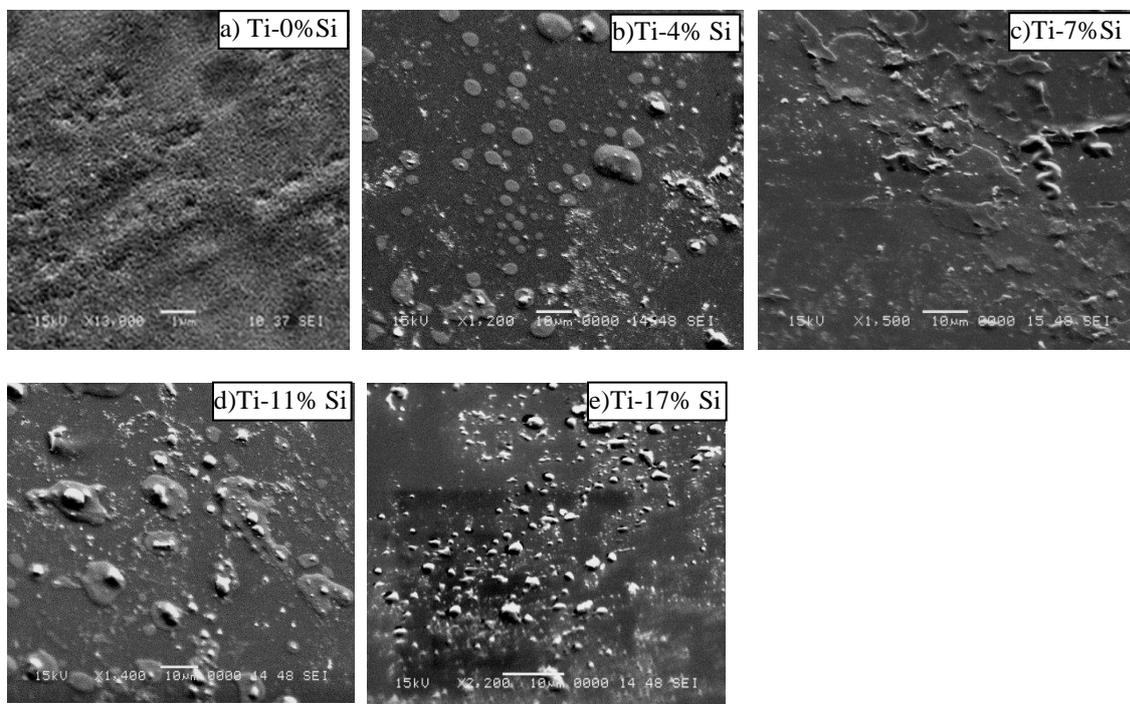


Fig. III.1.2 : Morphologie surfacique des couches Ti-Si déposées par évaporation thermique.

L'observation des surfaces indique la présence essentiellement de macroparticules dont le nombre augmente avec la quantité de silicium. Ces petits matériaux sont engendrés par le fait du gradient de température qui existe entre les points de fusion et de solidification des différentes particules déposées. Aucune craquelure ni fissure ne sont notées sur les couches, ce qui signifie une bonne adhérence des couches aux substrats.

III.1.3. Spectroscopie Raman

La figure III.1.3 montre la variation des spectres Raman des couches Ti-Si déposées sur des substrats en verre en fonction de la quantité de Silicium.

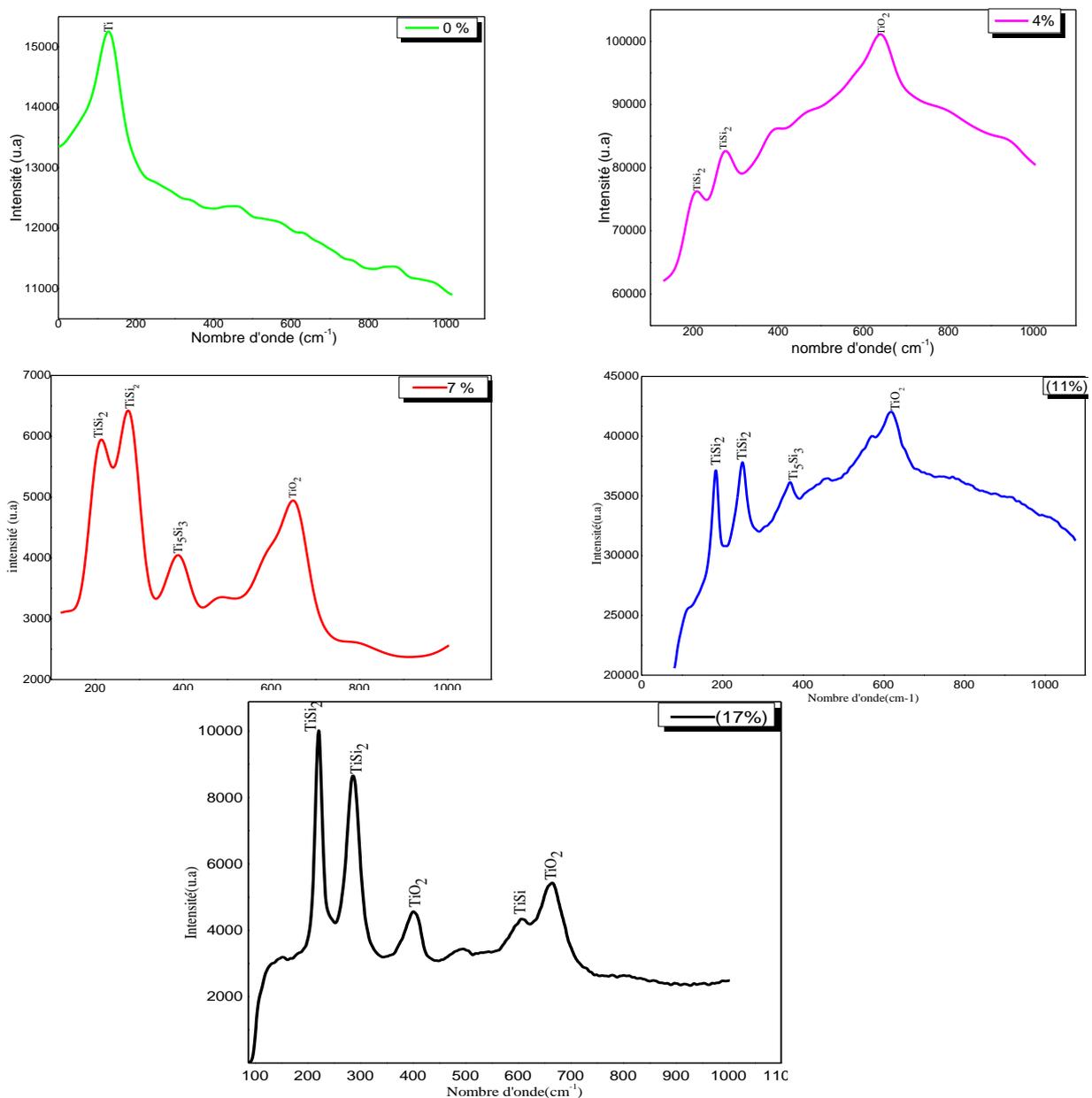


Fig. III.1.3 : Spectres Raman des couches Ti-Si

D'après les travaux de N. Saoula et *all.* [3] les raies qui se trouvent dans l'intervalle 300 à 390 cm^{-1} et 560 - 620 cm^{-1} sont dus aux modes de vibration acoustiques et optiques des composés de titane respectivement. Les spectres Raman des échantillons Ti et Ti-Si sont situés dans l'intervalle 132 cm^{-1} et 665 cm^{-1} ce qui confirme la présence de titane et ces composés dans nos couches. D'après la littérature deux pics principaux dans les spectres Raman caractérisent le silicium ; le premier est situé à

303 cm^{-1} , et l'autre situé à 521 cm^{-1} . Le pic qui caractérise le Titane est situé à 138 cm^{-1} . Pour nos échantillons un pic intense est situé à 132 cm^{-1} confirmant la présence du Titane, le décalage de la position est probablement dû aux contraintes dans les couches.

D'après R. J. Nemanich [4], le pic qui se trouve à la position 138 cm^{-1} est attribué au Titane métallique, alors que celui de la phase TiSi_2 est situé vers 200 cm^{-1} [4]. Les pics situés dans les positions 204, 211, et 219 cm^{-1} sont attribués à la phase C54 TiSi_2 . Alors que les raies de positions 268 cm^{-1} et 285 cm^{-1} indiquent la présence de la phase C49 TiSi_2 .

Les raies à 391 cm^{-1} , 368 cm^{-1} et 387 cm^{-1} , sont attribuées par Wdowik et *all.* [5] aux vibrations E_{2g} dans la phase Ti_5Si_3 .

III.1.4. Taille des grains

La taille moyenne des grains des couches Ti-Si en fonction de la quantité de silicium, calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies, en utilisant la formule de Scherrer cité dans le deuxième chapitre (équation. II.2) est représenté sur la figure (fig.III.1.4).

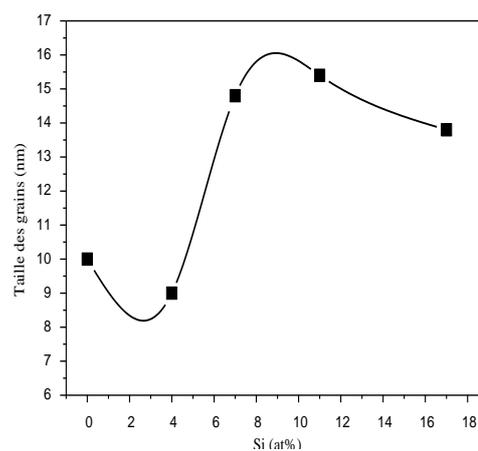


Fig. III. 1.4. Variation de la taille des grains

Les couches de titane sans silicium ont une taille égale à 10 nm. En ajoutant une quantité de 4 % at. de silicium, on remarque une légère diminution dans la taille des grains. En augmentant la quantité de silicium la taille des grains augmente jusqu'à atteindre sa valeur maximale (15.4 nm) pour une quantité de silicium égale à 11% at. ; cette augmentation a été traduite par Jiang et *all.* [6] à l'incorporation des atomes de Si, qui agit comme obstacle pour la diffusion des atomes de titane dans les couches ce qui empêche la croissance et la cristallisation. Puis elle diminue jusqu'à 13.8 nm pour une quantité de silicium égale à 17 % at.

III.1.5. Dureté et Module de Young

Pour étudier l'effet du Si sur les propriétés mécaniques des couches Ti-Si un test de nanoindentation a été réalisé. La figure III.1.5 montre la variation de la dureté et du module de Young des films Ti-Si en fonction de la teneur en silicium. La dureté et le module de Young évoluent de la même façon. Pour une quantité de 0 % at. Si, ces paramètres prennent respectivement les valeurs de 14 GPa et 374 GPa. En ajoutant du silicium les deux paramètres augmentent pour atteindre les deux valeurs maximales de 26.6 GPa et 636.5 GPa respectivement. Cette haute dureté peut être expliquée par la présence des deux phases Ti_5Si_3 , et $TiSi_2$ dotées de haute dureté. D'après G. Frommeyer [7], la valeur du module d'Young trouvée dans le même matériau s'élève à 970 GPa. D'autre part, Z.G. Li *et al.* [8] ont attribué cette augmentation aux contraintes qui peuvent être générées lors de l'augmentation du taux de Si. La dureté et le module d'Young diminuent ensuite, respectivement, jusqu'à 7.3 GPa, et 99 GPa pour le taux de 17 % at. La combinaison entre les faibles contraintes compressives, la petite taille des grains avec la faible dureté, a été expliquée par Chi-Lung [9] par une formation possible, lors de l'incorporation de l'oxygène dans la phase TiSi, d'une de phases d'oxydes TiO_2 , et SiO_2 qui ont une structure non cristalline. Dans notre cas, la diminution des deux paramètres peut être expliquée par la formation progressive des deux phases d'oxydes pour adoucir les films de TiSi.

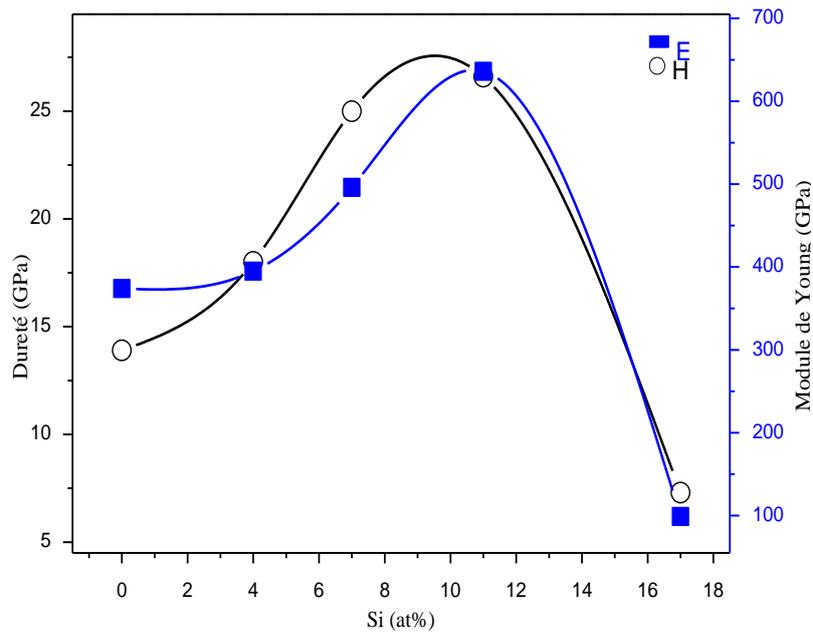


Fig.III.1.5 : Variation de la dureté et du module de Young des couches Ti-Si

III.1.6. Résistance aux déformations élastiques

Afin de chercher à corréliser les propriétés mécaniques des couches à leur résistance à l'usure, plusieurs auteurs ont utilisé le rapport H/E comme étant le paramètre de classement des matériaux en termes de résistance à l'usure [10, 11]. Ce rapport décrit la contrainte élastique à la rupture des matériaux.

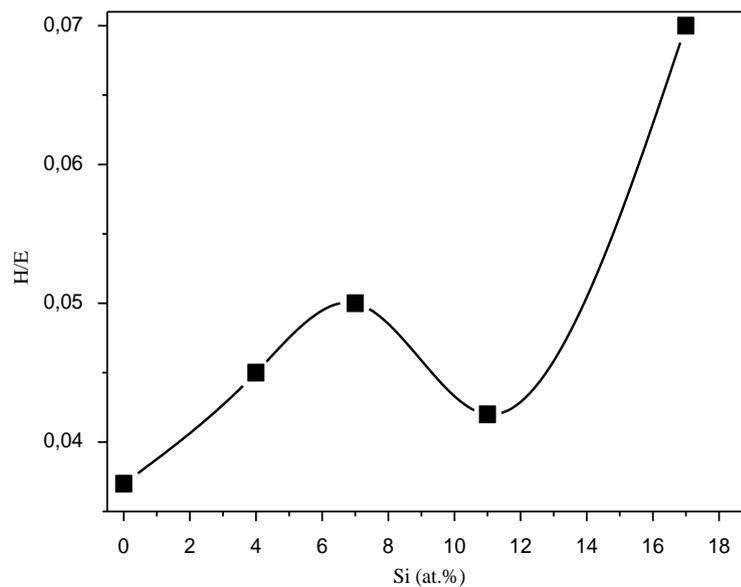


Fig. III.1.6 : Résistance des couches Ti-Si aux déformations élastiques.

La variation du rapport H/E en fonction du taux de silicium, pour les échantillons de TiSi, est illustrée sur la figure III.1.6 ; ce qui est rapporté pour des systèmes de couches minces qui montre que la résistance à l'usure est d'autant plus grande que le rapport H/E est élevé [11,12].

III.1.7. Résistance des couches aux déformations plastiques

Le rapport (H^3/E^2) donne une information sur la résistance des matériaux aux déformations plastiques et la propagation des fissures, sur la figure. III.1.7. On a montré la variation du rapport (H^3/E^2) des couches déposées en fonction de la quantité de silicium ; les couches de titane montrent une très faible résistance aux déformations plastiques. En introduisant une petite quantité de silicium, les films montre une augmentation de la résistance aux déformations plastiques, jusqu'à atteindre 0.06GPa pour une quantité de Silicium égale à 7 at. %.C.W. Zou [13] justifie cette augmentation par l'augmentation de la densité des dislocations

et la chute de la résistance aux déformations par le la relaxation des contraintes, le mouvement dû aux nanocristaux de TiN et à la forte inhibition de la propagation des fissures dans le la phase Si_3N_4 amorphe.

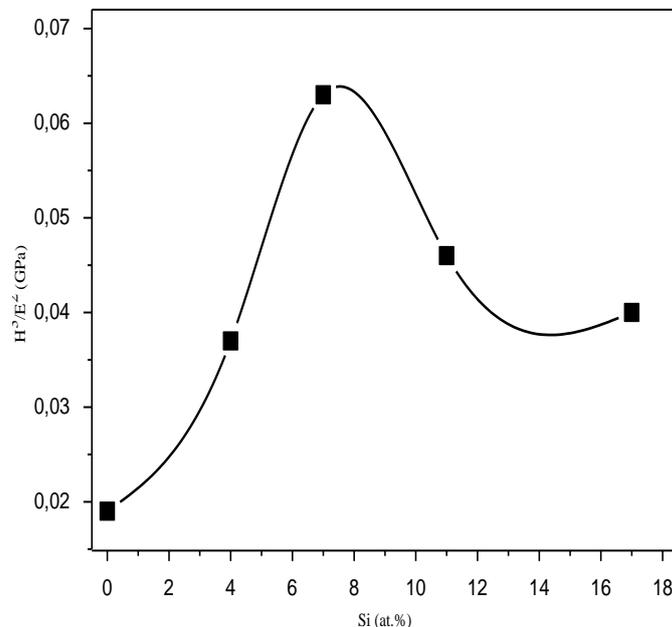


Fig. III.1.7 : Résistance des couches Ti-Si aux déformations plastiques.

III.1.8. Evolution du coefficient du frottement

Des essais tribologiques ont été réalisés sur des substrats en acier Z 200. L'essai tribologique consiste à évaluer la résistance à l'usure de la surface d'un matériau la mettant en contact avec une bille de 6mm de diamètre sur laquelle est appliquée une charge de 3N. Le mouvement rotatif d'usure est d'une vitesse égale à 10cm/s. Le parcours maximum est de 10m. Le mouvement s'effectue sans lubrification à température ambiante et sous un taux d'humidité de 40%.

Les résultats de l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la quantité de Si présente dans les couches TiSi sont représentés sur la figure III.1.8.

Les résultats montrent que le coefficient de frottement de la couche de titane prend la valeur 0.5 et prend d'autres valeurs lorsque la quantité de silicium varie. Une augmentation de la quantité de silicium à 7 % augmente le coefficient de frottement jusqu'à 2.3 puis se stabilise jusqu'à 400 tours, puis diminue brutalement jusqu'à 1.4. Zhang [14] attribue cette chute à la présence d'oxygène dans les couches. L'oxydation des couches est induite par la température lors de l'essai effectué sans lubrification mais aussi par les faibles caractéristiques mécaniques de cette couche. D'autre part l'oxyde de titane TiO_2 formé agit comme un lubrifiant qui réduit le coefficient de frottement [15, 16, 11]. C'est le phénomène d'autolubrification. Ce phénomène est confirmé par Christophe M [17] qui a remarqué au cours des tests tribologiques en présence d'oxygène, une chute drastique du coefficient de frottement de films TiN.

L'ajout de silicium fait diminuer le coefficient de frottement une autre fois, jusqu'à 0.52, et 0.48 pour des couches élaborées sous 11% . at. et 17 % . at. .Shin et *all.* [18] ont expliqué cette diminution du coefficient de frottement par la présence d'une phase amorphe qui est formée avec l'augmentation du taux de silicium, qui prend place dans plusieurs matériaux céramiques, comme la phase Si_3N_4 qui réagit avec H_2O pour produire SiO_2 ou bien $Si(OH)_2$. Ces matériaux sont connus par leurs autolubrifications.

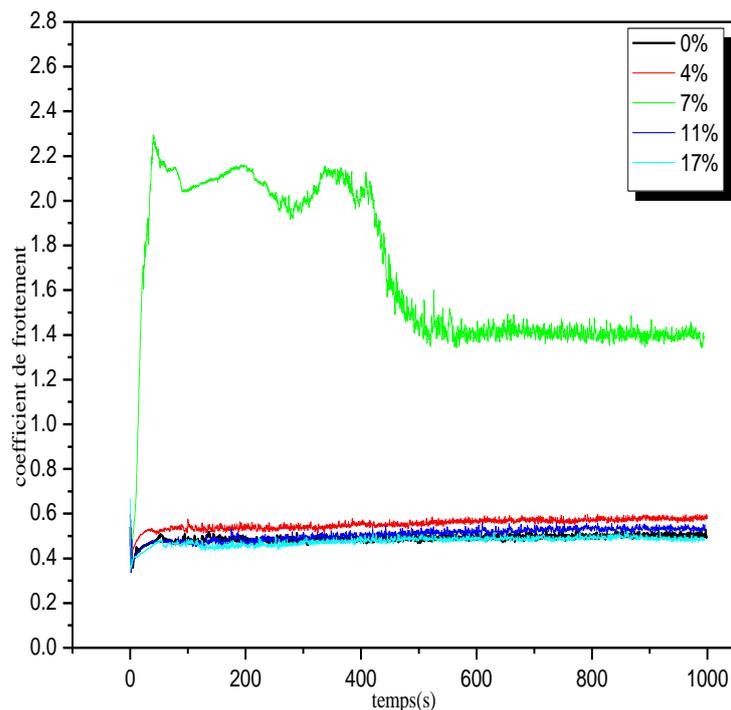


Fig. III. 1. 8 : Variation du coefficient du frottement en fonction du temps.

III.1.9. Comportement des couches : Corrosion

Du point de vue corrosion, un revêtement, quelle que soit sa nature, constitue une barrière entre les facteurs agressifs extérieurs et le substrat. Il permet aussi d'éviter l'emploi des Matériaux massifs souvent coûteux. Tout métal plongé dans une solution prend un potentiel par rapport à ce milieu. Ce potentiel dépend éventuellement du métal lui-même, de la nature et de la concentration de l'électrolyte et de la température. Ce potentiel est mesurable par rapport à une électrode de référence. Suivant leur potentiel de dissolution ou de corrosion, les métaux et alliages sont classés en série galvanique pour une solution donnée. Selon la position relative occupée par le métal protecteur par rapport au substrat considéré, on distingue deux types de revêtements. Les tests de corrosion ont été effectués au centre de développement des technologies avancées, à l'aide d'un potentiomètre de marque PARSTAT4000 illustré dans le chapitre II sur la figure III.1.9.

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique, consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de le déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre. A l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique. Son état stationnaire est

Chapitre III - Résultats et discussion

modifié et sa surface prend une nouvelle valeur du potentiel. Les courbes $E = f(I)$ constituent les courbes de polarisation.

La figure III.10 montre les courbes de polarisation potentiodynamique des couches de titane et de titane dopé avec différentes quantités de silicium (0, 4, 7, 11 et 17 % at.) émergé dans une solution de 3.5% NaCl à 25°C.

Les valeurs de E_{corr} et de I_{corr} ont été calculées en utilisant la méthode d'extrapolation de Tafel et ils sont regroupés dans le tableau III.1.1.

Le potentiel de corrosion des couches de titane est -207 mV, l'ajout de silicium améliore la résistance des couches à la corrosion ; on passe de -154mV pour une quantité de silicium égale à 4% at. à -275mV pour une quantité égale à 7% at. . En augmentant la teneur en Silicium à 11% at, ce potentiel diminue pour atteindre -132 mV. Ce résultat montre l'amélioration de la résistance à la corrosion des couches qui contiennent du silicium.

La résistance des couches à la corrosion diminue et les couches avec 11 % at. de silicium ont le potentiel de corrosion le plus faible parmi toutes les couches, ce qui signifie une faible vitesse de corrosion

Échantillons	E_{corr} (I = 0) (mV/ECS)	I_{corr} (mA/cm ²)	R_p (k Ω .cm ²)	CR (mpy)
Ti	-207	622.2	53.5	0.91
Ti-Si 4. %	-154	282	85.53	0.57
Ti-Si 7. %	-275	598	37.35	0.324
Ti-Si 11 %	-132	590.55	80.15	0.493
Ti-Si 17 %	-485	752.5	47.24	0.259

Tableau III.1.1 : Résultats des tests de polarisation potentiodynamique.

La résistance de polarisation, R_p est un paramètre cinétique important. Une grande valeur de R_p montre une faible vitesse de réaction corrosive, les couches avec 4 %at., et 11 %at. ont les plus grandes valeurs R_p (85, 80) respectivement ce qui montre qu'ils ont une faible vitesse de corrosion. Le potentiel de corrosion des deux couches (4 et 11 %at.) est décalé vers la direction positive.

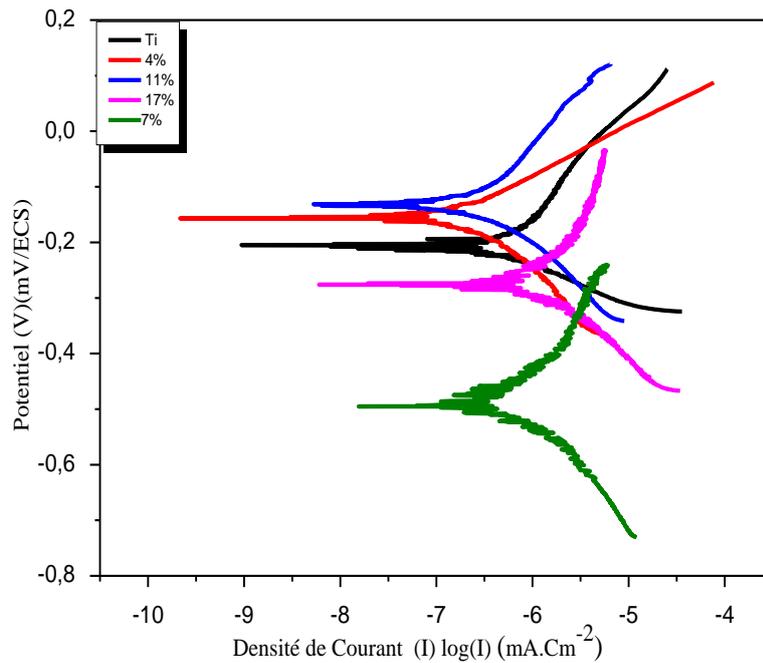


Fig. III.1.9 : Courbes de polarisation des échantillons Ti, et Ti-Si.

III.1.10. Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié l'effet de l'ajout du Si sur les films Ti-Si déposés sur des substrats d'acier à outils Z200 en utilisant la technique d'évaporation thermique sous vide. Les spectres DRX des échantillons obtenus montrent la présence des phases TiSi, Ti₅Si₃, et Ti₅Si₄.

La variation de la dureté et du module de Young montre la même allure, ils progressent quand la quantité de silicium augmente, puis en ajoutant la quantité de silicium les deux paramètres diminuent.

Les résultats électrochimiques obtenus montrent que les couches avec 4%at. ont la meilleure résistance à la corrosion par rapport aux autres échantillons.

Références bibliographiques

- [1] Salpadoru N H, Flower H M. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995, 26A (92) : 243- 257.
- [2] H. Ljungcrantz, L. Hultman, J.E. Sundgren, G. Hakansson, L. Karlsson, Surface and Coatings Technology, 63, (1994) , pp. 123-128
- [3] N. Saoula ; K. Henda, R. Kesri, S. Shrivastava, R.M. Erasmus and J.D.Comins Acta Physica PolonicaA 121 (2012).
- [4] R. J. Nemanich, R. T. Fulks, B. L. Stafford, and H. A. Vander Plas, Journal of Vacuum Science & Technology A 3938 (1985) ;doi : 10.1116/1.573355.
- [5] U.D. Wdowik, A. Twardowska, M. Me, dala-Wa, sik, Materials Chemistry and Physics 168 (2015) 58-65.
- [6] N. Jiang,Y.G. Shen,Y.W.Mai,Tai Chan, Simon C. Tung, Material. Science. Enginring. B106(2004) 163.
- [7] G. Frommeyer. Max-Planck-Institute for Iron Research, Duesseldorf, Germany Materials Technology.
- [8] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu Surface & Coatings Technology 193 (2005) 345 – 349.
- [9] Chi-Lung Chang, Chung-Wei Wu Thin Solid Films 517 (2009) 5219 – 5223.
- [10] C. Rebholz, A. Leyland, J.-M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Mattews, Surface and Coatings Techniques 120-121 (1999)412-417.
- [11] J.C.A. Batista, C. Godoy, G. Pintaude, A. Sinatora, A. Mattews, Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 891-898.
- [12] A. Leyland, A. Mattews, Wear 246 (2000) 1-11.
- [13] Maex K. , Rossum M. V. Properties of Metal Silicides ; IEE : London, 1995.
- [14] Zhang W.H., Hsieh J.H. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 130, pp. 240-247.
- [15] D.Y. Ma, S. Ma, K.W. Xu, Vacuum 79 (2005) 7.
- [16] Malssel L I, Glang R. Handbook of thin film technology. New York : McGraw Hill Book Company, 1970.

[17] Christophe Mendibide, thèse « Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique » Soutenue le 10 octobre 2003, N° d'ordre : 03 ISAL 0039.

[18] S. H. Shin, M. W. Kim, M. C. Kang, K. H. Kim, D. H. Kwon, J. S. Kim, *Surface Coating Technology*. (2008) ,202,5613.

III.2. Effet du Silicium sur les couches Ti-Si-N déposées par pulvérisation magnétron

III.2. Effet du Silicium sur les couches Ti-Si-N déposées par pulvérisation magnétron

III. 2.1. Analyse par diffraction des Rayons X

La figure III.2.1 montre les spectres DRX des couches Ti-Si-N avec différentes quantités de Silicium. Les diffractogrammes montrent la présence des phases de Ti-N, Ti-Si et Si, selon l'incorporation du Si dans les couches Ti-N.

Pour les couches Ti-N non dopée, un seul pic Ti-N (111) est présent à 36.6° . En ajoutant une quantité de 20 % at. de Si on remarque l'apparition d'un pic de silicium Si selon l'orientation (111). Tableau III.1.1 : Résultats des tests de polarisation potentiodynamique.

Ce pic disparaît, à 24 % at. Ce pic peut être provient des pièces de Si pulvérisées sur la cible qui ont formé des phases isolées dans la matrice Ti-N amorphe dans la structure du film.

L'augmentation de la quantité de Si de 24. % at entraîné l'effondrement de ce pic de diffraction c-Si dans la structure des revêtements, la pulvérisation des pastilles de Si parvient à une incorporation dans le revêtement Ti-Si-N formant une matrice Ti-N amorphe.

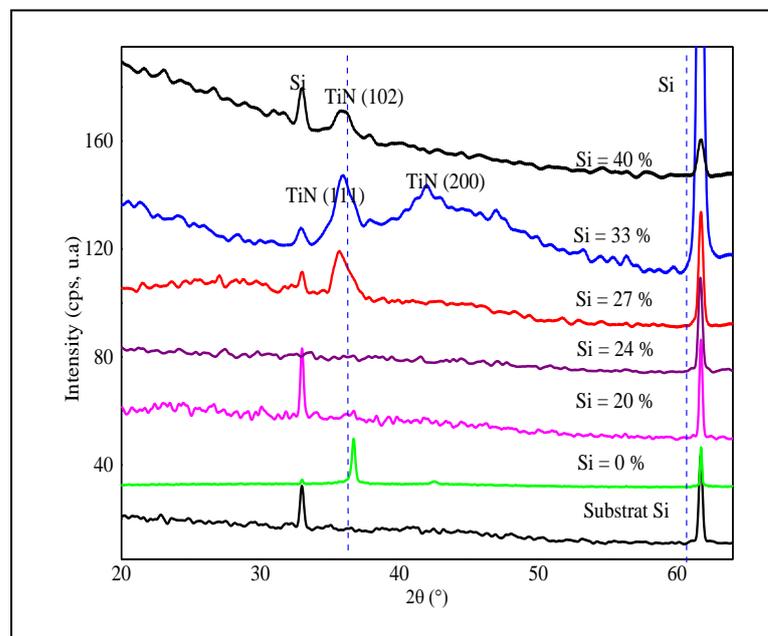


Fig. III.2.1: Spectres DRX du système Ti-Si-N.

La largeur du pic relevé à 37° du spectre obtenu sur les films, augmente pour les forts taux Si. Ceci peut être dû au chevauchement des deux pics Ti-N (111) et Ti-Si (102) et peut aussi à la diminution de la taille des grains des cristallites [1]. La diminution de l'intensité de pic (111) de la phase Ti-N a été reliée à la présence de la phase Si_3N_4 [2-4], tant que les grains nanocristallins de Ti-N sont interconnectés par Si_3N_4 (nc-Ti-N/a- Si_3N_4) [5].

Dans ce travail on n'observe pas la phase cristalline Si_3N_4 qui interconnecte la phase Ti-N (111) et (102). Ce qui suggère que cette phase se trouve sous une phase amorphe, ce qui a été observé par d'autres auteurs [6, 1, 7,8] qui ont reporté l'absence des deux phases à la présence de Silicium sous une forme amorphe.

De même le spectre DRX ne montre aucune présence de la phase SiN_x , ce qui suggère que cette phase se trouve dans un état amorphe, ce qui est appelé par microstructure nanocomposite [9, 10,11].

III. 2.2. Observation MEB

La figure III.2.2 montre la morphologie de la surface des couches Ti-Si-N en fonction de la teneur en silicium. Les revêtements Ti-N Ti-Si-N avec 20 % at. de silicium montrent une micrographie qui confirme leur grande densité et ne présentent pas de problème de décohésion. Seuls quelques défauts de croissance sont observés, la densification des couches dopées silicium est montrée par M. Diserens et *all.* [12] qui ont observé une structure colonnaire de Ti-N qui se transforme en une structure dense avec des grains fins $\text{Ti}_{1-x}\text{-Si}_{x\text{-N}}$ quand 12 at. % de Si sont ajoutés au mélange gazeux. La figure III.2.c montre une surface uniforme et dense, avec la présence de quelques pores. En augmentant le taux de silicium (fig. III.2.2.d) la surface devient endommagée. Ce délaminage peut être dû à la présence des contraintes [13]. Des particules sont remarquées sur les surfaces des revêtements d'après T.S. Yang et *all.* [14] se sont des particules des matériaux déposés, qui n'ont pas réagi avec le gaz réactif que ce soit des particules de titane, ou de silicium ; en général ce type de particules se trouvent sur la surface des revêtements développés par des méthodes de dépôt à l'arc cathodique.

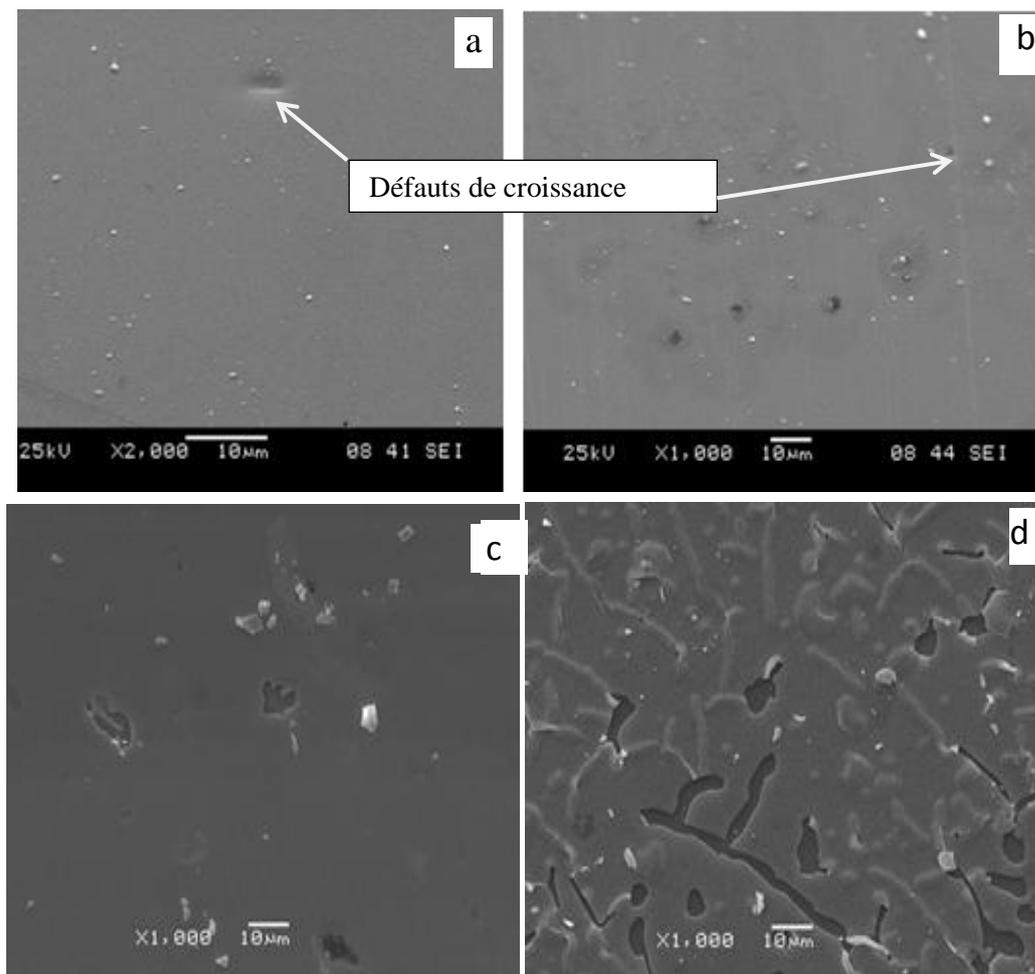


Fig. III.2.2: Micrographies des couches Ti-Si-N :
a) TiN, TiSiN, b) 20 %at., c) 27% at., d) 33 %at.

III. 2.3. Spectres Raman - Couches Ti-Si-N

Les spectres Raman des couches Ti-Si-N sans Silicium, et avec différentes quantités de silicium sont reportés sur la figure III.2.5. Plusieurs pics caractéristiques des modes de vibration de Ti, Si, N et leurs composés sont présents. Les bandes de phonons de Ti-Si-N sont déterminées par les vibrations des ions lourds de Ti^{4+} (typiquement situés dans l'intervalle $150-300\text{ cm}^{-1}$) et dans la gamme optique par les vibrations des ions N^{3-} légers (typiquement situé dans l'intervalle $400-650\text{ cm}^{-1}$). Les pics caractéristiques à bandes $\sim 210, 310, \text{ et } 515 \text{ et } 540\text{ cm}^{-1}$, liés aux modes acoustique transversal (TA) / acoustique longitudinal (LA), acoustique de second ordre (2A) et optique transversal (TO) de TiN, respectivement, ont été observés dans les spectres Raman des films de TiSiN (Fig. III.2.5). En augmentant la quantité

Chapitre III - Résultats et discussion

de silicium, un léger changement vers des vibrations plus fortes est observé. K. Honda et *all.* [15] ont attribué les pics 185cm^{-1} , 207cm^{-1} , 229cm^{-1} à la phase Si_3N_4 . De même le pic situé à 800cm^{-1} est assigné par N. Wada [16] à cette phase, et les pics 219cm^{-1} , 222cm^{-1} , 215cm^{-1} , 235cm^{-1} sont attribués au mode acoustique transversal de TiN (TA). L'intensité des pics des phonons dans le mode acoustique est plus intense que l'intensité des pics des phonons dans le mode optique, ce qui indique que ces couches contiennent moins d'azote.

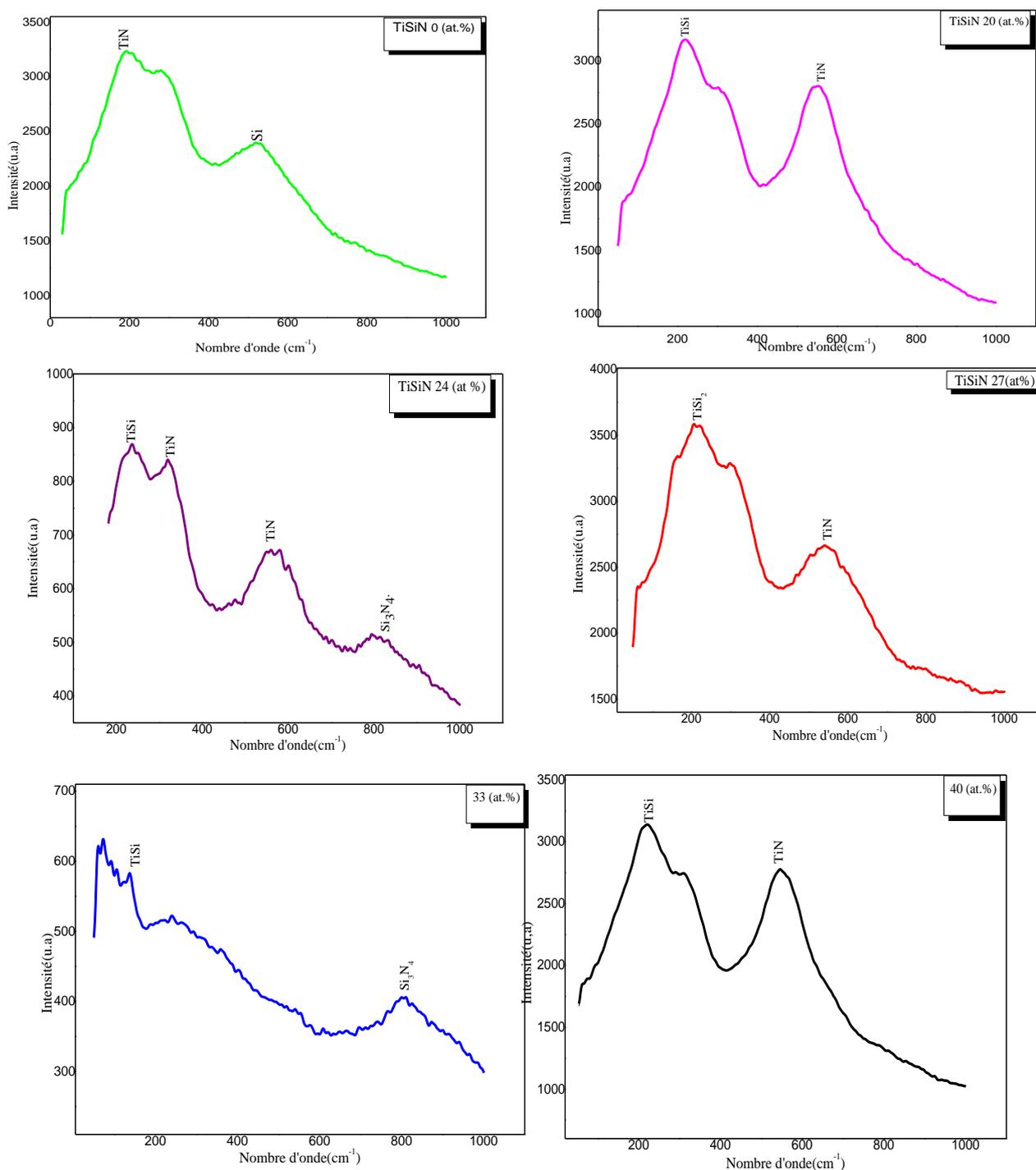


Fig. III.2.3 : Les spectres Raman des couches Ti-Si-N.

III. 2.4. Taille des grains

La taille des grains des films TiSiN a été calculée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction TiN (111) montrée sur la figure III.2.2, en utilisant la formule de Scherrer. La figure III.2.4 montre la relation entre la taille des grains dans les couches et la teneur en Silicium.

La taille des grains des couches TiSiN diminue en augmentant la teneur en Silicium ces résultats sont en accord avec ceux qui ont reporté par L. Rebouta [17] où la taille des grains diminue de 16 nm jusqu'à 4 nm lorsque la teneur en Silicium augmente de 7 à 19 at. % Si. Veprek et *all.* [18] de leur part ont rapporté dans leurs travaux la taille des grains des couches TiN à une valeur minimale de 4 nm quand le taux est de 13 at. % Si.

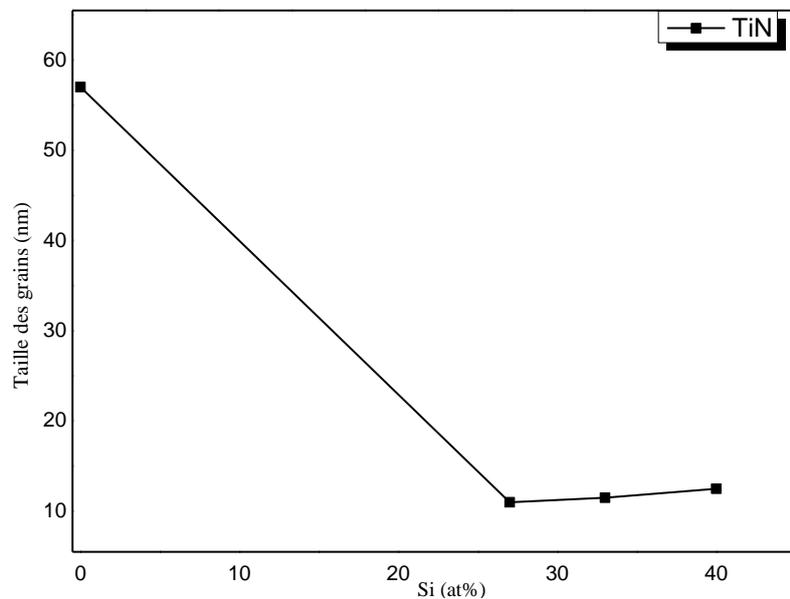


Fig. III.2.4 : Évolution de la taille des grains (Ti-N) en fonction du taux de silicium.

III. 2.5. Contraintes résiduelles

La figure III.2.5 montre la variation des contraintes résiduelles en fonction de la quantité de Silicium dans les films Ti-Si-N.

Les anneaux de Newton sont utilisés pour l'évaluation des contraintes résiduelles des couches Ti-Si-N déposées sur des substrats de Silicium en utilisant la relation de Stoney.

Toutes les contraintes résiduelles sont de type compressif, elles augmentent de 0.4 GPa pour les films Ti-N à 2 GPa pour des films réalisés au taux de 33 at. % de silicium, puis elles diminuent vers à 1.6 GPa pour des films avec 40 at. % de silicium.

Ce résultat est en accord avec ceux rapportés par Z. G. Li et *all.* [19]. Les contraintes résiduelles sont dues à la distorsion du réseau cristallin, à cause de la différence des paramètres de maille des différents matériaux.

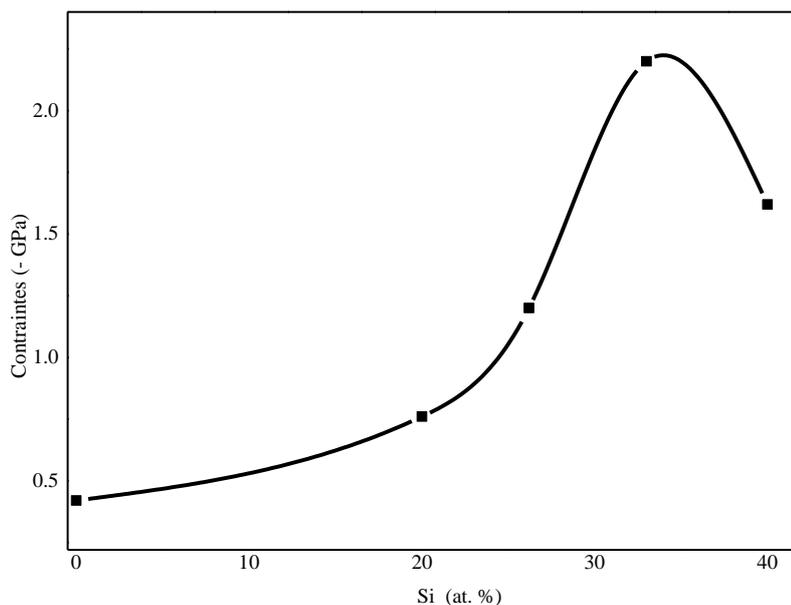


Fig. III.2.5 : Variation des contraintes résiduelles en fonction du taux de Si.

III. 2.6. Propriétés Mécaniques

La figure III.2.6 montre la relation entre la dureté (H), le module de Young, des couches Ti-Si-N et de la teneur en silicium. On remarque que les deux paramètres la dureté et le module de Young augmentent, de 11.9 GPa jusqu'à 21.73 GPa et de 227.6 jusqu'à 248 GPa respectivement pour des films de Ti-N et des films avec un taux de Silicium égale à 20 %at. Si. L'augmentation initiale de la dureté est principalement attribuée à l'augmentation des contraintes résiduelles compressives. En ajoutant une quantité de Silicium égale à 40% at., la dureté des films diminue rapidement de 21.7 GPa jusqu'à 10,1 GPa. Par contre, le module de Young continue à augmenter jusqu'à une valeur maximale égale à 275.7 GPa pour des films avec une quantité de Silicium égale à 33 at. % avant de diminuer d'une manière abrupte

jusqu'à 195 GPa pour des films à 40 at. %. Cette augmentation est attribuée par [20] aux contraintes résiduelles compressives qui provoquent une augmentation du Module de Young. L'augmentation de la dureté avec la teneur en silicium jusqu'à une valeur optimale de silicium est concordante avec des résultats obtenus par plusieurs chercheurs [19, 21].

L'augmentation de la dureté est attribuée à l'incorporation des atomes de Silicium dans les couches, qui résulte de l'augmentation de la phase nanocristalline par rapport à la formation des phases amorphes dans les structures nanocomposite [7, 18].

Ce qui contribue à l'augmentation de la dureté des couches Ti-Si-N avec l'augmentation de la quantité de Silicium.

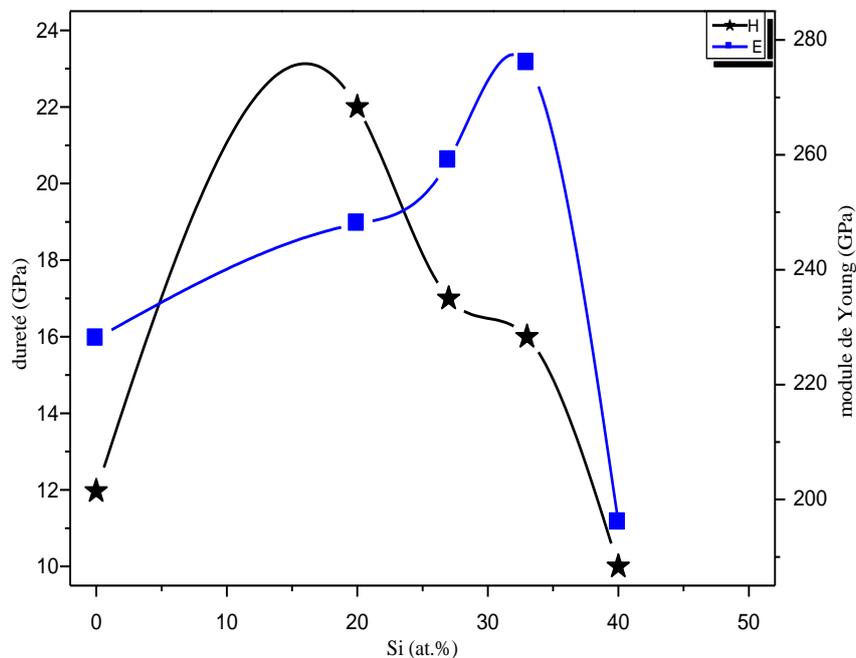


Fig. III.2.6 : Variation de la dureté et du module de Young des films Ti-Si-N films en fonction du taux de Si.

Dans ce travail, on remarque l'incorporation de c-Si avec grande taille dans une matrice amorphe de TiN sous une phase nanocristalline isolé avec 20 % at. de Silicium augmente la dureté des films jusqu'à une valeur maximale. C. Vipin et *all.* [22] ont reports que la dureté et le module de Young de leurs films diminuent linéairement jusqu'à des valeurs minimales 18.6 et 203.4 GPa respectivement. Ils ont attribué ce comportement à la microstructure poreuse qui se résulte en augmentant la teneur en Silicium.

III. 2.7. Résistance élastique des films

Le rapport H/E, qui reflète la capacité du matériau à résister à la déformation plastique, est représenté sur la (fig. III.2.7), ce facteur a été reporté par plusieurs auteurs, et est considéré comme un paramètre très important pour prédire la résistance des couches à l'usure [23]. La valeur de H/E augmente pour atteindre une valeur égale à 0.087 pour une quantité de Silicium égale à 20 at. % puis diminue d'une manière continue jusqu'à 0.052 pour des films avec une quantité de silicium égale à 40 at. % Si. Cette diminution peut être due au changement dans la composition de phase par l'incorporation des atomes de Silicium dans le TiN.

La valeur du rapport H/E pour des couches avec 20 at. % Si montre une haute résistance à l'usure, ces films montrent une haute dureté et un module de Young relativement faible par rapport à d'autres films ce qui contribue à une amélioration dans la résistance à l'usure des films [23]. L'incorporation de silicium par pulvérisation magnétron RF a donné des couches de hautes résistantes à l'usure avec un faible taux de silicium, et des couches faiblement résistantes à l'usure pour un taux de Silicium relativement élevé Musil [24] qui a trouvé une valeur de H/E supérieure à 0.1 pour des revêtements de Ti-Si-N avec une teneur en silicium égale à 13 at. %.

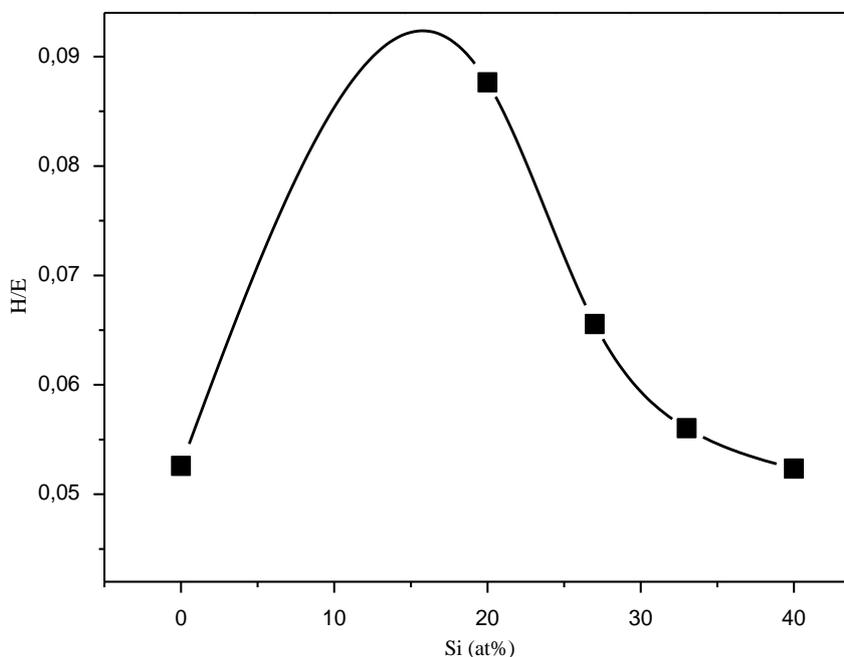


Fig. III.2.7 : Résistance élastique des films Ti-Si-N en fonction de la quantité de Silicium.

III. 2.8. Résistance aux déformations plastiques

Sur la figure.III.2.8 est représenté la variation de la résistance plastique des films Ti-Si-N en fonction de la quantité de Silicium, les couches Ti-Si-N montrent une faible résistance plastique, pour une faible quantité de Silicium, en augmentant la teneur en Silicium ces films deviennent plus résistants, en effet un pourcentage de 24 (at) de silicium augmente la résistance de ces couches jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à 0.17 GPa, puis elle diminue, jusqu'à une valeur minimale, au-delà de 24 % at de Silicium

J. Musil et all [25] ont reporté que les déformations plastiques sont réduites dans des matériaux avec une haute dureté, et un faible module de Young, parce qu'un faible module de Young permet une distribution de la charge sur une large surface, C.W. Zou, et all [26] dans son publications a lié la plus grande résistance aux déformations plastique à la formation de dislocations gênantes ou au mouvement dû aux nanocristaux de TiN et à la force inhibitrice de la propagation des fissures dans le Si_3N_4 amorphe sous forte charge appliquée.

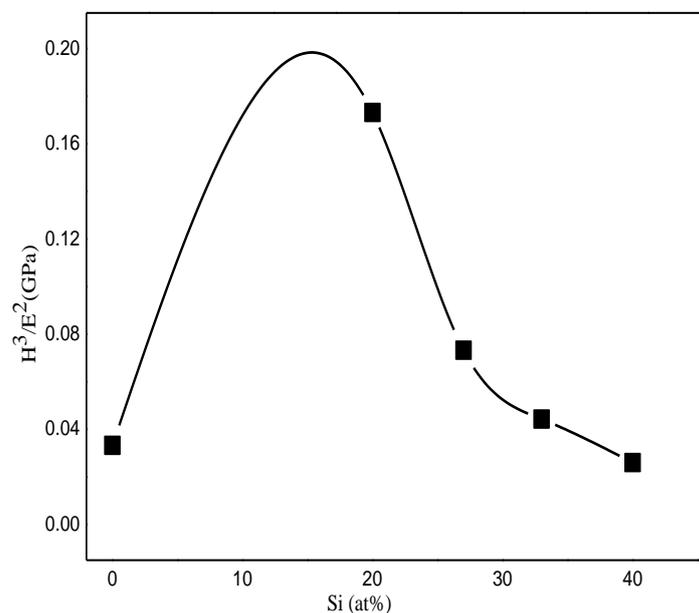


Fig.III.2.8 : Résistance Plastique des films Ti-Si-N en fonction de Silicium.

III. 2.9. Évolution du coefficient du frottement Ti-Si-N

Pour étudier l'effet de Silicium sur le coefficient frottement, nous avons effectué des essais de frottements en configuration bille-plan. La bille utilisée est une bille d'acier de diamètre 6 mm

Chapitre III - Résultats et discussion

qui frotte sur des échantillons de Ti-Si-N avec différentes quantités de silicium. Les essais sont réalisés à l'air, à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 10 cm/s et le temps de parcours par la bille d'acier est 1000 S. La figure III.2.9 représente l'évolution du coefficient de frottement des couches représentatives du système Ti-Si-N en fonction de la quantité de silicium, pour les premiers cycles on enregistre une augmentation du coefficient de frottement pour toutes les couches, généralement sur cette période un premier contact s'établit entre le frotteur et la surface, il s'agit d'une phase de transfert de matière, après cette phase les couches Ti-N montrent un coefficient de frottement stable autour de 0.6 jusqu'à la fin de l'essai, en ajoutant une quantité de silicium égale à 20 % at le coefficient de frottement suit le même comportement habituel tout à fait comparable à ce qui a été publié pour ce type de couches : un régime transitoire d'une cinquantaine de cycles, avec une augmentation de coefficient de frottement jusqu'à 0.5, suivi d'une diminution à 0.45 où il se stabilise, cette diminution peut être expliquée par une réaction tribochimique, qui se produit souvent avec de nombreuses céramiques, comme Si_3N_4 qui réagit avec H_2O pour produire SiO_2 ou $\text{Si}(\text{OH})_2$ [26, 27], le coefficient de frottement des films Ti-Si-N (27 at. %) continue à augmenter jusqu'à 0.7, après 260 s le coefficient de frottement diminue à 0.54 où il se stabilise, pour les couches avec 33at % la couches s'est détachés, du substrat est détérioré après environ 400 cycles, cette détérioration peut être relié à l'état de surface de cette couche où on remarque des fractures, d'autre auteur ont rencontré le même problème de détérioration de ces couches, ils ont expliqué ce problème par la transformation de Ti-N à TiO_2 , ce qui génère des pores, et ils ont confirmé ce phénomène par des tests tribologique en présence d'Azote pour empêcher la formation de TiO_2 .

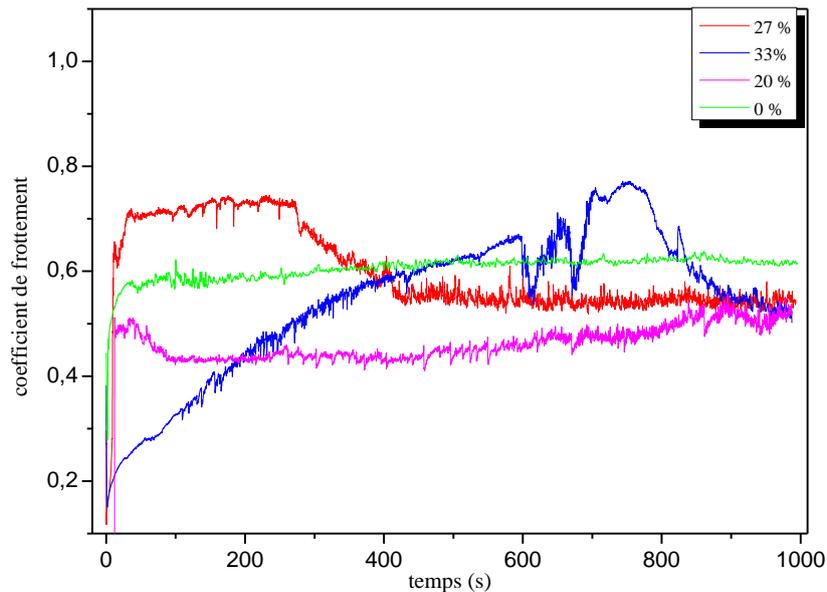


Fig. III.2.9 : Variation du coefficient du frottement des couches TiSiN en fonction du temps.

III. 2.10. Conclusion

Dans cette partie des couches minces de Ti-Si-N ont été déposés par pulvérisation magnétron RF sur des substrats en silicium, l'effet de silicium sur les propriétés mécaniques, tribologiques de ces couches a été étudié, le taux de silicium au cours du dépôt est contrôlé à travers un changement des pastilles collé sur une cible de titane.

Le taux de silicium a montré une influence sur les propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques de ces revêtements. La taille des grains estimée à partir des rayons X diminue en augmentant la quantité de silicium dans les dépôts, la dureté et le module de Young augmentent jusqu'à une valeur maximale pour des teneurs en silicium égal à 20 et 33 at. % Si puis diminue jusqu'à une valeur inférieure à ceux de TiN avec 40 at. % de silicium. Les couches Ti-Si-N avec 20 % at de montrent les meilleurs propriétés, que ce soit mécaniques, tribologique.

Références bibliographiques

- [1] Z.T. Yang, B. Yang, L.P. Guo, D.J. Fu, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4720-4724.
- [2] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, *Surf and Coat. Tech*, (2005) 83-86.
- [3] K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, K. Hanaguri, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003), 620-626.
- [4] D. Merl, P. Panjan, M. Cekada, M. Macek, *Electrochimica Acta* 49(9-10) 1527-1533. (2004).
- [5] Dayan Ma, Shengli Ma, Wang Yuan, Qikun Xue, KXu, *Surf & Coat Tech* 201 (2007), 4901-4904.
- [6] Myung Chang Kang, Jeong Suk Kim, Kwang Ho Kim, *Surf & Coat Tech* 200 (2005), 1939-1944.
- [7] C.K. Chung, H.C. Chang, S.C. Chang, M.W. Liao, C.C. Lai, *Journal of Alloys and Compounds* 537 (2012) 318–322.
- [8] Z.T. Yang, B. Yang, L.P. Guo, D.J. Fu, *Journal of Alloys and Compounds* 473 (2009) 437–441.
- [9] Veprek S, Reiprich S, and Shizhi L. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66 (20): 2640.
- [10] Qiang R, and Shejun H, *Rare Metals*, 2010, 29 (2): 154.
- [11] Kim S.H, Kim J.K, and Kim K.H, *Thin Solid Films Proceedings of the 29th International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films*, 2002, 420-421: 360.
- [12] Diserens M., Patscheider J., Lévy F. (1998), *Surf. Coat. Technol.* 108- 109:241–246.
- [13] M. Nose, Y. Deguchib, T. Maec, E. Honbod., T. Nagaed, K. Nogie, *Surface and Coatings Technology* 174 –175 (2003) 261-265.
- [14] T.S. Yang ,S.H. Yao ,Y.Y. Chang And J.H. Deng *Materials* 2018, 11(1), 88; doi:10.3390/ma11010088
- [15] K. Honda, S. Yokoyama, S. Tanaka, *J. Appl. Phys.* 1999; 85, 7380-7384.
- [16] N. Wada, S.A. Solin, *Journal of Non-Crystalline Solids* 43 (1981) 7-15
- [17] L. Rebouta,U, C.J. Tavares., R. Aimo., Z. Wang., K. Pischow, E. Alves,T.C. Rojas., J.A.

Chapitre III - Résultats et discussion

- Odriozola, Surf and Coatings Technology 133-134 (2000), 234-239.
- [18] S.Veprek, P.Nesladek, A. Niederhofer, F. Gglatz, Jilek. Sima, Surface and Coating. Technology. 108/109 (1998) 138-147.
- [19] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu, Surface & Coatings Technology 193 (2005) 345-349.
- [20] J. Malzbender. Surface Coating Technology 2004;186:416-422.
- [21] F. Mei, N. Shao, X. Hu, G. Li, M. Gu, Materials Letters 59 (2005) 2442 – 2445
- [22] V. Chawla, R. Jayaganthan, Ramesh Chandra, J. Mater. Sci. Technol, 2010, 26(8), 673-678.
- [23] A. Leyland, A. Matthews, Wear 246 (2000) 1-11.
- [24] J. Musil, Surface. Coating. Technology. 207 (2012) 50.
- [25] J. Musil, P. Novák, R. Čerstvý, and Z. Soukup American Vacuum Society.(2010) [DOI: 10.1116/1.3294717]
- [26] C.W. Zou, et all Journal of Alloys and Compounds 529 (2012) 52– 57
- [27] S. Wilson, A.T. Alpas, Wear 245 (2000) 223-229.

Effet du Carbone sur les couches Ti-Si-C
déposées par PVD-PECVD

III.3. Effet du Carbone sur les couches Ti-Si-C déposées par PVD-PECVD

III.3.1. Diffraction des rayons X

La figure III.3.1 représente les spectrogrammes de diffraction des RX réalisés sur les échantillons Ti-Si-C à différentes pressions partielles de CH_4 . %. Différentes phases (TiC , Ti_5Si_3 , Ti_3SiC_2) apparaissent lorsqu'on augmente le taux de CH_4 . Mais seule la phase Ti_3SiC_2 est présente dans l'échantillon préparé en fixant la teneur du gaz CH_4 à 10%. Toutes les raies sont étroites ce qui dénote une bonne cristallinité.

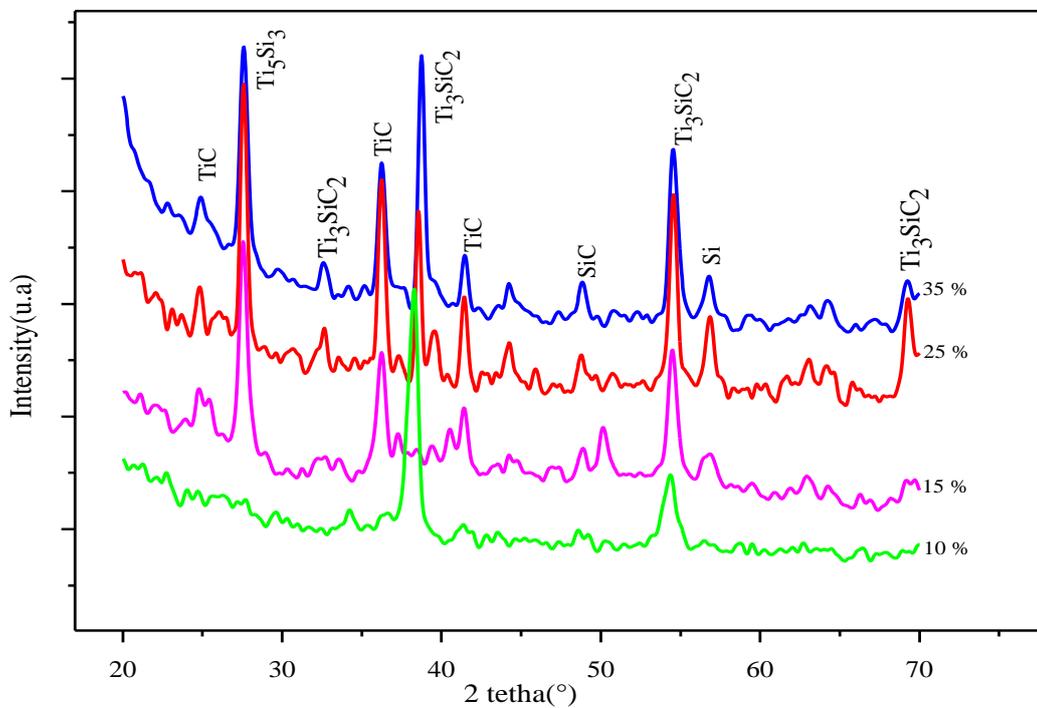


Fig. III.3.1 : Spectres DRX des couches Ti- Si-C en fonction du taux de CH_4 .

III.3.2. Observation MEB

La surface des échantillons a été observée à l'aide du MEB au laboratoire de CDTA. La figure III.3.1 montre la morphologie des films Ti-Si-C où l'on remarque des surfaces denses, continues, régulières et sans défauts apparents. Elles sont constituées de grains de tailles

micro-métriques. L'épaisseur est estimée à 235nm, environ (fig.III.3.1 - c). Dans leurs travaux Hao C et all [1] ont montré qu'une structure polycristalline montre toujours une surface dense

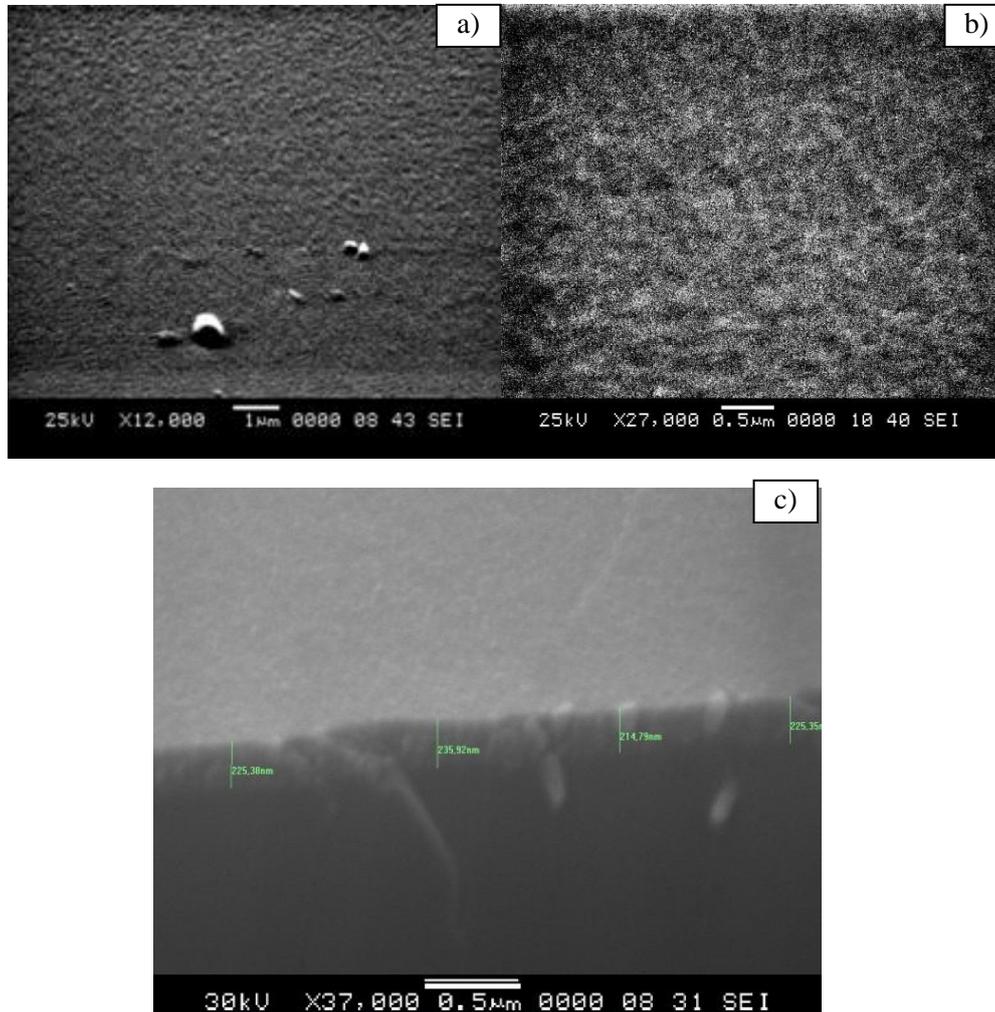


Fig. III.3.2 : Observation MEB : a) 10% , b) 15 % , c) Coupe transversale.

III.3.3. Spectres Raman

La technique Raman permet d'identifier les molécules qui entrent dans la constitution des couches déposées via une interaction inélastique entre une lumière monochromatique (laser) et les molécules de l'échantillon. L'énergie dispersée (mesurée) est due à l'excitation qui dépend de l'énergie de vibration des molécules. Expérimentalement des mesures Raman ont été réalisées au CDTA. Un faisceau laser de longueur d'onde (632nm) a été utilisé pour l'excitation des échantillons. Les figures III.3.3 montrent les spectres Raman des échantillons

Ti-Si-C pour différents taux de CH₄. Les pics qui apparaissent aux positions 142, 237, 233, 259 cm⁻¹ correspondent à la phase Ti₃SiC₂, et sont attribués aux modes de vibrations des liaisons C-Ti-Si. Amer et al. [2], Rester et *all.* [3] ont attribué à cette phase les pics positionnés aux nombres d'ondes suivants : 159, 228, 281, 312, 631 et 678 cm⁻¹. Par ailleurs, le pic situé à la position 300 cm⁻¹ représente le silicium cristallin comme c'est connu généralement par l'apparition d'un pic aigu situé à 303 cm⁻¹. De plus, les carbures de Titane TiC_x possèdent des pics larges situés approximativement aux positions 265, 340, 372, 596 et 661 cm⁻¹[2, 4]. Deux autres pics représentatifs du graphite situés aux positions 1598 et 1600, présumé comme agent de lubrification comme confirmé par K. Oguri et *all.* [4]. Le pic situé à 634 cm⁻¹ est attribué par F. Mercier et *all.*[5] aux oscillations du carbone avec une symétrie E_{2g} (622 cm⁻¹) et Ag (657 cm⁻¹) dans la structure cristalline de Ti₃SiC₂, le deuxième ordre de vibration Si-Si spécifique du silicium se traduit par un pic situé à 943 cm⁻¹.

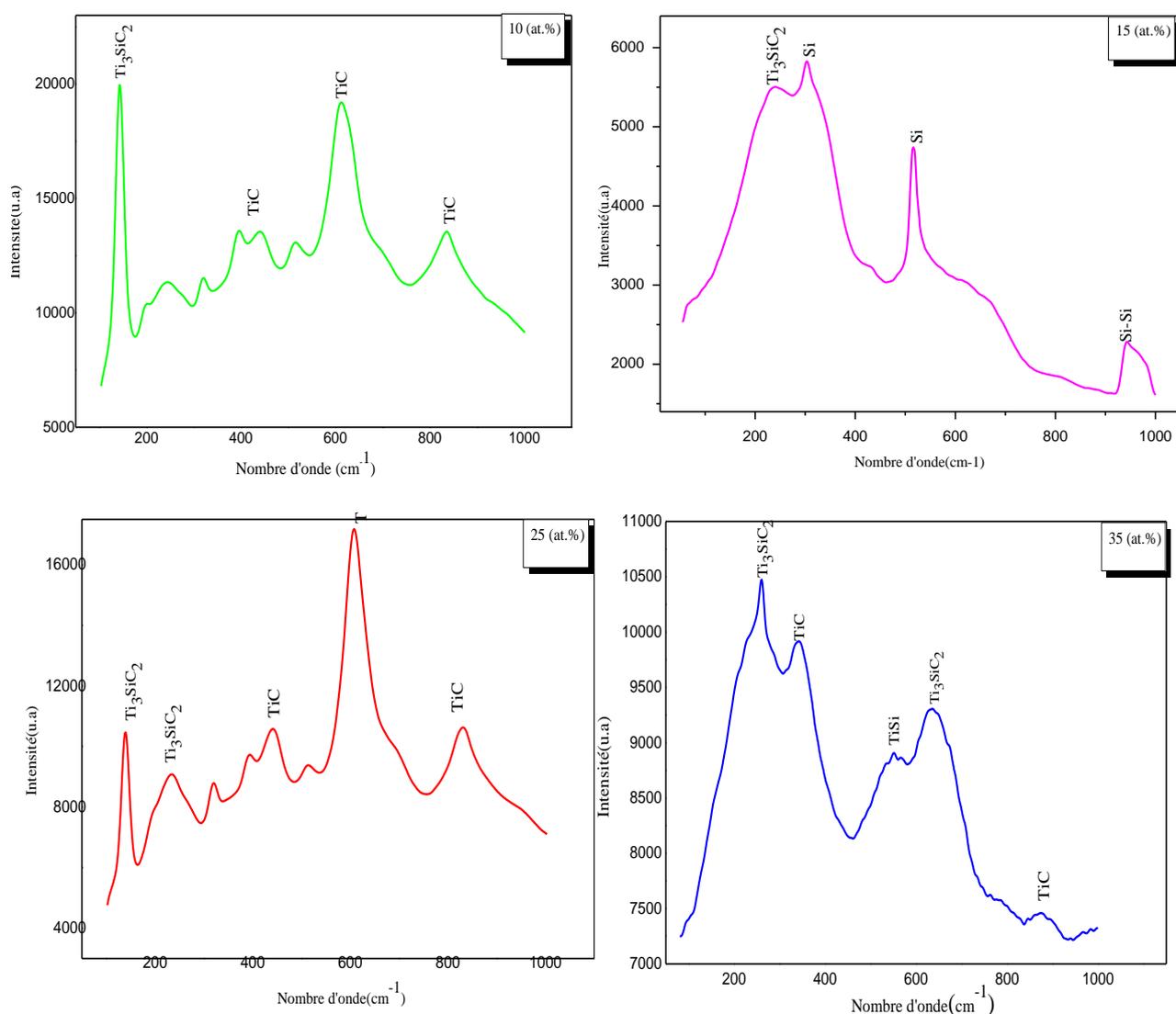


Fig. III.3.3 : Spectres Raman des films Ti-Si-C avec différentes flux de CH₄.

III.3.4. Taille des grains

La taille des cristallites est parmi les propriétés les plus importantes dans le domaine des nanocomposites ; elle est calculée à partir de la mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie principale en utilisant la formule de Scherrer. La variation de la taille des cristallites est montrée sur la figure III.3.4.

On remarque une augmentation de la taille des grains avec augmentation du taux de carbone dans les couches déposées de 10 % à 35 % la taille des grains augmente de 6 nm à 99 nm. La petite taille des grains a été attribuée à la présence du silicium dans les couches en empêchant la croissance des grains [6].

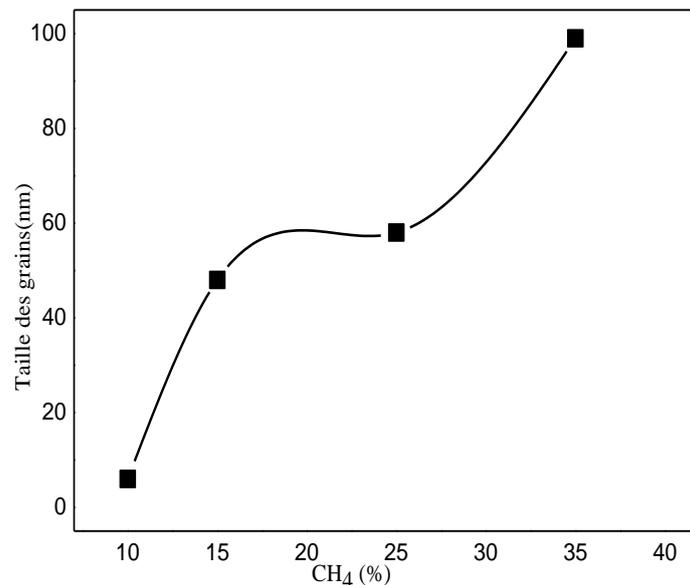


Fig. III.3.4 : Variation de la taille des grains.

III.3.5. Dureté et Module de Young

La dureté (H), et le module de Young (E) des revêtements TiSiC sont évalués par nanoindentation. Ces propriétés sont présentées en fonction du taux de CH₄ (fig.III.3.5). La méthode d'Oliver-Pharr [7] a été utilisée pour l'extraction de ces paramètres. Pour un taux de CH₄ égale à 10 %, la dureté prend sa plus grande valeur et le module de Young prend sa valeur la plus petite.

La plus grande valeur de la dureté des films peut être attribuée à la présence de différentes phases, et la petite taille des grains de Ti-Si, en augmentant le flux de CH₄ cette dureté diminue ce qui peut être attribué à la formation d'une phase massive de Carbone hydrogéné (a-C : H) qui a une faible dureté de l'ordre de (16 GPa), d'autre part cette phase est dotée de bonnes propriétés tribologique à cause de la formation d'une couche de graphite qui agit comme un excellent lubrifiant pendant l'érosion de matériau [8-10].

La haute dureté et le faible du module de Young ont été remarqués par Achache [11] lorsqu'il a remarqué que les évolutions de la dureté et du module de Young ne vont pas dans le même sens pour des tensions de polarisation supérieure à 100 V, en déposant le Titane dopé par 24Nb- (N).

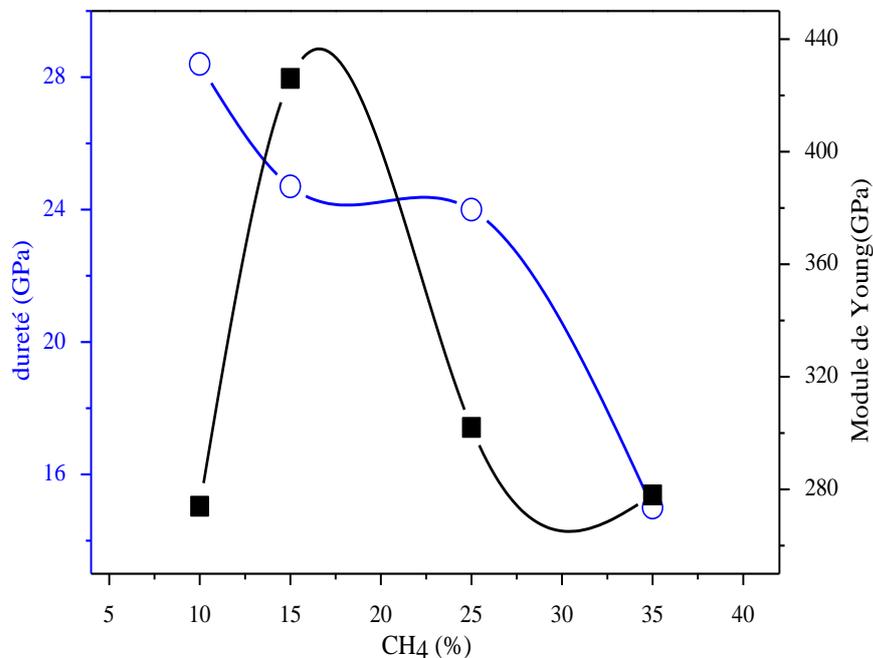


Fig III. 3.5 : Variation de la dureté et du module de Young en fonction du taux de CH₄

Tableau III.3.1 : Dureté et module de Young (Ti-Si-C) en fonction du taux de carbone.

Taux de CH ₄ (%)	10	15	25	35
H (GPa)	28.4	24.7	24	15
E (GPa)	274	426	302	278

III.3.6. Résistance aux déformations élastiques

Outre la dureté et le module de Young, la nanoindentation est utile pour le calcul de quelques paramètres importants tels que la résistance à l'usure [12, 13].

La figure. III.3.6 montre la résistance des films aux déformations élastiques exprimée par le rapport H/E. Ce paramètre a été proposé par Matthews et Leyland pour étudier la relation entre les propriétés tribologiques des revêtements et le rapport H/E. Il a été démontré pour être le paramètre le plus approprié pour prédire la résistance à l'usure [6]. Un rapport H/E plus élevé signifie, une grande résistance à l'usure [14, 12, 15]. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III.3.2 La résistance élastique des films est proportionnelle au flux de CH₄. On remarque qu'une augmentation de taux de carbone entre 10 % à 35 %, augmente la résistance de ces couches de 0.045 à 0.2, les films avec une petite quantité de carbone sont supposés être faiblement résistant à l'usure mais on augmentant le taux de carbone dans les films ces derniers deviennent plus résistant à l'usure au-delà de 20 % et les films avec un taux de carbone égale 25 %, et 35 % sont fortement résistant à l'usure.

Plusieurs auteurs ont montré que les matériaux qui ont un rapport H/E > 0.1 ont une bonne résistance à la rupture [14, 15, 16].

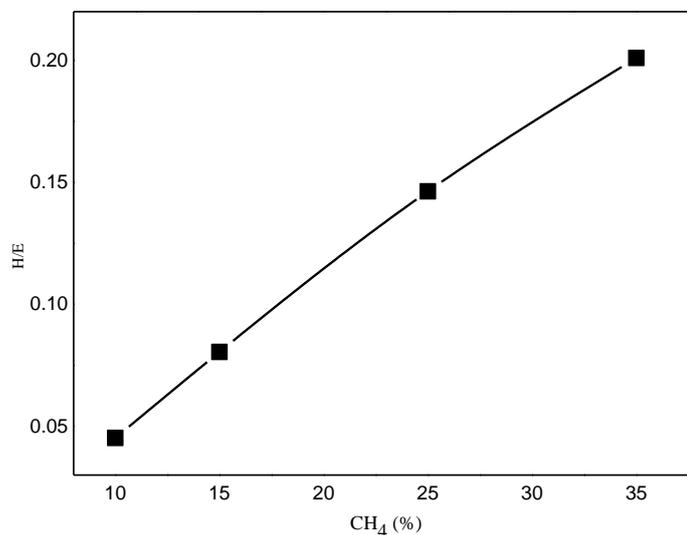


Fig. III.3.6 : Variation du rapport H/E en fonction du taux de carbone.

La résistance aux déformations plastiques est exprimée par le rapport H^3/E^2 , où H représente la dureté et E le module de Young. Ce rapport a été proposé par Johnson [17] pour relier la

résistance des couches à la déformation plastiques. Il est proportionnel à la résistance des matériaux à la déformation plastique [18].

III.3.7. Résistance aux déformations plastiques

Le rapport H^3/E^2 est lié à la résistance des matériaux aux déformations plastique [19], la figure III.3.7 montre l'évolution de la résistance des couches aux déformations plastiques en fonction du taux de carbone. Le rapport (H^3/E^2) pour le film de TiSi avec 10 % est le plus élevé ($46 \times 10^{-2} \text{GPa}$), comparé à celui des autres films de TiSi avec autre quantité de silicium. Ceci signifie qu'il présente la meilleure résistance à la déformation plastique. En augmentant la quantité de silicium ce ratio diminue préalablement jusqu'à $15 \times 10^{-2} \text{GPa}$; puis augmente jusqu'à $24 \times 10^{-2} \text{GPa}$ et diminue une autre fois jusqu'à une valeur minimale $6,710^{-2} \text{GPa}$ pour un flux de CH_4 égale à 35 %. Ce dernier (H^3/E^2) représente une valeur 14 fois plus faible que celui avec un flux de 10 % de CH_4 .

Tableau III.3.2 : Variation de H/E et H^3/E^2 en fonction du taux de carbone.

Taux de Carbone (%)	H/E	H^3/E^2
10	0.04	0.46
15	0.08	0.15
25	0.14	0.24
35	0.20	0.06

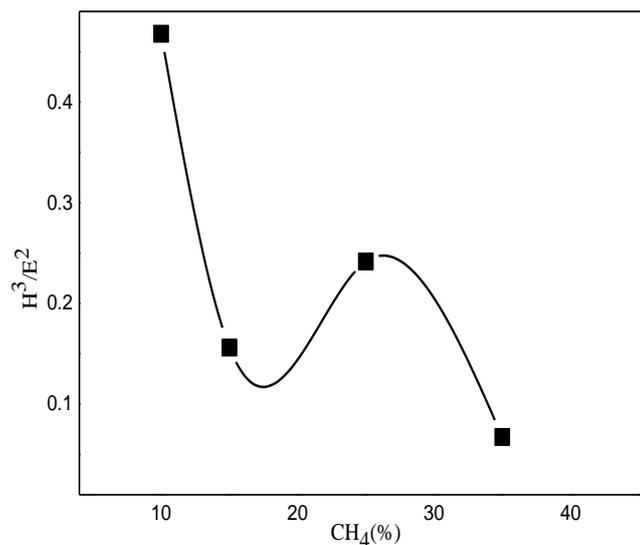


Fig. III. 3.7 : Variation du rapport H^3/E^2 en fonction du taux de carbone.

III.3.8. Evolution du coefficient du frottement Ti-Si-C

Des essais tribologiques ont été réalisés sur des substrats en silicium. L'essai tribologique consiste à évaluer la résistance à l'usure de nos couches en mettant en contact la couche avec une bille de 1,6 mm de diamètre sur laquelle est appliquée une charge de 3N. Le mouvement d'usure est rotatif d'une vitesse de 10 cm/s et un parcours maximum de 10 m. Le mouvement s'effectue sans lubrification, à température ambiante et un taux d'humidité de 40 %.

Sur la figure III.3.8 sont représentées les évolutions des coefficients de frottement des couches Ti-Si-C en fonction de flux de CH₄ dans la décharge.

La première partie de la courbe correspond à la phase d'accommodation des surfaces du disque et du pion lorsque le contact s'établit. Elle est observée pour les quatre échantillons lors des 35 premiers mètres, chaque échantillon présentant une variation du coefficient de frottement différente. Ensuite, le coefficient de frottement prend les valeurs de 0.73 pour CH₄ 10 %, 0.72 pour CH₄ 15 %, 0.75 pour CH₄ 25 %, et 0.23 pour CH₄ 35 %. Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement des couches Ti-Si-C avec 10 % de CH₄ reste constant entre 40 et 130 mètres puis il subit une légère diminution jusqu'à 0.75 entre 130 et 135 mètres, ou il augmente une autre fois jusqu'à 0.77 où il reste constant tout au long de la période d'essai, après la période d'adaptation le coefficient de frottement des couches Ti-Si-C avec 15 % de CH₄ diminue de 0.77 jusqu'à 0.71 où il se stabilise jusqu'à la fin de la période d'essai. Pour les couches Ti-Si-C avec 10 %, 25 %, et 35 % le coefficient de frottement ne varie pas d'une façon significative et prend la valeur 0.75 le long de tout le parcours. Par contre ; on remarque une légère diminution dans les couches Ti-Si-C, avec une quantité de CH₄ égale à 25 %, et 35 %.

Pour les couches de Ti-Si-C avec 35 % de CH₄ après la période d'adaptation où le coefficient de frottement atteint 0.24, une légère diminution est remarquée jusqu'à 0.15 où le coefficient de frottement se stabilise jusqu'à 400 s, puis il augmente brusquement jusqu'à 0.76, cette augmentation a été attribuée par I. Rahil [20] « à l'endommagement subi par les couches lors du contact par frottement avec les billes en acier. Après quelques milliers de cycles, les revêtements se décolent de leurs substrats et le frottement devient du type bille-acier d'où un coefficient de frottement du système couche/bille similaire à celui de l'acier XC100 », puis ce coefficient diminue à 0.70 où il se stabilise jusqu'à la fin de la période d'essai, A. Rahil [20] a reporté dans son travail que l'ajout de (34 % de carbone) aux couches de Ti-W-N diminue le coefficient de frottement. La diminution dans le coefficient de frottement pour des couches de

Ti-Si-C-N a été notée par S.L. Ma et *all.* [21] qui ont dopé des couches de Ti-Si-N, par le carbone, et ont attribué cette diminution à l'autolubrification des couches à cause de la formation des couches de carbone amorphe agissant comme graphite lubrifiant.

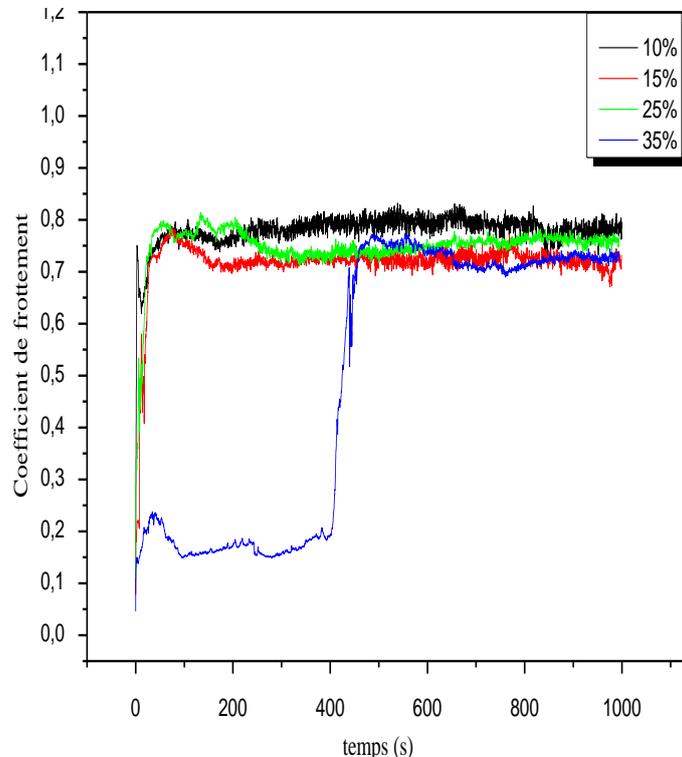


Fig. III.3.8 : Variation du coefficient du frottement en fonction du temps.

III.3.9. Conclusion

Des couches de Ti-Si-C ont été déposées sur des substrats d'acier et de silicium monocristallin d'orientation (001) par une technique hybride PVD-PECVD, en utilisant une cible de titane et des petites pastilles de silicium, le plasma a été enrichi en carbone par l'introduction du gaz CH_4 . Le flux de carbone a été changé de façon à maintenir la pression à l'intérieure de la chambre de dépôt à 10 %, 15 %, 25 %, 35 %.

La surface et l'épaisseur des films ont été mesurées à l'aide d'un microscope électronique à balayage. L'épaisseur des couches est estimée à 250nm. Les surfaces des films sont uniformes denses et continués, on ne remarque ni fissures ni écailles sur les surfaces qui peuvent endommager les surfaces, les couches présentent une meilleure adhérence sur la surface.

Chapitre III - Résultats et discussion

La diffraction des rayons X révèle une structure polycristalline constituée des phases Ti_3SiC_2 , TiC , Ti_5Si_3 . La spectroscopie Raman confirme cette structure.

Toutes les propriétés mécaniques sont influencées par la quantité de carbone présente dans les couches. La dureté et le module de Young diminuent en fonction de la quantité de carbone, par contre les films sont plus résistants à l'usure en augmentant la quantité de carbone, la taille des cristallites augmente également avec le taux du carbone.

Références bibliographiques

- [1] Hao Cheng, Yong Sun, Peter Hing, *Thin Solid Films*, 434 (2003) p 112
- [2] M. Amer, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, S. Leclair, and D. Liptak : *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5817.
- [3] M. Rester, J. Neidhardt, P. Eklund, J. Emmerlich, H. Ljungcrantz, L. Hultman, and C. Mitterer : *Mater. Sci. Eng. A* 429 (2006) 90.
- [4] K. Oguri, T. Arai, *Thin Solid Films* 186 (1990) L29.
- [5] F. Mercier, O. Chaix-Pluchery, T. Ouisse, D. Chaussende, *Appl. Phys. Lett.*, 98 (2011) 081912- 081911/081913.
- [6] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1-11
- [7] M. Dao, L. Lu, R.J. Asaro, J.T.M. De Hosson, E. Ma, *Acta Mater.* 55 (2007) 4041 – 4065.
- [8] C. Donnet, *Surface & Coatings Technology* 101 (1998) 180-186.
- [9] A. Grill, *Surface & Coatings Technology* 94-5 (1997) 507-513.
- [10] R. Hauert, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 583-589.
- [11] Sofiane Achache « Développement de couches minces super-élastiques à base de titane obtenues par pulvérisation cathodique magnétron » Université de Technologie de Troyes
- [12] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1-11.
- [13] C. Rebholz, A. Leyland, J.-M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 120 –121 (120) (1999) 412 – 420.
- [14] J. Musil, *Surface & Coatings Technology*. 207 (2012) 50-65.
- [15] J. Musil, J. Jirout, *Surface & Coatings Technology*. 201 (2007) 5148-5152.
- [16] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, T. Suzuki, M. Takahashi, T. Mori, *Surface & Coatings Technology*. 207 (2012) 355-360.
- [17] K.L. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge University press, London, UK, ISBN :0-521-34796-3, 1985, p. 464.
- [18] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R. L. White, S. Anders, et al., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 383 (1995) 447-451.

Chapitre III - Résultats et discussion

[19] T. F. Zhang, B. Gan, S. Park, Q. Wang, K.H. Kim, *Surface & Coatings Technology* 253 (2014) 115 – 122.

[20] A. Rahil « Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron » thèse Submitted on 28 mars 2014.

[21] S.L. Ma, D.Y. Ma, Y. Guo, B. Xu, G.Z. Wu, K.W. Xu, Paul K. Chu, *Acta Materialia* 55 (2007) 6350 – 6355.

**Elaboration et caractérisation
de revêtements Ti-Al et Ti-Al-N**

III.4.Elaboration et caractérisation de revêtements Ti-Al et Ti-Al-N

III.4.1.Système Ti-Al

III.4.1.1.Analyse EDS

Les spectres EDS (fig.III.4.1) montrent la présence de titane de l'aluminium de l'oxygène et des traces de fluor. On remarque que le pic d'Al est plus important que celui du Ti. Ceci est dû au taux de pulvérisation d'Al qui est plus important que celui du Ti ($\tau_{Al} > \tau_{Ti}$) [1].

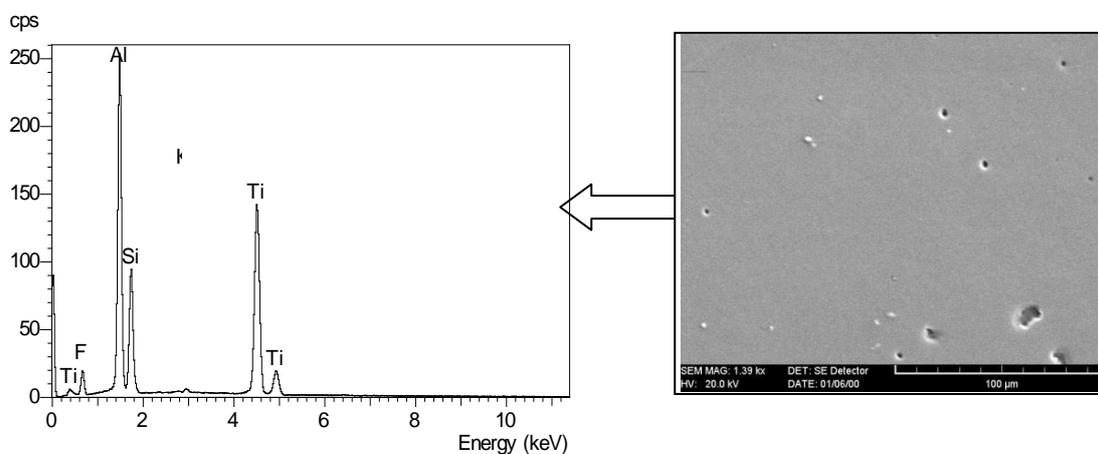


Fig.III.4.1- Analyse superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB.

La présence de Fluor est due au nettoyage sous HF, alors que celle de l'oxygène est due au vide limité (10^{-2} Pa) qui règne dans l'enceinte [2, 3, 4, 5].

III.4.1.2. Stabilité thermique des films

a) Spectres EDS - 5KV

Les spectres EDS (fig.III.4.2) des films Ti-Al montrent l'évolution de la présence d'oxygène en fonction de la température.

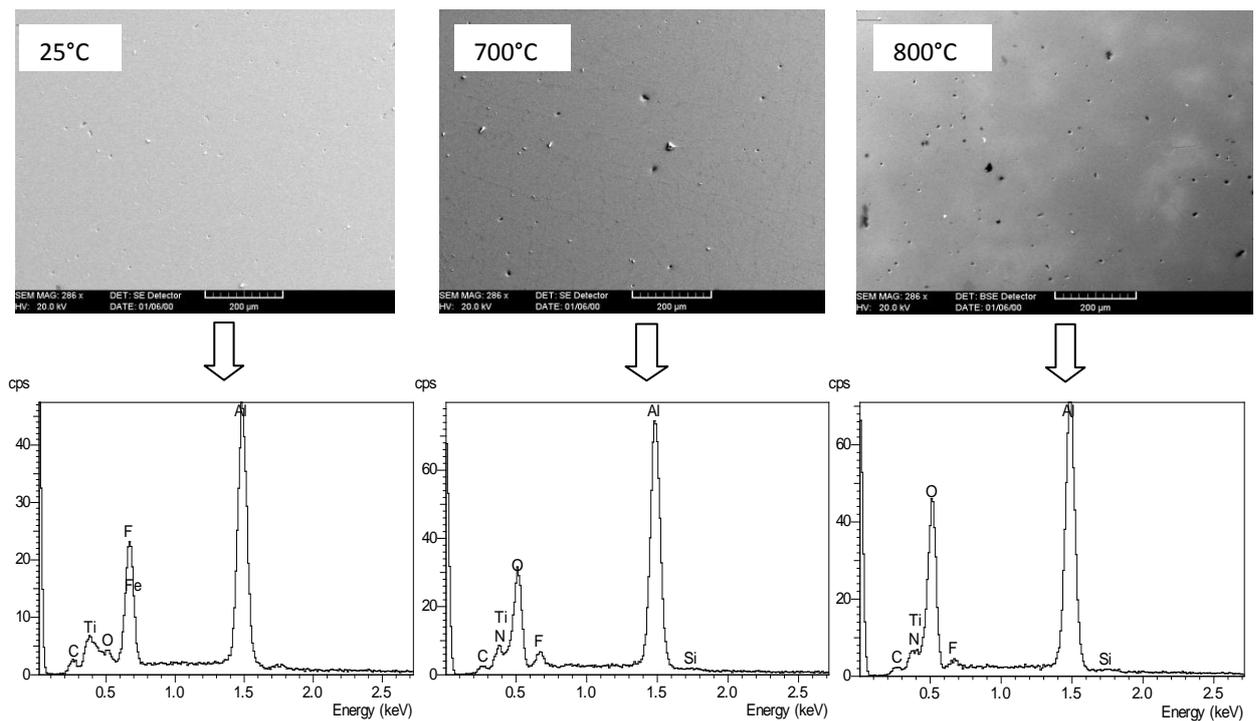


Fig.III.4.2 – (EDS - 5KeV): Composition des films en fonction de la température.

On note que l'intensité de pic d'Al augmente en fonction de la température alors que l'intensité de pic Ti diminue. On peut supposer que la température favorise la formation des oxydes (Al_2O_3) par rapport à celle des oxydes (TiO_2).

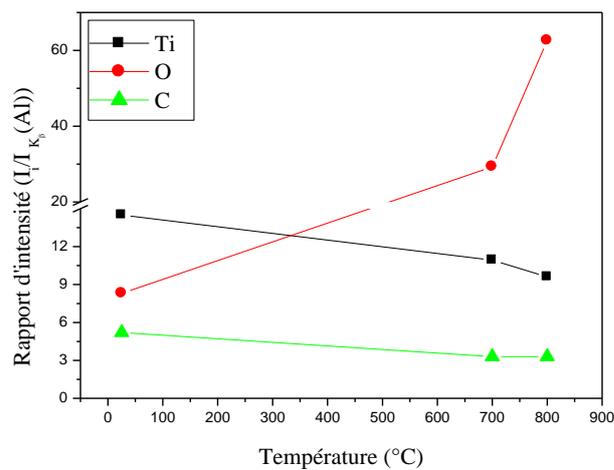


Fig.III.4.3 - Rapports des intensités ($I_i / I_{K\beta}(\text{Al})$) des éléments en fonction de la température.

Les rapports d'intensité ($I_i / I_{K\beta}(\text{Al})$) sont calculés en divisant l'intensité de chaque raie (i) par l'intensité maximale de la raie $K\beta$ de l'aluminium. Le rapport correspondant à la raie de l'oxygène augmente avec la température (fig. III.4.3). Il passe de 8% à 60% pour les échantillons non recuit et recuit à 800°C, respectivement [1, 6].

a) Spectres EDS - 20 KV

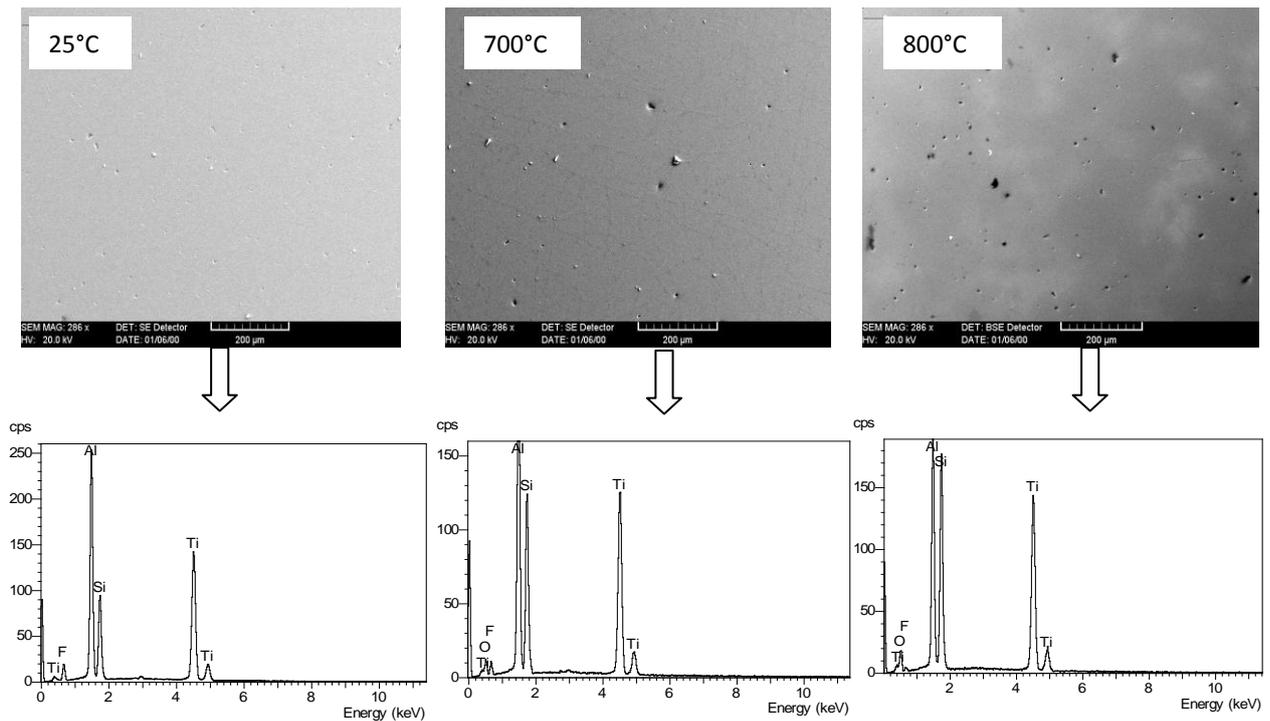


Fig.III.4.4 - EDS (20KeV) : Compositions des films en fonction de température.

Les spectres EDS obtenus à 20KV (fig.III.4.4) sur des films minces de Ti-Al à température ambiante, 700°C et 800°C montrent clairement la présence des éléments Ti et Al. La figure III.4.5 représente les rapports des intensités des éléments existants dans la couche. On remarque que l'augmentation du rapport d'intensité de l'oxygène avec la température est faible. Il passe de 8% à 14% pour les échantillons non recuit et recuit à 800°C, respectivement [1]. Le rapport $I_{\text{O}}/I_{\text{Al}}$ à 5 kV est plus grand que celui obtenu à 20keV. Car la profondeur de pénétration des électrons dans la couche est plus importante quand la tension appliquée est de 20kV.

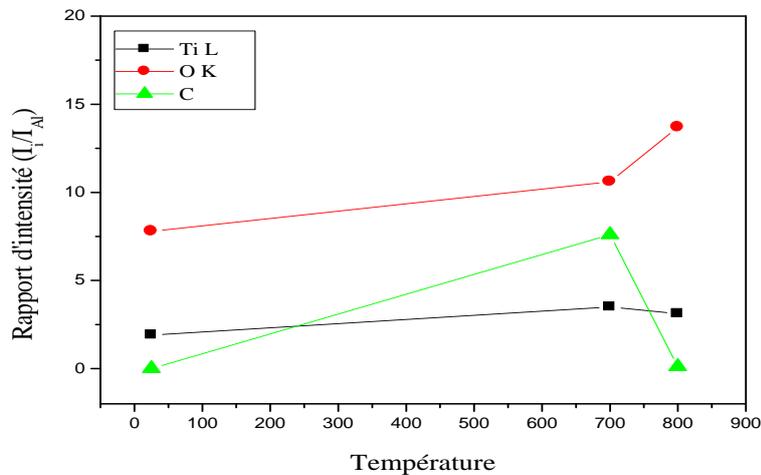


Fig.III.4.5 - Rapports des intensités ($I_i / I_{K\beta}(Al)$) des éléments en fonction de la température.

III.4.1.3. Etude de l'adhérence des films Ti-Al (Microscopie optique)

La figure III.4.6- a), révèle une surface des échantillons Ti-Al bruts de dépôt et présente un état de surface sans défauts majeurs [7].

Du point de vue adhérence, les couches Ti-Al sont stables jusqu'à 800°C (fig.III.4.6.b), mais se trouvent délaménées à 900°C (fig. III.4.6.c).

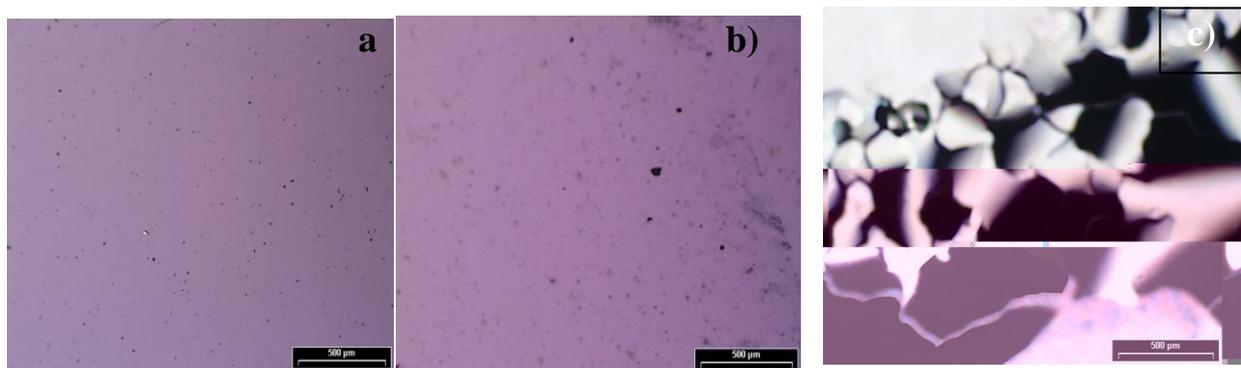


Fig.III.4.6 - Microscopie optique: a) 25°C, b) 800°C, c) 900°C.

III.4.1.4. Mode de croissance des films

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

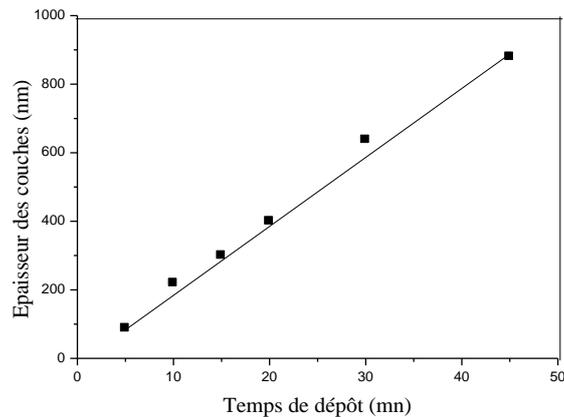


Fig.III.4.7 - Variation de l'épaisseur des films en fonction du temps de dépôt.

L'épaisseur des couches est mesurée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). L'observation sur une tranche obtenue par 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 [2, 4], l'épaisseur des films croît de manière linéaire avec le temps de dépôt (fig. III.4.7). La vitesse de dépôt est environ de 19 nm/mn.

III.4.1.5. 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.4.8).

En effet, on constate que la contrainte n'est pas constante quand l'épaisseur des films varie [8]. Elle augmente dans les premières épaisseurs pour décroître à partir de 5GPa environ. Ce pic de contrainte apparaît autour de l'épaisseur de 280 nm. Dans le cas des couches Cr [4], Cr-N [9, 3] et Mo-Cr-N [10] les pics de contrainte apparaissent à 10GPa, 4GPa et 1.5GPa respectivement.

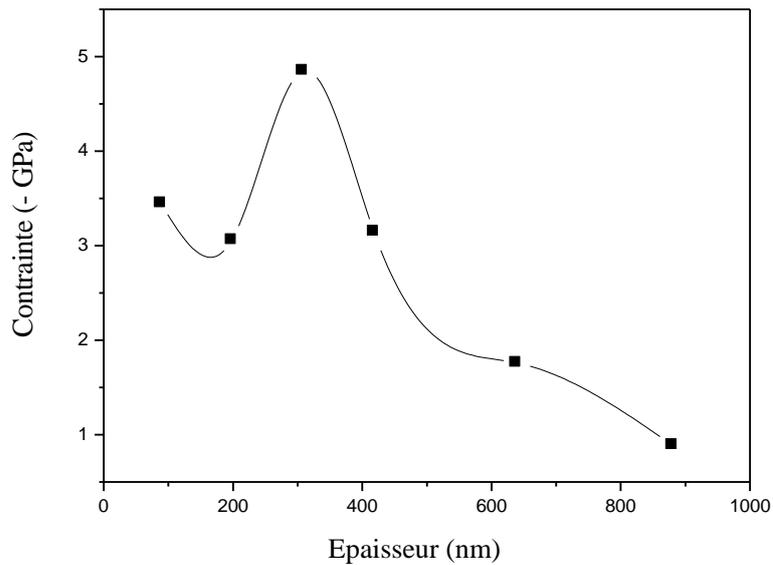


Fig. III. 4.8 - Variation des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.

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 [9, 2, 3, 8, 11].

Hones [12] 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.4.9).

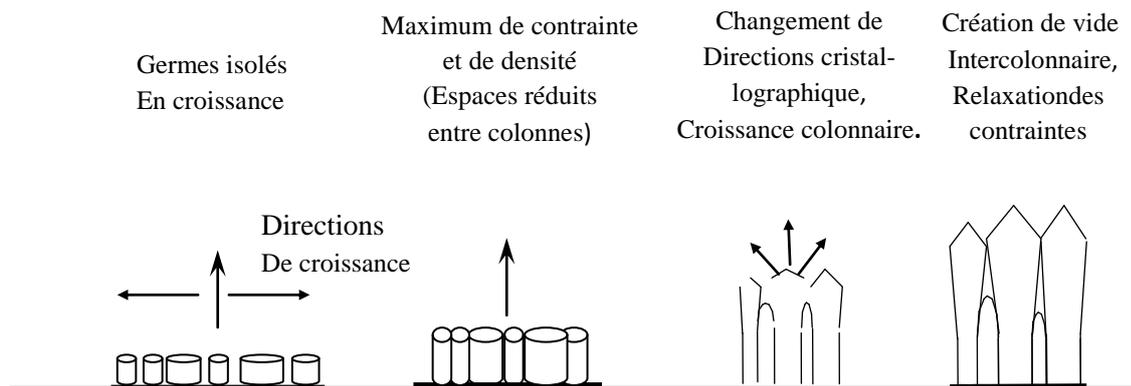


Fig.III.4.9 - Modèle de croissance des couches minces

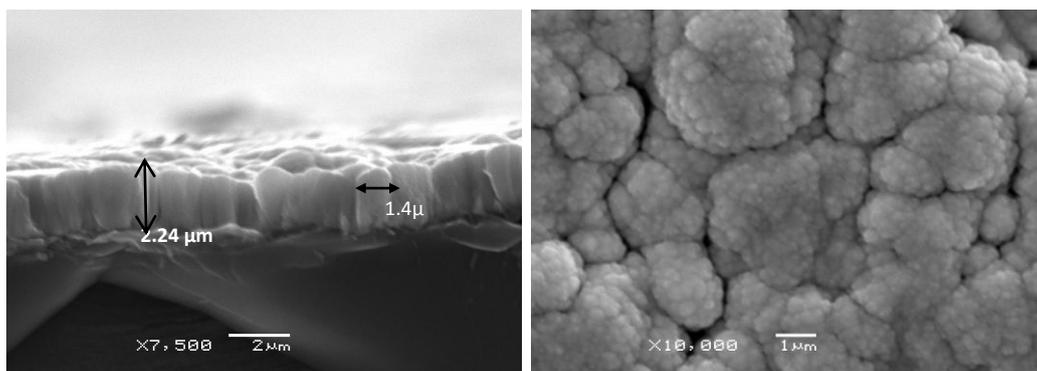


Fig. III.4.10- Micrographies (MEB) Mo-Cr :
a) vue en coupe transversale, b) vue de surface [5].

Il apparaît que le maximum de contrainte favorise le changement d'orientation cristallographique [2]. 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.4.a) et la surface (fig. III.4.10.b) d'une couche Mo-Cr.

III.4.1.6. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la température

A partir de la figure III.4.11. On note la diminution des contraintes résiduelles à partir de 2GPa pour l'échantillon non recuit jusqu'à une valeur de 0.6GPa pour l'échantillon recuit à 800°C.

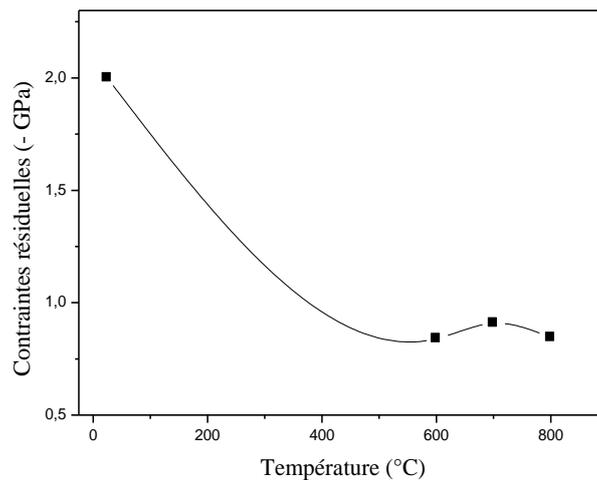


Fig.III.4.11 - Variation des contraintes résiduelles en fonction de la température de recuit (600nm)

Sous l'effet de température la contrainte diminue. On sait que la température favorise la diffusion des atomes et des défauts. Ce qui engendre un nouvel réarrangement atomique et une relaxation des contraintes pour tendre vers un état d'équilibre.

III.4.1.7. Observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier l'évolution de la morphologie de surface de nos échantillons avec la température de recuit on a utilisé la microscopie à balayage (MEB).

A partir des micrographies des échantillons Ti-Al (fig.III.4.12), on observe l'apparition de légères fissures à partir du recuit fait à 700°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 [13].

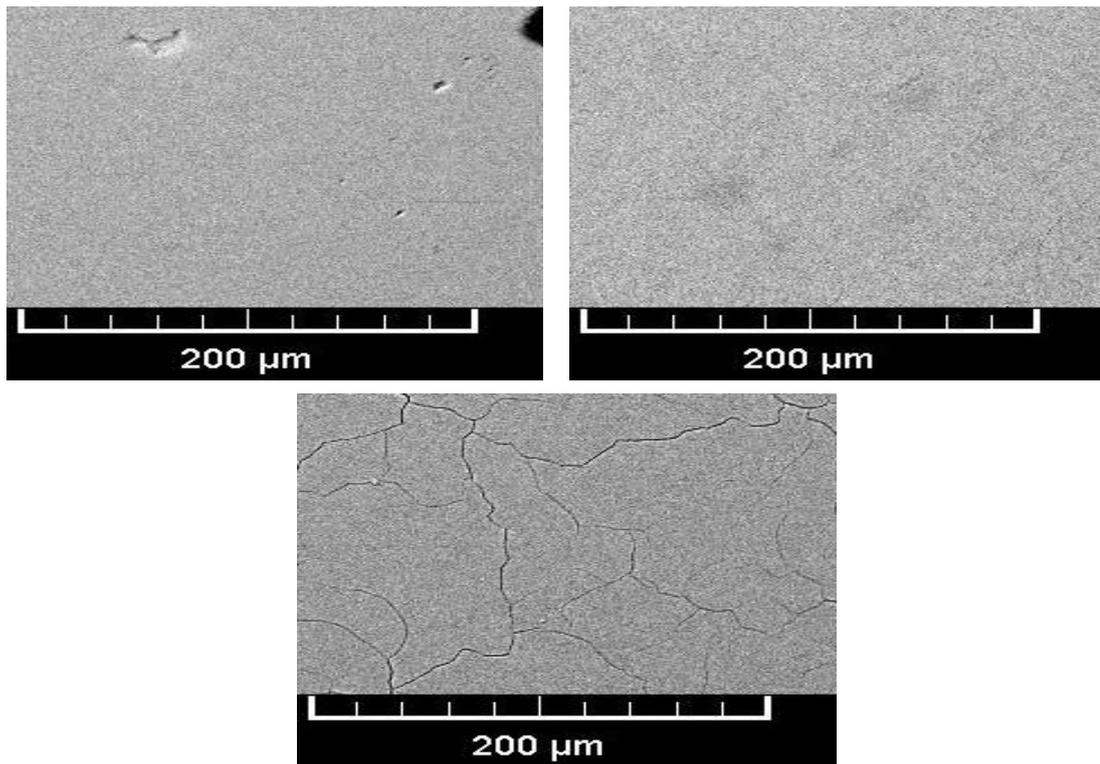


Fig. III.4.12 - Micrographies du dépôt a) non recuit, b) 700, c) 800°C.

III.4.2. 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.

III.4.2.1. Analyse EDS

Les spectres d'EDS (Fig. III.4.13.a), 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.4.2).

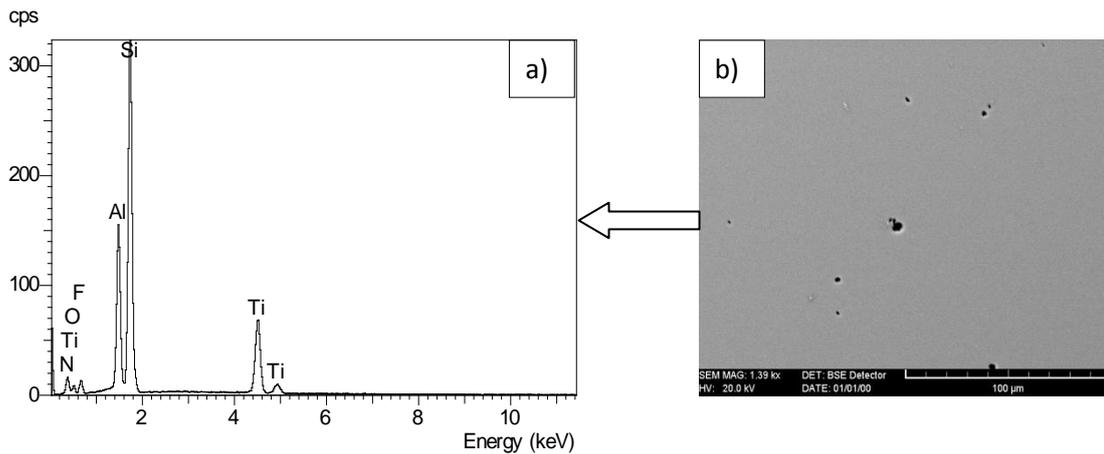


Fig.III.4.13 - Analyses superficielle: a) Spectre EDS, b) Image MEB.

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 [4, 5].

III.4.2.2. Observation à la microscopie électronique à balayage (MEB)

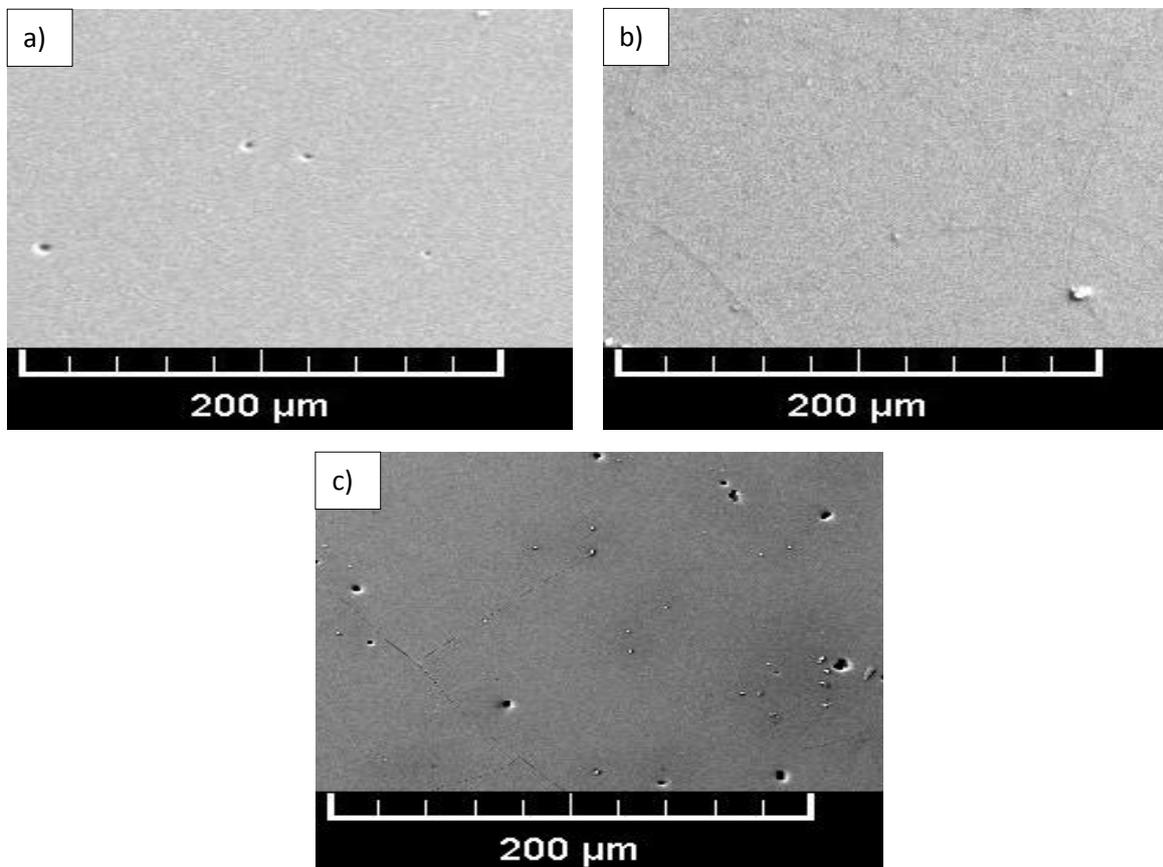


Fig. III.4.14 - Micrographies de l'état de surface des dépôts (MEB). a) 25°C, b) 700°C, c) 800°C

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-N (fig.III.14), montrent l'apparition de légères fissures à 700°C (fig.III.14 b) par contre ces fissures disparaissent à 800°C.

III.4.2.3. Comparaison des propriétés des films Ti-Al et Ti-Al-N

L'étude comparative porte sur l'intensité des pics des éléments qui sont existents, l'adhérence et l'épaisseur des films de Ti-Al et Ti-Al-N.

a) L'intensité des pics

A partir de la figure III.4.15. On constate que l'intensité des pics de Ti et Al dans la couche de Ti-Al est supérieure quand dans la couche de Ti-Al-N, Alors que le pic de Si est important dans le spectre EDS de Ti-Al-N est absent dans la couche de Ti-Al, car l'épaisseur de la couche Ti-Al est grand par rapport à la couche de Ti-Al-N.

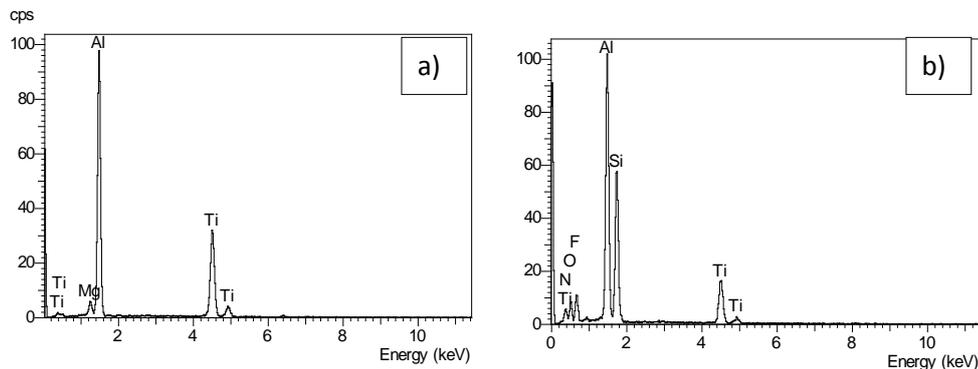


Fig.III.4.15 – Analyses superficielles - Spectres EDS: a) Ti-Al, b) Ti-Al-N

b) Adhérence des films

Nous pouvons remarquer, après un recuit à 700°C une importante densité de fissures sur les films Ti-Al (Fig.III.4.16.a), alors que sur les films Ti-Al-N on ne relève pratiquement pas de fissure (fig.III.4.16.b).

Lors d'un essai «Scratch-test », la trace obtenue sur le revêtement sur Ti-Al est plus large et plus profonde que celle observée sur Ti-Al-N (fig. III.4.17). Ce qui atteste de la dureté et de l'adhérence plus élevées des revêtements Ti-Al-N par rapport à ceux de Ti-Al.

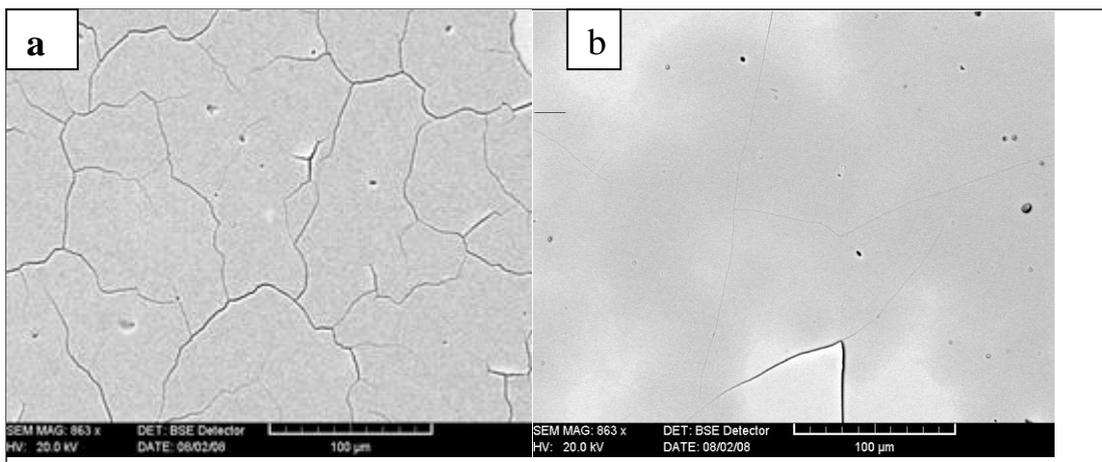


Fig. III.4.16 - Micrographies (MEB) de la surface (700°C) : a) TiAl, b) Ti-Al-N

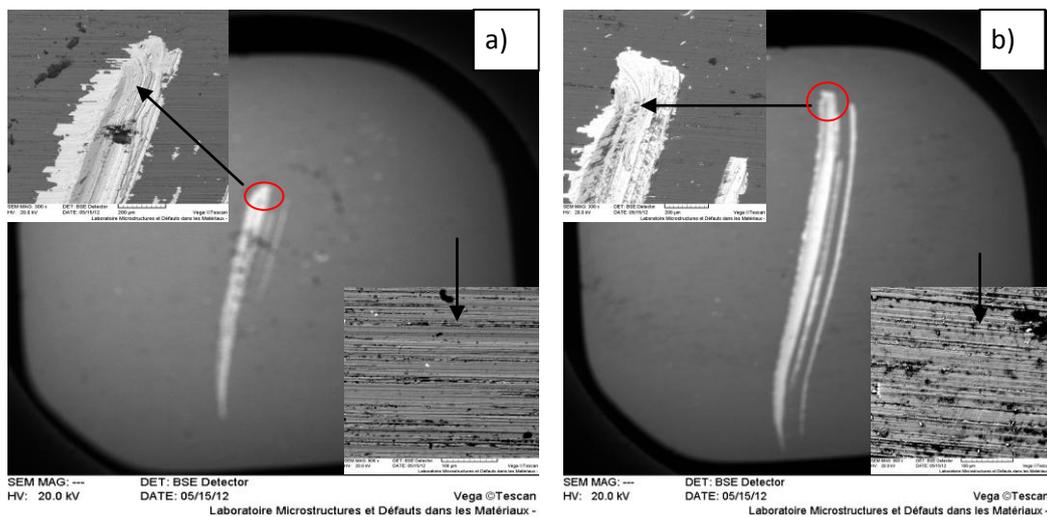


Fig. III.4.17: Essai "Scratch-test": a) Ti-Al-N, b) Ti-Al.

a) Coupe transversale des couches Ti-Al et Ti-Al-N

On observe (Fig. III.4.18) que l'épaisseur de la couche de Ti-Al est supérieure à celle de la couche Ti-Al-N [14]. Cette différence est due, d'une part, au taux de pulvérisation de Ti-Al-N qui est plus grand que celui de Ti-Al [4]. 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 inter atomiques plus faibles est les force interatomique plus fortes. Pour casser ces liaisons, ou pulvériser la cible nitrurée, il faut dépenser plus d'énergie.

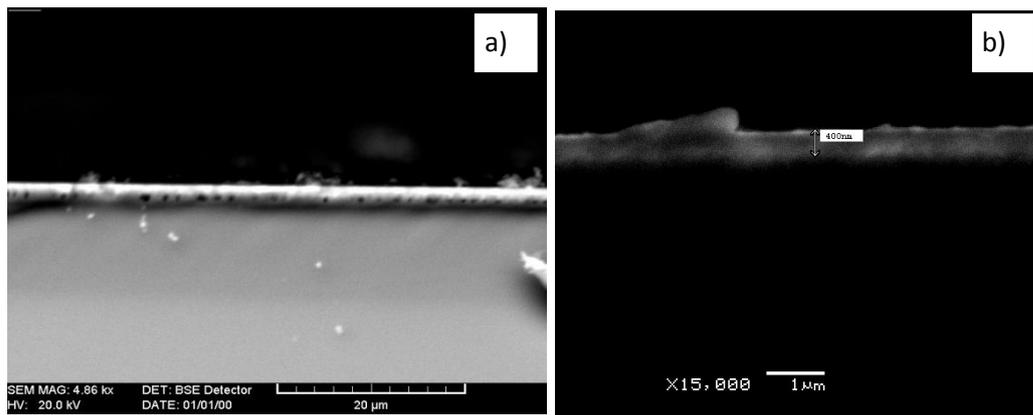


Fig.III.4.18 – Micrographies (MEB) - Coupes transversales: a) Ti-Al ; b) Ti-Al-N.

D'autre part, pour une pression de travail donnée, la pression partielle d'Ar se trouve diminuée à cause de pression d'azote. Donc le nombre d'ions d'Argon qui viennent bombarder la cible décroît et par conséquent la vitesse de croissance des films diminue [4]. Pour montrer l'influence de la présence d'azote dans l'enceinte sur l'épaisseur des films déposés, on présente ci-après cet effet bien mis évidence par Rahil et *all.* [14] dans le système MoCr et MoCrN.

La figure Fig. III.4.19. (a) montre que l'épaisseur des dépôts Mo-Cr-N diminue sensiblement avec le taux d'azote. Ceci est dû à la diminution des espèces Ar⁺ qui pulvérisent la cible et du nombre de particules éjectées de la cible. D'où la diminution de l'épaisseur du film déposé. L'épaisseur de la couche Mo-Cr-N est de 2.24µm (vitesse de dépôt 37nm/mn), et la largeur des colonnes est de 1.4µm environ (fig. III.4.19 b). Alors que l'épaisseur de la couche Mo-Cr, (Fig. III.4.19 b, c) est de 2.75µm (vitesse de dépôt de 46 nm/mn) et la largeur des colonnes est bien inférieure au 1µm. L'effet de l'azote, est donc de diminuer l'épaisseur des films et la largeur des colonnes [12].

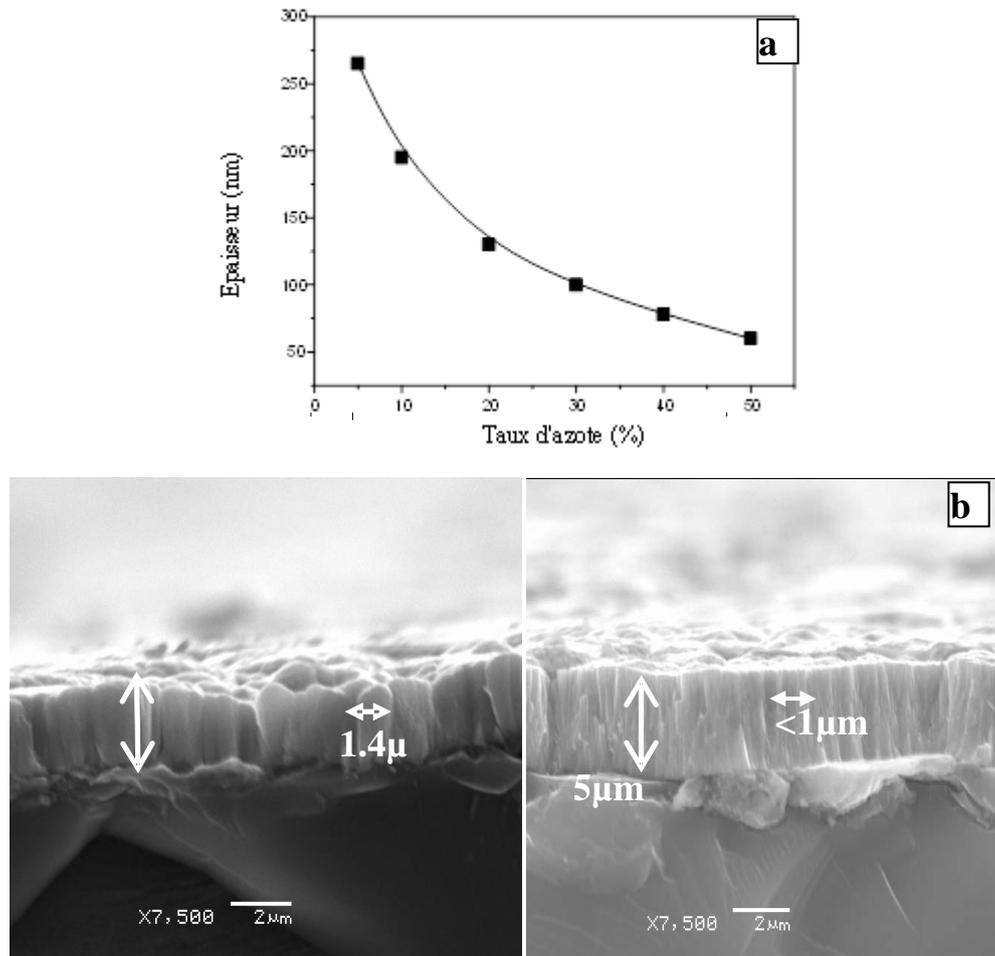


Fig. III.4.19. Effet de l'azote sur l'épaisseur des couches et largeur des colonnes : a), Variation de l'épaisseur en fonction du taux d'azote ; b) coupes transversales MoCrN ; c) et MoCr .

III.4.2.4. 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 800°C ;
- Les films Ti-Al-N sont stables jusqu'à 600°C ;
- 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.
- La dureté et de l'adhérence plus élevées des revêtements Ti-Al-N par rapport à ceux de Ti-Al.

Références bibliographiques

- [1] R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, *Thin Solid Films* 270, 264 (1995).
- [2] B. Rother, H. Kappl, *Surface and Coatings Technology*, 73 (1995) 14.
- [3] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, I. Milosev, A. Zalar, *Thin Solid Films* 281-282 298 (1996).
- [4] C. Nouveau, Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Nationale des Arts et Métiers, Cluny, (2001)
- [5] C.V. Falub, A. Karimi, M. Ante, w. Kalss, *surface & Coatings Technology* 201, 5891-5898 (2007).
- [6] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics* 62 (5), 1800 (1987).
- [7] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang *Thin Solid Films* 517, 4845–4849 (2009).
- [8] D. Guitoume, *Memoire de magistère*, Université de Constantine (2008).
- [9] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *Surface and Coatings Technology*, 133-134 (2000) 131.
- [10] Fanghua Mei, Nan. Shao, Lun. Wei, Geyang. LiT, *Materials Letters* 59, 2210–2213 (2005).
- [11] I. Rahil, *Memoire de magistère*, Université de Constantine, (2008).
- [12] P. Hones P, Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2000).
- [13] A. Horling, L. Hultman M. Ode, J. Sjolén, L. Karlsson, *Surface & Coatings Technology* 191, 384-392 (2005).
- [14] I. Rahil, L. Chekour, S. Achour, S. Zarkout, *Sciences &Technologie*, A – N°43, Juin 2016, 15-18.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'élaboration de revêtements par addition de silicium et de carbone dans des revêtements durs a été réalisée par trois procédés différents issus des techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et chimique en phase vapeur (CVD). Des films de Ti-Si ont été déposés par évaporation thermique sous vide, de nouveaux films Ti-Si-N ont été déposés par pulvérisation magnétron. Ces deux techniques nous ont permis de réaliser des revêtements avec différents taux de silicium. D'autre part, des films Ti-Si-C ont été déposés par une technique hybride, alliant PVD pour évaporer la cible métallique et la PECVD pour apport du carbone sous forme de méthane.

Les échantillons ainsi obtenus ont fait l'objet de caractérisations structurale, mécanique et tribologique. Afin de démontrer l'obtention effective des composés désirés, diverses techniques ont été utilisées à cet effet, comme la diffraction des rayons X appuyée par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman, la nanoindentation, le test d'usure et la méthode des anneaux de Newton.

Les structures cristallines des films désirées ont été atteintes, soit en ajoutant du silicium lors de dépôt par évaporation thermique soit par pulvérisation magnétron, ainsi les films TiSiC déposés par la technique hybride présente la structure souhaitée.

L'addition de silicium dans Ti a conduit, dans les conditions que nous avons choisies, à des revêtements de structure nanocomposite, induisant alors une amélioration significative, tant du point de vue de propriétés mécanique, physico-chimique et tribologique.

L'ajout de silicium au Ti déposé par évaporation thermique a conduit à plusieurs résultats importants. En premier lieu, l'ajout de silicium au titane permet d'augmenter la dureté pour une quantité de silicium, d'autre part les revêtements obtenus ont montré un faible coefficient de frottement pour toutes les couches à part les couches dopé 7 % at., ces mêmes revêtements ont montrés une bonne résistance à la corrosion.

Une étude, centrée sur les dépôts et caractérisation des couches Ti-Si-N déposées par pulvérisation magnétron, a été effectuée pour étudier l'effet de silicium sur les propriétés mécaniques et tribologiques de ces couches. De même une petite quantité de silicium augmente la dureté des couches, un excès dans la quantité de silicium fait diminué la dureté, les films avec faible quantité de silicium montrent un faible coefficient de frottement, les couches avec 40 % at. se sont révélées trop fragiles pour résister au frottement, elles se décollent du substrat durant les premiers cycles des tests.

L'ajout de carbone dans les revêtements TiSi, n'a pas permis d'améliorer des propriétés aussi diverses que la dureté, la résistance à l'usure. En général, cette faible dureté obtenue est expliquée par la formation d'une phase massive de carbone hydrogéné (a-C: H) qui a une dureté de l'ordre de 16 GPa ; d'autre part la fragilité des couches est expliquée par la formation d'une couche de graphite qui agit comme un lubrifiant.

La dernière partie dans cette étude a été consacrée aux couches TiAl, TiAlN déposées par pulvérisation magnétron.

L'étude de ces couches est limitée à l'étude de l'influence de l'épaisseur des films sur les contraintes résiduelles et leur stabilité thermique. La détermination des contraintes résiduelles est menée en utilisant le dispositif des Anneaux de Newton.

Il a été montré que les contraintes sont de type compressif, et ne sont pas homogènes dans 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.

ملخص

تم تحضير سلاسل من أغشية Ti-Si تحت ضغط منخفض بواسطة التبخير الحراري في الفراغ, رسبت أغشية Ti-Si على مساند من الحديد Z200, و السليسيوم (100), لأجل ذلك أستعملنا 180 مغ من التيتانيوم على شكل مسحوق, لمعرفة مدى تأثير السليسيوم في الرقائق المحضرة قمنا بإضافة كميات مختلفة من السليسيوم (4.at. %, 7.at. %, 11.at. %, 17.at. %) على شكل حبيبات قمنا بترسيب شرائح رقيقة من نترات السليسيوم و Ti-Si-N, فوق مساند من السليسيوم (100), وذلك باستعمال طريقة الرش المهبطي, انطلاقا من قرص من التيتان و رقائق صغيرة من السليسيوم, قمنا بترسيب شرائح رقيقة من TiAl, TiAlN, و ذلك باستعمال طريقة الرش المهبطي, انطلاقا من قرص يتكون من خليط من التيتان و الألمنيوم (50% Ti et 50% Al) على التوالي, تم إدخال الأزوت على شكل غاز

قمنا بترسيب شرائح رقيقة من (Ti-Si-C) فوق مساند من الحديد الصلب من نوع (Z200) و السليسيوم (100) وذلك باستعمال طريقة هجينة تشمل الرش المهبطي, و الترسيب الكيميائي للبخار المدعم بالبلازما, انطلاقا من قرص من التيتان, و رقائق صغيرة من السليسيوم وضعت فوق قرص التيتان وذلك لمعرفة مدى تأثير كمية السليسيوم في رقائق (Ti-Si-C) المرسبة, أما الكربون فتم ادخاله على شكل غاز الميثان, تم التحكم في تدفق غاز الميثان للحفاظ على الضغط داخل الغرفة بالشكل التالي, 10%, 15%, 20%, 25%, 35%,

لدراسة خصائص كل هذه الشرائح استعملنا الأشعة السينية لدراسة الخصائص البنيوية, و المجهر الإلكتروني الماسح لدراسة الخصائص المورفولوجيا, أما الخصائص الميكانيكية فاستعملنا مؤثر نانوي من نوع باركو فيش, بينت حيود الأشعة السينية أن البنية متعددة البلورات لجميع الشرائح, بالنسبة للصلادة و معامل يونغ نلاحظ انهما يتأثران بإضافة السليسيوم, و الكربون, و الأزوت

الكلمات المفتاحية : Ti-Si, Ti-Si-N, Ti-Si-C, Ti-Al, Ti-Al-N التبخير الحراري في الفراغ, رش مهبطي, صلادة, التآكل, حجم الحبيبات, التوازن الحراري, القيود.

Résumé

Des séries de dépôts de Ti-Si ont été déposés par évaporation thermique sous vide, sur des substrats d'acier Z200 et de silicium monocristallin (100). Une quantité de Titane de 180mg sous forme de poudre et une quantité de silicium sous forme de grains ont été utilisées, afin d'étudier l'effet du taux de Silicium ajouté sur les propriétés de Ti-Si. La quantité de Silicium a été changée de la façon suivante à avoir les taux : 4at.%, 7at.%, 11at.% et 17 at.%.

Des couches minces de Ti-Si-N ont été déposées par pulvérisation magnétron sur des substrats de Silicium monocristallin (100) à l'aide d'un pulvérisateur magnétron. Des pastilles de Silicium monocristallin ont été utilisées pour étudier l'effet de Silicium sur les propriétés de TiSiN.

Des couches minces Ti-Si-C ont été déposées par une technique hybride PVD-PECVD en utilisant une cible de titane. Une pastille de silicium est collée sur la surface de titane pour l'addition de silicium dans les couches. Du carbone a été aussi introduit sous forme de gaz (méthane) dont le flux a été réglé de manière à obtenir une pression partielle de 10%, 15%, 20%, 25% et 35%.

Les revêtements obtenus ont été caractérisés par DRX , MEB, nanoindentation et tribomètre. Les résultats obtenus montrent une surface dense, les couches ont structure polycristalline, la taille des grains augmente en fonction de la quantité de carbone, les deux paramètres la dureté et le module de Young diminuent en fonction de la quantité de carbone.

Des films de TiAl et TiAlN ont été préparés par la même technique. L'analyse des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur, par le dispositif anneaux de Newton montre l'existence d'un maximum de contrainte entre 200 et 400nm.

Le suivi de recuits à différentes températures d'échantillons revêtus de films TiAl et TiAlN montre que la stabilité thermique de ces films est assurée jusqu'à 900 et 800°C respectivement.

Mots Clés: Ti-Si, Ti-Si-N, TiAl, TiAlN, Ti-Si-C, évaporation thermique sous vide, Pulvérisation magnétron, PVD-PECVD, contraintes résiduelles, taille des grains, dureté, usure.

.Abstract

A series of Ti-Si coatings have been deposited by vacuum thermal evaporation technique, on Z200 steel and Si (100) substrates. 180 mg of Ti powder and, 4 at.%, 7 at.%, 11 at.%, 17 at.% of Si grains were used as deposition source. XRD, SEM were employed for structural and morphological study of the films, nanoindentation hardness testing test was used to evaluate the mechanical properties, the corrosion behaviors of the coatings were studied. The X-Ray Diffraction patterns reveal that all films are polycrystalline, the hardness and the Young's Modulus increase firstly to achieve a maximum value 33 GPa, and 795 GPa then decrease smoothly with a further addition of Si to a weak value.

A series of Ti-Si-N thin films with different Silicon content were deposited on Si (100) substrate by RF magnetron sputtering in an Ar-N₂ gas mixture. The influence of Si content on the microstructural and mechanical properties of the as deposited Ti-Si-N thin films has been investigated by characterization techniques such SEM equipped with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX) for determining the composition of the films, XRD for microstructural characterization and nanoindentation system for mechanical properties. The grain size was estimated by measuring the Full Width at Half Maximum experimental peaks. The results reveal that the residual stress built in the coating is compressive they increase with the silicon content. The hardness of the films increases also with Si contents, further adding of the Si decrease the hardness, the grain size decrease with increasing the silicon content..

TiSiC thin films were deposited onto steel stainless and Si (001) substrates by technique hybrid RF-PECVD, using Ti and Si targets, and methane gas. The gas flow of the carbon was varied to keep the pressure inside the deposition chamber 10%, 15%, 20%, 25%, and 35%. The effects of the carbon content on the morphological, structural, and mechanical properties of the as deposited coating were investigated. Results reveal that the surface morphology of the TiSiC coatings less dense, the diffractogrammes show that TiSiC coatings has a polycrystalline, the grain size increase with increasing carbon quantities in the samples.

Ti-Al, Ti-Al-N films were prepared by sputtering Rf. The influence of film thickness on residual stresses was studied. The analysis of the residual stresses by the device Rings of Newton, for different thicknesses shows the existence of a peak between 200 and 400nm.

The monitoring of annealing at different temperatures of films coated with TiAl, TiAlN films shows that the thermal stability of these films is ensured up to 900 and 800 °C respectively.

Key words: *Keywords: Ti-Si, Ti-Si-N, TiAl, TiAlN, Ti-Si-C, Vacuum Thermal Evaporation, magnetron sputtering, PVD-PECVD, grain size, hardness, Hard coatings, residual stresses, wear.*