



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABBES LA AGROUR KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département des sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L .M .D)

Spécialité : physique

Option : physique des matériaux

Intitulé :

**Influence de rapport (Ar : N₂) sur les propriétés structurale et
mécanique des nitrures de vanadium**

Réalisé par :

Dirigé par : Dr. Linda AISSANI

- Meriem NEBILI
- Khouloud BENSIZERARA

Membres de jury :

- Pr. Nourddine BOUZID
- Dr. Sabrina IAICHE

Présenté le



Remerciement

*En préambule à ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude. Le professeur **BOUZID NOUREDDINE**, Vous nous avez fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Veuillez trouver ici le témoignage de notre profond respect et de notre sincère reconnaissance. **SABRINA IAICHE**, Vous nous avez fait l'honneur d'examiner et de juger ce travail et nous avons eu la chance d'être vos étudiantes. Veuillez trouver ici le témoignage de notre profond respect. Nous remercions notre promoteur de thèse Madame. Dr. **AISSANI LINDA** d'avoir accepté d'encadrer notre travail et pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

Enfin, Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les personnes et les enseignants de l'université de khenchela.

Merci à tous et toutes.





Dédicaces

Avant tout je remercie mon Dieu qui m'a donnée la volonté de continuer mes études et faire ce modeste travail.

Je le dédie à ma chère maman qui m'a encouragée, et qui m'a entourée d'amour, que Dieu la garde et la protège.

A mon cher papa qui grâce à lui j'ai trouvé mon chemin.

Comme je dédie aussi ce travail à tous mes chers frères : Aïmededdine et Ibrahim et ma sœur : Siham.

A fils mon frère Yanis et A Fille mon frère Amina

Et à tous les personnes Qui me connaît

Meriem Nebili

اهداء

الحمد لله و كفى و الصلاة على الحبيب المصطفى و أهله و من وفى أما بعد :

الحمد لله الذي وفقني لتثمين هذي الخطوة في مسيرتي الدراسية و بعد طول انتظار تحقق الحلم رغم الظروف و المحن و مرارتها التي افتقدت فيها اعز ما املك أمي لعبيدي حياة ملاكي و نبع الحنان رحمها الله و أبي عبد الناصر بن سي زرارة تاج راسي رحمه الله و اسكنه فسيح جناته في مواجهة الصعاب و لم تمهلها الدنيا لأرتوي من حنائها

أمي أبي

جعلكم الله من السبعين ألف من يدخلون الجنة بغير حساب و لا سابق عذاب

اهدي تخرجي قبل كل شيء الى والديا رحمهما الله و اسكنهما فسيح جناته

الى النور الذي انار دربي و السراج الذي لا ينطفئ نوره ابدا و الذي بذل جهد السنين من اجل ان اعنتي سلاطيم النجاح و لطالما كان سنداً لي اخي العزيز فاتح الذي اتمنى له السعادة في حياته

الى اخوتي سعاد و دلال و حنان و زينة اللواتي دعموني طوال مرحلتي الدراسية الذي تقاسمو معي كل مراحل حياتي و كانوا دوماً حاضرين في المسرات او المضمرات كما اخص بالذكر أزواجهن و ابنائهم و ادعو من عزوجل الشفاء العاجل للاسبيل و نجلي

الى اعز و احن خالة و هيبية لعبيدي التي طالما كانت سنداً لي في السراء و الضراء خاصة في اصعب اوقات مرضي حفظها الله و ادام عليها الصحة و العافية

الى عمي ابراهيم غرابي و عائلته لطالما كانوا سنداً لي آدمهم الله و جزأهم الله كل خير

الى أستاذة ضريفي نصيرة و الأستاذة بن جبل اللتان دعمتاني طوال مرحلتي الدراسية و كانتا لي سنداً

الى رفيقة دربي مريم نبيلي التي لطالما واجهتنا المصاعب و كنا سنداً لبعض و الحمد لله وفقنا باذنه تعالى حفظها الله و اتمنى لها السعادة و عائلتها و اخص بالذكر الأب

الى صديقاتي و رفيقاتي دربي طيلة مشواري الجامعي :

حراث شيماء, رزيقة ميرابطي, غرابي سميحة, سهام حنتاش, ولاء غيلاني و عائلتها, شيماء معروف, خوله سعدي

الى كل من عرفته و عرفني و تقاسمنا مع بعض تفاصيل هذه الحياة لهؤلاء كلهم اقدم عربون الشكر و الوفاء

خلود بن سي زرارة

Sommaire

Table de matière

Liste des figures	1
Liste des tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction générale	1

Chapitre I : COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT

I.1	Introduction	4
I.2	Définition des couches minces	4
I.3	Propriétés des couches minces	5
I.4	Types des couches minces	5
	I.4.1 Monocouche	6
	I.4.2 Multicouches	6
	I.4.3 Multi-phase	6
I.5	Types des substrats	6
I.6	Formation d'une couche mince	7
I.7	Application des couches minces	7
I.8	Choix du procédé de dépôt des couches minces	8
I.9	Méthode de dépositions des couches minces	8
I.9.1	Elaboration des couches minces sans vide	9
	I.9.1.1 La voie sol-gel	9
	I.9.1.2 La méthode de spray pyrolyse	9
I.10	Technique de dépôt des couches minces	10
I.10.1	Elaboration de couche mince sous vide	11
	I.10.1.1 Evaporation	12
	I.10.1.2 Pulvérisation	13
	I.10.1.3 La pulvérisation cathodique magnétron	13
I.11	Avantage et les inconvénients des deux techniques	15
I.12	Le vanadium	15
	I.12.1 Utilisation de Vanadium	16
	I.12.2 Propriété mécanique et physique du vanadium	16
	I.12.3 Nitrure de vanadium	17
I.13	Propriété mécanique et physique de nitrure de vanadium	17
I.14	Paramètre influençant sur les propriétés des nitrures de vanadium	18
	I.14.1 La pression	18
	I.14.2 La température	18
	I.14.3 Pourcentage d'azote	18
I.15	conclusion	19

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1	Introduction	23
II.2	pulvérisation cathodique	23
	II.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron	24
II.3	Méthode de caractérisation	25
II.3.1	Caractérisation physico-chimique	25
	II.3.1.1 Diffraction des rayons	25
	II.3.1.2 Application des couches minces	26
	II.3.1.3 Détermination de la taille de grains	26
	II.3.1.4 Spectrométrie x dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)	27
II.4	Caractérisation morphologique	27
	II.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II.5	Technique et caractéristique mécanique	28

II.5.1 dureté	28
II.5.2 module d'Young	29
II.6 conclusion	30

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALLES

III.1 Introduction	32
III.2 L'influence de pourcentage d'azote	32
III.3 Caractérisation structurale	34
III.4 Caractérisation morphologique	36
III.4.1 La taille des cristallites et paramètre de maille	37
III.5 Caractérisations mécaniques	39
III.5.1 Dureté et module d'Young	39
III.6 Conclusion	40
Conclusion générale	42
Résumé	

Liste des figures

CHAPITRE I : COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT

<i>Figure I.1</i>	Représentation du système : couche mince / substrat	5
<i>Figure I.2</i>	Déférents types des substrats	6
<i>Figure I.3</i>	Etapas du procédé d'élaboration des couches minces	7
<i>Figure I.4</i>	Principe des méthodes sol-gel : a/spin-coating b /sip-coating	9
<i>Figure I.5</i>	Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse	10
<i>Figure I.6</i>	Technique de dépôt des couches minces	11
<i>Figure I.7</i>	Principe de l'évaporation thermique	12
<i>Figure I.8</i>	a/Principe de la pulvérisation cathodique b/ Illustration des interactions	13
<i>Figure I.9</i>	Schéma d'une cible sous une pulvérisation à effet magnétron	14
<i>Figure I.10</i>	Représentation de vanadium	15
<i>Figure I.11</i>	La structure cristalline du vanadium	16
<i>Figure I.12</i>	Diagramme d'équilibre de VN	17

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Figure II.1</i>	Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation	23
<i>Figure II.2</i>	Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	24
<i>Figure II.3</i>	Famille de plans cristallins en conditions de Bragg	25
<i>Figure II.4</i>	Modèles XRD: (a) Croissance des films de VN déposés à différentes tension de polarisation négative (0V, -50V et -150V) et (b) crête maximale avec décalage vers désangles faibles en relation à l'augmentation du courant continu appliqué.	26
<i>Figure II.5</i>	Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon	27
<i>Figure II.6</i>	La poire de diffusion	28

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALES

<i>Figure III.1</i>	Imagerie du substrat xc100	33
<i>Figure III.2</i>	Spectre EDS d'une couche de VN :a) 10%N ₂ ,b)20%N ₂ (5kv)	34
<i>Figure III.3</i>	Diffractogrammes de DRX obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de V-N.	36
<i>Figure III.4</i>	Images de M.E.B de la surface et la coupe transversale des couches minces de de V _x N _y déposées à : a) 10% N ₂ et b) 20 %N ₂ dans le plasma.	37
<i>Figure III.5</i>	Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de réseau de la raie CrN (200) avec le pourcentage d'Azote dans le plasma.	38
<i>Figure III.6</i>	Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'Azote dans le plasma.	39

Liste des tableaux

CHAPITRE I : COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés des modes de déposition 15

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées lors de cette étude. 29

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALES

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier xc100 32

Tableau III.2 : Condition opératoires des dépôts de $V_X N_Y$ obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différents pourcentage d'azote dans le plasma. 33

Tableau III.3 : Composition et épaisseurs des revêtements des dépôts de $V_Y N_X$ en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. 35

Liste des Abréviations

N : Azote

VN : Nitrure de vanadium

CVD : dépôt chimique en phase vapeur

C° : degré Celsius

DRX : Diffraction des rayons x

DC : courant continu

dhkl(nm) : Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutif

EDS : spectroscopie à dispersion d'énergie

eV : Electronvolt

GPa : Giga pascalle

hkl : Indice de Miller

H : Dureté

h : constant de Planck

$$6,626\ 070\ 040 \times 10^{-34} \text{ JS}$$

mn : Minutes

mm : Millimètres

a : Paramètre de maile

MEB : Microscope Electronique à balayage

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

R.F : Radio fréquence

WDS : Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde

XPS : Spectroscopie de photoélectrons x

XC100 : Acier qui contient 1% de carbone

n : Nombre entier appelé ordre de réflexion

V : Vanadium

p_{max} : Force maximale appliquée par l'indenteur

T : Température

V : Volt

λ (nm) : Longueur d'onde du faisceau incident de rayon X en DRX

σ (GPa) : Contrainte résiduelle mesuré

Pa : pascalle

θ (°) : Angle que forment les rayons x

Ar : Argon

D : la taille de grains

β : Largeur des pics à mi-hauteur

Ti N : Nitrure de titane

Cr-N : la liaison chrome –Azote

Introduction

Générale

Introduction générale

Les aciers utilisés dans l'industrie des outils de coupe présentent une base économique vue leur coût relativement bas. En revanche, ils s'avèrent insuffisants pour supporter les différentes applications sévères dans le domaine mécanique tel que le tournage, fraisage, l'emboutissage...).

Les traitements de surface restent la meilleure solution pour améliorer l'état des surfaces. Ces traitements consistent dans les transformations structurales, les traitements thermochimiques, les traitements de conversion basent sur des sollicitations technologiquement bien adaptées permettant de développer des nouveaux matériaux obtenus après traitement.

Dans les nouvelles technologies, les traitements de surface sont orientés vers l'application des revêtements en couches minces sur les surfaces des aciers. On mentionne essentiellement les techniques PVD (dépôts physiques en phase vapeur) et les techniques CVD (dépôts chimiques en phase vapeur). Ces techniques permettent de déposer une couche superficielle qui apporte des améliorations importantes dans la tenue en service des pièces mécaniques, particulièrement les outils de coupe. Les propriétés spécifiques visées par un revêtement nécessitent d'avoir des structures caractéristiques qui détermine la qualité des couches obtenues. Cette structure particulière dépend étroitement aux méthodes utilisées et leurs conditions de travail.

L'objectif de ce travail consiste à caractériser des couches minces à base de nitrure de vanadium pour des applications mécanique des aciers qui présentent plusieurs inconvénients a cours de son usinage, tels que l'oxydation et la ductilité[2 .3]. Le choix du système V-N se base sur les propriétés intéressantes que représente ce système de revêtement du point de vue mécanique [3]. Les propriétés visées pour ce type de couches minces sont bien évidemment les propriétés mécaniques. D'une part, ce travail consiste à présenté la structure et la composition du système VN et d'autre part à déterminer l'influence du choix de la méthode de pulvérisation, sur la qualité du système VN du point de vue mécanique.

Ce mémoire est constitué de trois chapitres. Le chapitre présentée une synthèse bibliographique des couches minces en général, leur définition, leur mode de déposition ainsi qu'une synthèse bibliographique qui représente l'Etat de l'Art du vanadium et du système VN.

Le deuxième chapitre regroupe les techniques d'élaboration et de caractérisations physico-chimiques et mécaniques de couches minces étudiées.

Le dernier chapitre a été consacré à l'étude de l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur des nitrures de vanadium.

Ce mémoire se termine par des conclusions générales.

Références

- [1] J Philibert et al. , Métallurgie du minerai au matériau « Les alliages fer-carbone contenant plus de 2 % de carbone constituent les fontes. ». (Dunod, 2002), p. 660
- [2] Pol yak, 2013, U .S .Geological Surveys mineral yearbook, 2013, pages 80 .1-80 .10
- [3] [http:// mern.gouv.qc.ca /mines/industrie/métaux /métaux- proprietes-vanadium.JSP](http://mern.gouv.qc.ca/mines/industrie/métaux/métaux-proprietes-vanadium.JSP)

Chapitre I :

COUCHE MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT

I.1 Introduction

Le développement des matériaux contre des applications sévères est souvent amélioré soit en fabriquant un solide qui possède les propriétés désirées, soit en traitant la surface avec un revêtement qui présente de bonnes propriétés pour une application particulière. En ce qui concerne la protection des matériaux, il existe différents types de couches minces de pièces pour résister aux chocs, corrosion, corrosion, stabilité chimique, etc.

Le point de départ de cette étude était la protection e contre la déformation mécanique par. Dans cette étude, nous nous intéressons à la modification de la surface d'un acier à base de carbone. Par conséquent, la déposition des couches minces de nitrures de vanadium protectrice pour améliorer la résistance la déformation de l'acier XC100. Ce revêtement doit être: une bonne adhérence au substrat, présenter une bonne stabilité thermodynamique et avoir une bonne résistance à la corrosion. L'étude bibliographique, nous avons commencé par quelques données générales sur les couches minces et les méthodes de fabrications. Par la suit vous avons exposé les propriétés des nitrures de vanadium et les paramètres influences sur leurs propriétés structurales et mécaniques.

I.2 Définition des couches minces

Une couche mince est un matériau dont l'une des dimensions, en général l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension (Figure I. 1) [1]. L'intérêt des couches minces provient de la particularité des propriétés physicochimiques acquise par le matériau selon cette direction. Couches minces jouent un rôle de plus important en nanotechnologie et représentent un enjeu économique et cela est du au fait de la relative simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible cout de leur élaboration. De nos jours, une grande variété de matériau est utilisée pour produire des couches minces. A titre d'exemple nous pouvons citer : les métaux, les alliages métalliques, les composés réfractaire (oxydes, nitrure, ...)

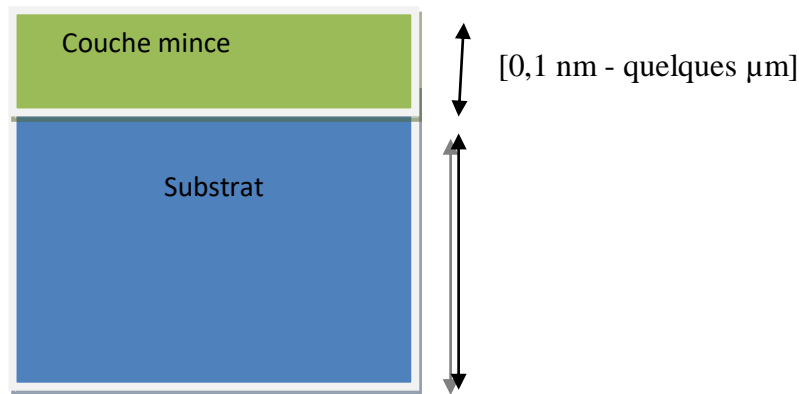


Figure I .1 : Représentation du système : couche mince /substrat [2]

I.3 Propriétés des couches minces

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

- une ténacité élevée ;
- une parfaite adhésion sur le substrat ;
- une grande résistance à la formation et à la progression des fissures;
- une faible conductivité et diffusivité thermique;
- une haute résistance à l'oxydation;
- une épaisseur adéquate;
- une fonction barrière de diffusion [3]

I .4 Types des couches minces

Les couche minces peuvent être classées de différentes manière selon le nombre de couches minces dont elles constituent (monocouche ou multicouche), selon le nombre de composition des phases (multi-phase), et des composés qui sont uniformes ou non. Ci –dessous, nous présentons la classification des couches minces :

I .4.1 Monocouche

Une monocouche est constituée d'un seul composant homogène et continue qui est déposée sur une surface d'un substrat [4]. Il peut s'agir d'un métal, d'un composé d'insertion (solution solide) ou d'un composé défini [5]. Cette conception de revêtement a été étudiée strictement à travers les années 1970 par des procédés sous vide. [4]

I .4.2 Multicouches

Les multicouches sont une rotation de plusieurs couches de composition chimique différente superposées et parallèles selon leur épaisseur. On parle multicouches si leur période est de dizaine de nanomètres ou de soupentes si la période est inférieure à la dizaine de nanomètre. [6]

I .4.3 Multi-phase

Afin de créer de nouveaux films avec de meilleures propriétés, la formation de films minces est contrôlée par l'ajout des éléments supplémentaires à un matériau monophasé. L'ajout de ces éléments peut se présenter sous la forme d'une solution solide par insertion ou substitution [7]

I.5 Types des substrats

L'exploitation des technologies couches minces pour le développement des propriétés physiques ou chimiques des substrats est très importante. On peut distinguer les applications impliquant des substrats **métalliques, naturels, polymères** ou de **céramique**.

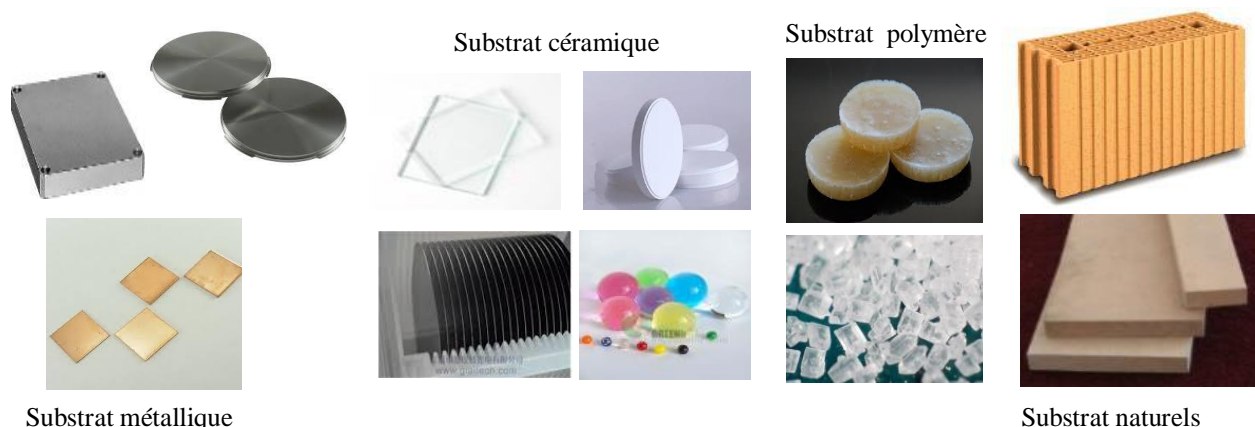


Figure I.2 : Différents types des substrats [8].

I.6 Formation d'une couche mince

Le processus de dépôt d'une couche mince s'effectue en trois étapes [9] :

- Synthèse des espèces à déposer,
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat,
- Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.
- Le processus ci-dessous présente de façon générale les étapes d'élaboration formation d'une couches minces (peuvent être complètement séparées les unes des autres ou bien superposées) (La figure I. 2) [10].

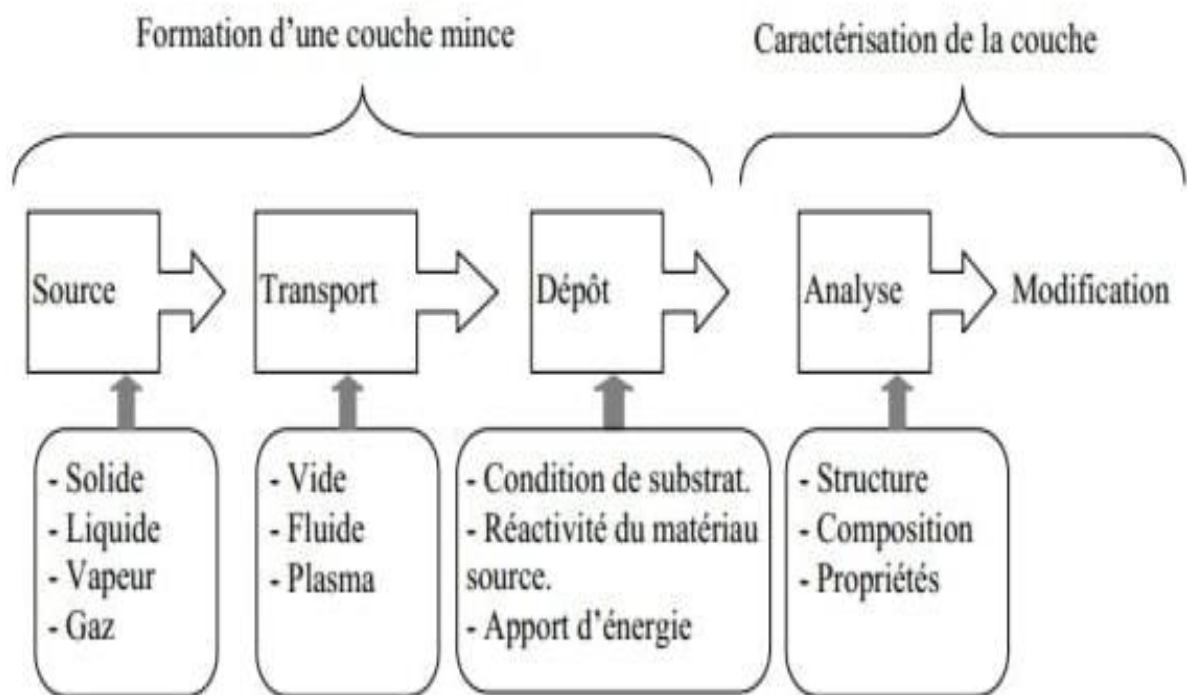


Figure I.3 : Etapes du procédé d'élaboration des couches minces [10].

I. 7 Application des couches mince

Les couches minces sont utilisées depuis des centaines d'année. Elles sont utilisées dans des domaines d'application suivants [11 ,12] :

- **Optique** : Revêtement anti- réflexion pour les lentilles, tain de miroir, cellule photovoltaïques, application ophtalmiques, guide optique (architecture, véhicule, contrôle d'énergie).
- **Mécanique** : Réduction de friction, amélioration d'adhésion, résistance mécanique, dureté, l'érosion, l'abrasion,

- **Magnétisme** : Disque dur, Mémoire vive RAM, capteur, dispositif de sécurité,
- **Technologies semi-conducteurs** : circuit intégrés,
- **Sciences de Matériaux** : synthèses de nouvelles phases,
- **Médicale** : capteurs neurologiques, revêtement d'implants,
- **Electronique** : résistances, transistors diodes, revêtement antistatiques,
- **Chimie** : Barrière de diffusion, protection anticorrosion, couches protectrices, capteur de gaz,
- **Décoration** : Revêtement pour horloges, équipement de maison, montre [11,13]

I.8 Choix du procédé de dépôt des couches minces

En général, quelles que soient les techniques d'élaboration des couches minces d'oxyde, les propriétés des films élaborés sont influencées par les paramètres suivants [14] :

- Le milieu environnant (gaz, liquide,...).
- Les réactifs utilisés (nature, concentration,...).
- Le substrat (nature, température,...).
- Les recuits éventuels des couches.

Le choix d'une technique de dépôt de couche mince dépend de plusieurs facteurs [15] :

- Le matériau à déposer.
 - La vitesse de dépôt désirée.
 - Les limites imposées par le substrat, telle que la température maximum de dépôt.
 - L'adhérence du dépôt sur le substrat.
 - Le dépôt sur des substrats de forme complexe ou non.
 - La pureté du matériau envisagé pour la solution idéale, et pour une solution de remplacement.
 - Les considérations écologiques.
 - La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer, dans le présent et dans le futur.

I.9 Méthodes de déposition des couches minces

Plusieurs techniques sont utilisées pour fabriquer et élaborer des couches minces. Ces techniques sont classées selon deux grandes familles [16]

- ❖ Des couches minces sans vide.
- ❖ Des couches minces sous vide.

I.9.1 Elaboration des couches minces sans vide

I.9.1.1 La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle technique de synthèse chimique des verres. Il est basé sur une simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, afin d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion de la matière première à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la préparation de couches minces transparentes: tels que les couches minces d'oxydes de zinc et de titane. Ce procédé présente les avantages d'être moins coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé. La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (*le sol*) contenant des précurseurs moléculaires (sels métalliques ou des oxydes) et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelées **gel** (La figure I. 3) [17].

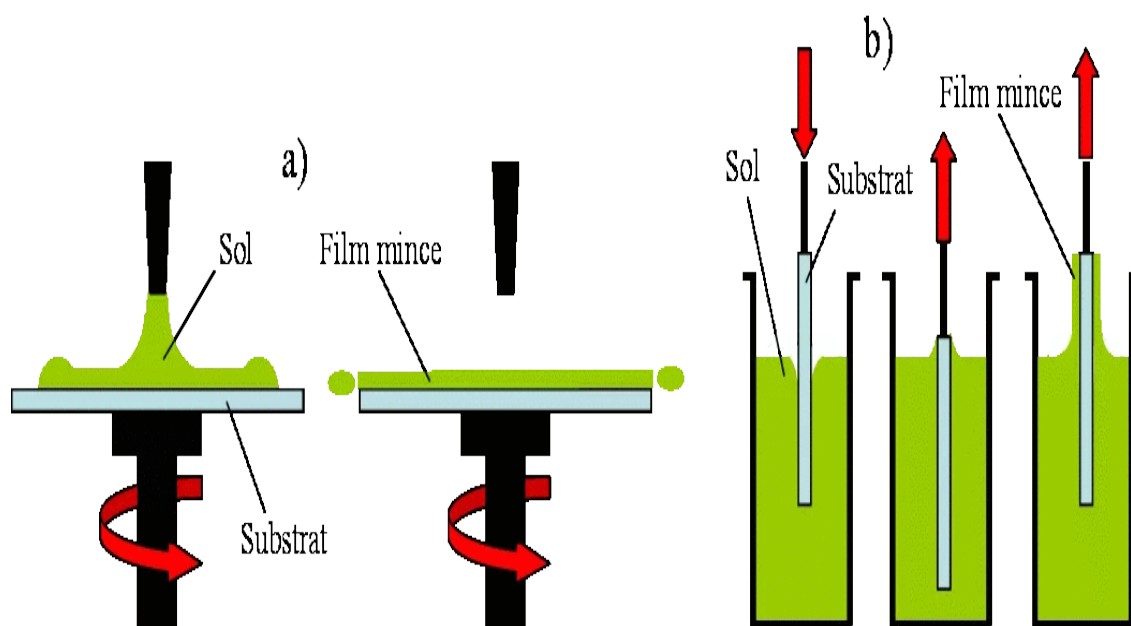


Figure I.4 : Principe des méthodes sol-gel : a / spin – coting, b / Dip –coating [18].

I.9.1.2 La méthode de « spray pyrolyse »

Le technique spray a été proposé pour la première fois par le chimiste Chamberlain et Skarman en 1963. Spray pyrolyse est le nom le plus courant donnée à cette technique il composé de : spray et pyrolyse (La figure I. 4) : [19]

-“*Spray*” : indique le jet d'un liquide en gouttelettes très fines lancées par une pulvérisation.

-*'Pyrolyse'* désigne le chauffage du substrat. On assiste à une décomposition thermique de la source pour libérer un métal ou un composé. [20]

Dans cette méthode, la solution de composés réactif est vaporisée puis projetée à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat lui permet d'être activé la réaction chimique entre les composés. La formation de la couche peut être contrôlée pendant la sédimentation car il est possible de réaliser des couches d'épaisseur et de compositions uniformes et possédantes, plus une bonne adhérence [21].

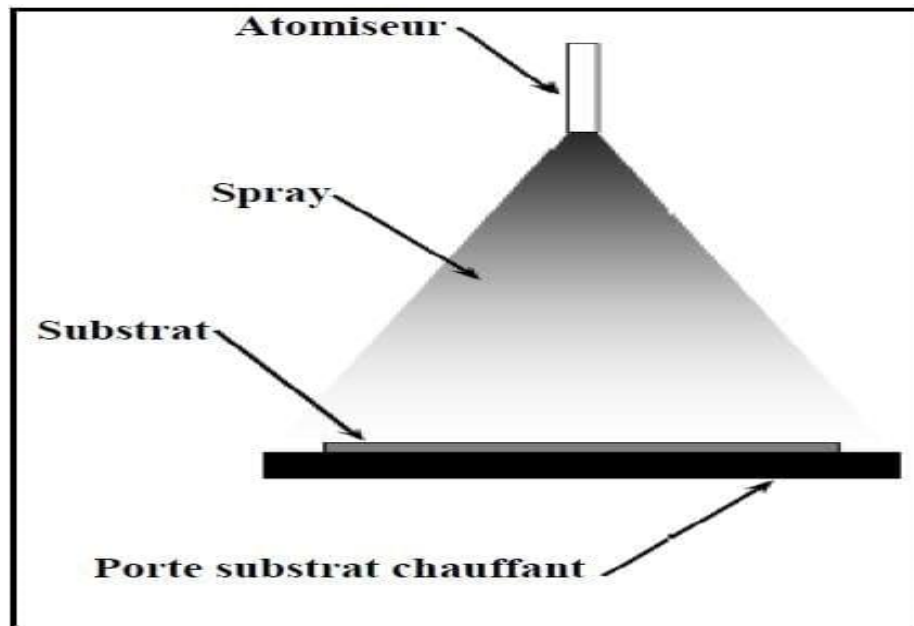


Figure I.5 : diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse [21].

I.10 Technique de dépôts des couches minces

Les techniques de déposition des couches minces se répartissent en deux grandes catégories : selon que le processus est principalement chimique ou physique (Figure I. 4).

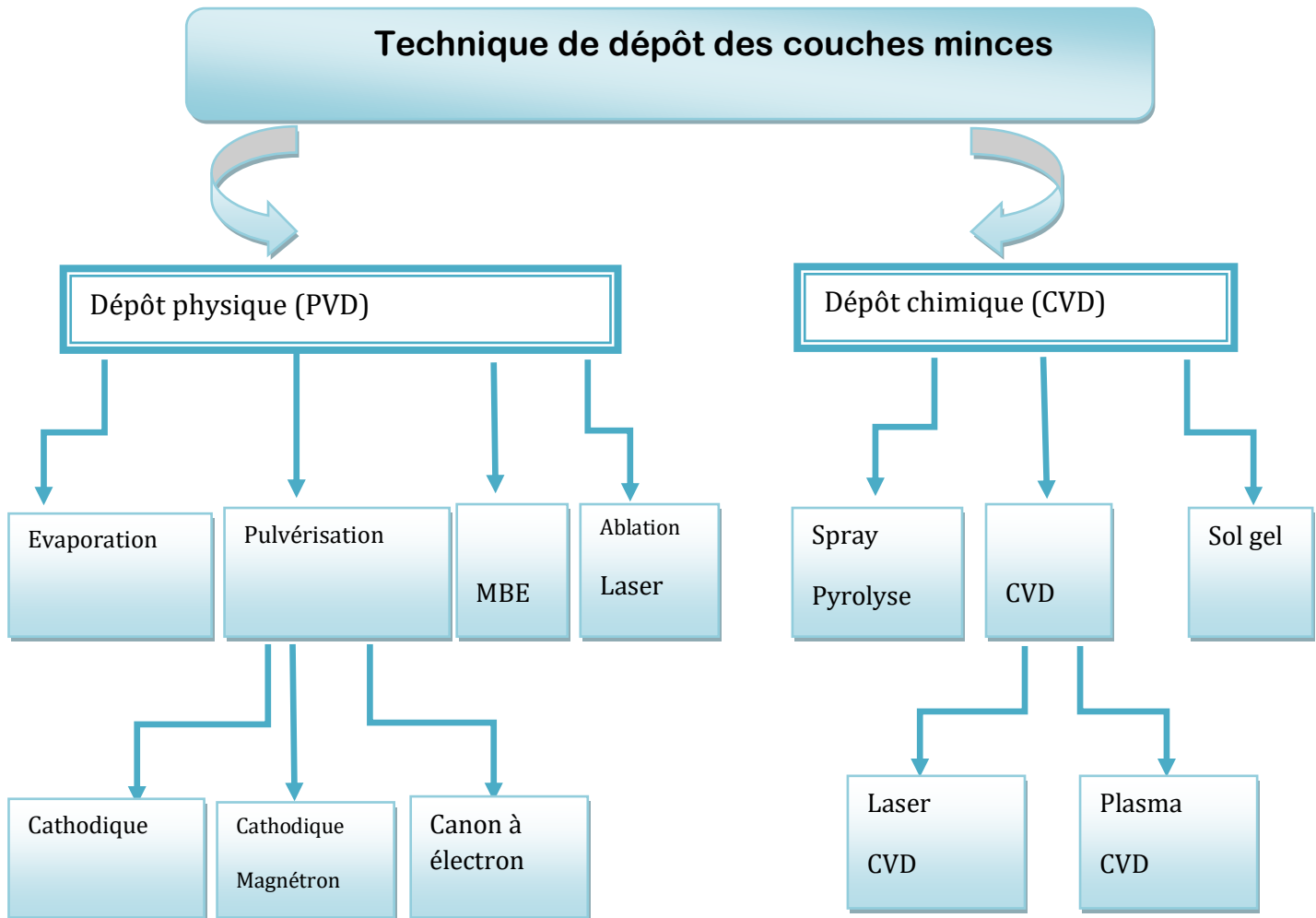


Figure I .6 : Technique de dépôt des couches minces [22]

I .10.1 Élaboration de couches minces sous vide

Dans la plupart des cas, une couche mince va être déposée sur un substrat dans un environnement de vide bien poussé. Il existe deux moyens de production du vide: celle qui conduit au vide dit "**classique**", et celle qui génère **ultravide**, encore appelé "**vide propre**". Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et une étape secondaire utilisant des pompes nécessitant un pré-vidage qui amenant l'enceinte associée à de très basses pressions (10^{-5} Pa jusqu'à 10^{-10} Pa). les technique de dépôt de couche mince PVD sont:

I.10. 1. 1 Evaporation

L'évaporation sous vide est basée sur un principe thermique. Le chauffage permet à la substance d'atteindre son point de fusion, puis le point d'évaporation. L'évaporation sous vide implique deux processus de base (La figure I. 6) :

- l'évaporation d'une source chaude
- la condensation à l'état solide de la substance vaporisée sur le substrat.

Le chauffage du matériau peut réaliser avec plusieurs technologies :

- ❖ **Évaporation par effet Joule** (Un courant de quelques centaines d'ampères traverse le matériau à vaporiser),
- ❖ **Évaporation du canon à électrons** (évaporation du canon à électrons)
- ❖ **Épanchement évaporé**

Ces techniques permettent un contrôle très précis les épaisseurs déposées. Il est également très reproductible et très propre [23].

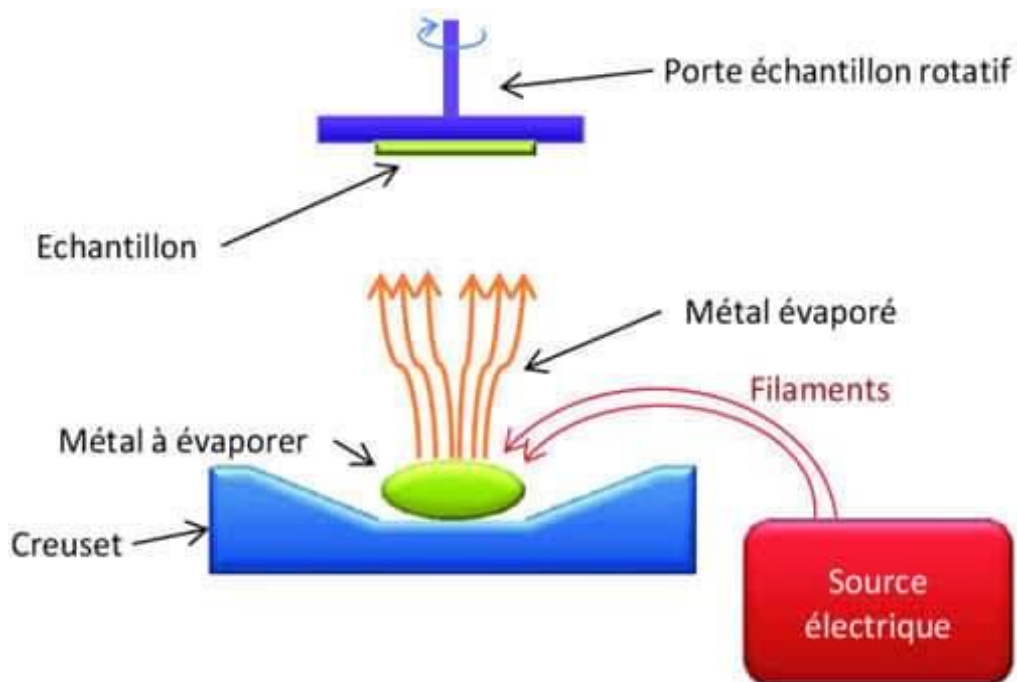


Figure I.7 : principe de l'évaporation thermique [23]

I.10.1.2 Pulvérisation

La pulvérisation est une méthode de dépôt des couches minces de nombreuses substances à partir d'un condensat vapeur métallique provenant d'une source cible sur un substrat. Les types de dépôt par pulvérisation sont :

- **Pulvérisation cathodique :** La pulvérisation cathodique consiste à bombarder la cible avec des ions (argon). L'argon est introduit à basse pression dans la chambre de déposition. La cathode, sur laquelle est monté la cible de pulvérisation consistée du matériau à déposée est polarisée négativement et fixé par rapport aux autres éléments du système,. la décharge électrique commence entre la cathode et les substrats ce qui ionise le milieu gazeux. La coexistence des ions, des électrons forme un plasma sous l'influence de la différence du potentiel, les ions Argon qui sont attirés par la cathode bombardent la cible de pulvérisation. Ensuite les atomes de cibles sont éjectés et déposés sur les substrats. La vitesse de sédimentation caractéristique de cette technique permet d'obtenir relativement homogènes

(La figure I. 7) [24].

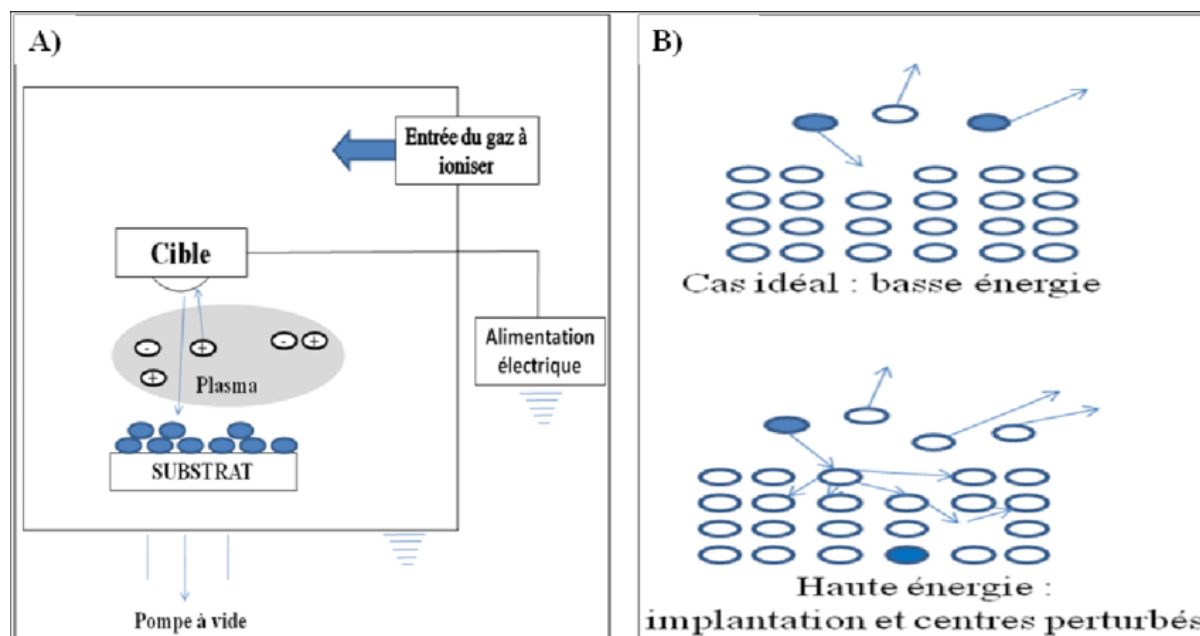


Figure I.8 : A /Principe de la pulvérisation cathodique ; B /Illustration des interactions ion /solide [25].

I.10.1.3 Pulvérisation cathodique magnétron

La cathode magnétron est une amélioration de la cathode utilisée pour la pulvérisation classique qui permet notamment de se passer du fusible chaud. C'est une amélioration produit par une combinaison

d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique générée par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible (La figure I. 8) [26]

On trouve deux types de techniques de pulvérisation magnétron :

-La pulvérisation magnétron radio fréquence(RF) : la tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. [27]

-La pulvérisation magnétron à courant continu (DC) : la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs. [27]

La pulvérisation magnétron présente plusieurs avantages ont été mis en évidence dans la littérature [25 ,26]:

- Obtention de couches très homogènes
- Grâce à cette technique on évite les problèmes comme les chutes et les projections.
- Rapports atomique en couche proches de ceux de la cible.

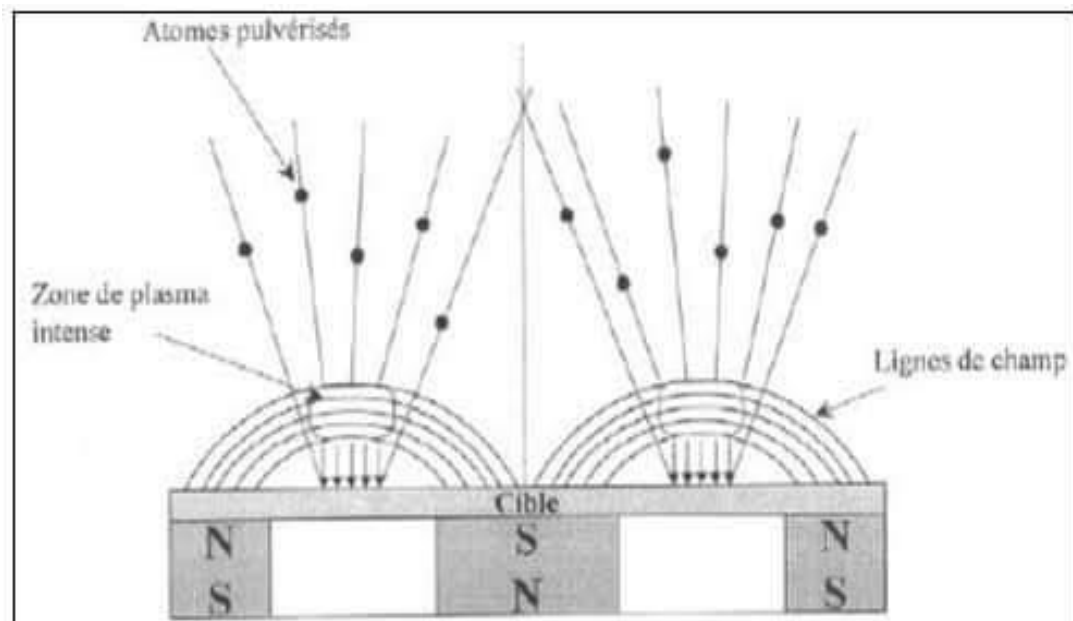


Figure I.9 : Schéma d'une cible sous une pulvérisation à effet magnétron [25].

I.11 Avantages et les inconvénients des deux techniques

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés des modes de déposition.

Technique	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> .Investissement limité .faible température de dépôt .bonne adhérence de dépôt .couches en contraintes compressives 	<ul style="list-style-type: none"> .Nécessité de réaliser les dépôts sur des pièces de forme voisines . dépôt uniforme .vitesse de dépôt est faible
CVD	<ul style="list-style-type: none"> .Grand pureté des dépôts .Grande variété de compressives .Bonne adhérence sur substrat 	<ul style="list-style-type: none"> .Investissement élevée .Temps de cycle long .couches en contraintes de traction

I.12 Le vanadium

Le vanadium fut découvert en 1801 à Mexico par A.M. Del Rio puis redécouvert en 1831 par N.G. Selfstrom à Falun en suède. Etymologie du nom : vient de Vanadis, déesse de la beauté dans la mythologie scandinave (La figure I. 9) [28].



Figure I. 10 : Représentation de vanadium [28]

Le vanadium est l'élément chimique de symbole [V] de numéro atomique 23 et situé à la 5^{ème} colonne du tableau[23].Le vanadium est élément de transition a une couleur blanc - argent, ductile et résistance à la corrosion. C'est un bon conducteur de chaleur et d'électrice (La figure I. 10) [29].

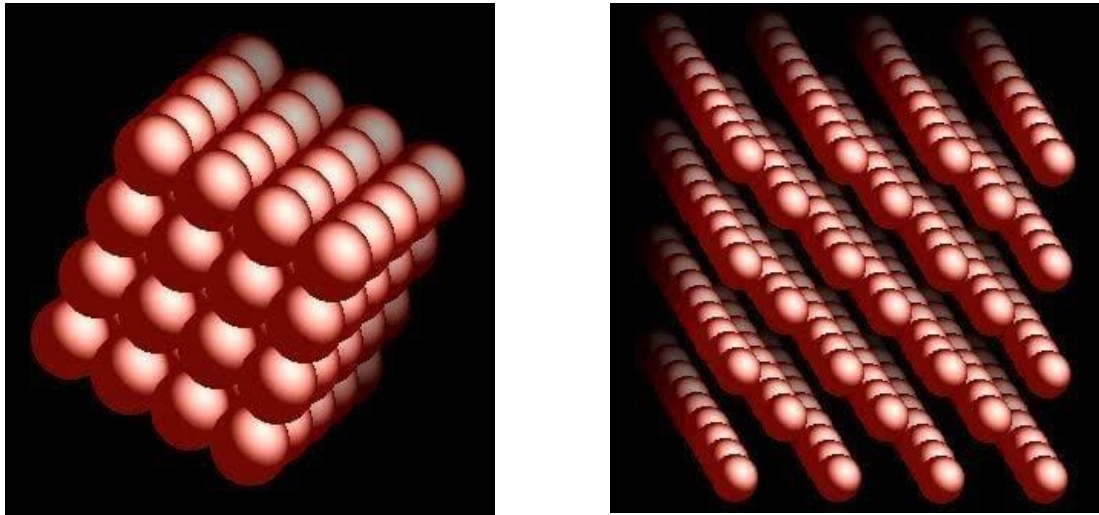


Figure I.11 : la structure cristalline du vanadium [29].

I.12.1 utilisation de vanadium

Le vanadium est utilisé principalement (90%) dans les alliages (Ferro- vanadium) pour fabriquer des aciers à haute résistance mécanique qui peuvent contenir de 0,05% à 5% de vanadium. [26]

Le vanadium est également utilisé pour fabriquer :

- D'alliage d'aluminium et de titane
- D'alliage d'acier inoxydable.
- céramique
- Produit chimique (oxyde et hydroxyde de vanadium)
- Batteries redox (stockage d'énergie).
- Convertisseurs catalytique (voiture)

I.12.2 Propriété mécanique et physique du Vanadium : [27]

Propriété	Valeur
Masse volumique	6,0 g .cm ⁻³
La densité	6,1g /cm ³
Conductivité électrique	4,89×10 ⁶ s.m ⁻¹
Conductivité thermique	30,7 w.m ⁻¹ .k ⁻¹
La dureté	7 GPa
Point de fusion	1 919 °C
Point de d'ébullition	3 407°C
Module d'young	128 GPa

I.12.3 Nitrure de vanadium

Le mélange V-N donne trois phases différentes : V avec une structure cubique centrée (CC) existant sur un domaine très étroit en pourcentage d'azote (< à 1% at.) et ayant un paramètre de maille $a = 0.30572$ nm. V_2N avec une structure hexagonale (hcp) présente sur une plage de 30 à 35% en azote et ayant comme paramètres de maille $a = b = 0.4917$ nm et $c = 0.4568$ nm, et enfin VN avec une structure cubique à faces centrées (cfc) qui peut être obtenue pour un taux d'azote entre 45 et 50% et ayant un paramètre de maille $a = 0.41347$ nm (La figure I. 10)[28].

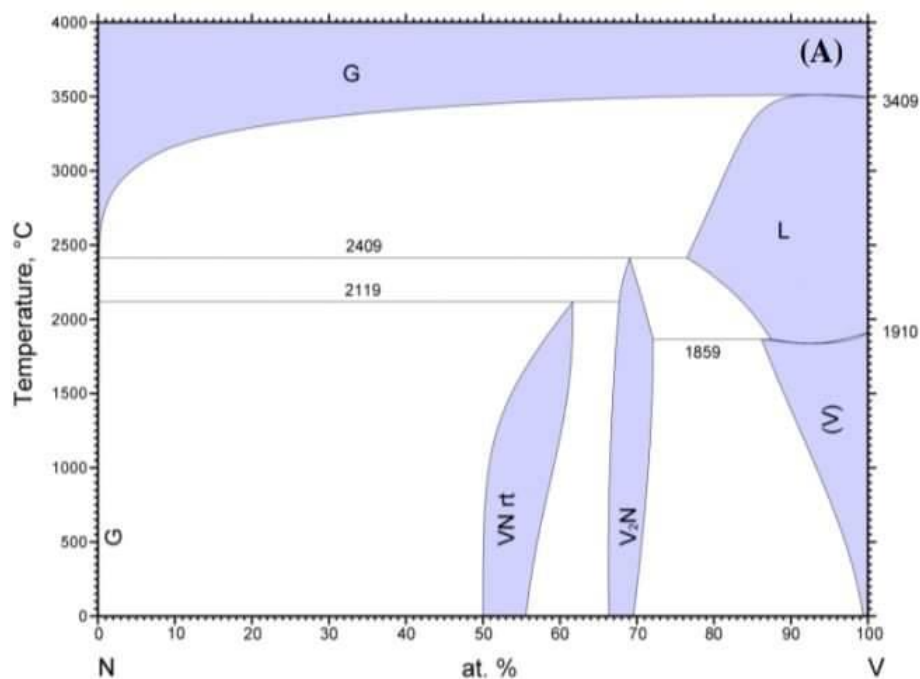


Figure I.12 : Diagramme d'équilibre de VN [32]

I.13 Propriété mécanique et physique de nitrures de vanadium

Propriété	VN
Structure cristalline	Cubique face centré
La dureté	1520kg /mm ²
Masse volumique	6,13 g /cm ³
La densité	6,13 g /cm ⁻³
Point de fusion	2 050°C

I.14 Paramètres influençant sur les propriétés des nitrures de vanadium

Dans les systèmes nitrurés, la phase V_2N a suscité beaucoup d'intérêt pour des applications tribologiques mais VN est le meilleur candidat compte tenu de sa grande dureté, sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation. [33] montrent que les revêtements VN présentent des propriétés remarquables en tribologie comparées aux revêtements CrN et TiN. Le VN sert également de revêtement protecteur contre la corrosion dans les moteurs.

Parmi les paramètres influençant sur les propriétés des nitrures de vanadium, on trouve :

I.14.1 La Pression

Dans la pulvérisation magnétron réactive de revêtements de nitrure de vanadium VN, l'augmentation de la pression partielle d'azote (à partir de 0,007 Pa à 0,29 Pa) donne des revêtements plus denses avec une dureté plus élevée (22,9 GPa). Augmentation de polarisation résiduelle du substrat généré plus de contraintes physiques dans les revêtements (-1,62 GPa à -200V) [34] .

I.14.2 La température

En mettant à profit la dissociation du nitrure de vanadium a été préparé à des températures ne dépassant pas 1000 °C. La méthode consiste d'une part à contrôler le débit d'azote et d'autre part à remplacer l'azote éliminé au cours de la dissociation partielle du composé nitruré. Les produits de départ ont été soumis à l'action d'un courant gazeux constitué par de l'azote, du méthane et de l'hydrogène à des températures comprises entre 800°C et 1000 °C. Toute une série de nitrures du type V_xN_y ($0 < y < 1$) est obtenue à partir des isothermes et des isobares de carbonituration permet de fixer les conditions d'obtention d'un carbonitride de composition donnée. [35]

I.14.3 Pourcentage d'azote

Pour augmenter la pression partielle d'azote, les revêtements contenant V, $VN_{0.09}$, $VN_{0.5}$ et VN ont été obtenus. L'attention a été portée sur les films contenant du VN, obtenus avec un excès d'azote élevé où les changements d'orientation préférentielle avec la pression partielle d'azote ont été trouvés. On a également trouvé des changements dans la constante de réseau attribués plutôt à un stress généré qu'à des changements de composition. La recherche sur les revêtements de nitrure de vanadium se poursuit et se concentrent sur la structure et propriétés mécaniques également. [36]

I.15 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions des différents types des couches minces et leurs différents (monocouche, multicouches, multi-phases).

En effet, les grandes variétés des méthodes de dépôt en couche minces sont sous vide et sans vide, qui dépôt deux types principaux : dépôt en phase chimique CVD et dépôt en phase physique PVD.

Particulièrement, la pulvérisation cathodique qui consiste à bombarder, sous vide partiel et occupe une place importante parmi les différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Nous avons axé notre étude sur le développement de revêtements à base de vanadium dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales et mécaniques.

Références

- [1] L. Holland, vacuum deposited thin films, Chapman and Hall London (1966).
- [2] N. Techhour – Introduction aux couches minces U .Ludres, Caen 24 /24/2018.
- [3] C. Nouveau, Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Nationale des Arts ET Métiers, Cluny, (2001)
- [4] J. J. BESSOT, « Dépôt par évaporation sous vide », Technique de l'ingénieur, M 1 655, 1985.
- [5] F. LEFEVRE, « Caractérisation de structures du type plaque par ondes guidées générées et détectées par laser », Thèse de Doctorat, Université de Valenciennes, 2010.
- [6] M. Mitsuya et S. Imazeki, Rev. Sci. Instrum 61 ,2466(1990).
- [7] A.Zairi, « Elaboration et caractérisation de revêtement à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécanique et tribologiques » .Thèse de doctorat Paris Tech No .00996656 ,2013.
- [8] D. Toualbia, « Sciences des matériaux ». Cours destinés aux étudiants de deuxième année de Licence sciences et technique Option : Génie mécanique. Université M. C. Massaada Souk Ahras.
- [9] A. Richardt et A.-M. Durand, Editions In-Fine, Paris, (1994)
- [10] N. Attaf, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine (2003)
- [11] NAE Techhour-Introduction à la couche mince U .Ludres
- [12] D.Royer, E .Dieulesaint, « ondes élastique dans les solides ».Edition Masson, Tom1 ,1999
- [13] A .Aubert,R .Gillet,A .Gaucher,J.P.Perrat. « Hard chrome coatings deposited by physical vapor deposition ».Thin Solid Films, 108 .165-172, 1983
- [14] R. Bachelet, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2006)

- [15] A. Richardt et A.-M. Durand, Editions In-Fine, Paris, (1994)
- [16] D.Toualbia , « science des matériaux » .cours destiner aux étudiants de deuxième année de licence science et technique option :Génie mécanique .Université M.C.Massaada Souk Ahras
- [17] Y. Benlatrache «Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD »mémoire de magister. UNIV. Mentouri Constantine.
- [18] ATHEBA, Grah Patrick. Review of deposit and doping methods in solar photocatalysis for the treatment of wastewater. Journal of Water Science & Environment Technologies, vol. 2, no 2.
- [19] R.R.Chamberlain, J.S.Skarman, J.Electrochem.soc.113 (1966)418-419
- [20] I.W.Lenggoro, T.Hata, F.Iskander, M.M.Lunden, K.Okuyama, J.Master.Res. 15(3) (2000)733-743
- [21] D. Vautre, Thèse de doctorat, UMR CNRS (2003)
- [22] J.S Koehler ,physical Review B 2 -547-551 ,1970.
- [23] <http://www.alliance-concept.Com /depot-couches-mince.html>
- [24] N .Romeo, V.Canevari,G .Seberveglieri,A ,Bosio and L .Zanotti,Solar cells .16 ,(1986),155 .
- [25] Richardt A., Durand A .M, Editions in Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp .145-150.
- [26] Richardt A., Durand A.M. La pratique du vide ET des dépôts de couche minces, Editions in Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp.156-162
- [27] Thèse Brahim CHERMIME « Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT en SCIENCES » 2017
- [28] D. VOLUER, article « Vanadium et Composés »
- [29] Polyak, 2013, U .S .Geological Surveys mineral yearbook, 2013, pages 80 .1-80 .10
- [30] <http:// mern.gouv.qc.ca /mines/industrie/métaux /métaux- propriétés vanadium.JSP>

- [31] Polyak, 2013, U.S. Geological Surveys minerals Yearbook, 2013, pages 80.1- 80.10. ROUDAUT, S., 2013 – Les minéralisations de vanadium du Complexe de la Rivière Bell, Matagami, Québec, Thèse de maîtrise, UQAM, 92 pages
- [32] K .Kutschej, B. Rashkova, J .shen, D .Edwards, C .Mitterer, G .Experimental studies on epitaxially grown TiN and VN films, Thin Solide Films 516(26-4) ,369-373 2007
- [33] L. Aissani, A. Alhussein, C. Nouveau, L. Ghelani, M. Zaabat, Influence of film thickness and Ar-N₂ plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings, Surf. Coat. Technol.378(25) (2019) 124948.
- [34] Article / influence of Nitrogène Partial pressure and substrat Bais on the Mécanisa Propretés of VN coatings.
- [35] M.ROBIN et J.M.Paris « obtention des carbonitrides de vanadium cristallisant dans le système cubique §-V(C-N)*
- [36] Préférentielle oriented vanadium nitride films deposited by magnetron sputtering, koszalin university of technology, ul.Asnideckich 2,75-453 koslin, Poland

Chapitre II:

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

II.1 Introduction

Dans ce chapitre , nous décrivons les différentes étapes du procédé de pulvérisation cathodique de magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces étudié ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en oeuvre pour leurs caractérisation structurale, morphologique et mécanique .

II.2 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique ou « *sputtering* » est très réussie dans le domaine d'élaboration des métaux et des isolants. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [1]. Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide (cible) par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques produites par une décharge lumineuse dans un gaz rare (Ar, Xe, Kr...). En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement abandonné au moment de la collision, des ions incidents avec l'atome du solide bombardé (Figure II-1)

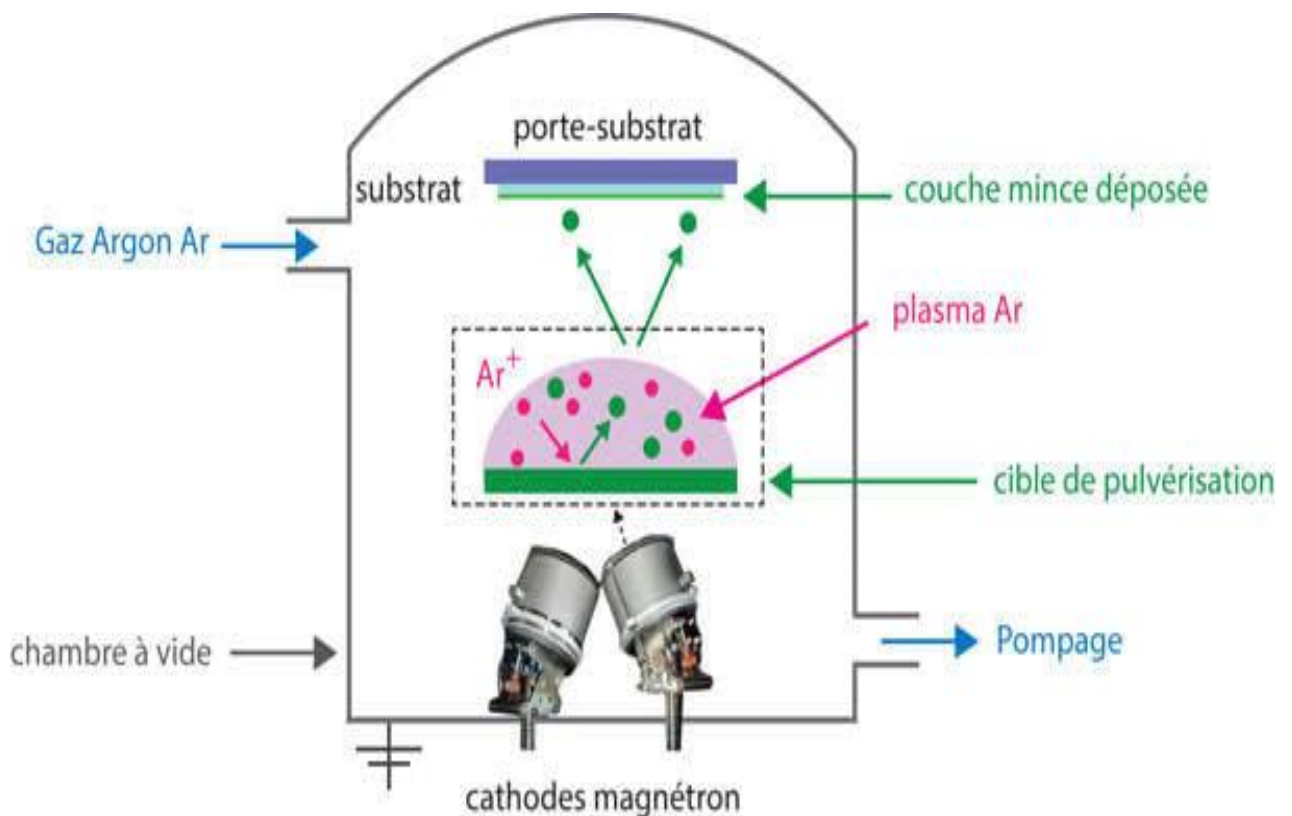


Figure II.1 : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation [2]

L'effet de pulvérisation est principalement dû au moment où les ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. En fait, l'atome est éjecté de la cible après une série de collision sur une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Cette technique présente l'avantage d'utiliser des matériaux de toutes les variétés, à l'exception des matériaux isolants où un système de Radio Fréquence (R.F).

II. 2. 1 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans ce cas, la polarisation de la cathode se fait dans le cas des cibles conductrices, par une tension continue. Pour les matériaux diélectriques, ils sont polarisés par une tension alternative, ce qui limite l'apparition de charges électriques sur le matériau à déposer et évite ainsi de perturber le plasma. Habituellement, la fréquence (R.F) utilisée est de l'ordre de 13,56 MHz.

Cette technique fonctionne également avec des matériaux conducteurs, ce qui permet d'obtenir un plasma très stable à basse pressions. Ces avantages sont dus au caractère alternatif de la polarisation. [3, 4]

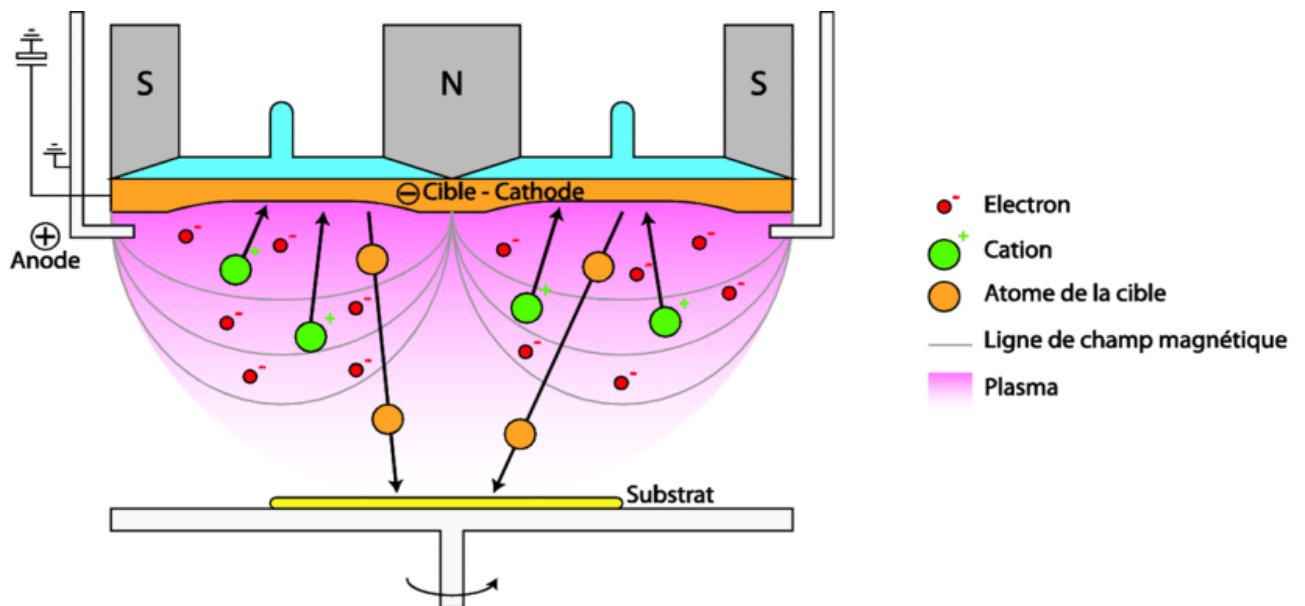


Figure II.2 : Principe de la pulvérisation cathodique magnétron [3].

II.3 Méthode de caractérisation

II. 3. 1 Caractérisation physico-chimique

II. 3. 1. 1 Diffraction des rayons

La caractérisation structurale des solides cristallins peut être faite par plusieurs moyens notamment par la diffraction des rayons X. Le principe de la méthode de diffraction des rayons X consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur un matériau poly-cristallin. Une partie du faisceau est réfléchié par les niveaux atomiques de cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l’incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase pour interférer de manière constructive et être ensuite mesurées par le détecteur. Ceci est illustré sur la figure .II.3. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont stipulées dans la loi de Bragg [05] :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (1)$$

d_{hkl} : La distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant,

n : indice de diffraction,

λ : La longueur d’onde du rayonnement diffracté, (Å),

θ : L’angle qui mesuré à partir du plan, (°),

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, le macro et micro contraintes ainsi que la présence d’une texture [6].

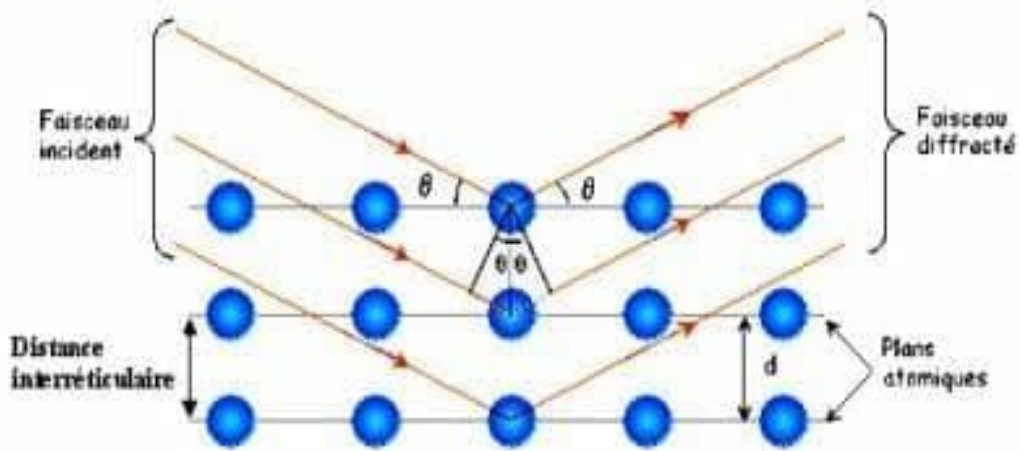


Figure II.3 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg [6].

II.3.1.2 Application des couches minces

Utilisation des spectres de diffraction des Rayon X ; vous donne plus d'information en particulier :

- ❖ La largeur de la raie renseigne sur la qualité cristalline
- ❖ Le nombre de raie donne des indications sur le caractérisé poly-cristallin
- ❖ La largeur à mi-hauteur des raies permet de mesurer la taille des grains. [7]

II.3.1.3 Détermination de la taille de grains

La taille D des cristallites des différents échantillons est calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer [8] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (2)$$

D : désigne La taille moyenne des cristallites en nm

β : Largeur des pics à mi-hauteur (rad)

θ : L'angle du pic de diffraction mesuré (rad)

λ : La longueur d'onde la rayons X utilisée (Å).

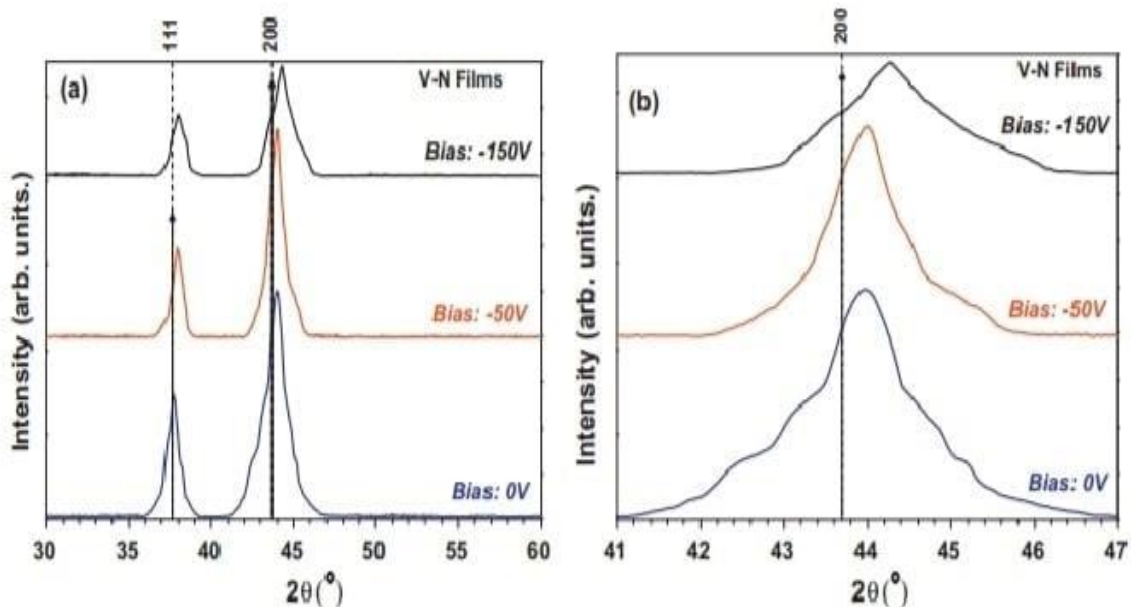


Figure II. 4 : Modèles XRD: (a) Croissance des films de VN déposés à différentes tension de polarisation négative (0V, -50V et -150V) et (b) crête maximale avec décalage vers désangles faibles en relation à l'augmentation du courant continu appliqué. [7]

II.3.1.4 spectrométrie x dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

La qualification et la quantification de la composition chimique sont effectuées en utilisant EDS ou la WDS [8]. Après avoir été ionisé par les électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X ayant une énergie spécifique et dont l'ordre de grandeur est le kV.

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

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

II.4 Caractérisation morphologique

II.4.1 Microscopie Electronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique basée sur des interactions électrons-matières et sur l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés émis par l'échantillon.

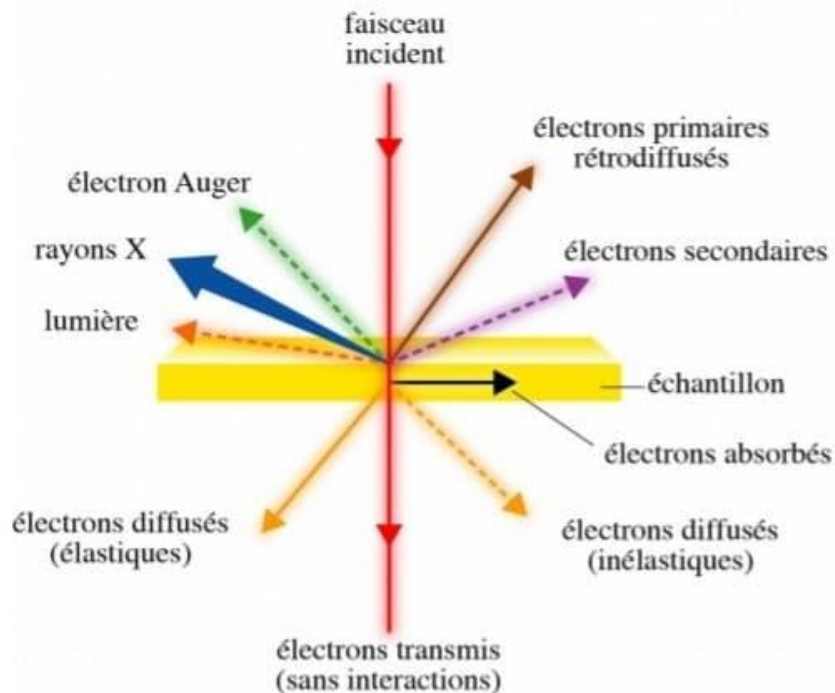


Figure II.5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [11]

En pénétrant dans l'essai, le fin faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de généré. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour les anciennes images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface achetée. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.[11]

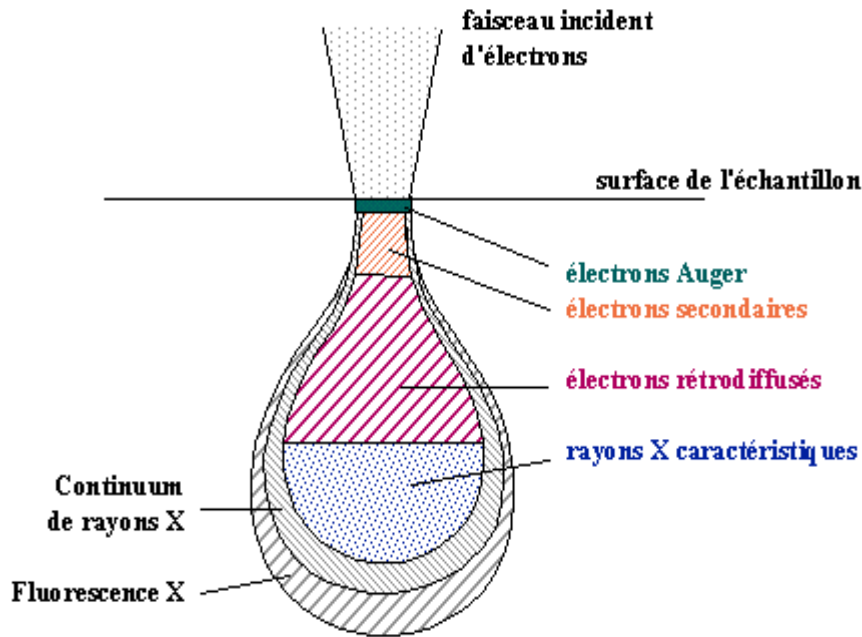


Figure II.6 : La poire de diffusion [11]

II.5 Technique et caractéristique mécanique

II.5.1 Dureté

La dureté est définie comme la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Cela dépend non seulement des propriétés de ce matériau, mais également de la nature et de la forme du pénétrateur de la méthode de pénétration. La dureté permet d'apprécier la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage. De manière synthétique, la dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique produite par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante : [12]

$$H = \frac{P_{max}}{A} \dots \dots \dots (3)$$

Où

- **P max** : Force maximale appliquée par l'indenteur (N)

- **A** : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration (mm²)

II.5.2 module d' Young

Le module d'Young ou module d'élasticité longitudinal est un rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la constante de contrainte résultante (allongement relatif), tant que cette contrainte reste faible et que le matériau de résistance à l'élasticité n'a pas été atteint. Le module d'Young est la contrainte mécanique qui provoquerait un allongement de 100 % de la longueur initiale du matériau (et donc sa longueur doublée), si elle pouvait vraiment être appliquée: en fait, le matériau était définitivement déformé, ou cassé, bien avant cette valeur a été atteinte. Il ne faut pas confondre élasticité et rigidité car la rigidité d'une poutre par exemple dépend de son module d'Young mais aussi du moment d'inertie de sa section. [13]

II.6 Conclusion

Ce chapitre nous avons présenté le dépôt de couche mince par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence est un procédé qui appartient à la famille des traitements de surface sous vide. L'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation structurale morphologique et mécanique dans ce travail sont regroupées dans le Tableau II.1

Tableau II.1 : Les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées lors de cette étude

Technique	Propriété recherchée
MEB	Morphologie
EDS+WDS	Compositions chimique
DRX	Phases + structure cristallines
Nanoindentation	Dureté et module d'Young

Référence

- [1] J.L. Gossen, W. Ken, Thuin film professes, Ed.Academic pressa (1978)
- [2] G.Beranger,G.Henry ,G.lAbbe, Société Française du Vide « Cours d'obtention des couches minces » vol. 3 (1994).
- [3] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium DensityFiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse-ENSAM-France (2011)
- [4] J. Tranchant. « Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone».Thèse de doctorat, France. (2007)
- [5] E. Defaÿ. « Elaboration et caractérisation de couches minces ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées-Lyon (1999).
- [6] C. Nouveau. « Les méthodes d'évaluation des nouveaux revêtements développés pour le taillage à grande vitesse ».Thèse de doctorat, École Nationale Supérieur d'Arts et Métiers-Centre de Cluny (2001).
- [7] Y .K. Jung, J. kim, J. Lee, J. Am. Chem.Soc.,132,178 (2010).
- [8] A. Perrin, Principe du MEB et de la microanalyse par EDS (cours d'André Perrin de L'Université de Rennes 1), (2011).
- [9] R. Fliti , Caractérisation en usure de revêtements par tribométrie haute température pour des applications mécaniques, Master 2R (IMS) La BoMaP (2012).
- [10] B. Tlili, Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés, Thèse ENSAM France (2010).-0059.
- [11] F. Ferhati , , « Elaboration de l'oxyde de vanadium V_2O_5 par APCVD Application photovoltaïque », département électronique », mémoire de Magister (2011).
- [12] H. Berkane, « Elaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al-N et Al-Cr-N », université Mentouri de Constantine département en physique mémoire de Magister. (2014)
- [13] J. Luc le Goër, Mesures mécaniques et dimensionnelles, Ingénieur ESL, école technique supérieure du laboratoire. (1992)

Chapitre III :

FORMATION DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE VANADIUM

III.1 Introduction

Nitride de vanadium est un composé chimique de formule VN. Cette céramique ultra-réfractaire est un solide noir partiellement métallique cristallisant dans une structure de type halite et présentant une stœchiométrie comprise entre $VN_{0,7}$ et $VN_{1,0}$. Le nitride de vanadium se forme lors de la nitruration de l'acier et accroît la résistance à l'usure. Il que ses propriétés rapprochent fortement des métaux de transition : la densité d'état au niveau de Fermi $n(E_F)$, mesurée aussi bien en susceptibilité qu'en chaleur spécifique, est très élevée.

Dans ce chapitre, nous avons considéré les caractérisations structurales par DRX et EDS et mécaniques (dureté et module de Young) des couches minces de V_xN_y déposées sur des substrats d'acier de type XC100 par pulvérisation cathodique magnétron R.F.

III.2 L'influence du pourcentage d'azote

Pour déterminer les concentrations précises d'obtention des deux phases de nitrures de chrome, nous avons réalisé une série de dépôts de V-N sur(Si) en parallèle avec XC100. En faisant varier le pourcentage d'azote dans la mixture du gaz utilisé dans le plasma (5, 10, 15, 20 et 25 % N_2). Les autres paramètres de dépôts ont été fixés et ils sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III .1 : Composition chimique de l'acier XC100 [1]

Eléments	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	S	P
C%	1,17	0,16	0,13	/	0,21	/	/	/



Figure III. 1 : Imagerie du substrat XC100

Tableau III.2: Conditions opératoires des dépôts de VxNy obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.

Pourcentage (Ar, N₂)	(75 %, 25 %), (80 %, 20 %), (85 %, 15 %), (90 %, 10 %), (95 %, 5 %).
Tension appliquée à de la cible de V	-900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Puissance appliquée à la cible de V	650 W
Temps de dépôt	120mn.
Pression de travail	0.4 Pa.
Substrats	Si <100>, XC100.
Décapage cible et substrat (Si, XC100)	5mm

III.3 Caractérisation structurale

Sur la figure III.2, nous avons présenté les spectres de l'analyse surfacique par (EDS) des échantillons de V-N déposés à 10 et 20 %N₂ pur. Nous constatons la présence des éléments (V, N, et O) et ce pour les différents pourcentages d'azote. En effet, les pics du vanadium se situent à 450 et 495eV caractéristiques de (L_{1,2}), le pic correspondant à l'azote se situe à 390 eV caractéristique de K_{α1}, et celui de l'oxygène à 520 eV (de faible teneur dans le cas des couches de V-N déposées à 10%N₂). Les rapports (N/V), les épaisseurs, et la nature des phases (obtenues par DRX) des couches V-N à différents pourcentages d'azote sont regroupées dans le tableau III.2.

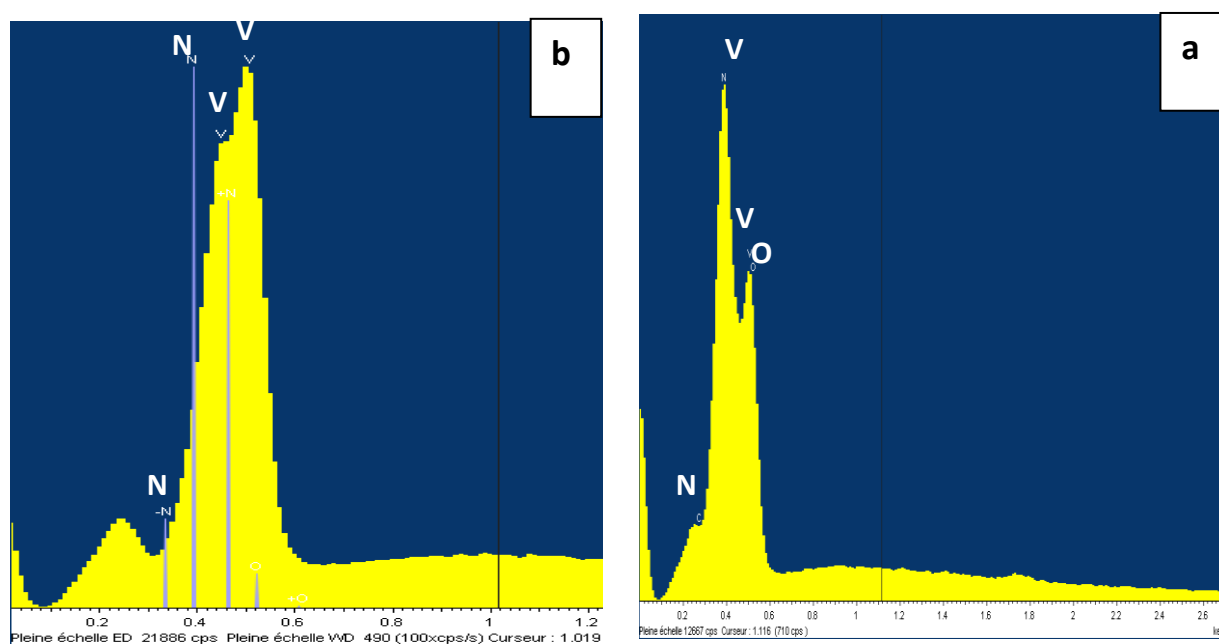


Figure III. 2: Spectre EDS d'une couche de V-N: a) 10 %N₂, b) 20 %N₂ (5KV).

L'aire de ces pics va nous permettre de calculer la composition de ces films (Tableau.III. 3).

Tableau III. 3: Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de V_yN_x en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

% N ₂ dans le plasma	Epaisseur (μm)	% at. N	% at. V	% at. O	N/V
5	1.30	14.3	82.6	3.1	0,17
10	1.24	31.3	74.0	4.7	0,52
15	1.15	42.0	65.3	2.7	0,64
20	0.96	48.5	49.5	2.0	0,97
25	0.90	50.0	47.7	2.3	1,04

D'après le tableau III.3, on remarque que le taux d'oxygène ne dépasse pas 5 % at., ce qui est relativement acceptable pour un vide secondaire réalisé à 10^{-7} mbar. Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le revêtement V_xN_y et d'une diminution de la teneur en vanadium. Et nous obtenons un rapport de $(0.49 \approx 0.5)$ pour 10 % d'azote dans le plasma qui correspond à la phase hexagonale V_2N et une stœchiométrie $(N/V = 0.98 \approx 1)$ à partir de 20%N₂ de la phase cubique de VN. Ces résultats sont déjà confirmés dans les littératures [2 .3 . 4].

A partir de 25%N₂, nous obtenons des couches de V_xN_y légèrement sur-stœchiométriques avec des rapports N/V (1.05 pour 25%N₂; et 1.26 pour 30%N₂), et nous constatons alors que la composition de ces couches accompagnées par une contamination par l'oxygène, diminue avec l'élévation de la pression d'azote dans le plasma. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma conduit à une chute de l'épaisseur de ces couches, ce qui affecte alors la vitesse de dépôt des revêtements.

Afin de mettre en évidence l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur la structure cristalline, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des couches minces de V_xN_y (Figure.III. 3).

En plus des pics de Fe_α du substrat XC100, l'analyse des spectres de diffraction X, révèle dans le cas des couches déposées à 5%N₂, l'existence d'un large pic (012) de vanadium pur à 51.8° en parallèle avec celui (200) de V_2N . Lorsque nous introduisons 10% de N₂ dans le plasma, nous obtenons alors les pics (111), (110) et de la phase hexagonale V_2N accompagnés du pic (200) de la phase VN. A 15%N₂, la coexistence des deux phases de nitrure de vanadium V_2N (111) et VN(200) s'est faite remarquée avec des intensités similaires. Dans le cas de 20%N₂, nous obtenons une cristallisation de la phase VN selon les

orientations (111) à 42.8° et (200) à 49.8° . Nous remarquons l'apparition des pics de(301) V_2O_5 ce qui confirme la formation des oxydes de vanadium dans les couches minces déposées

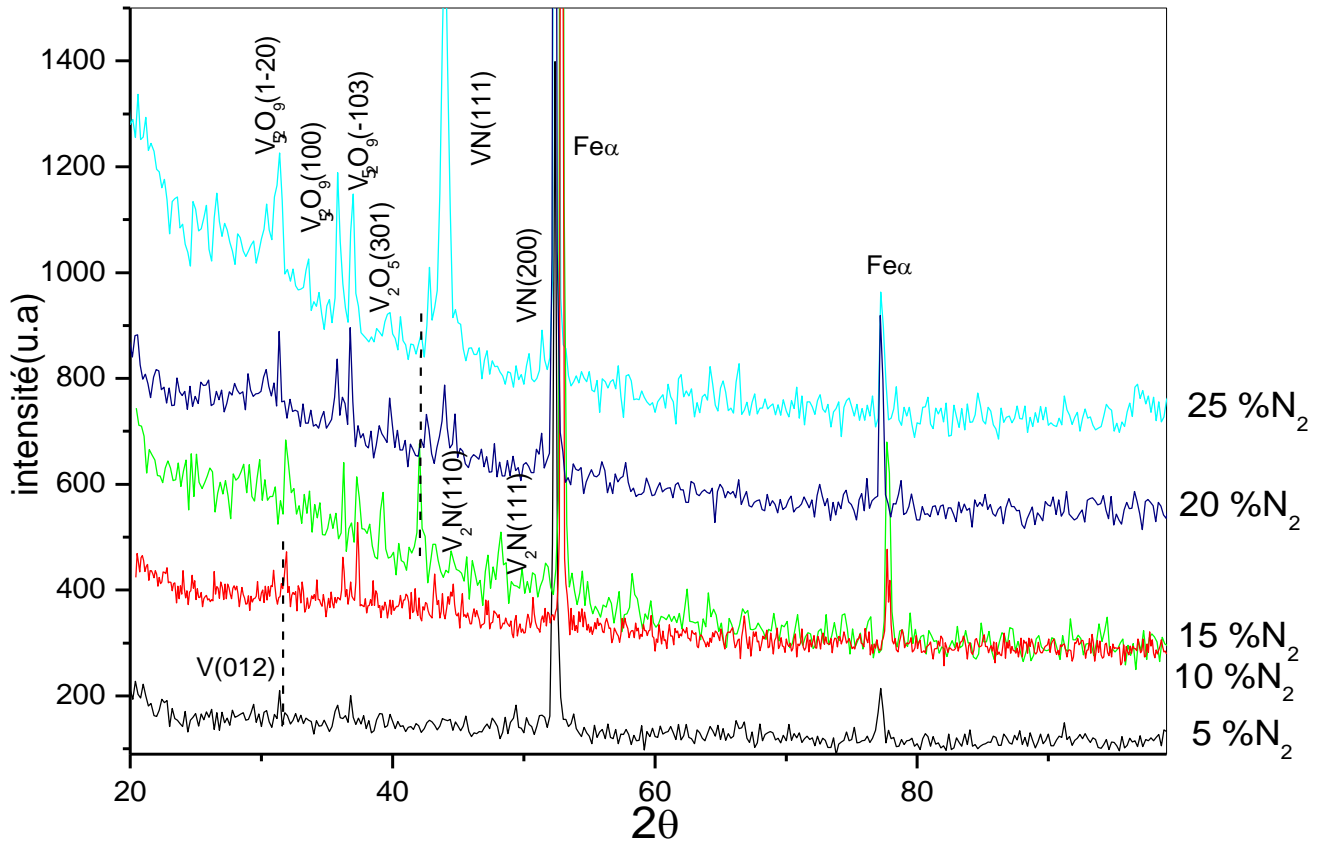


Figure III. 3: Diffractogrammes de DRX obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de V-N.

III. 4. Caractérisation morphologique

Une étude morphologique par microscopie électronique à balayage (M.E.B) des surfaces et des coupes transversales des couches de V_2N (à 10 %N₂) et VN (à 20 %N₂) (Figure .III. 4). Nous observons une surface formée par des gros grains avec la présence de quelques micros particules sur les surfaces des couches minces déposées à 10 %N₂ à cause de la grande rugosité. Ces résultats ont été également observés ultérieurement [5] et ont expliqué l'augmentation de la rugosité par la présence de ces particules en surface. Lorsque nous avons augmenté la quantité d'azote dans le plasma à 20%, l'état de surface devient moins lisse caractérisé par des grains fins.

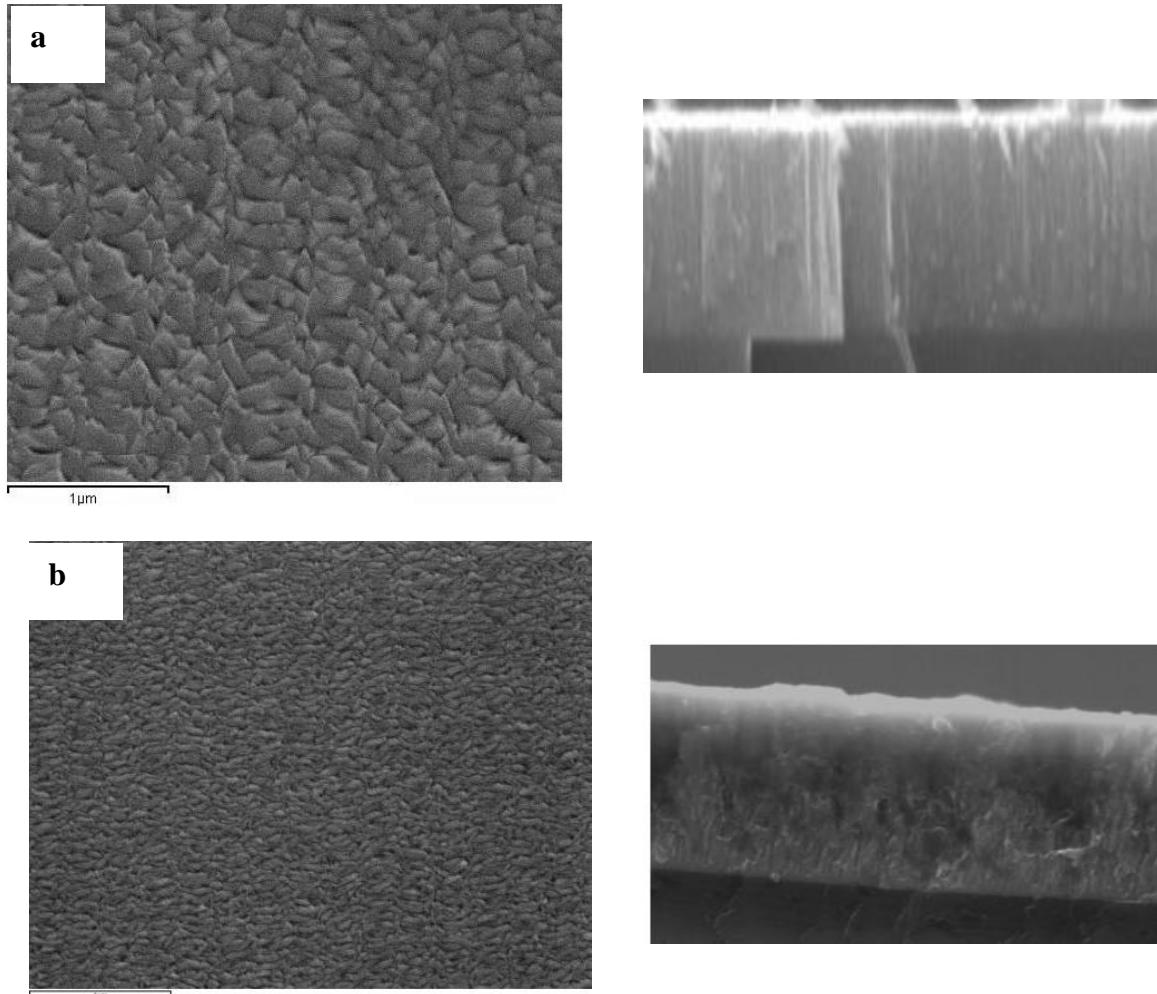


Figure III. 4 : Images de M.E.B de la surface et la coupe transversale des couches minces de de V_xN_y déposées à : a) 10% N_2 et b) 20 % N_2 dans le plasma.

III.4.1 La taille des cristallites et paramètre de maille

Nous avons ensuite calculé la taille des cristallites et le paramètre de maille en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (Fig. III.5) à partir de la position angulaire de la raie (200) de la phase cubique VN.

Nous constatons d'après cette figure que la taille des cristallites des couches minces croit d'abord graduellement de 26.25 nm à 29.5 nm quand le pourcentage d'azote dans le plasma passe de 5 à 10% N_2 . Puis elle décroît jusqu'à la valeur de 26 nm à 20% N_2 . *Zairi* [6] observe aussi que la taille des colonnes formant les couches minces de V-N déposées par pulvérisation cathodique de magnétron devient plus grosse et plus larges et l'état de surface est trouvé moins rugueux avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma. Cette diminution de la taille des cristallites (à 20 % N_2) peut s'expliquer par la

crystallisation de la couche VN suivant l'orientation (200) et aussi par la diminution du taux de pulvérisation des atomes de vanadium avec l'augmentation de la pression d'azote dans le plasma.

Comme, nous constatons aussi une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma, cette augmentation peut s'expliquer par l'insertion des atomes d'azote dans le vanadium. Ce paramètre de maille est plus grand que celui de Vanadium pure ($a=0,302$ nm) [7]. Le même résultat est obtenu sur des couches déposées par L'attela et al, [8] pour des pulvérisations cathodique R.F.

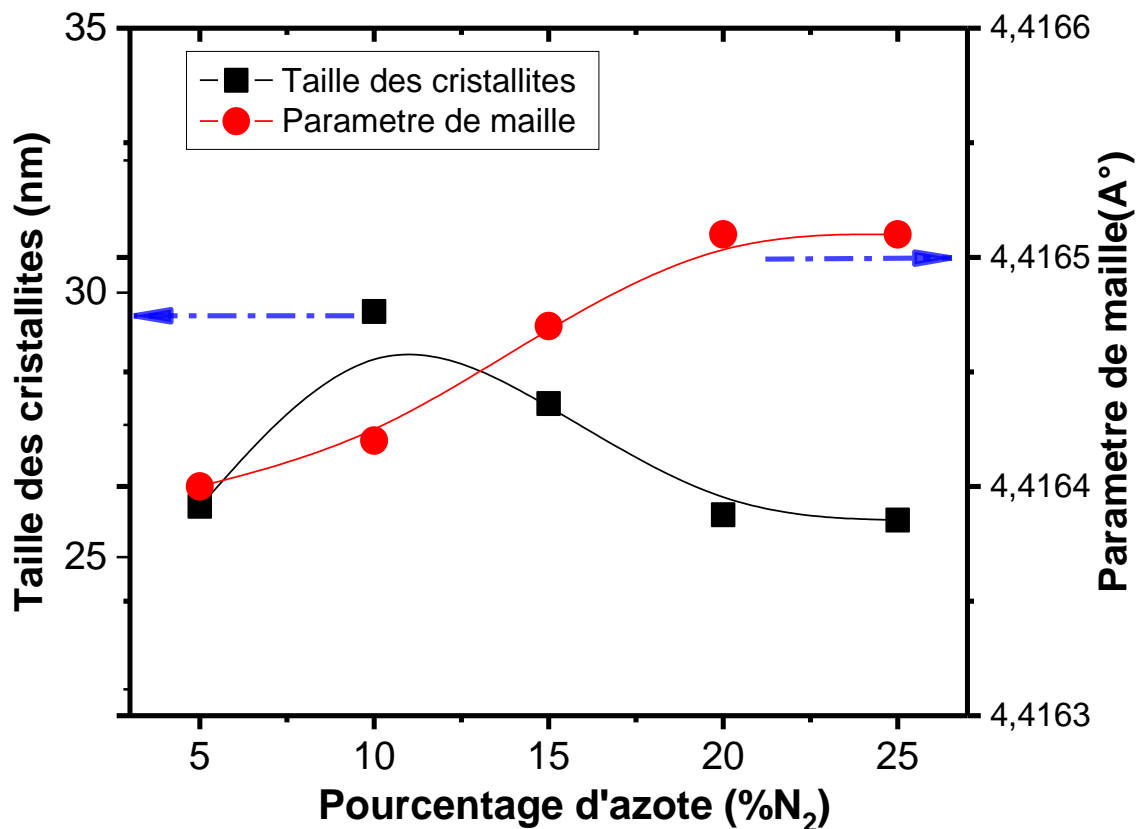


Figure III. 5 : Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de réseau de la raie CrN(200) avec le pourcentage d'Azote dans le plasma.

III.5. Caractérisations mécaniques

III.5.1 Dureté et module d'élasticité

Les mesures de la dureté et du module de Young en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (ayant un effet direct sur la composition chimique des couches) sont présentées sur la figure III.6

Il faut signaler d'abord que la dureté et le module de Young du Cr pur sont respectivement (6.2 et 290 GPa). Les valeurs de la dureté des nitrures de vanadium déduit par les mesures de la nanoindentation, rapporté par la littérature varient de 13 à 30 GPa [8], ces valeurs dépend du mode de préparation, de la technique de mesure, du rapport N/V, de la taille de grains.

Sur la figure III. 6, nous avons présenté l'évolution des courbes de dureté et du module de Young des nitrures de vanadium en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. Nous constatons d'après cette figure, que la dureté augmente sur l'intervalle (5 à 10%N₂) et passe de 6 à 11 GPa ; par contre le module de Young reste invariable sur cet intervalle et présente une valeur de l'ordre de 250 GPa, à cause de l'incorporation rapide de l'azote dans le vanadium.

Dans le cas d'un pourcentage d'azote (15%N₂), nous assistons à une augmentation de la dureté et du module de Young (15 GPa et 260 GPa). Et à partir de 20%N₂, nous remarquons une légère augmentation de la dureté (15GPa) avec la formation de VN. Cette valeur de dureté a été également obtenue (cas des revêtements de VN) déposés par pulvérisation diode par arc. Cependant la valeur du module de Young de VN est inférieure à celle obtenue dans la littérature [8],

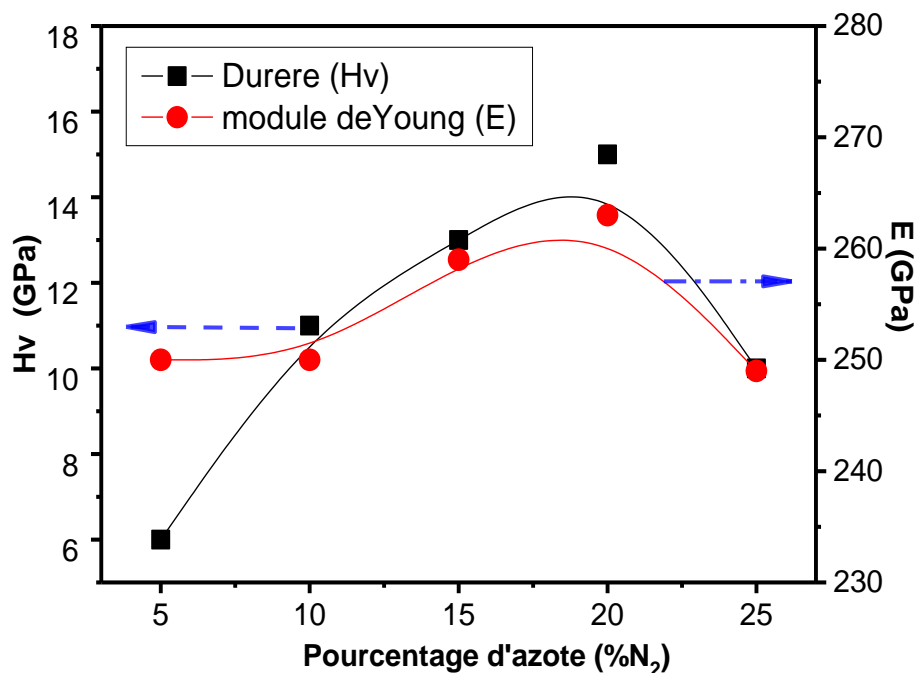


Figure III. 6: Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'Azote dans le plasma.

III. 6 Conclusion

Nous avons montré que la formation de la phase cubique VN correspond à $N/V=1$ pour 20 % d'azote dans le plasma; ces couches sont cristallisées suivant la raie (111) VN.

La phase V_2N de rapport $N/V = 0.52$ pour 10 % N_2 , est moins cristallisée. A 10 % d'azote dans le plasma la présence du mélange (V_2N et VN) avec une contamination des revêtements.

Les couches de VN ont une structure colonnaire avec une surface rugueuse et moins dense.

- Les mesures par nano indentation montrent que les couches de VN déposées à 20 % d'azote présentent des meilleures propriétés mécaniques

Références

- [1] I. RAHIL, « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitruure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron », thèse de doctorat-ENAM-0051. (2013)
- [2] P.K. Tripathy, Sehra JC, Kulkarni AV. On, "The carbonitrothermicreduction of vanadium pentoxide". J Mater Chem; II: 691-5 (2001)
- [3] A.I. Gusev, "Nitrogen partial pressure of stoichiometric and nonstoichiometric titanium, vanadium and niobium nitrides and carbonitrides", Phys. stat. sol. (b) 209 267. (1998)
- [4] E.T. Tsaev, S.T. Simak, T.A. Abrikosov, R. Ahuja, YU.Kh. Vekilov, M.T. Katsnelson, A.T. Lichtenstein, B. Johansson, "Etude des propriétés physico-chimiques des revêtements de carbure de nitrure et carbonitruures sur les substrats en aciers à outils", J. Appl. Phys. 101-123519(2007).
- [5] O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Nafziger, "The vanadium-nitrogen system: a review", Metall. Trans. A 17A- 1647. (1986)
- [6] A. Zairi. "Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques ". Thèse de doctorat -ENAM-0052. (2015)
- [7] M. AIT Moula, Netcolle.fr.maitredchimie/support de colle 3 cristallographique -1
- [8] B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie, D. G. M. Cullloch, "Titanium nitride/vanadium nitride) coatings: mechanical properties and adhesion characteristics ". Surf. Coat. Technol. 200- 3605-3611. (2006).

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Les revêtements à base de vanadium sont largement utilisés pour des applications industrielles pour la protection de pièces contre l'usure et la corrosion. Pour cette raison, de nouveaux procédés de revêtement sont proposés comme alternatifs. Parmi eux, nous citerons les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui sont très performantes.

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'étude du comportement structural et mécanique des couches minces de nitrures de vanadium déposées à différent pourcentage d'azote dans le plasma sur des substrats XC100. Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation dual magnétron RF. La pulvérisation cathodique qui consiste à bombarder, sous vide partiel et occupe une place importante parmi les différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Cette dernière assure une épaisseur (de la couche) uniforme et homogène avec une bonne adhérence à basse pression et à basse température.

La caractérisation du système VN, montre l'influence de la quantité d'azote sur la nature des phases formées. Les films déposés à 10% d'azote dans le plasma contiennent la phase hexagonale du nitrure de vanadium (V_2N) avec un rapport N/V proche de 0.52. La morphologie de la surface des couches issues des films déposés (à 10 % N_2) présente une structure colonnaire très dense, contaminée, et avec un état de nano-porosité.

Le nitrure de vanadium (VN) de la phase cubique est obtenu à 20 % d'azote dans le plasma. La morphologie de cette phase présente une structure dense, homogène avec une croissance colonnaire et lisse. D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que les couches de V_2N sont moins adhérentes que celles de VN.

Les mesures par nano indentation montrent que les couches de VN déposées à 20 % d'azote présentent des meilleures propriétés mécaniques.

Résumé

Les revêtements de vanadium métallique sont très utilisés pour des applications décoratives liées à leur éclat miroir, mais aussi pour des applications de protection contre l'usure et la corrosion. Les revêtements à base de vanadium métallique sont issus pour la majeure partie de procédés d'électrodéposition en bain: il s'agit du vanadium dur électrolytique. D'autres procédés de dépôt permettent l'obtention des revêtements métalliques de vanadium des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme l'azote qui résulte des nitrures de vanadium. Ces revêtements sont très employés puisqu'ils rassemblent plusieurs propriétés intéressantes pour des revêtements métallurgiques de protection d'outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : haut point de fusion, grande dureté même à haute température, conductivités thermiques et électrique élevées, et éclat métallique pour l'aspect extérieur de la pièce revêtue. Ils sont classés parmi les matériaux réfractaires d'une température de fusion supérieure à 3000 °K.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'effet du pourcentage d'azote dans le plasma sur les propriétés structurales et mécaniques des films de VN déposés par la pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en acier de type XC100.

L'effet de l'épaisseur des films et le pourcentage d'azote dans le plasma sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements a été mis en évidence à l'aide des techniques : EDS, DRX, MEB, AFM, nano-indentation, tribométrie alternative et le Scratch test.

Les résultats obtenus montrent que VN (111) est l'orientation privilégiée dominante. L'effet du pourcentage d'azote était significatif sur le rapport N/V et la taille des grains. Les résultats de la nanoindentation indiquent que la dureté des films est liée au pourcentage d'azote. Les contraintes résiduelles des films de VN est compressives et qui augment avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma. Les mesures par nanoindentation et essai de frottement montrent que les couches de VN présentent des meilleures propriétés mécaniques et tribologiques pour les films déposés à 20% N₂

Abstract

Metallic vanadium coatings are widely used for decorative applications relate to their mirror shine, but also for good resistant against wear and corrosion. The coatings based on metallic vanadium result for the most part from bath electroplating processes: This is electrolytic hard vanadium. Other deposition processes allow the metal coatings of vanadium to be obtained from the excessive super saturations of metalloïd elements such as nitrogen which result from vanadium nitrides. These coatings are widely combining several interesting properties for metallurgical protective coatings of cutting tools working under severe conditions: high melting point, great hardness even at high temperature, high thermal and electrical conductivities, and metallic luster. They are classified as refractory materials with a melting point above 3000 ° K.

The objective of this works is to study the effect of the percentage of nitrogen in plasma on the structural and mechanical properties of V-N films deposited by magnetron sputtering on XC100 steel substrates.

The effect of the percentage of nitrogen in the plasma on the structural and mechanical properties of the coatings was investigated using: EDS, DRX, SEM, and nano-indentation.

The obtained results show that VN (111) is the dominant preferred orientation. The effect of percent nitrogen was significant affected on N/V ratio and grain size. The results of the nanoindentation indicate that the hardness of the films is related to the percentage of nitrogen. The measurements by nanoindentation show that the VN films have better mechanical properties for films deposited at 20% N₂.

تستخدم طلاءات الفانديوم المعدنية على نطاق واسع للتطبيقات الزخرفية المتعلقة بتألق المرآة كما يستخدم للتطبيقات الحماية من التآكل. تنتج الطلاءات القائمة على الفانديوم المعدني في معظمها من عمليات الطلاء التحليل الكهربائي :

هذا هو الفانديوم الصلب بالتحليل الكهربائي. تسمح عمليات الترسيب الأخرى بالحصول على الطلاءات المعدنية للفانديوم من التشبع المفرط لعناصر الفلزات مثل النيتروجين الذي ينتج عن نيتريد الفانديوم. تستخدم هذه الطلاءات على نطاق واسع لأنها تجمع بين العديد من الخصائص المثيرة للاهتمام بالطلاءات الواقية المعدنية لأدوات القطع التي تعمل في ظل ظروف قاسية : نقطة انصهار عالية و صلابة كبيرة و في درجات الحرارة العالية و التوصيلات الحرارية و الكهربائية العالية و اللمعان المعدني للجزء المطلي يتم تصنيفها على أنها مواد حرارية بنقطة انصهار أعلى من 3000 درجة مئوية.

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير النسبة المئوية للنيتروجين في البلازما على الخواص التركيبية و الميكانيكية لأغشية VN المترسبة بواسطة رش المغنطرون على ركائز فولاذية من نوع XC100.

تم توضيح تأثير سماكة الأغشية و نسبة النيتروجين في البلازما على الخواص الهيكلية و الميكانيكية للطلاء باستخدام تقنية : AFM,MEB,DRX,EDS وقياس ثلاثي بديل و اختبار سكراتش .

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن VN(111) هو الاتجاه المفضل السائد. تأثير النسبة المئوية للنيتروجين كان بارز على نسبة V/N و حجم الثقوب. تشير نتائج المسافة النانو إلى أن صلابة الأغشية مرتبطة بنسبة النيتروجين. الضغوط المتبقية لأغشية VN تكون مضغوطة و تزداد مع زيادة نسبة النيتروجين في البلازما. تظهر قياسات اختبار المسافة النانوية و الاحتكاك أن طبقات لها خصائص ميكانيكية و تروبولوجية أفضل للأغشية المودعة بنسبة 20% من N2.