



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**



Département Sciences de la matière

N° de série :01

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité : physique des matériaux

Option : Physique

Caractérisation de revêtements durs de ZrON déposés par PVD : Propriétés structurales et mécaniques

*Réalisé par : - Nedjah Hiba
- Belaghmas Chima*

Membres de jury :

Pr. Bouzid Nouredine

Président

Pr.Djaloul Abdelkader

MAA Examineur

Dirigé par : Dr.Aissani Linda

Présenté le 06/2022

Remerciements

Nous devrions remercier Dieu Tout-Puissant qui nous a guidés pour faire tout cela et sans lui nous n'aurions rien fait.

L'étude de la préparation du mémoire de master n'est jamais un effort confiné au travail personnel de l'individu, au contraire, c'est le groupe qui fait et crée cette immense ambiance dynamique dans cette belle aventure scientifique. Retrouvez des connaissances inédites et nouvelles.

Alors tout d'abord, nous tenons à remercier chaleureusement notre directrice de thèse, le Dr Aissani Linda, qui nous a accompagnés tout ce long chemin, ses conseils, sa patience, ses interventions humaines et scientifiques et ses encouragements nous ont permis de ne pas nous décourager et de continuer à avancer.

Ma co-encadrante Dr. Salhi Faiza Nous lui sommes également redevables pour sa contribution en l'aidant à être chaleureusement remerciée.

Nous tenons à remercier le Professeur Bouzid de l'Université Khenchela, qui a accepté de présider le jury de cette soutenance.

Je tiens également à remercier le Professeur Djalloul de l'Université Khenchela, qui a accepté de participer et d'évaluer mon travail.

Enfin, nous tenons à remercier tous les amis et collègues qui ont aidé de près ou de loin et qui ont œuvré pour rendre ce travail possible.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

À ma mère qui a toujours été mon soutien

(رحمها الله وأسكنها فسيح الجنان)

À tous les membres de ma famille de petit à grand et mes amis.

Ma Copine chaima ainsi que toute sa famille.

A toute la promotion master 2 physique.

Toute Les gens qui ont participé à ce travail.

HIBA NEDJAH

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma mère et mon père, que Dieu la protège de tout mal

Je les remercie pour leur travail acharné et leur soutien
tout au long de mes études.

Toutes mes soeurs, que Dieu les protège.

Mon amie Hiba, je demande à Dieu son succès et son
paiement.

Belaghmas chaima

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableau

Introduction générale1

Chapitre I : Couches minces, Généralités

I.1 Introduction2

I.2 Définition de couches minces2

I.2.1.historique de couche mince.....3

I.2.2.Les types de couches minces.....5

I. 2.2.1. Film monocouche.....5

I.2.2.2.Film multicouche5

I.2.2.3.Film superréseau.....6

I.2.3.Applications des couches minces.....7

I.2.3.1.Couches de protection contre la corrosion et l'usure.....8

I.2.3.2.Stockage de données.....9

I.2.3.3.Écrans plats.....9

I.2.3.4.Optoélectronique.....10

I.2.3.5.Couches minces et optique10

I.2.3.6.Couches minces pour la décoration.....11

I.3.Revêtements durs12

I.3.1.Revêtements durs en couches minces13

I.3.2.Revêtements durs à deux composés (binaires).....13

I.3.3.Revêtements durs à plusieurs composés.....14

I.3.3.1.Carbures.....15

I.3.3.2.Nitrures.....15

I.4.Etude bibliographique sur zirconium et de ses carbures et nitrures.....16

I.4.1.Le zirconium.....16

I.4.1.1.Définition.....16

I.4.1.2.Structures cristallines et différentes phases.....16

I.5.Nitride de zirconium.....20

I.5.1.Définition.....20

I.5.2.Structure de ZrN.....20

I.5.3.Diagramme d'équilibre de ZrN.....20

Table des matières

I.5.4. Propriétés mécaniques de ZrN.....	22
I.6. L'oxyde de Zirconium (Zr-O).....	22
I.6.1. Structure de Zr-O.....	22
I.6.2. Diagramme d'équilibre Zr-O.....	24
I.7.1. Revêtement ZrON.....	25
I.7.2. Propriétés mécaniques des films Zr-ON.....	26
I.8. Conclusion.....	28

Chapitre II : Elaboration et caractérisation de couches minces

II.1. Introduction.....	30
II.2. Méthodes de déposition des couches minces.....	30
II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	32
II.2.1.1. Le procédé Sol-Gel.....	33
II.2.1.2. L'électrodéposition.....	34
II.2.1.3. Spray pyrolyse.....	34
II.2.2. Dépôt physiques en phase vapeur (PVD).....	35
II.2.2.1. L'évaporation thermique.....	35
II.2.2.2. Ablation Laser.....	36
II.2.2.3. Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beam epitaxy).....	37
II.2.2.4. Pulvérisation cathodique (Sputtering).....	38
II.2.2.4.1. Le plasma.....	39
II.2.2.4.2. Pulvérisation cathodique de type magnétron.....	41
II.3. Techniques de caractérisations.....	42
II.3.1. Caractérisations structurales.....	42
II.3.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	42
II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
II.3.1.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) et spectrométrie à étincelles.....	47
II.3.2. Techniques de caractérisations mécaniques.....	48
II.3.2.1. Dureté.....	48
II.3.2.2. Contraintes résiduelles des films.....	52
II.4. Conclusion.....	55

Chapitre III : ETUDE STRUCTURAL ET MECANIQUE DES COUCHES MINCES DE DE SYSTEME Zr-O-N

III.1. Introduction.....	56
III.2. Obtention des couches ternaires de Zr-O-N.....	56

Table des matières

III.2.1.Caractérisations structurales.....	57
III.2.2.Caractérisations mécaniques du système ZrON.....	60
III.2.2.1.Contraîntes résiduelles.....	61
III.2.2.2.Nanoindentation.....	62
III.3.Conclusion.....	64
Conclusion générale.....	65

Chapitre I

Figure I.1. Représentations du système : couches minces/substrat	3
Figure I.2. Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN	7
Figure I.3. Exemple d'outils de perçage revêtus de TiN.....	8
Figure I.4. Circuit électronique (Enblanc dépôt d'aluminium).....	9
Figure I.5. groupe de pompage industriel en phase chargement.....	10
Figure I.6. Diagramme de phase température-pression du zirconium.....	18
Figure I.7. Représentation schématique de la structure de ZrN.....	20
Figure I.8. Diagramme d'équilibre Zr-N.....	21
Figure I.9. Relation des propriétés mécaniques (H et E) avec la stœchiométrie de ZrN.....	22
Figure I.10. Coque convexe de l'O (1 fois) ZrX système. Les deux formes stables de ZrO sont représentées ; la structure orthorhombique (a) a une symétrie Cmc ₂ m ($a \frac{1}{4} 3,24 \text{ \AA}$, $b \frac{1}{4} 12,21 \text{ \AA}$, et $c \frac{1}{4} 48,59 \text{ \AA}$) et la structure hexagonale (b) a une symétrie P-6 ₂ m ($a \frac{1}{4} 5,31 \text{ \AA}$ et $c \frac{1}{4} 3,20 \text{ \AA}$). La structure de sel gemme cubique rapportée expérimentalement (c) est également illustrée ($a \frac{1}{4} 4,62 \text{ \AA}$). Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge.....	23
Figure I.11. Structure cristalline du dioxyde de zirconium $O^{2-} \quad Zr^{+}$	23
Figure I.12. Diagramme d'équilibre Zr-O.....	25
Figure I.13. Couleur des revêtements ZrON pour O ₂ (x) : (A) 0%, (B) dix%, (C) 20 %, (D) 30 %, (E) 50 %, (F) 100 %	26
Figure I.14. Relation schématique des phases du système Zr–O–N. Les points invariants binaires sont dérivés des diagrammes Zr–O et Zr–N.....	26

Chapitre II

Figure II.1. Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces.....	31
Figure II.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	33
Figure II.3. Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.....	33
Figure II.4. Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse....	34
Figure II.5. Dépôt physiques en phase vapeur (PVD).....	35
Figure II.6. Méthodes de chauffages en évaporation thermique sous vide.....	36
Figure II.7. Principe de l'ablation laser pulsée.....	37
Figure II.8. Principe d'installation de dépôt par pulvérisation.....	38
Figure II.9. Phénomènes d'interaction ions–cible.....	41

Liste des Figures

Figure II.10. Schéma de la configuration interne de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron et du principe de fonctionnement général.....	42
Figure II.11. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.....	43
Figure II.12. Montage de diffraction X sous incidence rasante.....	44
Figure II.13. Microscopie électronique à balayage (MEB) de type: JeolJSM5900LV...	46
Figure II.14. Exemple d'un spectre EDS de l'un de nos films Cr-Mo-N.....	47
Figure II.15. Courbe caractéristique de charge/décharge obtenue après un test de dureté.....	49
Figure II.16. Section d'une indentation	50
Figure II.17. Nanoduromètre NHT.....	51
Figure II.18. Courbe représentant la nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration.....	51
Figure II.19. Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte.....	53
Figure II.20. Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton.....	54

CHAPITRE. III

Figure III.1. Evolution de la composition chimique des films de f Zr-O-N en fonction de débit d'oxygène.....	57
Figure III.2. Spectre de DRX de films de Zr-O-N déposés sous différents débits d'Oxygène.....	59
Figure III.3. Images MEB de surface et en coupe transversale des films Zr-O-N déposés à différents débits d'Oxygène.....	60
Figure III.4. Contraintes résiduelles des films de Zr-O-N obtenus sur Si en fonction de débits d'Oxygène.....	61
Figure III.5. Évolution de la : dureté (H) et module d'élasticité (E) en fonction en fonction de débits d'Oxygène.....	63

Chapitre I

Tableau I.1. Tableau d'application de couche mince.....	11
Tableau I.2. Formes allotropiques du zirconium à la pression atmosphérique (Variable : température).....	17
Tableau I.3. Formes allotropiques du zirconium à la température ambiante (Variable : pression).....	17
Tableau I.4. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du zirconium.....	19
Tableau I.5. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-N.....	21
Tableau I.6. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-O; α -ZrO ₂ , β -ZrO ₂ et γ -ZrO	24
Tableau I.7. Taille des cristallites, microdéformation du réseau et contrainte résiduelle des films Zr-ON déposés à différents débits d'O ₂	27

Chapitre II

Tableau II.1. les techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées lors de cette étude	55
---	----

Chapitre. III

Tableau III.1. Conditions de dépôts des films de Zr-O-N.....	56
---	----

Introduction générale

La dégradation des surfaces par usure est l'un des phénomènes industriels les plus courants, en dehors de la fatigue et de la corrosion, qui entraînent le remplacement des pièces dans l'industrie mécanique. Ce phénomène est rarement catastrophique, mais il se traduit par une augmentation des pertes par une dégradation de la surface des pièces antagonistes.

L'une des solutions les plus remarquables proposées pour assurer la protection de la surface des outils est la fabrication de matériaux revêtus de films minces. Les propriétés d'un film déposé, par exemple sur une pièce métallique, peuvent être très différentes de celles du substrat pour répondre aux spécificités d'usage du couple *revêtement - substrat*.

L'application des revêtements permet d'apporter des solutions aussi variées que l'augmentation de la durée de vie des outils de coupe, l'amélioration de la résistance à l'usure ou à la corrosion en milieux agressifs ou à haute température ou l'amélioration du comportement au frottement, tout en maintenant les propriétés de base requises de la pièce massive.

Il existe plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes peuvent être divisées en deux grands principaux groupes distincts : Processus chimique, Processus physique.

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser des couches minces d'oxynitride de zirconium (ZrON) déposées par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats en aciers.

Ce mémoire est organisé comme suit :

Le premier chapitre composée de deux parties, la première partie, présente quelques généralités sur les couches minces dures et leurs applications, et la deuxième partie est consacrée sur une étude bibliographique des composants à base de zirconium (nitrures, oxydes et oxynitride).

Le deuxième chapitre présente les techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces.

Le troisième chapitre présente une étude comparative des propriétés structurales, et mécaniques des films de Zr-N et Zr-O-N dans le but de mettre en évidence l'influence de l'azote et l'oxygène sur les propriétés du zirconium.

Et enfin, nous terminerons notre travail avec une conclusion générale.

Chapitre I

COUCHES MINCES, GENERALITES

I.1.Introduction

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

Dans ce chapitre, on rappelle quelques généralités sur les couches minces et leurs applications [1].

I.2.Définition de couches minces

En principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions appelée épaisseur a été fortement réduite de sorte qu'il existe une très faible distance entre les deux surfaces frontières. Cette quasi bidimensionnalité conduit à une perturbation de la plupart des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait qu'à l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, alors qu'en couche mince c'est au contraire les effets liés aux surfaces frontières qui sont prépondérants. Il est bien évident que plus l'épaisseur sera faible, plus cet effet de bidimensionnalité sera important, et qu'à l'inverse lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera l'effet bien connu des propriétés du matériau en vrac.

L'intérêt des couches minces vient principalement de l'utilisation économique des matériaux par rapport aux propriétés physiques et de la simplicité des technologies mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Ceux-ci incluent les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La deuxième caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quel que soit le procédé utilisé pour sa fabrication, une couche mince est toujours fixée à un support sur lequel elle est

construite. Par conséquent, il sera impératif de prendre en compte ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui est déposée dessus. Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, peut avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle est déposée sur un substrat isolant amorphe tel que du verre, ou un substrat de silicium monocristallin par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction. En pratique, on distingue deux grandes familles de procédés de fabrication de couches minces, ceux qui utilisent un gaz vecteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient vers le substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication de composants actifs, et ceux impliquant un environnement à très basse pression et dans lesquels le matériau à déposer sera véhiculé par une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [2].

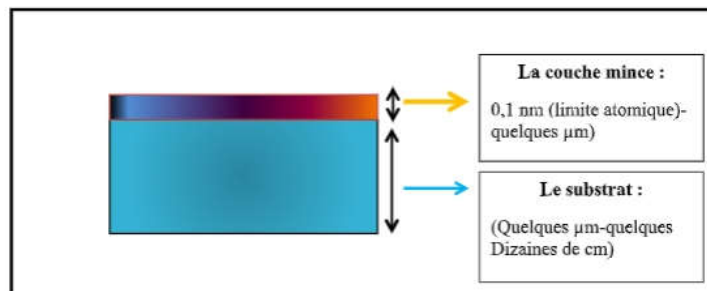


Figure I.1.Représentations du système : couches minces/substrat

I.2.1. Historique de couche mince

La technologie des couches minces est à la fois l'un des arts les plus anciens et l'une des sciences les plus récentes. L'implication avec des couches minces remonte à l'âge des métaux de l'Antiquité. Considérez l'ancien métier de battre l'or, qui a été pratiqué en continu pendant au moins quatre millénaires. La grande malléabilité de l'or lui permet d'être martelé en feuille d'une minceur extraordinaire tandis que sa beauté et sa résistance à la dégradation chimique ont réservé son utilisation à des fins d'ornementation et de protection durables.

Les Égyptiens semblent avoir été les premiers pratiquants de l'art du battement et de la dorure de l'or. De nombreux exemples magnifiques de statuaire, de couronnes royales et de cercueils qui ont survécu intacts attestent du niveau de compétence atteint. Le processus implique un laminage mécanique initial suivi de nombreuses étapes de battage et de sectionnement de

structures composites constituées d'or pris en sandwich entre des couches de vélin, de parchemin et de peaux d'animaux assorties.

Des échantillons de feuilles de Louxor datant de la dix-huitième dynastie (1567-1320 B.C.) mesuraient 0,3 micron d'épaisseur. Comme cadre de référence pour le lecteur, les cheveux humains mesurent environ 75 microns de diamètre. Cette feuille a été soigneusement appliquée et collée sur des surfaces en cire lissée ou en bois enduit de résine dans un processus de dorure mécanique (à froid). De l'Egypte, l'art s'est répandu comme l'indiquent de nombreux récits de l'utilisation de la feuille d'or dans l'Antiquité. Aujourd'hui, la feuille d'or peut être battue à la machine à 0,1 micron et à 0,05 micron lorsqu'elle est battue par un artisan qualifié. Sous cette forme, il est invisible latéralement et assez facilement absorbé par la peau. Il n'est donc pas étonnant que les batteurs d'or britanniques aient été appelés à fournir les premiers spécimens métalliques à être observés [3].

Dans ce qui suit, un bref historique de la technologie des couches minces est donné dans un souci d'exhaustivité [4] :

- ❖ 1650 : Observation et interprétation des figures d'interférence (ex. huile sur eau) par R. Boyle, R. Hooke, I. Newton.

- ❖ 1850 : Développement des premières techniques de dépôt (M.Faraday ; W. Grove ; TAE Edison) et des méthodes de détermination d'épaisseur (Arago, Fizeau ; Wernicke ; Wiener) Introduction commerciale de l'électrochimie (Galvanique) pour la dorure des uniformes-accessoires.

- ❖ 1940 : Fabrication industrielle de revêtements pour l'optique, l'électronique et la mécanique application (principalement militaires)

- ❖ 1965 : La technologie des couches minces se développe pour devenir une partie intégrante de la fabrication de masse processus dans l'industrie des semi-conducteurs et de l'optique.

- ❖ 1990 : Couches minces de supraconducteurs à haute Tc.

- ❖ 1995 : Le traitement des couches minces permet la personnalisation de microstructures atomiques et dimensions mésoscopiques (« Quantum-Dots » par PVD, « Cu-technologé » par électrochimie appliquée aux circuits intégrés).

- ❖ 2000 : Fabrication de matériaux nanocristallins à composition et structure définies pour des applications comme revêtements de protection et en tribologie. Dépôt d'objets bidimensionnels et tridimensionnels hautement ordonnés avec des tailles de l'ordre du nm.

❖ 2004 : Mise à l'échelle de procédés complexes de revêtement réactif pour des applications industrielles (revêtements sur verre, gestion thermique). Recherche combinatoire des systèmes matériels ternaires et quaternaires.

❖ 2006 : L'étude des revêtements organiques conduit à l'émergence de l'électronique organique (OLED, circuits imprimables).

❖ 2010 : Préparation et caractérisation du prototype de matériau bidimensionnel (2d), le graphite.

Introduction d'écrans tactiles solides fiables sur les supports de communication (Smartphone).

❖ 2015 : Génération d'hétéro-structure à partir de matériaux 2d. Approches pour fabriquer des dispositifs électroniques flexibles constitués de matériaux ultrafins.

I.2.2. Les types de couches minces

Le domaine des couches minces est devenu un axe de recherche très important, car il répond à plusieurs besoins technologiques, comme en électronique, optique, mécanique et même pour la décoration [5].

I.2.2.1. Film monocouche

Le revêtement monocouche est un film qui recouvre la surface de tout matériau (métallique, polymère, verre) et qui fait naître de nouvelles propriétés dans ce matériau. Ces revêtements ont été étudiés rigoureusement dans les années 1970 déposés par des procédés sous vide [5].

I.2.2.2. Film multicouche

Les multicouches sont des empilements de deux matériaux (ou plus) répétés successivement selon l'axe de croissance. Ils permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques. Le film multicouche est une nouvelle structure de revêtements proposés, qui combinent les caractéristiques attrayantes de chaque monocouche [5].

En 1940, *Dumond et Youtz* [5] ont été les premiers chercheurs à publier des travaux sur des multicouches artificiellement empilées d'or et de cuivre par évaporation, dans le but de produire des structures en couches pour la fabrication de réseaux de diffraction des rayons X. Ces dernières années, afin d'améliorer encore les performances des outils de coupe, des études sur les multicouches ont été introduites et sont toujours en cours de développement. Les premières

études ont commencé avec le développement de revêtements de type TiN, *Bull et Jones* [5] ont montré que l'utilisation de multicouches donne des propriétés similaires voire meilleures que celle des films monocouches de TiN, l'application d'une couche interfaciale améliore l'adhérence du film (adhérence au substrat) et l'application d'une couche externe d'un matériau dur résistant à l'usure réduisent la corrosion des outils. *M. Nordin et al*, [5] ont montré que les revêtements multicouches TiN/CrN sont plus performants que les monocouches CrN et TiN. Par exemple, le système multicouche TiN/CrN présente non seulement de meilleures propriétés mécaniques, mais également une stabilité thermique plus élevée que les monocouches TiN et CrN. Les propriétés mécaniques d'une multicouche TiN/CrN est plus élevée que celle des monocouches CrN et TiN.

Clemens et al [5] ont proposé le développement de multicouches avec des couches de structure cristalline différente et une densité interfaciale élevée qui donne lieu à de nouvelles propriétés mécaniques.

La technologie PVD est bien adaptée pour réaliser de nouveaux concepts de revêtements multicouches qui représentent le concept le plus prometteur car ils répondent à de nombreuses exigences (par exemple, contrôle des contraintes résiduelles, et bonne adhérence aux substrats métalliques [5].

I.2.2.3.Film super-réseau

Ces dernières années, une nouvelle génération de revêtements est apparue, appelée nano multicouches (super-réseaux). Ces revêtements sont des multicouches caractérisées par des périodes pouvant être inférieures à la dizaine de nanomètres, c'est-à-dire avec une densité interfaciale élevée qui présente des barrières aux dislocations. Les termes « super-réseau et multicouche » sont généralement utilisés de manière équivalente, même si de manière exacte un super-réseau désigne un empilement de matériaux cristallisés iso-structuraux, similitude de paramètre de maille et types de liaison chimique entre les couches, alors qu'un multicouche peut comprendre des couches amorphes [5].

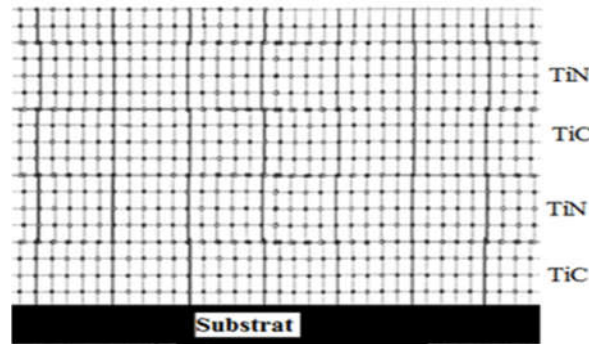


Figure I.2.Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN [5].

De nombreux super-réseaux ont été développés dans différents domaines d'application. Les premiers super-réseaux semi-conducteurs ont été réalisés et consistaient en un empilement de couches ultra-minces dont la période était inférieure au libre parcours moyen des électrons. Schulman et Chang [5] ont travaillé sur les super-réseaux métalliques et semi-conducteurs en 1985.

La dureté d'une multicouche CrN/CrAlN déposée par pulvérisation magnétron à champ asymétrique est de l'ordre de 36 à 46 GPa, selon l'épaisseur de la période λ qui varie de 4,4 à 44,1 nm. Il a été montré que la dureté du CrN/CrAlN est au maximum de 46 GPa est obtenue à la période 5,5 nm. Shinn *et al* [2] ont expliqué l'augmentation de la dureté d'un monocristal de super-réseau TiN/NbN ($\lambda = 4,6$ nm) avec le blocage du déplacement des dislocations à travers les couches

I.2.3.Applications des couches minces

Bien que l'étude des phénomènes de couches minces remonte à plus d'un siècle, ce n'est vraiment qu'au cours des quatre dernières décennies qu'ils ont été utilisés de manière significative dans des situations pratiques. L'exigence de miniaturisation des épaisseurs a rendu l'utilisation de couches minces et épaisses pratiquement impérative. Le développement de la technologie informatique a conduit à un besoin de techniques de stockage à très haute densité et c'est ce qui a stimulé la plupart des recherches sur les propriétés magnétiques des couches minces. De nombreux dispositifs à couches minces ont été développés et se sont retrouvés à la recherche d'une application. En général, ces dispositifs sont issus de recherches sur les propriétés physiques des couches minces. Les matériaux à couches minces ont déjà été utilisés dans les dispositifs semi-conducteurs, les communications sans fil, les télécommunications, les circuits intégrés, les redresseurs, les transistors, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, les

photoconducteurs, les écrans à cristaux de lumière, les mémoires magnéto-optiques, les systèmes audio et vidéo, les disques compacts, revêtements électro- optiques, mémoires, condensateurs multicouches, écrans plats, fenêtres intelligentes, puces informatiques, disques magnéto-optiques, lithographie, systèmes micro-électromécaniques et revêtements émergents multifonctionnels, ainsi que d'autres technologies de découpe émergentes [6] .

I.2.3.1.Couches de protection contre la corrosion et l'usure

Les dépôts en couches minces peuvent également être utilisés pour protéger ou renforcer une surface métallique de pièces travaillant dans des conditions sévères. Parmi les procédés de réalisation de revêtements destinés à protéger les pièces contre la corrosion et l'usure, on peut citer :

- ✓ cimentation,
- ✓ nitruration (ionique et autre)
- ✓ galvanisation



Figure I.3.Exemple d'outils de perçage revêtus de TiN [1].

On trouve également des applications de revêtements pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche de titane ou platine. Certains forets sont recouverts d'une couche de titane qui leur confère une dureté bien supérieure avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient entièrement usinés en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane obtenue par dépôt PVD. Dans le domaine de la tribologie, les techniques d'évaporation réactive ou « ion - placage » sont susceptibles de conduire à des états de surface

améliorés garantissant une diminution des frottements et donc une augmentation de la durée de vie des dispositifs en bon état. Contact permanent comme les engrenages [1].

I.2.3.2. Stockage de données

Alors que la densité de stockage de données dans les dispositifs microélectroniques de pointe continue d'augmenter, l'effet super paramagnétique pose un problème pour les supports de stockage de données magnétiques. Une stratégie pour surmonter cet obstacle est l'utilisation de la technologie de stockage de données thermomécanique. Dans cette approche, les données sont écrites par une sonde mécanique à l'échelle nanométrique sous forme d'indentation sur une surface, lues par un transducteur intégré à la sonde, puis effacées par l'application de chaleur. Un exemple d'un tel dispositif est le mille-pattes d'IBM, qui utilise un film mince en polymère comme support de stockage de données. C'est aussi possible ; cependant, pour utiliser d'autres types de supports pour le stockage de données thermomécaniques et dans les travaux suivants, nous explorons la possibilité d'utiliser un alliage à mémoire de forme Ni-Ti à couche mince (SMA). Des travaux antérieurs ont montré que les indentations à l'échelle nanométrique réalisées dans les films minces de Ni-Ti SMA en phase de site de martre récupèrent considérablement lors du chauffage [6].

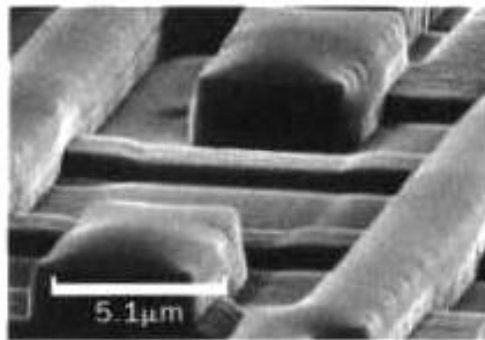


Figure I.4. Circuit électronique (Enblanc dépôt d'aluminium) [6].

I.2.3.3. Écrans plats

L'environnement de fabrication des écrans plats (FPD) est parmi les plus compétitifs et technologiquement complexes au monde. Les concepteurs et les fabricants d'appareils s'efforcent continuellement de satisfaire l'appétit des consommateurs du monde entier pour des écrans plus grands, une plus grande résolution de pixels et des performances riches en fonctionnalités, le tout à un coût inférieur à celui de la génération précédente de technologie. La nécessité de contrôler la contamination dans l'air, le gaz et les flux de processus liquides est désormais une priorité pour les ingénieurs et les concepteurs de processus [6].

I.2.3.4. Optoélectronique

Puce optoélectronique à couche mince, comprenant au moins une région émettrice de rayonnement dans une zone active d'une couche à couche mince et une lentille disposée en aval de la région émettrice de rayonnement, ladite lentille étant formée par au moins une région partielle de la couche mince couche de film, l'étendue latérale de la lentille étant supérieure à l'étendue latérale de la région d'émission de rayonnement. La couche en couches minces est constituée par exemple par une séquence de couches qui est déposée par épitaxie sur un substrat de croissance et dont le substrat de croissance est au moins partiellement retiré. C'est-à-dire que l'épaisseur du substrat est réduite. En d'autres termes, le substrat est aminci. Il est en outre possible que tout le substrat de croissance soit retiré de la couche de film mince. La couche mince comporte au moins une zone active apte à générer un rayonnement électromagnétique [6].

I.2.3.5. Couches minces et optique

En optique, la technologie des couches minces sera utilisée pour plusieurs applications. On citera, entre autres, les cas des couches « réfléchissantes » et des couches " anti reflet" [1].

a. Couches réflectrices

Dans le premier cas on trouvera des applications de type miroir plan, ou de forme complexe comme les réflecteurs de phares de véhicules automobiles. Il s'agit en effet de dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium doublée d'une couche de silice, déposée par placage ionique. Immédiatement après le dépôt d'aluminium. Cela garantit sa résistance aux conditions sévères d'utilisation [1].



Figure I.5. Groupe de pompage industriel en phase chargement [1].

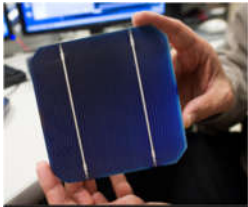
b.Couches antireflets

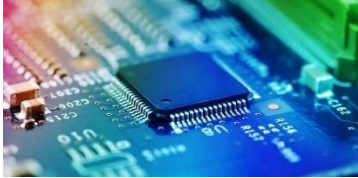
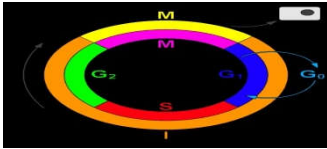
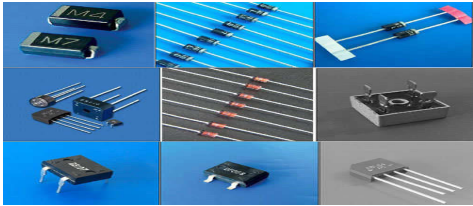
Les couches antireflets et anti-UV sont des couches très fines et souvent même très fines ($<10\text{nm}$) constituées d'empilements de matériaux divers. On les retrouve dans l'optique photographique, dans le traitement des surfaces vitrées utilisées en ophtalmologie, et des pare-brise dans l'industrie automobile [1].

I.2.3.6.Couches minces pour la décoration

Un autre aspect de la technologie des couches minces est son utilisation dans l'industrie de la décoration. Citons l'exemple des dépôts de fines couches d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires utilisés en joaillerie. En pratique, on aura le plus souvent une sous-couche de chrome pour assurer l'adhésion de l'or au plastique du bouchon, également pré-déposé par pulvérisation cathodique. [1] En générale l'application de couche mince on résumer dans le tableau suivant :

Tableau I.1.Tableau d'application de couche mince

Domaine D'application	Exemples
Optique	Revêtement anti-réflexion pour lentilles, cellules photovoltaïques, revêtement pour miroirs 
Chimie	Barrière de diffusion, protection anticorrosion 

Magnétisme	Disque dur, mémoire vive RAM 
Technologies semi-conducteurs	Circuits intégrés 
Sciences de matériaux	Synthèse de nouvelles phases 
Médicale	Capteurs de neurologiques, revêtement d'implants 
Electronique	Capaciteurs, résistances, capteurs piézoélectriques, transistors diodes, revêtements antistatiques 

I.3.Revêtements durs

Les matériaux durs utilisés pour l'élaboration de revêtements pour applications mécaniques sont le plus souvent des matériaux durs. Les plus utilisés sont des métaux de transition tel que : le titane (Ti), le chrome (Cr), l'aluminium (Al), le silicium (Si), la zircone (Z). On les retrouve ces

matériaux sous forme de composés, de nitrures et de carbures pour augmenter la dureté et améliorer les propriétés des couches [1].

I.3.1. Revêtements durs en couches minces

Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour le revêtement des outils de coupe et des surfaces de pièces résistantes à l'usure. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux de transition (Cr, Ti, Mo...), les nitrures et les carbures qui en sont dérivés par dopage à l'azote ou au carbone [1].

En général, les revêtements durs sont divisés en deux groupes : les revêtements avec une dureté $< 40\text{GPa}$ et les revêtements super durs avec des duretés $> 40\text{GPa}$. Par rapport à un grand nombre de revêtements, seuls quelques-uns présentent ces propriétés de "super dureté", le nitrure de bore cubique (c-BN), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe (a-CN_x) et le diamant polycristallin (PCD). Cependant, ces revêtements super durs sont thermodynamiquement instables et ont une limitation d'utilisation dans plusieurs applications. Pour l'instant, du fait de la forte affinité du carbone pour le fer, l'application des outils de coupe diamantés à l'usinage de l'aluminium et de ses alliages et à l'usinage du bois est limitée. L'application de revêtements c-BN rencontre des problèmes similaires lors de l'usinage des aciers en raison de la dissolution chimique du bore dans le fer [1].

I.3.2. Revêtements durs à deux composés (binaires)

Les revêtements à base de nitrures de métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) développés par PVD sont réputés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un développement industriel rapide. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études [1].

La première raison du développement des dépôts à base de nitrure est le durcissement superficiel généré par ces traitements. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour TiN plus que CrN qui est plus « mou » avec une dureté variant entre 18 et 23 GPa, selon les conditions de dépôt. Directement liée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions de production. Le nitrure de titane (TiN) est le plus ancien des revêtements PVD. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 1980. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils de coupe, dans

la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion et comme substitut de l'or en joaillerie [1].

En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, le TiN reste le revêtement le plus largement utilisé à ce jour. Elle représente 90 % du marché des revêtements. Dans une étude comparative montrant que TiN déposé par la méthode PVD (évaporation à l'arc) a une valeur de dureté plus élevée que celle de CrN et ZrN déposés par la même technique. En raison de sa dureté élevée, le TiN est un bon candidat pour augmenter la résistance à l'usure des outils de coupe et des composants soumis à l'usure. Les résultats obtenus par un pin test sur plan, qui consiste à faire tourner, sur une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue, montrent que le TiN permet d'améliorer la résistance à l'abrasion d'une pièce enduite par un facteur de trois à quatre par rapport au substrat seul. Cependant, la présence de contraintes de compression au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt, qui peut être améliorée en insérant une sous-couche de titane entre le substrat et la couche de TiN. De plus, cette sous-couche métallique offre également une résistance à la corrosion. L'utilisation du nitrure de chrome CrN est largement répandue dans de nombreuses applications industrielles où il est nécessaire de disposer d'un revêtement ayant une bonne protection contre l'usure adhésive et corrosive. Généralement, ce matériau est utilisé pour revêtir des moules pour l'injection plastique et des matrices pour le formage des métaux. Des études récentes indiquent que CrN a une résistance élevée à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une ténacité élevée. Quant au matériau TiC, il présente des propriétés similaires à TiN. BN a prouvé sa capacité à augmenter la durée de vie de certains composants exposés à des environnements corrosifs utilisés dans l'industrie des polymères. Mais sa grande dureté en fait un revêtement fragile et peu adhérent [1].

I.3.3.Revêtements durs à plusieurs composés

Dans un matériau poly-cristallin, le point de rupture augmente lorsque la taille des grains diminue (loi de Hall-Petch). Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible, cette loi n'est plus vérifiée. En effet, si la taille des grains devient très petit, le volume des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes du même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace intergranulaire deviennent prépondérants et régissent le comportement tribologique macroscopique de la pièce. Ainsi, si la taille des grains est inférieure à une valeur critique, la limite de rupture diminue par un phénomène de glissement des grains les uns par rapport aux autres. C'est ce concept qui a conduit au développement de nanocomposites par dispersion d'une

phase nanocristalline et nanométrique dans une matrice amorphe. Ces dépôts sont obtenus avec des composés présentant une faible miscibilité à l'état solide, comme par exemple en utilisant deux composés de nature hétérogène, l'un à caractère métallique, l'autre covalent, le TiCN généralement utilisé en usinage à grande vitesse, TiN-BN et TiN-Si₃N₄ ou TiN-SiN_x, ce dernier étant le plus souvent réalisé par CVD plutôt que par PVD.

Les différents nanocomposites rencontrés dans la littérature sont en général des revêtements super durs. Le TiCN est particulièrement adapté pour réduire l'usure par abrasion des arêtes de coupe des outils. TiAlN a une dureté plus élevée que TiN, ce qui améliore considérablement la résistance à l'usure par abrasion [1].

I.3.3.1.Carbures

Les carbures de métaux de transition du groupe IV (TiC, HfC et ZrC) sont les plus couramment utilisés. Aussi, ceux des groupes V (VC, NbC et TaC) et VI (Cr-C, Mo-C) et W-C. De même, les carbures de bore et de silicium font l'objet d'études intensives et leurs applications se développent et se diversifient davantage. Tous les monocarbures des groupes IV et V admettent la structure NaCl de type B1. En revanche, les carbures du groupe VI ont des structures complexes. Les carbures sont généralement caractérisés par une dureté extrêmement élevée, grâce au caractère covalent très prononcé des liaisons atomiques [1].

I.3.3.2.Nitrures

Les nitrures sont très réfractaires entre 1900 et 3000°C, très durs et ont une excellente résistance à l'abrasion. Leur résistivité électrique peut être comprise entre celle du nitrure de titane et celle des meilleurs isolants électriques comme le nitrure de bore. Le nitrure de silicium combine les avantages d'une faible densité, d'une bonne résistance mécanique, d'une excellente résistance aux chocs thermiques et d'une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Le nitrure de bore, facile à usiner et hautement réfractaire (3000°C), possède une résistance électrique très élevée à haute température. Il est assez léger et peut dans sa forme cristalline cubique atteindre une dureté supérieure à celle du diamant.

Le nitrure d'aluminium (fondant autour de 2200°C) très conducteur thermique et à faible dilatation thermique, résiste bien aux chocs thermiques. L'utilisation du nitrure d'aluminium est envisagée en microélectronique en raison de ses hautes performances. Sa conductivité thermique est environ sept fois supérieure à celle de l'alumine. Il a également une résistivité électrique élevée et une faible perte diélectrique. Cependant, les valeurs de conductivité atteintes sur

céramique nitrure d'aluminium ne dépassent pas la moitié de celles mesurées sur monocristal. Améliorer les performances des substrats polycristallins nécessite de comprendre les phénomènes limitant la propagation de la chaleur dans ces matériaux [1].

I.4. Etude bibliographique sur zirconium et de ses carbures et nitrures

I.4.1. Le zirconium

I.4.1.1. Définition

Le zirconium est un élément chimique de symbole Zr d'aspect métallique, il appartient à la colonne IV-B du tableau périodique, il forme avec le titane et le hafnium la deuxième colonne des éléments de transition. Le zirconium a été découvert par Martin Klaproth en 1789 et a été isolé pour la première fois en tant que métal par Jons Berzelius en 1824. Il n'est devenu disponible en quantités commerciales qu'après le processus de décomposition de l'iodure en 1925, puis en plus grandes quantités après le développement de la réduction de Kroll en 1947.

Le zirconium pur est doux, ductile et malléable, mais seulement un pour cent d'impureté le rend dur et cassant. Le zirconium est le 18^e élément le plus abondant de la croûte terrestre, mais il n'est pas largement distribué. Elle est obtenue principalement à partir de deux minéraux : la baddeleyite (ZrO_2) et le zircon (ZrSiO_4 ou $\text{ZrO} \cdot \text{SiO}_2$), avec une couleur de gemme qui peut aller de transparente à opaque, et qui peut être rouge, marron, jaune, verte ou grise. Les cristaux de zircon peuvent mesurer un pouce ou plus, la plupart des cristaux les plus gros se trouvant dans des gisements au Canada et en Australie. Les principales sources de minerais de zirconium sont les États-Unis, l'Australie et le Brésil, bien que des gisements importants se trouvent en Inde, en Malaisie et en Russie [10].

I.4.1.2. Structures cristallines et différentes phases

Le zirconium présente un polymorphisme induit par la température ainsi qu'un autre induit par la pression. Les phases pertinentes, les températures et les pressions de transition sont énumérées dans les Tableaux I.3 et I.4 et I.5 [1]. Le Zirconium est présent sous deux formes allotropiques (Figure I.8): à la température ambiante (25°C), le zirconium possède la structure hexagonale compacte α -zirconium. À pression atmosphérique et des températures élevées supérieures à 856°C , la phase β -zirconium se forme avec une structure cubique centrée (cc) (Tableaux I.2 et I.4). La phase β -zirconium peut exister à température ambiante sous une

pression supérieure à 30 GPa. A température ambiante et aux pressions élevées (entre 2 et 8 GPa), le zirconium forme une autre phase, appelée zirconium oméga (ω -Zr) qui possède une structure hexagonale, avec trois atomes dans la maille (Tableau I.4). En outre, les articles récents révèlent qu'une transition $\omega \leftrightarrow \beta$ peut apparaître sous des conditions de pression très élevée (30 - 60 GPa) [10]. Selon plusieurs auteurs, la transformation $\alpha \leftrightarrow \omega$ montre une hystérésis importante et la phase ω , qui possède une plus grande densité par rapport à α -Zr, peut rester comme une phase métastable aux conditions ambiantes (persiste après le relâchement de la pression). Il a été trouvé que par l'application de manière substantielle de pressions plus élevées (Tableau I-3) la phase ω se transforme en phase ω' qui a la structure cubique centrée [14]. Certaines données cristallographiques concernant toutes ces phases sont représentées dans le Tableau I.4

Tableau I.2. Formes allotropiques du zirconium à la pression atmosphérique Variable :
température) [10]

Phase	Régime de température (°C)	Enthalpie de Transformation (kJ/mol)	Structure cristalline
Alpha(α)	Jusqu'à 866	4,103	Hexagonale Compacte (hc)
Beta(β)	866–1855		Cubique centrée

Tableau I.3. Formes allotropiques du zirconium à la température ambiante (Variable :
pression) [10]

Phase	Régime de pression(GPa)	Structure cristalline
Alpha(α)	Jusqu'à 2	Hexagonal compact (hc)
Omega(ω)	2–30	Hexagonale
Omegaprim(ω')	> 30	Cubique centrée

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est du type martensitique ou bainitique suivant la vitesse de refroidissement. Elle conduit à des structures micrographiques aiguillées α plus ou moins fines, ces aiguilles présentent des orientations bien définies par rapport aux cristaux β de la matrice initiale (hérédité structurale).

L'addition d'un élément d'alliage fait apparaître dans le diagramme binaire un domaine biphasé $\alpha+\beta$. On peut distinguer :

- Des éléments d'addition alphagènes qui stabilisent la phase α et augmentent la température de transformation allotropique de Zr ; c'est le cas de O, de Nb et des éléments Al, Sn, Hf.
- Des éléments bêta-gènes qui abaissent la température de transformation allotropique comme Ti.

Des éléments dits bêta-eutectoïde qui forment en outre avec Zr une réaction eutectoïde de décomposition de la phase β ; ce sont les éléments Fe, Cr, Ni, Cu, Si, Nb et V qui sont très solubles à la phase β et sont souvent pratiquement insolubles en phase α : par exemple, la solubilité de Fe ou de Cr est inférieure à 200 ppm dans la phase α à 800°C; ils précipitent sous forme de composés intermétalliques comme $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ et $\text{Zr}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$ dans le Zircaloy 2 et comme $\text{Zr}(\text{Cr}, \text{Fe})_2$ dans le Zircaloy 4

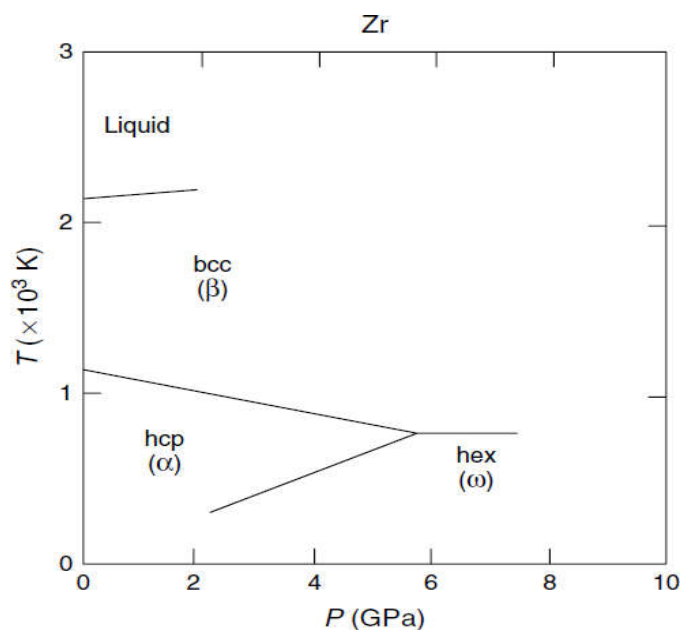


Figure I.6. Diagramme de phase température-pression du zirconium [10]

Tableau I.4. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du zirconium [10]

Phases	Structures		Paramètre de maille	Rapport axial(c/a)
	Structure cristalline	Groupe d'espace		
α	Hexagonale compacte (hc)	$P6_3/mmc$	$a = 3,2316$ $c = 5,1475$	1,5929
β	Cubique centrée	— $Im3m$	$a = 3,6090$	1,0
ω	Hexagonale	$P6/mmm$	$a = 5,036$ $c = 3,109$	0,617
ω'	Cubique centrée	— $Im3m$	—	—

La phase ω a été observée dans des films minces de zirconium déposés par pulvérisation ionique et justifier par la contrainte résiduelle importante (1,3 GPa), mesurée dans ces films. En outre, cette valeur peut être considérée comme inférieure à la contrainte microscopique réelle à l'intérieur des grains à cause de la détente aux joints de grains. Ainsi, des contraintes locales à proximité de la pression de transition α - ω (2 GPa) peut exister et pourrait expliquer la formation de la phase ω . Ces contraintes de compression pourraient être localement plus élevées que la valeur moyenne près de l'interface substrat-film ou à la surface du film par exemple et peut produire une organisation spécifique des grains. Le film présente une structure colonnaire perpendiculaire à la surface du film, le diamètre moyen des grains est d'environ 50 nm, avec une longueur de l'ordre de l'épaisseur du film [10].

Les conditions thermodynamiques d'un état d'équilibre ne sont généralement pas remplies au cours de la croissance de couches minces par des techniques de dépôt ionique. Dans de tels procédés, les atomes se condensant sur le substrat sont continuellement soumis à des collisions avec d'autres atomes bombardant la surface. Un flux élevé d'ions avec des énergies de l'ordre de 10 - 100 eV peuvent transférer une partie de leur énergie à la région surfacique. Ils peuvent également libérer une partie de leur énergie aux atomes de surface conduisant à une température localement élevée. La combinaison de la création de sites de nucléation avec un transfert concomitant d'impulsion d'ions et d'énergie est pensée pour expliquer l'apparition de la phase ω de l'état du non-équilibre. La phase ω révèle une stabilité thermique relativement élevée, car un recuit aussi élevé que 700°C est nécessaire pour observer une transformation ω - α [10].

I.5.Nitrure de zirconium

I.5.1.Définition

Le nitrure de zirconium est un revêtement céramique appliqué par dépôt physique en phase vapeur. Il possède un ensemble de propriétés particulièrement intéressantes pour le taraudage de l'aluminium et des alliages d'aluminium, du laiton, du cuivre et des alliages de titane.

I.5.2.Structure de ZrN

La formule chimique ZrN et la structure cristallographique cubique face centrée et le paramètre de réseau $4,56 \text{ \AA}$ [8]. Sa masse molaire $M=105,23 \text{ g}$; sa densité $d = 7,09 \text{ g/cm}^3$; sa température de fusion est très élevée $T_f = 2980 \pm 50^\circ\text{C}$; c'est un composé très stable car l'énergie de liaison est très élevée N-Zr soit $135 \pm 6 \text{ Kcal/mol}$ [7].

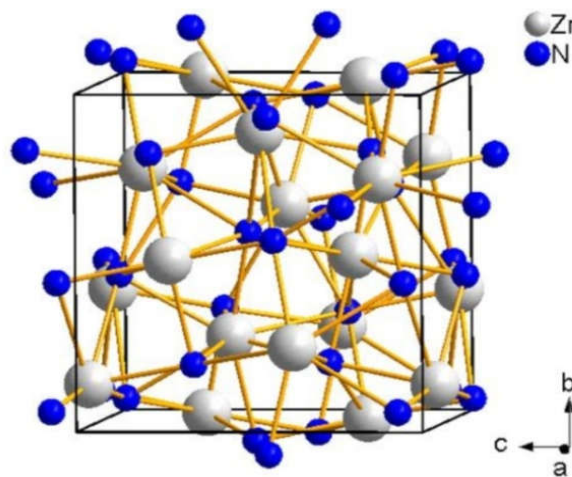


Figure I.7.Représentation schématique de la structure de ZrN

I.5.3.Diagramme d'équilibre de ZrN

La Figure I.8 présente une large gamme de stœchiométrie implique une modification importante des propriétés du nitrure en fonction du rapport N/Zr, comme pour le carbure de zirconium. La solubilité de l'azote dans les phases α -Zr et β -Zr est beaucoup plus élevée que celle du carbone dans le zirconium ; la limite de solubilité de l'azote dans l' α -Zr est de 3 % en masse, alors qu'elle est de 0,8 % dans la phase β -Zr. La température de transformation de α -Zr en β -Zr dépend de la teneur en azote. Le seul composé intermédiaire stable du système Zr-N est le mononitrure de zirconium ZrN avec une large gamme de stœchiométrie qui s'étend de 9 à 13,5 % en

masse d'azote. Cependant, des phases métastables de ZrN_2 , Zr_3N_4 et ZrN_x ($x>1$) ont été rapportées pour les couches minces de ZrN . Certaines données cristallographiques des différentes phases du système Zr-N sont présentées dans le tableau I.5 [10].

Tableau I.5. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-N [10]

Phase	Composition (en masse%)	Structure Cristalline	Groupe d'espace	Paramètre de maille ($\text{\AA}$)
$\alpha\text{-Zr}$	0 à 24,7	Hexagonale Simple	P63/mmc	$a = 3,242$ $c = 5,169$
$\beta\text{-Zr}$	0 à 5	Cubique Centrée	Im 3m	$a = 3,609$
ZrN	40 à 50	Cubique à face centrées	Fm3m	$a = 4,693$

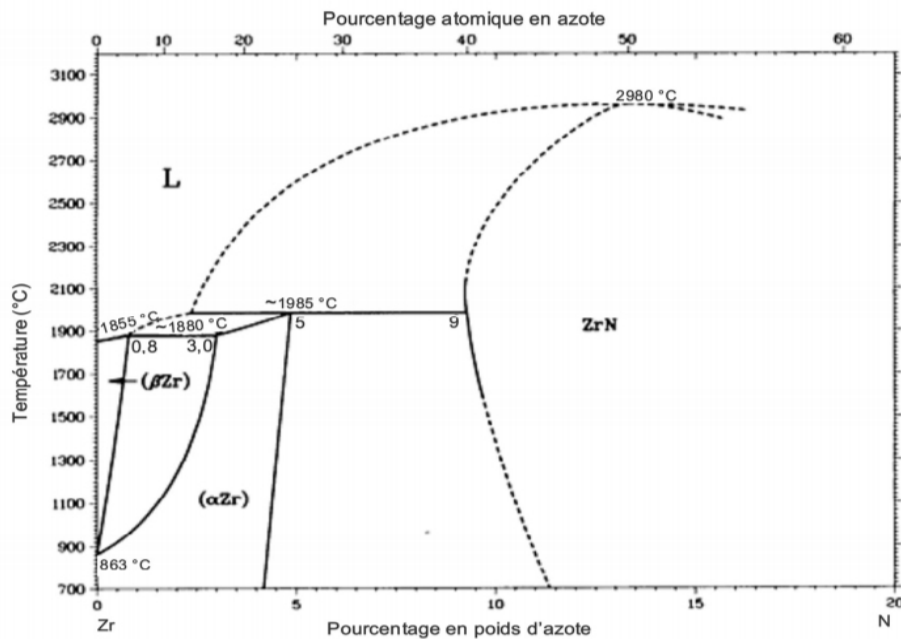


Figure I.8. Diagramme d'équilibre Zr-N [10].

I.5.4. Propriétés mécaniques de ZrN.

Les propriétés mécaniques des couches de ZrN diminuent généralement après un recuit provoqué par la croissance des grains et la relaxation des contraintes [10, 11]. D'autre part, il a été mentionné que la dureté (H) et le module d'Young (E) augmentent jusqu'à un maximum de 30 GPa et 300 GPa respectivement, en augmentant le taux d'azote jusqu'à la stoechiométrie (ZrN_{1.01}), Figure I.11. Mais pour une teneur en azote plus élevée, les propriétés mécaniques chutent de manière monotone [9]. Ceci suit à l'identique le comportement des propriétés mécaniques en fonction du rapport C/Zr pour les films ZrC. Cette tendance suit l'évolution de la taille des grains.

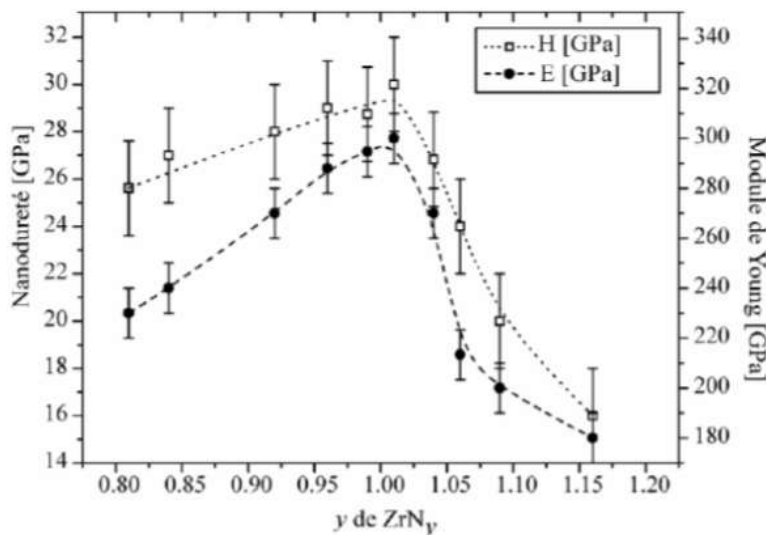


Figure I.9. Relation des propriétés mécaniques (H et E) avec la stoechiométrie de ZrN [9]

I.6. L'oxyde de Zirconium (Zr-O)

I.6.1. Structure de Zr-O

Il n'y a pas de forme massive stable connue de ZrO [15]. Une structure cubique de sel gemme a déjà été suggérée d'exister, cependant, il n'a pas été possible de trouver un rapport expérimental sans ambiguïté de cette structure dans la littérature. Très récemment, Puchala et Van der Ven [15] ont utilisé une approche d'expansion de cluster pour prédire une phase ZrO hexagonale stable basée sur la structure TiO.

Des structures ZrO candidatent à l'aide d'un algorithme de recherche de structure aléatoire a b initio (AIRSS) (La figure I.10) [15].

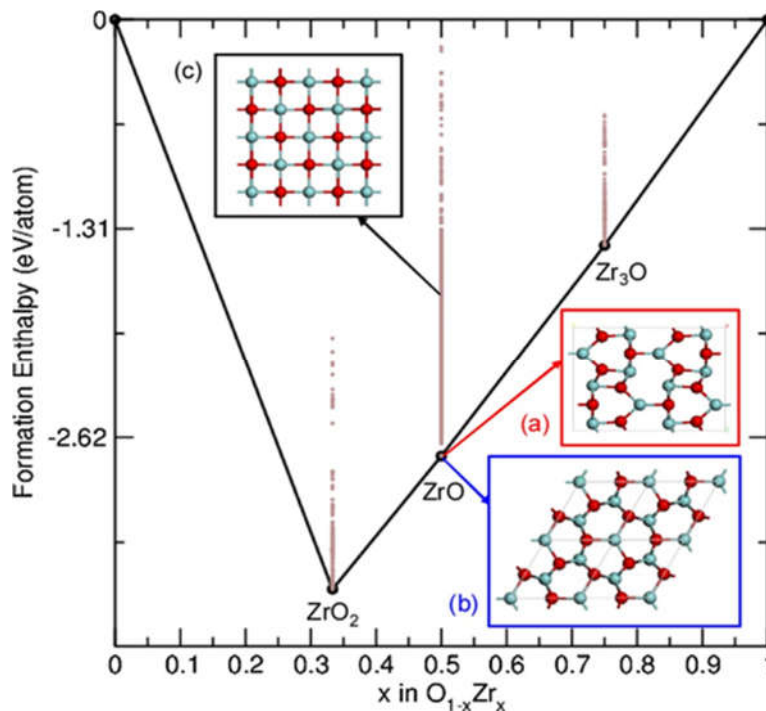


Figure I.10. Coque convexe de l'O(1 fois) ZrX système. Les deux formes stables de ZrO sont représentées ; la structure orthorhombique (a) a une symétrie Cm ($a \approx 3,24 \text{ \AA}$, $b \approx 12,21 \text{ \AA}$, et $c \approx 8,59 \text{ \AA}$) et la structure hexagonale (b) a une symétrie P-62m ($a \approx 5,31 \text{ \AA}$ et $c \approx 3,20 \text{ \AA}$). La structure de sel gemme cubique rapportée expérimentalement (c) est également illustrée ($a \approx 4,62 \text{ \AA}$). Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge [15]

En résumé, la structure hexagonale est la seule structure ZrO candidate. Nous proposons donc que la phase sous-oxyde ait la structure hexagonale illustrée à la figure I-10 b [15].

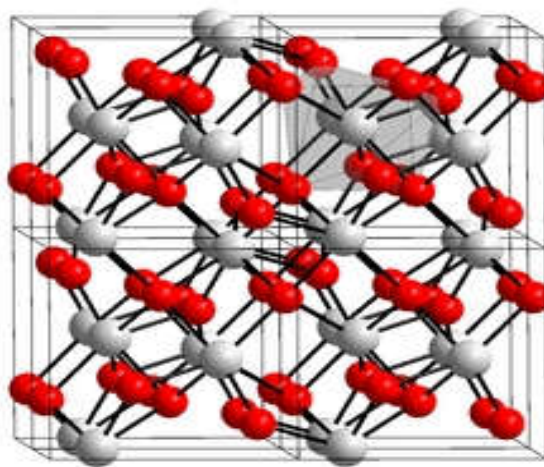


Figure I.11. Structure cristalline du dioxyde de zirconium $\text{O}^{2-} - \text{Zr}^{+}$

I.6.2. Diagramme d'équilibre Zr-O

Le diagramme d'équilibre Zr-O indique que la seule phase stable de l'oxyde de zirconium est ZrO_2 (zircone) présente trois formes allotropiques de cette phase qui sont: monoclinique (zircone α), tétragonale ou quadratique (zircone β) et cubique (zircone γ) (Figure I.12). Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Zr-O sont présentées dans le Tableau I-6. La solubilité de l'oxygène dans l' α -zirconium est élevée avec une large gamme de solutions solides s'étendant jusqu'à 26 % en masse d'oxygène alors qu'elle est plus faible dans la phase Zr à haute température. Les températures de transition, sensibles aux impuretés, sont : monocliniques-tétragonale à 1170°C et tétragonale-cubiques à 2370 °C. Le domaine d'existence de la phase cubique s'étend jusqu'à 2680°C [10].

Tableau I.6. Structures cristallines et paramètres de maille des formes allotropiques du système Zr-O, α - ZrO_2 , β - ZrO_2 et γ - ZrO [10].

Phase	Composition (en masse%)	Structure Cristalline	Group d'espace	Paramètre de maille(A°)
α -Zr	0 à 8,6	Hexagonale Simple	P63/mmc	a =3,242 C=5,147
β -Zr	0 à 2,0	Cubique Centrée	Im 3m	a =3,609
γ - ZrO_{2-x}	22 à 25,9	Cubique à face centrées	Fm3m	a =5,128
α - ZrO_{2-x}	25,9	Monoclinique	P21 /c	a =5,1505 C =2,5116
β - ZrO_{2-x}	25,8 à 25,9	Quadratique	P42 /nmc	a =3,64 C =5,27

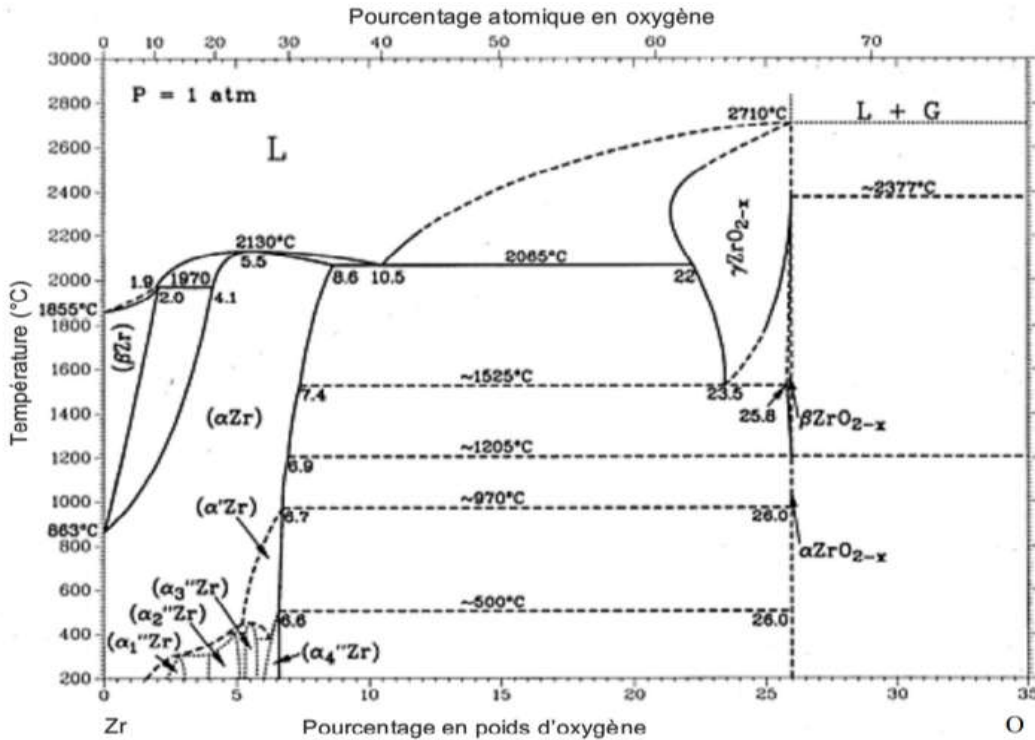


Figure I.12. Diagramme d'équilibre Zr-O [10].

I.7.1. Revêtement ZrON

Les oxynitrures de métaux de transition et en particulier les oxynitrures de zirconium (ZrO_xN_y) ont suscité un intérêt considérable dans un large éventail d'applications. Les films de ZrO_xN_y conviennent à une utilisation dans des applications électroniques telles que les diélectriques de grille [11]. Le Film de ZrO_xN_y est utilisé comme élément capteur de température (modèle Cernox TM) dans des champs magnétiques jusqu'à 32 T fonctionnant à des températures comprises entre 2 et 286 K [12]. ZrO_xN_y sont utilisées comme revêtement résistant à la corrosion [13]. Récemment, ZrO_xN_y comme couches minces ont été proposés pour des applications décoratives [14] comme les montures de lunettes, les boîtiers de montres-bracelets et les bracelets. Dans ces matériaux, les variations de la quantité d'oxygène/azote nous permettent d'adapter les propriétés du film, à l'origine d'une large gamme de couleurs.

L'incorporation d' O_2 dans le film Zr-N conduit à la formation d'une solution solide saturée, ce qui améliore la dureté. La teneur en oxygène dans les films de Zr-O-N joue un rôle très important dans la gouvernance des propriétés mécaniques, thermiques et tribologiques de ces films [16].

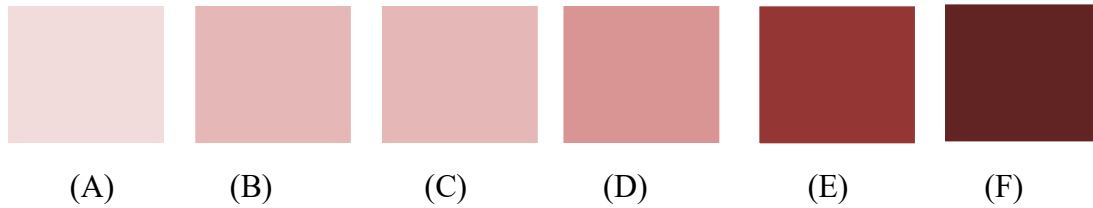


Figure I.13. Couleur des revêtements ZrON pour $O_2(x)$: (A) 0%, (B) dix%, (C) 20 %
 , (D) 30 %, (E) 50 %, (F) 100 % [16].

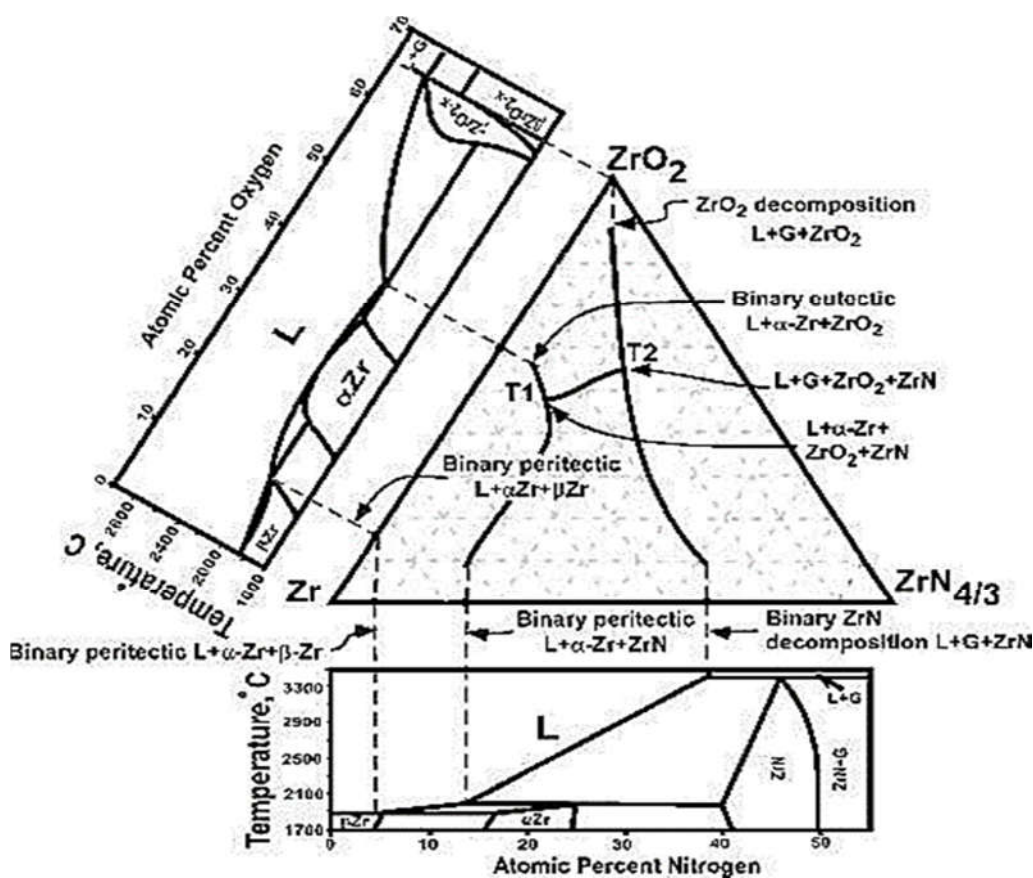


Figure I.14. Relation schématique des phases du système Zr–O–N. Les points invariants binaires sont dérivés des diagrammes Zr–O et Zr– N [16].

I.7.2. Propriétés mécaniques des films Zr-ON

Zr-ON avec le changement de débit d' O_2 . Le comportement de la contrainte résiduelle est en bon accord avec celui du paramètre de réseau et suit la tendance inverse. Comme on peut le voir de Tableau I.7, la contrainte de compression s'est avérée présente dans tous les films. Au départ, un peu de changement dans le débit d' O_2 , de 0 à 5 sccm (zone I : nitrures de zirconium),

conduit à faire passer la contrainte résiduelle de -2,54 GPa à -2,70 GPa. Augmentation supplémentaire de O₂ le débit (zone II : oxyde et nitrure de zirconium) induit dans un premier temps, une stabilisation des contraintes résiduelles à environ -2,74 GPa puis diminue à -1,94 GPa lorsque O₂ le débit a atteint 12 sccm.

La montée des contraintes résiduelles à faible O₂ le contenu pourrait être attribué à la création de défauts de réseau dans la structure du film en raison de l'incorporation d'O₂ dans le ZrN, qui agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations, ce qui entraîne une amélioration de la dureté [16].

Tableau I.7. Taille des cristallites, microdéformation du réseau et contrainte résiduelle des films ZrON déposés à différents débits d'O₂ [16].

Flux O ₂ Taux (Sccm)	Cristallite ZrN Taille (nm)	Cristallite ZrO Taille (nm)	Réseaux ZrN	Résiduel Contrainte (-Gpa)
0	19,5	-	0,0046	2,54
5	22,8	-	0,0086	2.63
8	8,7	7,6	0,00496	2,70
dix	7,1	18,8	0,0381	2,73
12	7,0	19,3	0,0361	1,80

A plus haut débits d'O₂, la concentration en atomes Oxygène augmente encore, favorisant la formation de plus d'oxydes. De plus, la contrainte résiduelle dans le film ZrN est généralement plus élevée que celle dans les films déposés à plus haut débit d'O₂ parce que ZrN est électriquement plus conducteur que ZrO₂, ce qui entraîne un impact ionique plus élevé au même courant appliqué.

I.8.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés :

- Une description détaillée sur les couches minces, les méthodes de fabrication et leurs applications dans les différents domaines
- Les propriétés structurales, physiques et mécaniques des systèmes binaires ZrN, et ZrO,
- L'influence d'oxygène sur les propriétés structurales et mécaniques du système binaire ZrN

Les propriétés structurales et mécaniques du système ternaire ZrON.

Chapitre II

ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCE

II.1.Introduction

Nous décrivons dans ce chapitre les principales techniques de dépôt utilisées pour fabriquer une couche mince. Les applications des couches minces sont multiples, cependant on retrouve toujours à la base le même principe utilisant un matériau composite dont les propriétés de surface sont différentes de celles du matériau solide. Une couche mince est le résultat de la superposition d'atomes d'un matériau donné sur un substrat jusqu'à un nombre désiré de couches atomiques. De cette définition, on comprend qu'il est possible, selon les conditions expérimentales, d'observer de nouvelles phases cristallines stables. Les progrès enregistrés dans les techniques de fabrication des couches minces et leur contrôle in situ ont permis de synthétiser des matériaux dotés de certaines propriétés physiques nouvelles jamais observées sur les corps massifs habituels.

De nombreuses recherches sont en cours pour développer de nouveaux matériaux en couches minces qui ont des propriétés appropriées pour répondre aux besoins de la technologie. Parmi ces domaines d'application, nous citons : la miniaturisation des composants électroniques, la fabrication de détecteurs ponctuels en optoélectronique, l'amélioration de la capacité de stockage de données en informatique, la réalisation de guides d'ondes planaires en optique, la réalisation de capteurs magnétiques ou piézoélectriques ou de cellules solaires en le domaine du photovoltaïque. Les procédés de fabrication des couches minces sont devenus très variés. Le choix de la technique de dépôt dépend donc des résultats attendus. Selon l'effet mis en œuvre dans le procédé de dépôt de couches minces, ces méthodes peuvent être classées en deux groupes : les méthodes physiques et les méthodes chimiques. On rappelle dans ce qui suit quelques techniques de réalisation de couches minces. [17]

II.2.Méthodes de déposition des couches minces

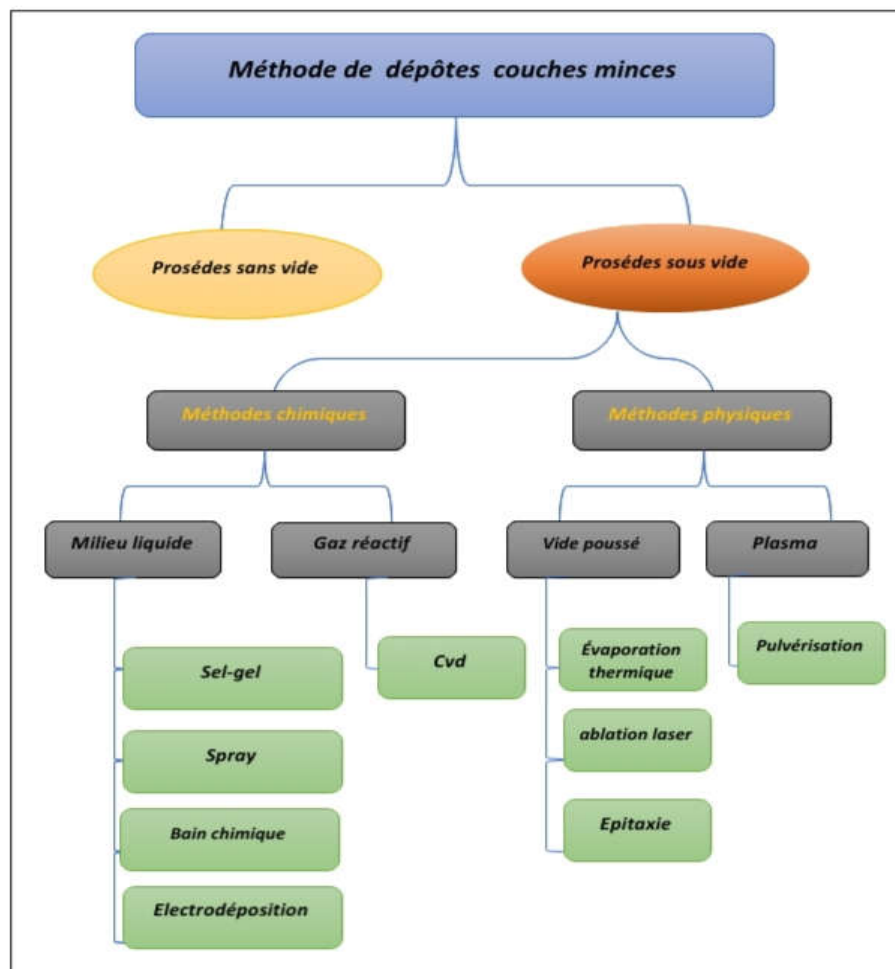
Il existe un grand nombre de techniques utilisant des produits en phase vapeur pour réaliser des couches minces ; ils peuvent être classés en deux groupes :

- Le premier groupe comprend des méthodes basées sur des réactions chimiques. C'est un procédé utilisé industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité très variés (électronique, aéronautique, décoration, etc.). Le plus désavantageux un facteur important qui limite la diffusion des techniques CVD dans l'industrie est la température élevée ($> 800^{\circ}\text{C}$) nécessaire à la décomposition thermique des halogénures gazeux utilisés pour réaliser les dépôts. De plus, ces techniques mettent en jeu des procédés complexes et mettent

en présence des produits toxiques et/ou explosifs donc dangereux pour l'homme mais aussi pour l'installation elle-même car la croissance des couches se fait dans une atmosphère réactive qui peut attaquer le substrat ou les équipements [17].

• Le deuxième groupe englobe les techniques de dépôt physique qui reposent soit sur un procédé d'évaporation thermique, soit sur un procédé d'éjection de matière par pulvérisation cathodique. Les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD) sont parmi les applications les plus utilisées pour réaliser des couches minces en raison des basses températures utilisées par rapport à d'autres techniques telles que le dépôt CVD qui nécessitent des températures élevées ($>800^{\circ}\text{C}$). L'objectif est de transférer des atomes d'une source solide ou liquide vers un substrat où les couches se condensent et se construisent grâce aux éléments libérés par la source à l'état gazeux [17] (Figure II.1).

Figure II.1.Présentation des principaux procédés de dépôt des couches minces



II.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur impliquent, comme leur nom l'indique, la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre des précurseurs mis sous leurs formes gazeuses au moyen d'une énergie d'activation. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz vecteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats chauffés. Cette réaction chimique nécessite un apport de chaleur du substrat réalisé soit par effet Joule, induction, rayonnement thermique ou laser. Les procédés CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les procédés de synthèse les plus couramment utilisés sont :

✓ *Dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique, soit à basse pression.*

✓ *Dépôt par pyrolyse d'aérosols, également appelé "spray pyrolyse" à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel, cette technique est largement utilisée notamment pour les oxydes car les dépôts se font sous atmosphère normale.*

✓ *Dépôt de couche atomique (ALD) ou épitaxie (ALE) et photo-ALE.*

✓ *Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), photo-CVD et récemment dépôt par électrophorèse pour les films « nanofils » TCO.*

La technique CVD est un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés, elle permet la cristallisation des films sans recourir au recuit ; le contrôle de la composition lors du dépôt, la réalisation d'un dépôt d'épaisseur et de composition homogène présentant en plus une excellente adhérence. La technique CVD présente de nombreux inconvénients, par exemple des difficultés matérielles et des dispositifs expérimentaux assez complexes et coûteux. A cela s'ajoute le choix de précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils. Mais l'inconvénient majeur est lié au fait que des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés lors du dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à cet appareil un système de dégazage [18].

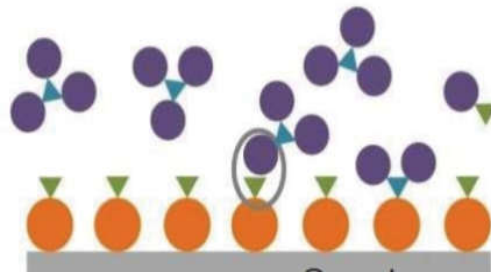


Figure II.2.Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [18]

II.2.1.1.Le procédé Sol–Gel

Le procédé est généralement utilisé pour fabriquer chimiquement des couches minces d'oxyde métallique ou de verres, par exemple ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain). Il faut avoir une solution (SOL) en suspension stable à partir des précurseurs chimiques, qui peut être obtenue en mélangeant deux autres solutions écurie. Le SOL est ensuite mélangé avec un solvant pour former le GEL. Le substrat est placé sur le plateau d'une centrifugeuse, au fond d'une cuve contenant le «SOL + GEL». Les SOLS évoluent au cours de l'étape de gélification et donnent naissance à un réseau solide qui se forme sur le substrat. Le solvant est éliminé par centrifugation. La manipulation peut être répétée plusieurs fois après séchage et recuit pour produire des multicouches [17].

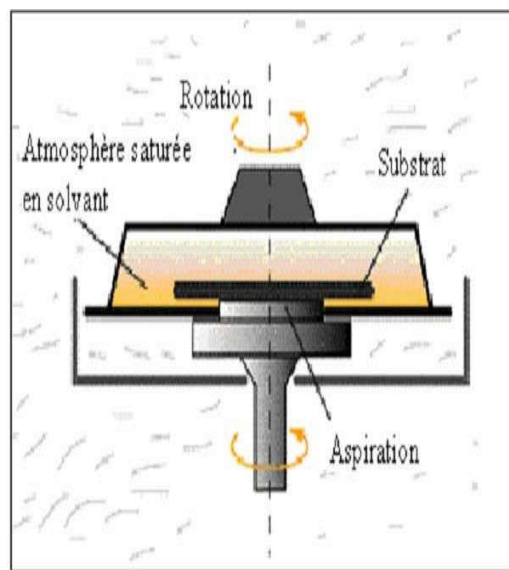


Figure II.3.Dispositif expérimental de dépôt par spin-coating [17].

II.2.1.2.L'électrodéposition

Cette méthode consiste à incorporer de fines particules solides de natures diverses dans une matrice métallique à électro déposer. L'incorporation de particules dans la matrice métallique commence par un piégeage mécanique où un certain nombre de particules sont entourées d'un nuage d'ions métalliques, puis le transportent sous un mouvement électrophorétique, enfin les particules chargées positivement sont attirées vers la cathode et forment un lien physique, suivi par un phénomène d'adsorption qui fixe en permanence les particules à la surface de la cathode qui constitue le substrat [17].

II.2.1.3.Spray pyrolyse

Cette méthode consiste à projeter une solution vaporisée de deux ou plusieurs composés réactifs à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé, ce qui active thermiquement la réaction chimique entre les composés réactifs et le substrat [19]. Le principe de cette technique repose sur la formation de gouttelettes d'une solution contenant les différents constituants du composé transportées par un flux pour être déposées sur un substrat chauffé par un système de chauffage à des températures appropriées (l'activation de la réaction chimique entre composés). Ainsi le solvant s'évapore et les autres éléments réagissent pour former le composé final (d'où le nom de pyrolyse : «**pyro**» pour chaleur et «**lyse** » pour décomposition). Cette expérience peut être réalisée sous atmosphère normale, comme elle peut être réalisée dans une chambre de réaction sous un vide de l'ordre de 50 Torr [19].

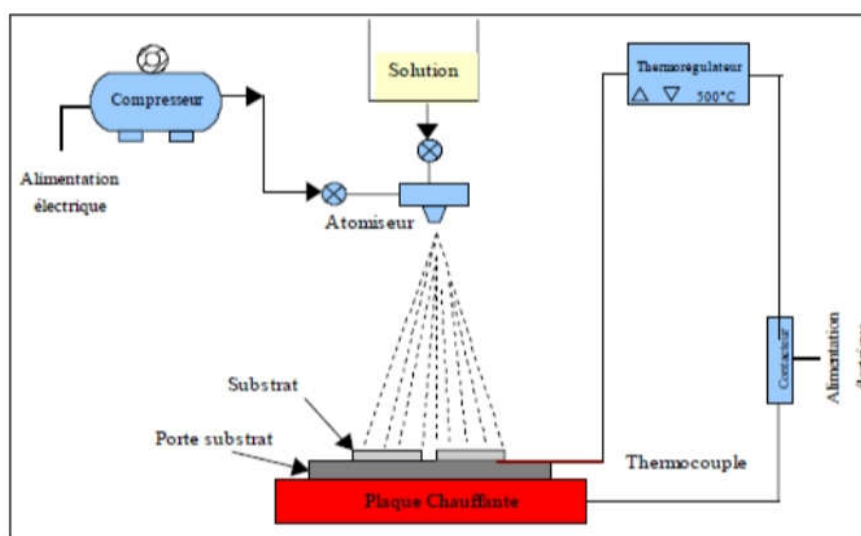


Figure II.4.Diagramme schématique d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse[19].

II.2.2. Dépôt physiques en phase vapeur (PVD)

La technique PVD consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer. Ce dernier étant dans un creuset sous vide est chauffé à haute température. Une fois évaporé, le matériau se dépose par condensation sur le substrat, formant ainsi la couche mince [18].

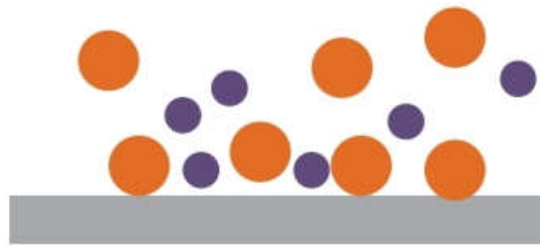


Figure II.5. Dépôt physiques en phase vapeur (PVD) [18].

II.2.2.1. L'évaporation thermique

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à revêtir. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfringent par effet Joule, par induction, et à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique [20]. Les différents modes de chauffage sont illustrés sur la Figure II.6.

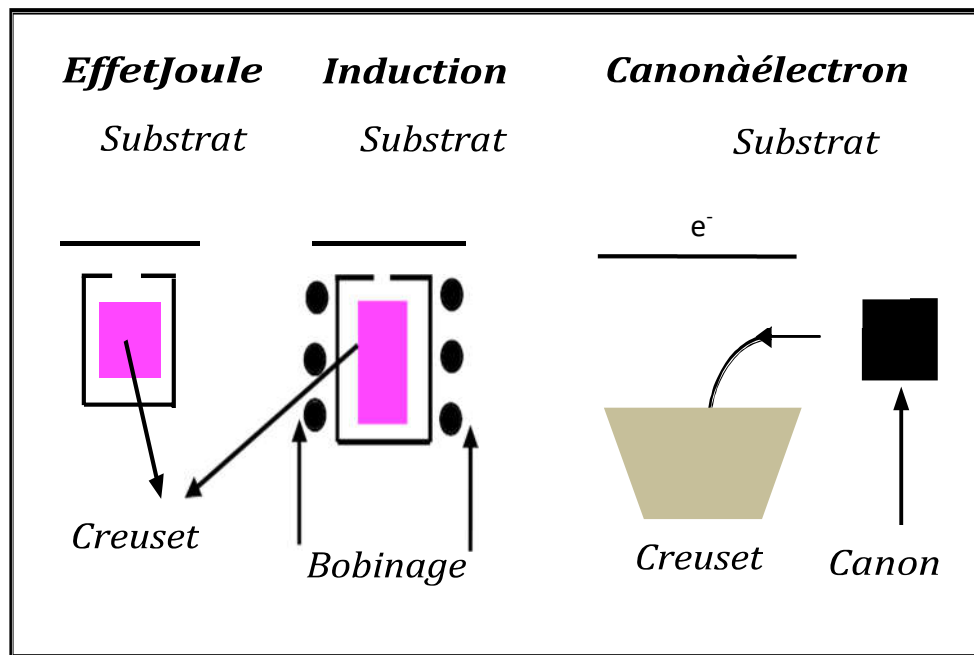


Figure II.6. Méthodes de chauffages en évaporation thermique sous vide [20].

L'évaporation thermique est une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus que la pression pendant le dépôt est faible [20].

II.2.2.2. Ablation Laser

Il s'agit d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de haute intensité envoyé sur une cible constituée du matériau à déposer sur le substrat. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation s'effectuant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation-dépôt est plus complexe, car un panache de plasma se forme localement et les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, c'est un avantage très important pour les dépôts réalisés dans un environnement ultra-vide [20].

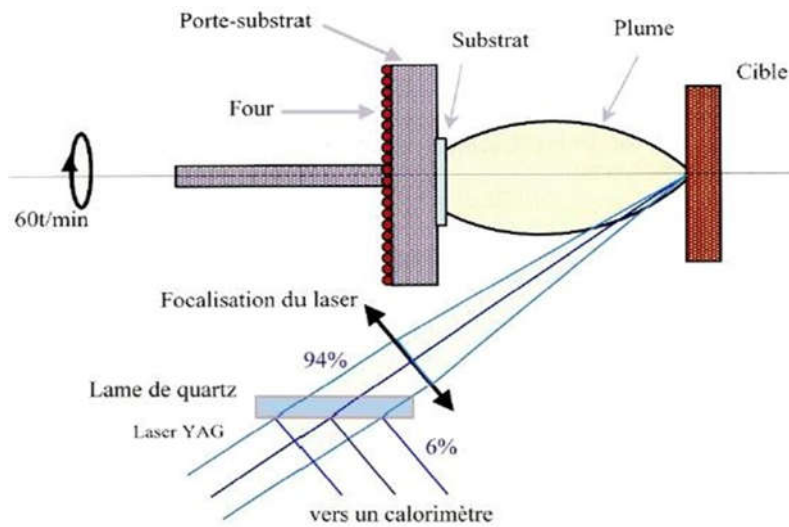


Figure II.7.Principe de l'ablation laser pulsée [20].

II.2.2.3.Epitaxie par jets moléculaires (MBE : Moléculaire beame pitaxy)

La technique permet de réaliser des dépôts monocristallins et des homo-épitaxies (matériau A sur support A) à basse température (400-600°C pour Si). Les basses températures d'épitaxie impliquent de travailler avec des vitesses lentes (quelques Å/s) afin de laisser le temps aux atomes arrivant en surface de migrer.

par diffusion de la surface vers les sites cristallographiques. Pour obtenir des films purs, compte tenu de ces vitesses lentes, il faut donc travailler avec des vides très poussés, dits UHV (Ultra-High-Vacuum), plus précisément à 10^{-10} torr. Le principe du dépôt est d'évaporer le matériau à déposer en le chauffant par effet Joule, par rayonnement (cellule de Knudsen) ou par bombardement électronique (canon à électrons). De plus, sous UHV, le libre parcours moyen parcouru par un atome est très grand, ce qui implique que les flux d'atomes évaporés sont directionnels, les atomes se déplaçant en ligne droite sans aucun choc avant de se déposer sur le substrat. C'est pour cette raison que l'on parle de jets moléculaires ou atomiques. Un tel vide impose des contraintes importantes (problème de frottement mécanique sous UHV, dégazage, transfert d'échantillons) ce qui rend cette technique lourde et nécessite un savoir-faire important [20].

II.2.2.4. Pulvérisation cathodique (Sputtering)

Le principe de base de la pulvérisation cathodique (figure II.8) est de bombarder une cible (cathode) avec un gaz neutre (généralement de l'argon) afin de pulvériser les atomes constituant la cible. Ces atomes pulvérisés vont ensuite se déposer sur le substrat qui fait office d'anode. Une tension de quelques KV appliquée entre l'anode et la cathode provoque une décharge électrique dans le gaz sous basse pression. En pulvérisation cathodique, on distingue la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple, l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que du gaz argon pur est utilisé pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère plasma est réactive, c'est-à-dire qu'un certain pourcentage de gaz actif est introduit dans l'argon (oxygène O_2 ou azote N_2). Dans chacun de ces deux cas, la cible peut être constituée d'un seul élément ou d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, selon le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu ou haute fréquence [20].

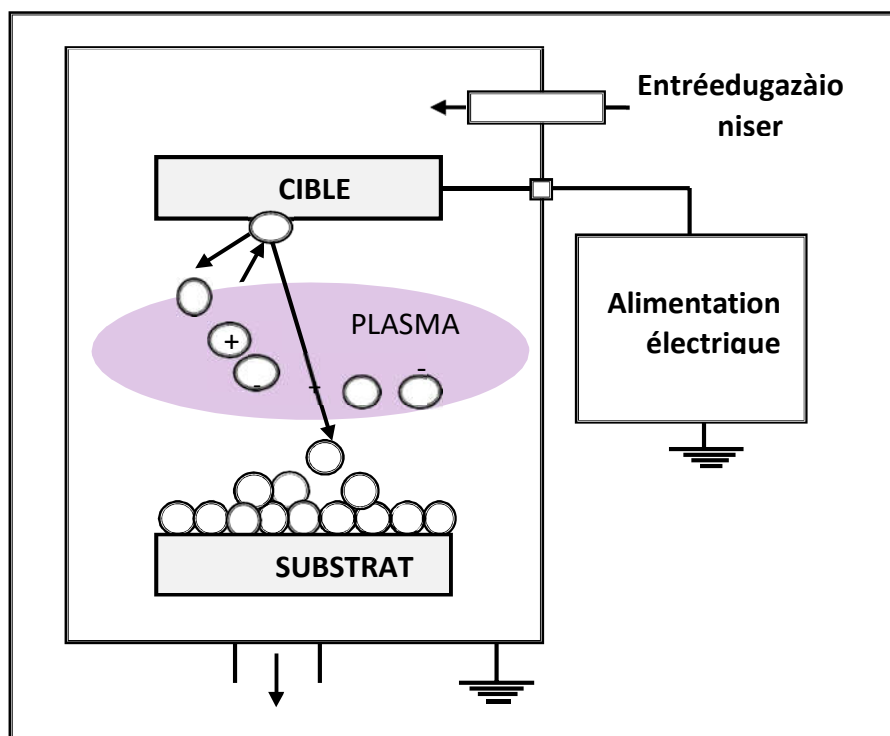


Figure II.8. Principe d'installation de dépôt par pulvérisation [20].

Trois éléments essentiels composent une installation de pulvérisation typique [21] :

- *Une chambre de dépôt équipée pour la pulvérisation*
- *Un système de pompage (primaire et secondaire) permettant d'atteindre une pression avant dépôt inférieure ou égale à 10^{-4} Pa afin de maintenir une pression dynamique la plus stable possible à la valeur de fonctionnement souhaitée.*
- *Un générateur de courante haute tension à courant continu (DC) ou radiofréquence (RF).*

Le solide à déposer se présente sous la forme d'un disque de quelques millimètres d'épaisseur, appelé cible, car sa surface - au moins égale à celle du substrat - est soumise à un bombardement par des particules énergétiques. La cible est fixée à une électrode refroidie par circulation d'eau (la cathode), qui est reliée à la borne négative du générateur. Parallèlement à la cible et à quelques centimètres de celle-ci, se trouve une seconde électrode (l'anode) servant de porte-substrat et reliée à la masse [21].

II.2.2.4.1. Le plasma

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasmas dont l'émission lumineuse sera pour nous un moyen de contrôle lors du dépôt. On s'intéresse particulièrement aux plasmas froids, c'est-à-dire aux plasmas dont le degré d'ionisation est faible, typiquement inférieur à 10^{-4} .

Nous présenterons brièvement les principales caractéristiques des plasmas qui sont des milieux extrêmement complexes car composés de nombreuses espèces chimiques. Ils sont constitués d'un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Le système qui est hors d'équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est composé de particules neutres et de particules chargées [21].

- **Neutres stables** : Ce sont des atomes ou des molécules qui, pendant des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils sont plus nombreux que toutes les autres espèces de particules [21].

- **Électrons** ; Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. En raison de leur très faible masse, ils se déplacent beaucoup plus rapidement, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons plus loin, aux perturbations

électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas [21].

- **Ions** : Dans une décharge très puissante, les ions sont généralement de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple, pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent apparaître sous forme de structures moléculaires plus complexes du fait des réactions ion-molécule qui conduisent à une polymérisation en phase gazeuse [21].

- **Photons** : Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation d'états électroniques : ils ont donc une énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et portent donc une information sur la composition du plasma [21]

a.Interaction Ions–Cible

Les différents phénomènes d'interaction ion-cible sont schématisés sur la Figure II.9. Les ions incidents peuvent soit s'implanter en créant des défauts interstitiels ou des lacunes, soit donner naissance à des espèces qui se retrouvent en phase gazeuse. Dans cette phase, nous pouvons trouver [21] :

- *atomes cibles,*
- *les ions rétrodiffusés,*
- *les atomes rétrodiffusés résultant de la neutralisation des ions incidents,*
- *ions et électrons secondaires,*
- *photons et rayons X.*

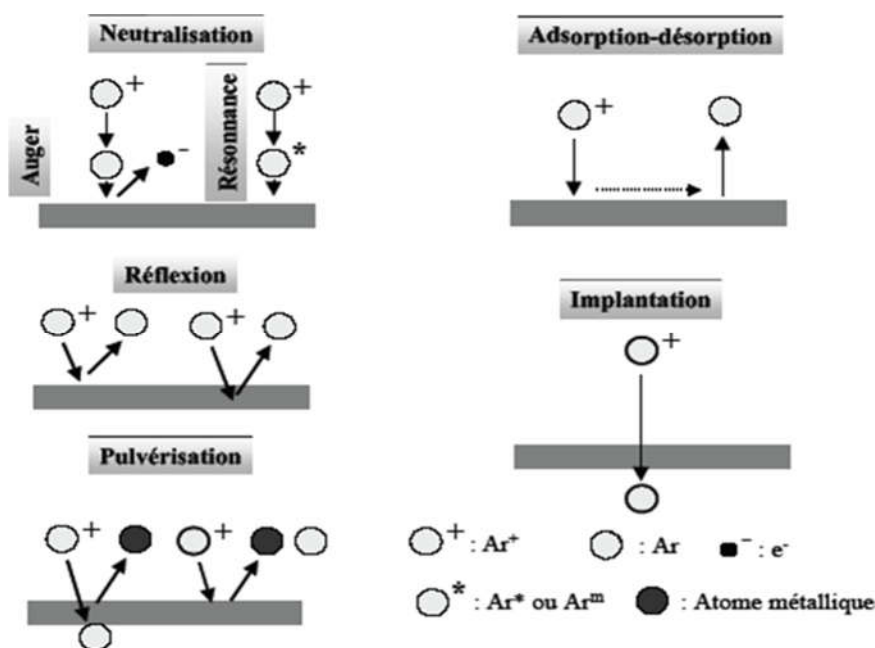


Figure.II.9. Phénomènes d'interaction ions-cible [21]

II.2.2.4.2. Pulvérisation cathodique de type magnétron

La technique de dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique est l'un des procédés plasma les plus utilisés dans l'industrie de la microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques. La particularité de ce procédé est de réaliser le dépôt d'un matériau hors équilibre thermodynamique : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et non sous forme thermique par chauffage comme c'est le cas en CVD. Ainsi, des dépôts de couches minces denses et isolantes peuvent être réalisés à des températures proches de l'ambiante, typiquement inférieures à 100 °C.

De plus, la pulvérisation cathodique permet la fabrication de couches minces de matériaux complexes, tels que des alliages, ce qui n'est pas aussi facile par évaporation sous vide. En effet il n'est pas possible de prélever un échantillon solide de l'alliage, de le placer dans un creuset et de l'évaporer par simple chauffage, principalement car les différents constituants de l'alliage ont des points de vaporisation différents. et que le chauffage à une température donnée conduit nécessairement à des émissions de vapeur dans des proportions différentes de celles de la source. Ceci conduit à une évolution de la composition de la source et par conséquent une évolution permanente de la composition de la vapeur et donc du dépôt. Or, les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constitutives des matériaux d'alliage et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasiment identique. Cependant, la répartition spatiale (dépendant de la masse molaire des

différents éléments constitutifs du dépôt) n'est pas toujours la même d'un constituant à l'autre et il faudra parfois ajuster les paramètres électriques de la source pour être le plus proche possible à la composition désirée. Au sein du réacteur, les cibles sont disposées sur des plaques de cuivre contenant les aimants du magnétron et le circuit de refroidissement. L'eau froide circule à l'intérieur de ces semelles séparées des cibles par une fine feuille de graphite dont la conductivité thermique est très élevée [22].

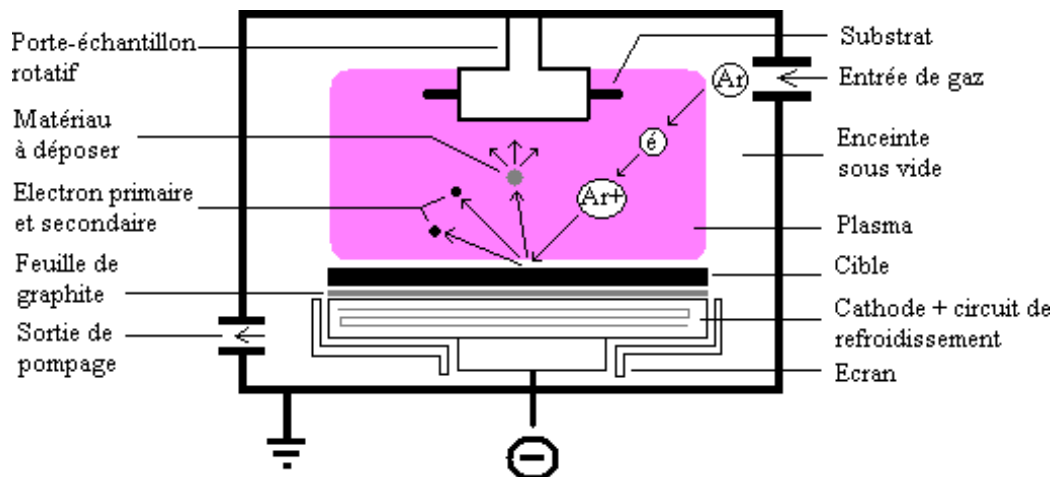


Figure II.10. Schéma de la configuration interne de l'enceinte de pulvérisation cathodique magnétron et du principe de fonctionnement général [22].

II.3. Techniques de caractérisations

II.3.1. Caractérisations structurales

II.3.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est principalement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans un matériau et leurs orientations cristallines. La diffraction est le résultat de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome. Cette notion d'interférence prend toute son ampleur lorsque l'objet a une structure périodique avec un paramètre de maille comparable à la longueur d'onde du rayonnement X. La méthode générale consiste à irradier l'échantillon avec des rayons X.

Rayons X monochromatiques, puis mesurer l'intensité des rayons X diffusés élastiquement dans une direction donnée. Les rayons X diffusés interfèrent les uns avec les autres et l'intensité a donc des maxima dans certaines directions ; c'est ce qu'on appelle le phénomène de « diffraction ». La figure II. 11 schématise le principe de la diffraction des

rayons X. On rappelle que la longueur d'onde du faisceau incident doit être de l'ordre de grandeur des distances inter réticulaires. [23]

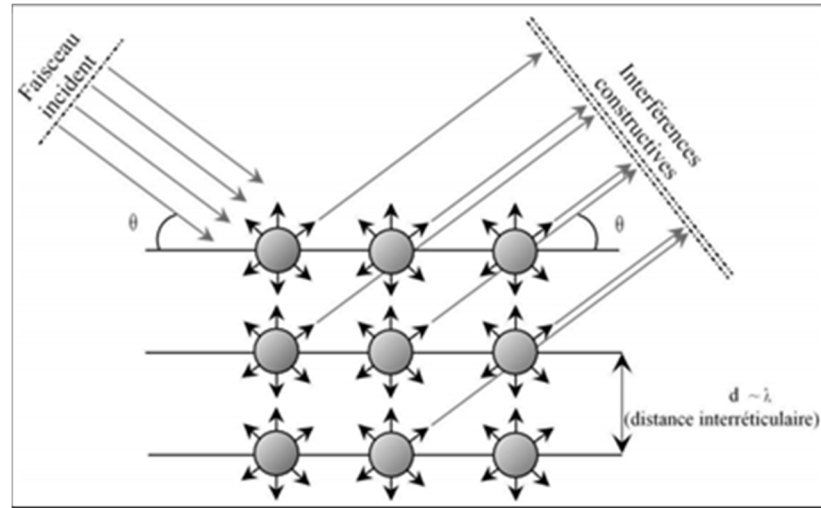


Figure II.11. Schéma de principe de la diffraction des rayons X [23].

Lorsque la différence de marche entre les rayons incidents et les rayons diffractés par les plans atomiques est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde, il y a interférence constructive. Soit 2θ l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés, il y a donc interférence constructive lorsque la loi de Bragg est satisfaite [23] :

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

Où [23] :

d_{hkl} est la distance inter réticulaire de la famille de plans ($h k l$),

θ l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon,

λ la longueur d'onde

n l'ordre de diffraction.

a. Diffraction en incidence rasante (GIXRD)

L'intérêt croissant pour l'analyse structurale de la surface ou d'une certaine épaisseur proche de la surface d'un matériau a permis l'essor ces dernières années de la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXRD – Grazing). Diffraction des rayons X d'incidence). Non destructive, cette technique a ouvert de nouvelles perspectives, plus particulièrement dans l'étude des modifications de la structure cristalline des couches minces qui apparaissent suite aux procédés de recuit, implantation ionique et autres.

La diffraction des rayons X en incidence rasante permet de déterminer la répartition en profondeur des différentes phases cristallines composant la surface d'un solide, entre quelques nanomètres et quelques micromètres en ajustant l'angle d'incidence α des rayons X sur la surface du solide. L'indice de réfraction des solides dans le domaine des rayons X étant très inférieur à l'unité (écart de 10^{-5} - 10^{-6}), une réflexion spéculaire ou quasi totale apparaît pour des angles d'incidence de quelques dixièmes de degré. A de tels angles, l'onde transmise est évanescence et sa profondeur de pénétration est très faible (quelques nanomètres, selon le matériau et la longueur d'onde des rayons X), mais celle-ci augmente très rapidement dès que l'angle d'incidence s'éloigne de cette valeur critique de réflexion totale α_c . A partir d'une telle propriété, l'analyse de surface d'un solide plan est alors possible en détectant la diffraction ou la fluorescence de la surface sous incidence rasante. En général, une expérience de diffraction sous incidence rasante ressemble à celle illustrée à la Figure II.12 [23]

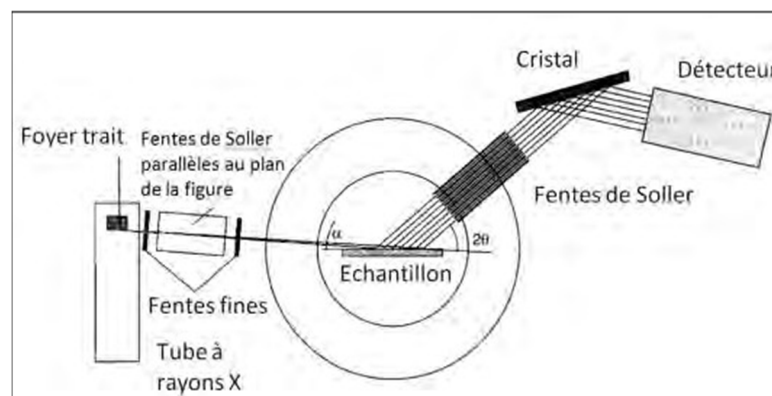


Figure II.12. Montage de diffraction X sous incidence rasante [23]

b. Identification des phases

L'analyse des diagrammes DRX nécessite une connaissance préalable de la structure cristalline des phases observées. Il est ainsi possible de calculer les différentes distances inter-réticulaires d_{hkl} de chaque famille de plans et de prédire, grâce à la loi de Bragg, où doivent être observés les pics de diffraction sur le diagramme DRX. L'identification des phases formées se fait par comparaison des spectres obtenus avec les fiches JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard Studies). Ces fiches listent les positions des pics associés aux différents plans des composés dont la structure est connue. La comparaison des positions angulaires des pics observés dans les diagrammes DRX expérimentaux avec les positions des pics de diffraction répertoriés dans ces fichiers, permet d'identifier les phases présentes dans le matériau.

Le grand nombre de phases existantes pour le système Ni/Si conduit à un chevauchement des pics de certaines phases cristallines, ce qui peut rendre encore plus difficile l'identification des phases. Les couches de siliciure analysées sont très fines. La quantité de matière qui diffracte est faible, donc les pics sont de faibles intensités et ils sont souvent parasités par le bruit de fond. Une acquisition suffisamment longue du signal dans le temps permet de s'affranchir de cet effet. Enfin, de nombreuses raies parasites provenant de l'expérience elle-même ou du substrat de silicium rendent difficile l'identification des pics associés aux siliciures formés [23].

II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du SEM (Figure II. 13) repose sur l'interaction entre le rayonnement et la matière. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons incident interagit avec la surface de l'objet à analyser différents phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger, photons X,... Si le détecteur correspondant est associé à chaque type d'émission, une grande variété d'informations sur l'échantillon peut être obtenue. L'optique électronique et la courte longueur d'onde du faisceau permettent d'obtenir des images avec une résolution élevée (de l'ordre de grandeur de 4 nm) et une bonne profondeur de champ [24].

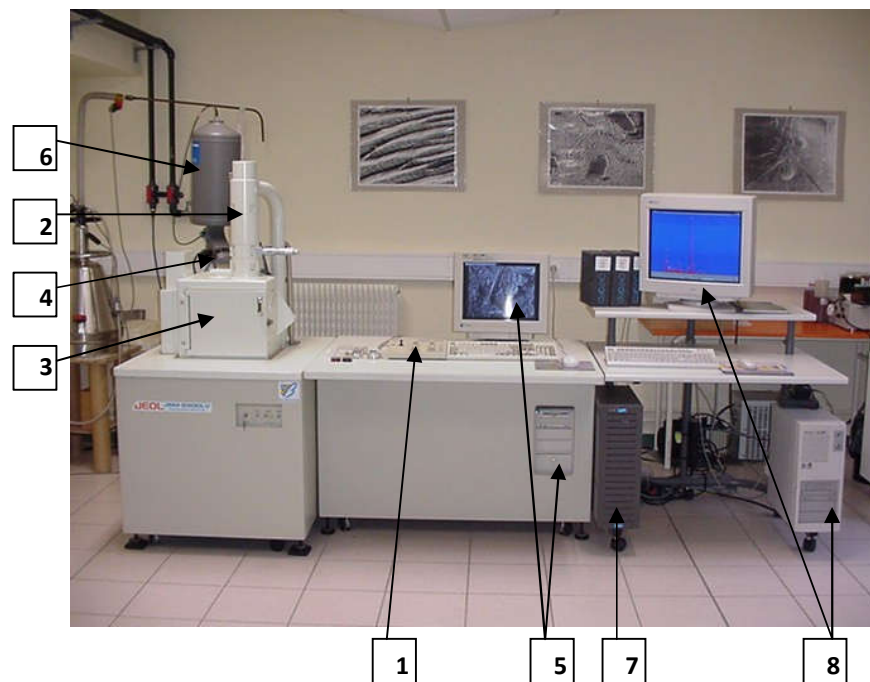


Figure II.13.Microscopie électronique à balayage (MEB) de type “JeolJSM-5900LV” [24].

(1) : Boîtier de pilotage manuel.

(2) : Colonne électronique permettant de générer et piloter le faisceau d'électrons.

(3) : Chambre.

(4) : Détecteur permettant de collecter les électrons émis par l'échantillon.

(5) : PC de pilotage du MEB et d'acquisition d'images.

(6) : Réservoir d'azote liquide permettant de refroidir le détecteur de rayonnements X destiné à l'analyse chimique.

(7) : Analyseur multicanaux destiné à traiter et amplifier les informations en provenance du détecteur de rayonnement X.

(8) : Système informatique pourvu d'un logiciel assurant le traitement des informations en provenance de l'analyseur.

II.3.1.3. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) et spectrométrie à étincelles

Ces techniques ont été utilisées pour quantifier le contenu des éléments chimiques présents dans la couche et ainsi déterminer la composition chimique des films. Le détecteur EDS-WDS (Oxford INCA x-act), associé au MEB Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques de surface qualitatives et quantitatives. Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu (Figure II.14) et de déterminer la masse et les proportions atomiques souhaitées.

Le détecteur EDS était principalement utilisé pour la quantification des éléments lourds : Chrome, Molybdène, Titane et Tungstène, tandis que le détecteur WDS était utilisé pour la quantification des éléments légers : Azote, Carbone et Oxygène. Il est à noter que la quantification de l'Oxygène, du Carbone et du chrome, présents dans les films de MoCr N , était très délicate du fait de la faible teneur en Oxygène dans les films à cause de la proximité des positions des pics Mo, Cr, et N . Par conséquent, nous estimons que l'erreur d'analyse de la teneur en oxygène est d'environ 5 % at. et celle de Mo, Cr, et N peut atteindre 10 % at [25].

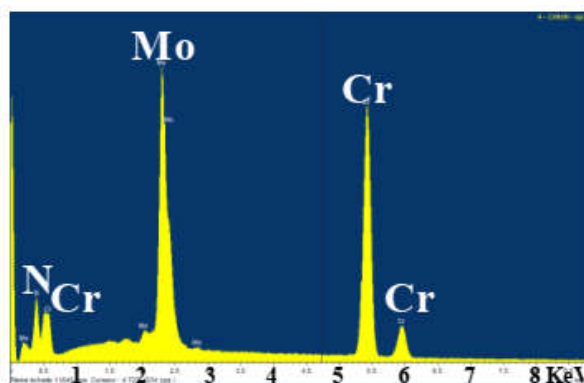


Figure II.14.Exemple d'un spectre EDS de l'un de nos films Cr-Mo-N [25].

Les niveaux d'oxygène mesurés par EDS sont très importants et empêchent toute étude sérieuse sur les nitrures car à ces niveaux on est plutôt en présence d'oxynitrures. Un système de détection de fuite a donc été utilisé, « ASM 10 », il comprend deux ensembles [24].

II.3.2. Techniques de caractérisations mécaniques

II.3.2.1. Dureté

La dureté est définie comme la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage,.... De manière synthétique, la dureté H d'un matériau se définit comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante pouvant s'exprimer par [24] :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2)$$

Où : - P_{max} : force maximale appliquée par l'indenteur,

- A : surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Généralement et en fonction de la forme du pénétrateur, trois types de tests différents sont répertoriés : test Rockwell « R », test Brinell « B » et test Vickers « HV ». Chaque géométrie des pénétrateurs induit une déformation plastique différente du matériau et donc les résultats de ces différentes méthodes sont difficilement comparables. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Très souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux solides [24].

a. Microdureté

La mesure de la microdureté, contrairement à la mesure de la dureté, concerne une très petite surface du matériau (quelques microns) et sous de faibles charges. Il permet donc d'obtenir des informations intéressantes concernant notamment :

- *petits échantillons (aiguilles, fils, rubans fins),*
- *les couches superficielles (couches cimentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),*
- *matériaux durs et fragiles (carbures, verre) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,*

Les différents constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide inhomogène, selon la diffusion des éléments ou celle des différentes phases précipitées [24].

b. Nanoindentation

Cette catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Compte tenu de la faible épaisseur des films, si la force de pénétration est trop importante, l'influence du substrat sur la mesure sera importante. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10 % de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration sont généralement comprises entre 10^{-6} et 10^{-3} N, on parle alors de nanodureté voire de nanoindentation [24].

L'indentation est une méthode assez ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux. Synthétiquement, il s'agit d'appliquer un cycle charge/décharge localisé (figure II.15) à la surface du matériau et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique [24].

Le matériel utilisé pour réaliser nos essais est un nanoindenteur NHT de CSM instruments avec un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire) [24].

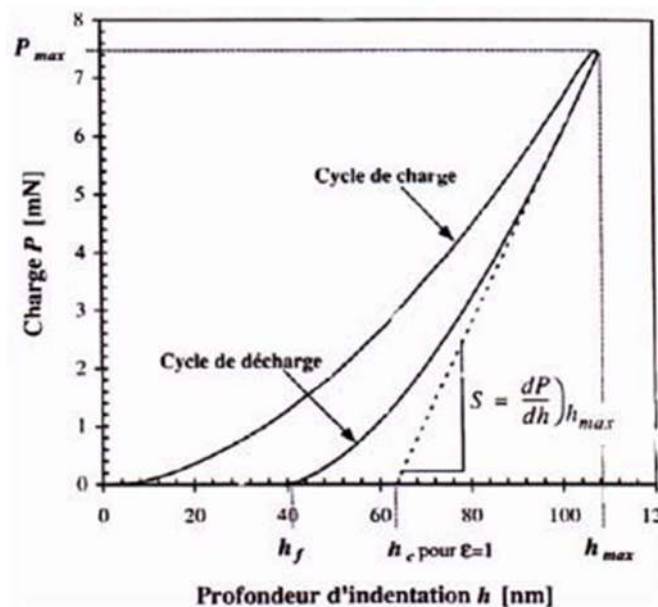


Figure II.15. Courbe caractéristique de charge/décharge obtenue après un test de dureté [24].

Déplus, E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson E et ν de l'échantillon et E_i et ν_i de l'indenteur selon la relation (3) :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. h_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme $h_c = h_{\max} - h_s$, où h_s est la contribution de la déformation élastique (Figure II.16), varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4)$$

La dureté est calculée à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

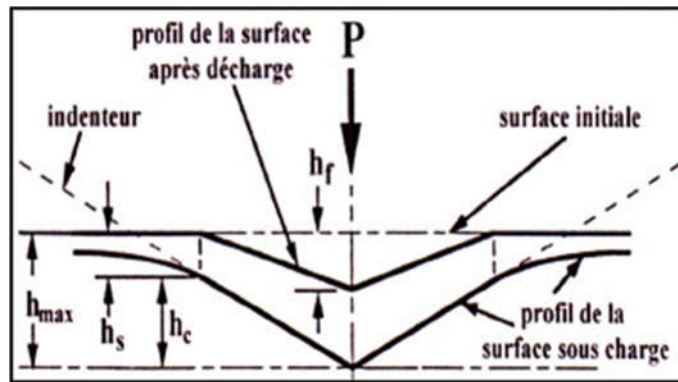


Figure II.16. Section d'une indentation [24].

Le matériel utilisé pour réaliser nos essais est un nanoindenteur NHT de CSM instruments avec un indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire).

On obtient alors la dureté et le module d'Young des couches en fonction de la profondeur d'indentation (figure II.18) Une moyenne est faite sur 10 indentations réalisées sur chaque échantillon. Les conditions d'analyse utilisées sont [24] :

- Charge maximale : 10mN
- Vitesse de charge : 5mN/min
- Vitesse de décharge : 5mN/min
- Fréquence du sinus : 1Hz
- Amplitude du sinus : 1Mn



Figure II.17.Nanoduromètre NHT [24].

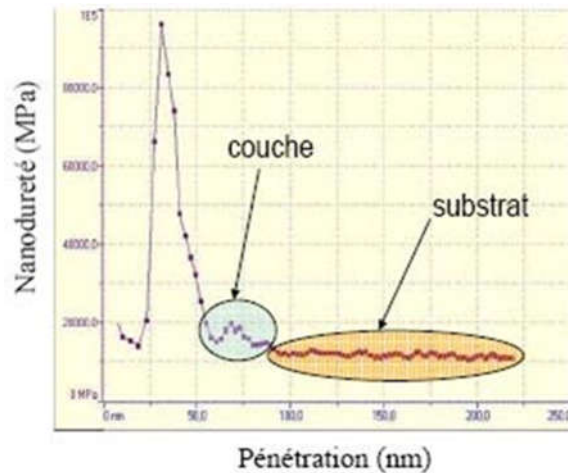


Figure II.18.Courbe représentant la nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration [24].

II.3.2.2. Contraintes résiduelles des films

a. Généralités

L'étude des contraintes des revêtements PVD au niveau de l'interface substrat/revêtement est importante puisque les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement pendant l'élaboration ont grandement augmenté la croissance des couches suivantes [24].

Les contraintes internes des revêtements PVD sont généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs GPa. Des contraintes en tension peuvent aussi apparaître mais beaucoup plus rarement et d'une moindre amplitude.

D'une manière générale, la présence de contraintes internes dans les films minces peut être à l'origine de la rupture de l'ensemble film/substrat selon plusieurs mécanismes. Dans le cas de contraintes en tension, des fissures naissent le plus souvent dans l'épaisseur et se propagent à l'interface, voire dans le substrat. Si au contraire, les contraintes sont en compression, l'endommagement est sous forme de décollement de la couche et ceci pour adopter une morphologie qui minimise l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance du film. On parle alors de délaminage ou flambage. Ces phénomènes sont un obstacle à une bonne adhérence des films [24].

$$(\sigma_{int}) = (\sigma_g) + (\sigma_t) \quad (5)$$

La contrainte interne d'un revêtement est le résultat d'une contrainte σ_t due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement et d'une contrainte σ_g liée au processus de croissance dont la valeur dépend fortement du type de Technologie PVD utilisée et paramètres de dépôt. La contrainte thermique σ_t s'exprime principalement au voisinage de l'interface substrat/revêtement puis se détend progressivement au sein du dépôt [24].

b. Mesure des contraintes résiduelles [24]

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

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

où :

- E_s : module d'Young du substrat.
- ν_s : coefficient de Poisson du substrat.
- e_s : épaisseur du substrat.
- e_f : épaisseur du film.
- R_0 : rayon de courbure avant dépôt.
- R : rayon de courbure après dépôt.

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

Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative (Figure II.19).

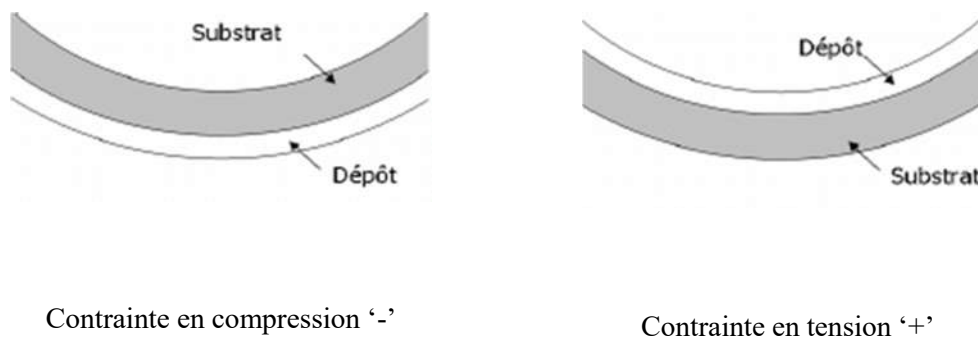


Figure II.19. Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte.

c. Mesure par interférométrie [24]

Cette méthode de mesure du rayon de courbure est connue sous plusieurs noms : méthode de l'anneau de Newton en hommage à celui qui a donné les premières bases, franges d'égale épaisseur ou encore interférométrie optique (interférence lumineuse).

La méthode consiste à éclairer un échantillon placé sur une lame de verre à faces parallèles à la face revêtue à l'aide d'une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) sous incidence normale. Un réseau de franges circulaires centrées au point de contact apparaît alors entre la calotte sphérique formée par la surface de l'échantillon et la lame (Figure II.20).

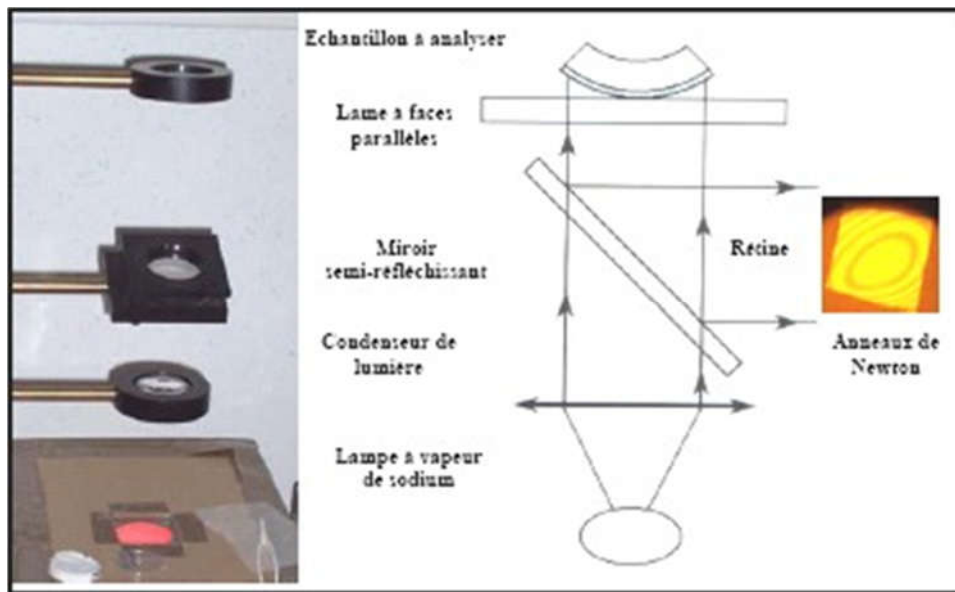


Figure II.20. Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton

II.4.Conclusion

Ce chapitre nous avons présenté le dépôt de couche mince par méthodes PVD est un procédé qui appartient à la famille des traitements de surface. L'ensemble de techniques expérimentales utilisées pour caractérisation structural et mécanique de ce travail est regroupé 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	Composition chimique
DRX	Phases + structure cristallines
XPS	Composition chimique et état énergétique
Nanoindentation	Dureté et module d'Young
<i>Contraintes résiduelles</i>	<i>Profilometrie</i>

Chapitre III

ETUDE STRUCTURAL ET MECANIQUE DES COUCHES MINCES DE SYSTEME

Zr-O-N

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous avons axé notre étude sur les propriétés structurales et mécaniques des films de Zr-O-N et de faire une comparaison avec celles des films binaires de Zr-N et de Zr-O.

III.2.Obtention des couches ternaires de Zr-O-N

Dans cette partie, nous avons présenté une étude comparative des propriétés structurales, et mécaniques des films de Zr-N et Zr-O-N dans le but de mettre en évidence l'influence de l'azote et l'oxygène sur les propriétés du zirconium, et de les comparer avec celles des films binaires de Zr-N et Zr-O.

Des films Zr-O-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive sur des substrats (Si poli deux faces et XC100) à partir d'une cible de Zr pur (99.99 %) fixée sur une cathode. Les conditions de dépôts sont présentées dans le Tableau III. 1. Les autres paramètres ont été fixés : pression de travail de 0.4 Pa, et la température du dépôt. Les substrats (Si, XC100) et la cible se distinguent par un décapage ionique pendant 5 min à une tension de -700V sous Argon pur afin d'éliminer des oxydes formés sur ces surfaces pendant leur stockages.

Tableau III.1. Conditions de dépôts des films de Zr-O-N.

Films	Debit O ₂ sccm	Préssion, Pa	Temps, min	Zr	
				P(W)	U(-V)
ZrN	0	0.4	90	550	900
Zr-O)N	5				
	8				
	10				
	12				

III.2.1.Caractérisations structurales

Les résultats des analyses par **EDS** réalisées sur les films de ZrON montrent la présence des du Zr, N et celle de O (Figure III. 1). Le film binaire de ZrN (déposés à $O_2 = 0$ sccm) avec un rapport stœchiométriques N/Zr proche de 1. La concentration d'oxygène dans le film de ZrN, mesurée par **EDS** est comprise entre 2 at. %, ce qui prouve que le zirconium favorise l'oxydation des films.

Les films de Zr-O-N révèlent une diminution de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en O : ceci est dû à la haute réactivité de Zr avec oxygène. De plus la concentration de Zr diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'oxygène. L'analyse des films de Zr-O-N donne un rapport $(O+N/Zr)$ inférieur à 1, ce qui signifie, que ces couches peuvent contenir du Zr_2N , Zr_2O .

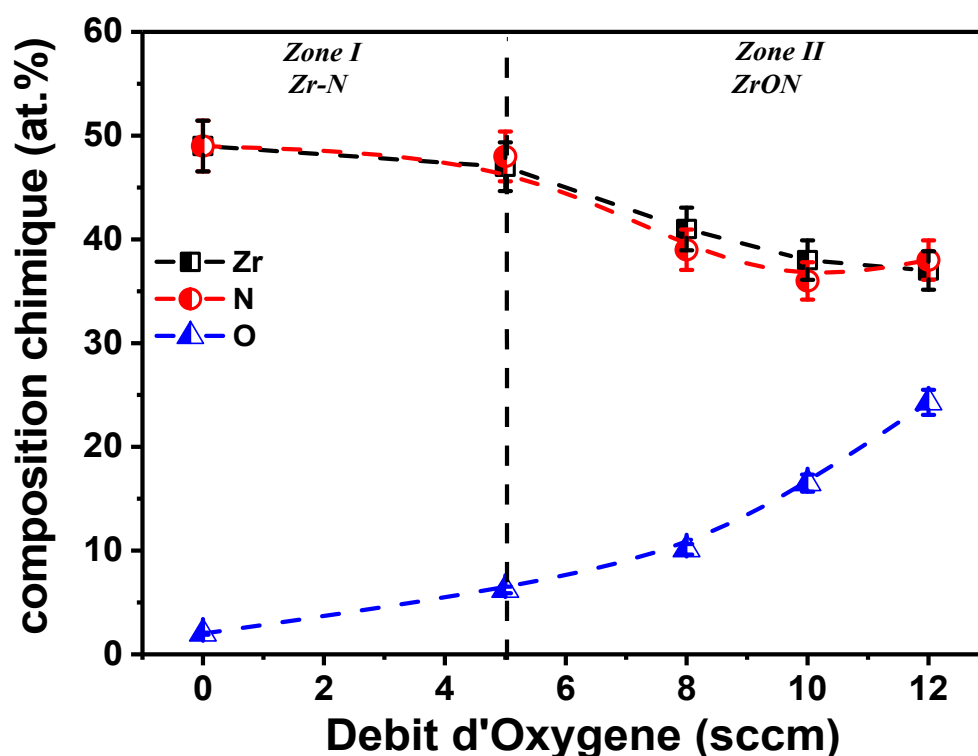


Figure III.1.Evolution de la composition chimique des films de f Zr-O-N en fonction de débit d'oxygène

Sur, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films de Zr-O-N à différents débit d'oxygène.

Les spectres DRX de la Figure III. 1 divisent clairement les films Zr-O-N en deux zones/catégories. Les films déposés à faible débit d'oxygène (0-5 sccm) sont classés dans la zone I, qui montre une seule phase ZrN, tandis que les films déposés à un débit d'oxygène relativement plus élevé (8-12 sccm) sont classés dans la zone II, qui montre un mélange de nitrures et oxydes de zirconium.

Le spectre XRD de la Figure III. 2 montre une forte dépendance de la structure du film Zr-O-N sur ses compositions de phase. Le diagramme DRX du film ZrN, réalisé sans injection d'O₂ à l'intérieur de la chambre de dépôt, présente des pics (111), (200), (220), (311) et (222) correspondant à la phase fcc-ZrN (carte JCPDS 65-2905) . La faible teneur en O₂ montrée dans le film peut être due à l'oxygène restant dans la chambre de dépôt [26].

L'influence du débit d'Oxygène sur les compositions élémentaires des films Zr-O-N est illustrée à la Figure III. 2. Le film déposé à 5 sccm d'O₂ était composé de 47,50 at.% Zr, 46,20 at. % N et 6,30 at. % O. Les diagrammes DRX révèlent principalement la phase cubique à face centrée ZrN (carte JCPDS 65-2905). Le pic de diffraction (200) est plus intense que celui de (111), ce qui peut être probablement lié à l'incorporation d'oxygène dans les phases ZrN entraînant une modification de la composition du film et des contraintes de compression [27].

L'augmentation du débit d' l'oxygène dans la plage de 8 à 10 sccm a donné des films avec de nouveaux plans DRX (111), (200), (220), (112) et (231) représentant le t-ZrO₂ (JCPDS 00-002 -0536). De plus, des pics mineurs indexés comme (111), (200), (220) et (222) de cfc-ZrN (carte JCPDS 65-2905) et (002) et (330) correspondant à la phase Zr₂N (JCPDS 00- 046-1204) ont été identifiés.

Les films ont été mal cristallisés par la formation de Zr₂N, qui est le résultat de l'absence des phases stables dans la zone riche en azote de la phase ZrN par l'incorporation d'atomes d'O₂ dans les positions interstitielles [28].

Le film Zr-O-N produit à 12 sccm d'oxygène a montré des pics correspondant aux phases t-ZrO₂ et cfc-ZrN. Des pics de diffraction nets à forte intensité correspondant aux phases oxydes ont été observés dans le spectre DRX, ce qui confirme leur bonne cristallinité.

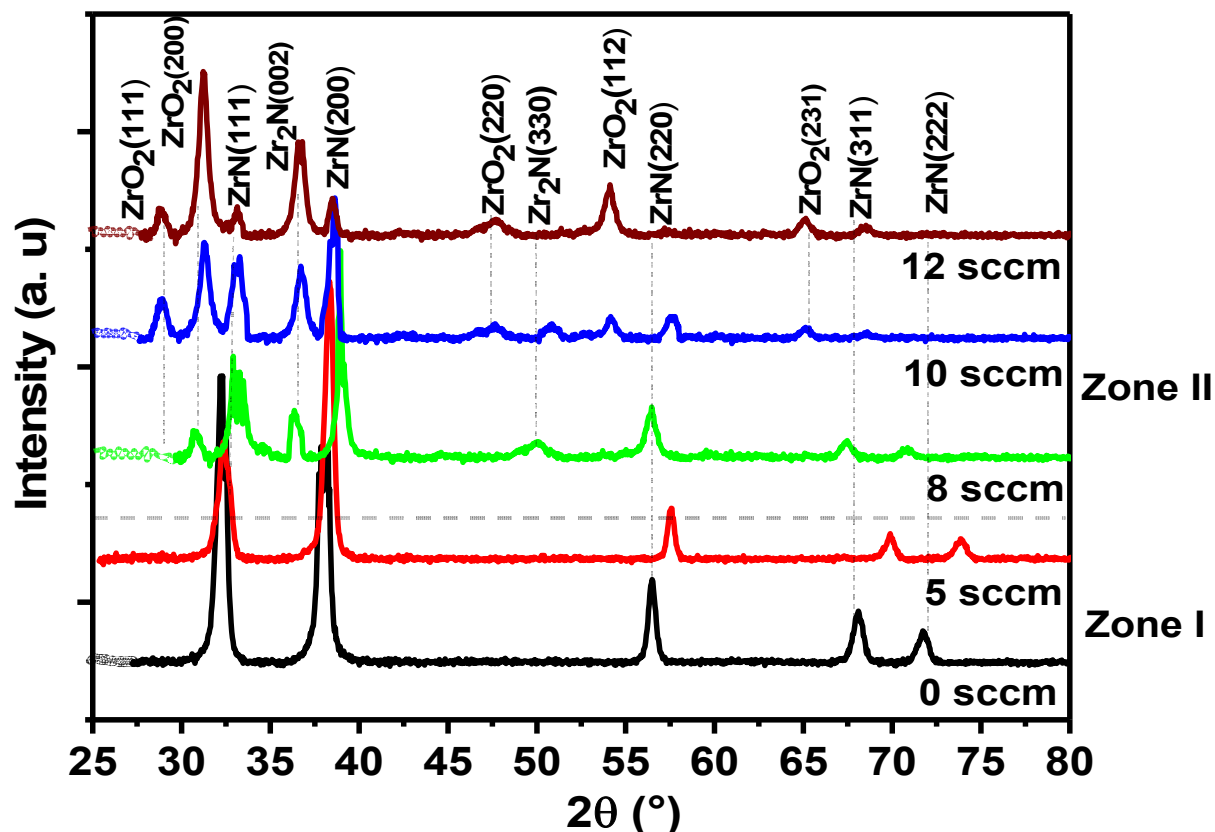


Figure III.2. Spectre de DRX de films de Zr-O-N déposés sous différents débits d'Oxygène

La Figure III.3 montre les images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) (surface et en coupe transversale) des films de Zr-O-N déposés à différents débits d'Oxygène. Une surface poreuse avec de gros grains colonnaires en forme de dôme est évidente dans les films de ZrN, déposés entre 0 et 5 sccm d'oxygène, respectivement. Entre 8 et 10 sccm, un changement significatif de la morphologie du revêtement en termes de grains fins globuleux comme des grains pointus a été observé et la structure devient plus dense, avec une morphologie fibreuse tassée. On a observé que l'épaisseur du film de Zr-O-N diminuait de 1,65 à 1,42 nm à mesure que le débit d'Oxygène augmentait. La taille des grains des films Zr-O-N à 12 sccm a nettement augmenté et la surface devient plus rugueuse avec la diminution de l'épaisseur du film. L'augmentation de la taille des grains avec l'augmentation du débit d'oxygène dans la chambre de dépôt est due à la diminution de l'énergie de bombardement ionique et à l'empoisonnement de la cible Zr par l'oxygène [29].

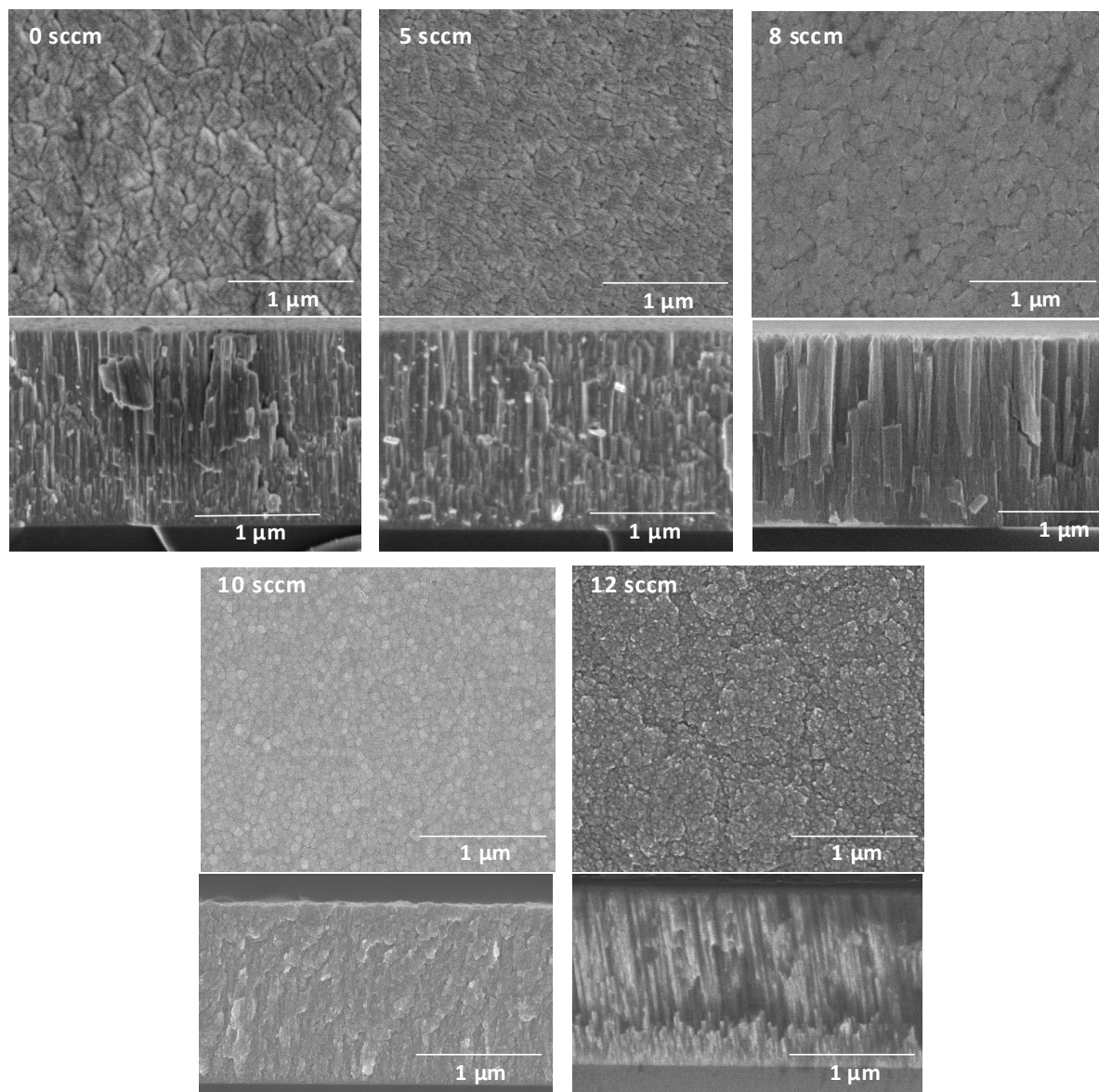


Figure III.3. Images MEB de surface et en coupe transversale des films Zr-O-N déposés à différents débits d'Oxygène

III.2.2. Caractérisations mécaniques du système ZrON

III.2.2.1. Contraintes résiduelles

Sur (Figure III. 4) nous avons présenté l'évolution de la courbe des contraintes résiduelles des films Zr-O-N en fonction de débits d'Oxygène. Nous constatons d'une manière générale, que ces revêtements présentent des contraintes résiduelles compressives faibles.

Comme on peut le voir sur la Figure III. 4, la contrainte de compression s'est avérée présente dans tous les films. Dans un premier temps, une petite variation du débit d'oxygène,

de 0 à 5 sccm (zone I : nitrures de zirconium), a entraîné une augmentation de la contrainte résiduelle de -2,55 GPa à -2,70 GPa. Une nouvelle augmentation du débit d'oxygène (zone II : oxyde et nitrure de zirconium) induit d'abord une stabilisation des contraintes résiduelles à environ -2,74 GPa puis diminue à -1,94 GPa lorsque le débit d'oxygène atteint 12 sccm. L'augmentation des contraintes résiduelles à faible teneur en oxygène pourrait être attribuée à la création de défauts de réseau dans la structure du film en raison de l'incorporation d'O₂ dans le ZrN, qui agissent comme des obstacles au mouvement des dislocations, entraînant une amélioration de la dureté [26].

À un débit d'Oxygène plus élevé, la concentration d'atomes d'oxygène augmente encore, favorisant la formation de plus d'oxydes. De plus, la contrainte résiduelle dans le film de ZrN est généralement plus élevée que celle des films déposés à un débit d'oxygène plus élevé car le ZrN est électriquement plus conducteur que le ZrO₂, ce qui entraîne un impact ionique plus élevé au même courant appliqué [30].

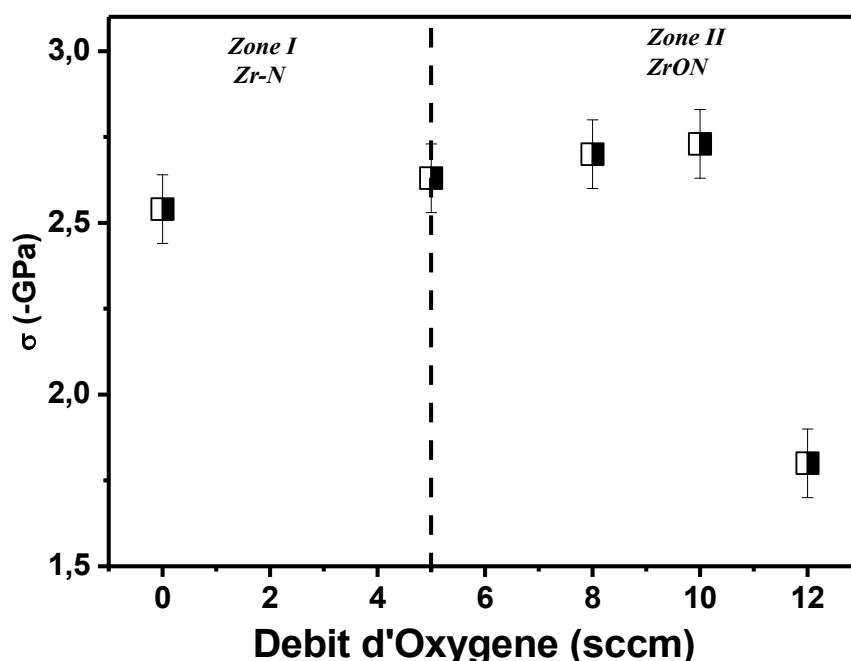


Figure III.4. Contraintes résiduelles des films de Zr-O-N obtenus sur Si en fonction de débits d'Oxygène

III.2.2.2. Nanoindentation

Pour étudier le comportement mécanique des films de Zr-O-N à différents débits d'oxygène, des mesures de nanoindentation ont été réalisées. Les valeurs de dureté (H) et de module élastique (E) des films de Zr-O-N contenant différentes quantités d'O₂ sont illustrées à la Figure III. 5. Le module d'élasticité et la dureté ont une tendance à la hausse similaire pour tous les films. Warcholinski et al. [31] ont rapporté une observation similaire pour les films à base de zirconium.

La dureté du film ZrN est d'environ 19 GPa, ce qui est comparable aux valeurs de la littérature [32]. Des études antérieures ont rapporté que la texture du plan (111) est un facteur important pour améliorer la dureté du film, car (111) est le plan le plus dense pour la structure cristalline CFC et a l'orientation la plus dure dans la structure cubique [33]. Le premier résultat notable est une augmentation de la dureté lors du passage de la zone I (nitrure de zirconium) à la zone II (phases mixtes), suite au passage de la texture (111) à (200). Une valeur de dureté maximale de 27,1 GPa a été obtenue à 10 sccm d'oxygène (à environ 16,5 at. % d'oxygène). Selon la relation de Hall-Petch, l'augmentation de la dureté est attribuée au raffinement du grain et au durcissement en solution solide résultant de la précipitation de la phase ZrO₂ qui a été observée dans des études antérieures [34].

Cependant, une augmentation supplémentaire du débit d'oxygène jusqu'à 12 sccm a entraîné une baisse de la valeur de dureté (22 GPa). Cela peut être attribué à une augmentation de la teneur en oxygène jusqu'à 24,3 at.% et à une augmentation correspondante de la taille des cristallites et une réduction de la proportion de liaison de Zr-N par rapport à Zr-O, qui contribuent de manière significative au mécanisme de ramollissement. Le module d'élasticité (E) des films Zr-O-N est passé de 198 GPa (pour le film Zr-N) à 298 GPa (pour le film Zr-O-N déposé à 10 sccm d'O₂) en raison d'une augmentation de la densité des joints de grains et défauts extrinsèques par l'insertion.

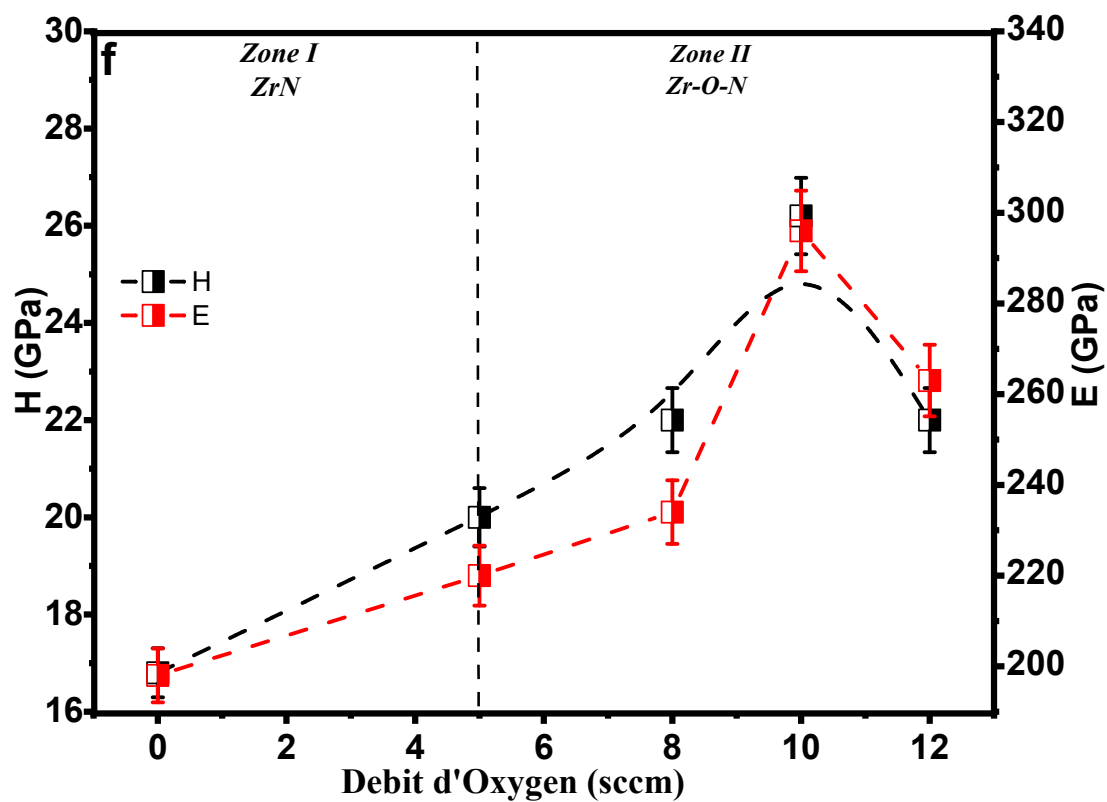


Figure III.5.Évolution de la : dureté (H) et module d'élasticité (E) en fonction de débits d'Oxygène

III.3.Conclusion

Des couches minces de Zr-O-N ont été déposées par un processus de pulvérisation magnétron réactif et l'effet de la teneur en oxygène sur la structure et le comportement mécanique a été étudié. Les principales conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

- La caractérisation structurale des films de Zr-O-N a révélé la formation d'une solution solide avec des structures denses. L'augmentation de la teneur en oxygène des films conduit à une augmentation progressive de la texture (200) et à l'apparition de nouvelles phases d'oxyde de zirconium. La présence d'oxygène conduit au raffinement du grain en raison de l'insertion d'atomes d'oxygène dans ZrN
- Les propriétés mécaniques des films de ZrN sont grandement améliorées par l'incorporation d'oxygène grâce au renforcement en solution solide.
- Le film Zr-O-N déposé à 10 sccm contenant 16,5 at.% d'oxygène a montré la dureté la plus élevée.
- Avec l'élévation du pourcentage de vanadium dans les films de ZrON, une détérioration des propriétés mécaniques par la diminution de la dureté et du module de Young, qui correspond aux oxydes de Zirconium.

Conclusion générale

Les revêtements à base de zirconium sont utilisés dans les réacteurs nucléaires en raison de leur résistance à la corrosion. De nouvelles méthodes de revêtement ont été suggérées comme alternatives, notamment les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

L'objectif principal de notre travail est d'étudier les propriétés structurales et mécaniques des films Zr-O-N et de faire une comparaison avec celles des films binaires Zr-N et Z-O.

Au moyen d'un spray réactif magnétique, les films minces Zr-O-N ont été déposés et l'effet de l'oxygène sur la structure et le comportement mécanique a été examiné, car plus la teneur en oxygène dans les films est élevée, plus l'augmentation progressive de la texture est importante, et ce fut l'émergence de nouvelles phases d'oxyde de zirconium.

La présence d'oxygène conduit également à la purification des grains due à l'introduction d'atomes d'oxygène dans ZrN.

Les propriétés mécaniques des films de ZrN sont grandement améliorées par l'incorporation d'oxygène par renforcement en solution solide.

La couche de Zr-O-N déposée à 10 mM contenant 16,5 % d'oxygène a montré la dureté la plus élevée.

Les propriétés mécaniques des films Zr-O-N sont dégradées en diminuant la dureté et le module d'Young en augmentant la proportion d'oxygène.

RESUME

Résumé :

L'utilisation des revêtements durs sur des surfaces des aciers destinés à l'usinage de matériaux métalliques reste un enjeu économique important pour l'industrie, d'où de nombreux travaux de recherche dans ce secteur. Cependant, il existe très peu d'exemples d'application dans les domaines sévères d'usure et de corrosion.

Le but de ce travail de caractériser des revêtements à base de ZrN déposés par dépôt physique en phase vapeur afin d'améliorer la dureté et l'élasticité des surfaces des aciers.

Des revêtements binaires de ZrN et ternaires de Zr-O-N été déposés sur des aciers et sur des substrats de Silicium par pulvérisation magnétron RF en utilisant une cible de Zr sous différentes atmosphères ($\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{N}_2$).

L'influence des ratios des gaz plasmagènes sur les propriétés des revêtements ont été étudiées, en utilisant l'EDS, la WDS, la DRX, le MEB, et la nanoindentation. L'objectif est d'établir une corrélation entre le comportement mécanique des revêtements étudiés et leurs propriétés physico-chimiques.

Les résultats montrent que grâce à l'emploi des revêtements de ZrON, la dureté des aciers a été augmentée de 22 à 50 % par rapport à l'acier non revêtu.

Mots clés : revêtements PVD, ZrN, ZrON, propriétés physico-chimiques, propriétés mécaniques.

Summary:

The use of hard castings on the surfaces of steels intended for the machining of metallic materials remains an important economic issue for the industry, hence many research works in this sector. However, there are very few examples of application in severe areas of wear and corrosion.

The aim of this work is to characterize ZrN-based coatings deposited by physical vapor deposition in order to improve the hardness and elasticity of steel surfaces.

Binary ZrN and ternary Zr-O-N coatings were deposited on steels and on silicon substrates by RF magnetron sputtering using a Zr target under different atmospheres (Ar + N₂, Ar + O₂ + N₂).

The influence of plasma gas ratios on coating properties has been studied, using EDS, WDS, XRD, SEM, and nanoindentation. The objective is to establish a correlation between the mechanical behavior of the coatings studied and their physico-chemical properties.

The results show that thanks to the use of ZrON coatings, the hardness of steels was increased by 22 to 50% compared to uncoated steel.

Keywords: PVD coatings, ZrN, ZrON, physico-chemical properties, mechanical properties.

ملخص:

لا يزال استخدام الطلاءات الصلبة على أسطح الفولاذ المخصصة لتصنيع المواد المعدنية يمثل قضية اقتصادية مهمة للصناعة ، ومن ثم فإن العديد من الأبحاث تعمل في هذا القطاع. ومع ذلك ، هناك عدد قليل جدًا من الأمثلة للتطبيق في المناطق الشديدة من التآكل والتآكل.

الهدف من هذا العمل هو توصيف الطلاءات القائمة على ZrN المترسبة عن طريق ترسيب البخار الفيزيائي من أجل تحسين صلابة ومرونة الأسطح الفولاذية.

تم ترسيب طلاءات ZrN الثنائية و Zr-O-N الثلاثية على الفولاذ وعلى ركائز السيليكون بواسطة رش المغنطرون RF باستخدام هدف Zr تحت أجواء مختلفة (Ar + O₂ + N₂، Ar + N₂)

تمت دراسة تأثير نسب غازات البلازما على خصائص الطلاء باستخدام EDS و WDS و XRD و SEM و nanoindentation. الهدف هو إنشاء علاقة ارتباط بين السلوك الميكانيكي للطلاءات المدروسة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

أظهرت النتائج أنه بفضل استخدام طلاء ZrON ، زادت صلابة الفولاذ بنسبة 22 إلى 50٪ مقارنة بالفولاذ غير المطلي. الكلمات الرئيسية: طلاء PVD ، ZrN ، ZrON ، الخصائص الفيزيائية والكيميائية ، الخصائص الميكانيكية ،

Références

- [1]: H. Berkane, Élaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N, DOI (1955), MÉMOIRE DE MAGISTER EN PHYSIQUE
- [2]: M. Shinn, L. Hultman, S. Barnett, Growth, structure, and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices, *Journal of materials research*, 7 (1992) 901-911.
- [3]: Milton Ohring, *The materials science of thin film*; United Kingdom edition published by Academic Press Limited ; 1992 ; 91-9664
- [4]: Vidit Pandey; Sushant Arora, *Thin film, Its synthesis and application*; J. Research gate .DOI: 10.13140/RG.2.2.27245.82402; 2020
- [5]: F. Bensouici, *Processus élémentaires et épitaxie COURS DE 2^{ème} master physique*. Université de Khenchela ; 2020-2021
- [6]: A brief survey on basic properties of thin films for device application; J. world scientific; India; 582-576(13)22; 04/05/2022
- [7]: *Handbook of chemistry and physics* Editor Robert C. Weast, Ph.D. 58th Edition 1977-1978.
- [8]: M. M. Larijani, Sh. Norouzi, R. Afzalzadeh, P. Balashabadi, H. Dibaji; *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 2486–2489
- [9]: P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, S. Carvalho, L. Cunha, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, E. Alves, A. Cavaleiro, *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 748–752
- [10]: BENOUARETH KARIM, *ETUDE DE L'INTERACTION ENTRE LE ZIRCONIUM EN COUCHE MINCE ET UN SUBSTRAT EN ACIER*, UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1, 2018
- [11]: oftin JD et Clark RD 2003 *Processus de CVD de films d'oxynitride contenant Hf et Zr* Brevet américain 6844271
- [12]: Brandt BL, Liu DW et Rubin LG 1999 *Rev. Sci. Instrument.* 70
- [13]: Ariza E, Rocha LA, Vaz F, Cunha L, Ferreira SC, Carvalho P, Rebouta L, Alves E Goudeau Ph et Rivière JP 2004 *Films solides minces* 469274
- [14]: Carvalho P. et al 2005 *J. Appl. Phys.* 98023715
- [15]: J. Nicholls,* Na Ni, Sergio Lozano-Perez, Andrew London, David W. McComb, Peter D. Nellist, Chris RM Grovenor, Chris J. Pickard et Jonathan R. Yates; *Structure cristalline de la phase ZrO aux interfaces zirconium/ oxyde de zirconium*; JE:10.1002/adem.201400133 ; 2014
- [16]: Aissani, L., Fellah, M., Belgroune, A., Obrosov, A., Abdul Samad, M. et Alhussein, A. (2021). Effet du débit d'O₂ sur la structure, la mouillabilité et le comportement tribo-mécanique des couches minces de Zr-O-N. *Surfaces et interfaces*, 26, 101441. doi:10.1016/j.surfin.2021.101441

Références

- [17]: GAHTAR ABD ELOUAHAB, «Elaboration et caractérisation de couches minces ZnO dopées en aluminium déposées par spray ultrasonique». Thèse de Doctorat, Universitaire el oued, 2010.
- [18]: Berrouis Soumia-Bensefira Dalal, Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co, Université Mohamed Khider de Biskra, 2019.
- [19]: H.Slimi. Élaboration et caractérisation de couches minces codopées In, Co, préparées par la pulvérisation cathodique, applications aux cellules photovoltaïques. Physique. Université du Littoral Côte d'Opale ; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2019. Français. NNT : 2019DUNK0533.
- [20]: Mme. DARANFED Ouarda, « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine
- [21]: BOUGHALOUT Abderrahmane ; « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO déposées par pulvérisation DC » ; Thèse de MAGISTER ; Université Houari Boumediene ; 2010.
- [22]: Alexandre Morilhat ; « Synthese de couches minces resistives par pulverisation cathodique magnetron pour l'elaboration de resistances etalons calculables en courant alternatif » ; Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2011. Français. NNT : 2011BELF0154.
- [23]: SEDRATI Charafeddine ; « Contribution à l'étude de couches minces de siliciures formés sur le silicium : (Ni,Co)/Si » Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine ; 2015.
- [24]: H.AKNOUCHE ; « Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois » Thèse de Doctorat, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA ; 2009.
- [25]: Issam Rahil ; Elaboration et caractérisation de revêtements à bas de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron .Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers- ENSAM ; 2013. . Français. NNT : 2013ENAM0051
- [26]: L. Aissani, A. Alhussein, C. Nouveau, L. Ghelani, M. Zaabat, Influence of film thickness and Ar-N_2 plasma gas on the structure and performance of sputtered vanadium nitride coatings. Surf. Coat. Technol. 378 (25) (2019) 124948.

Références

- [27]: L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, L. Rebouta, P. Carvalho, E. Alves, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, Structural evolution in ZrN_xO_y thin films as a function of temperature. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 2917–2922.
- [28]: E-W. Niu, L. Li, G-H. Lv, H. Chen, W-R. Feng, S-H. Fan, S-Z. Yang, X-Z. Yang, Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc. *Mater. Sci. Eng. A.*, 460–461 (2007) 135-139.
- [29]: P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C-J. Tavares, C. Moura, Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrO_xN_y thin films. *Journal of Applied Physics* 98 (023715) (2005) 1-8.
- [30]: K-C. Lan, J-H. Huang, C-F. Ai, G-P. Yu, Structure and properties of nanocrystalline ZrN_xO_y thin films : Effect of the O_2 content and film thickness. *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 (3) (2011) 1-6.
- [31]: B. Warcholinski, A. Gilewicz, O. Lupicka, J. Rochowicz, A. Zykova, V. Safonov, S. Yakovin, Mechanical and tribological characteristics of zirconium based ceramic coatings for micro-bearing application. *Plasma Physics* (20) (2014) 219-222.
- [32]: M. Sarraf, B. Abdul Razak, B.Nasiri-Tabrizi, A. Dabbagh, N.H. Abu Kasim, W. J. Basirun, E. Bin Sulaiman, Nanomechanical properties, wear resistance and in-vitro characterization of Ta_2O_5 nanotubes coating on biomedical grade Ti-6Al-4V. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, S1751-6161(2016)30387-3.
- [33]: W-J. Chou, G-P. Yu, J-H. Huang, Deposition of TiN thin film on Si (100) by HCD ion plating. *Surf. Coat. Technol.* 140(3) (2001) 206–214.
- [34]: J.Walkowicz, V. Zavaleyev, E. Dobruchowska, D. Murzynski, N. Donkov, A. Zykova, V. Safonov, S. Yakovin, Corrosion properties of zirconium-based ceramic coatings for micro-bearing and biomedical applications. *Journal of Physics*, 700-012026 (2016)1-6.