



**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 :.....

Mémoire de fin d'études

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

Spécialité : Physique

Option: Physique des matériaux

Etude de l'influence du vanadium sur les propriétés des nitrures de chrome

Dirigé par : Dr. AISSANI Linda

Réalisé par : -BOUHLALA Aicha

Membres de jury :

Pr. BOUZID Noureddine

Mr. BAAOUAG Khaled

Présenté le.....

Remerciement

En préambule à ce mémoire je tiens à remercier toutes les différentes personnes qui m'ont suivie et aidée dans mon travail.

Avant tout, je tiens à remercier sincèrement Madame le docteur AISSANI Linda « Maitre de conférence classe A » à l'université de Khenchela pour sa patience et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr. BOUZID Noureddine « Professeur » à l'université de Khenchela et Mr. BAAOUAG Khaled « Maitre assistant classe A » les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Ainsi Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les personnes et les enseignants de l'université de Khenchela.

Merci à vous tous.... !!!

Aicha

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

A mes très chers parents qui m'ont

soutenu

Et encouragé jusqu'au bout

A mes chers frères Abd errahim et Bilel

A ma sœur Afraa

A mes amis et mes camarades

Aicha

TABLE DE MATIERE

Table de matière		
Abréviation		
Liste des figures		
Liste des tableaux		
Introduction générale		1
CHAPITRE I : COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT		
I.1	Introduction	4
I.2	Définition d'une couche mince	4
I.3	Types de couches minces	5
I.3.1	Monocouche	5
I.3.2	Multicouches	5
I.3.3	Multi-phases	6
I.4	Types de substrats	6
I.4.1	Substrat métallique	6
I.4.2	Substrat céramique	6
I.4.3	Substrats naturels	6
I.4.4	Substrats polymères	7
I.5	Application des couches minces	7
I.6	Mécanisme de formation d'une couche mince	8
I.6.1	Nucléation	8
I.6.2	Coalescence	8
I.6.3	Croissance	9
I.7	Formation d'une couche mince	10
I.8	Techniques de dépôts des couches minces	11
I.8.1	Elaboration des couches minces sans vide	11
I.8.1.1	La voie sol-gel	11
I.8.1.2	L'électrodéposition	12
I.8.1.3	Dépôt par spray pyrolyse	13
I.8.1.4	Méthode de bain chimique	14
I.8.2	Élaboration de couches minces sous vide	14
I.8.2.1	Les méthodes physiques	16
I.8.2.2	Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)	19
I.8.2.3	Épitaxie	20
I.9	Les couches minces dures	21
I.9.1	Les revêtements monocouches	22
I.9.2	Les revêtements duplex (multicouches)	22
I.9.3	Les revêtements à plusieurs composés	22
I.10	Les revêtements métalliques à base de chrome	23
I.10.1	Nitrures de chrome	23
I.10.2	Nitrures de vanadium	26
I.10.3	Les couches ternaires de chrome	27
I.11	Conclusion	30
CHAPITRE II MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES		
II.1	Introduction	34

TABLE DE MATIERE

II. 2	La pulvérisation cathodique	34
II.2.1	La pulvérisation cathodique magnétron	34
II.2.2	Procèdes d'élaboration des couches minces	35
II.3	Substrats	36
II.3.1.a	Le silicium (100)	37
II.3.1.b	L'acier XC100	37
II.3.2	Nettoyage des substrats	37
II.3.2. 1	Nettoyage mécanique	37
II.3.2. 2	Nettoyage chimique	37
II.3.2. 3	Nettoyage ionique	38
II.4	Cibles de pulvérisation	38
II.5	Méthodes de caractérisation	38
II.5.1	Caractérisation physico-chimiques	38
II.5.1.1	Diffraction des rayons	39
II.5.1.2	Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)	41
II.5.1.3	La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	42
II.6	Caractérisations morphologique	43
II.6.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	43
II.7	Techniques de caractérisations mécaniques	45
II.7.1	Contraintes résiduelles	46
II.7.2	Dureté et module de Young	48
II.8	Conclusion	50
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
III.1	Introduction	52
III.2	Obtention des couches ternaires de Cr-V-N	52
III.2.1	Caractérisations structurales	53
III.2.2	Caractérisations mécaniques du système Cr-V-N	59
III.2.2.1	Contraintes résiduelles	59
III.2.2.2	Nanoindentation	60
III.3	Conclusion	61
	Conclusion générale	64
Résumé		I
Abstract		II
		III

LISTE DES FIGURES

Liste des figures		
CHAPITRE I : Couches minces et techniques de dépôt.		
Figure. I.1	Représentation du système : couche mince/substrat	5
Figure. I. 2	Différentes type couches minces : a) monocouche b) multicouche c) multi- phase	6
Figure. I.3	Défèrent types de substrats	7
Figure. I .4 .a	Les étapes ultérieures de la croissance	9
Figure .I .4.b	Les différentes étapes de croissance d'une couche mince	9
Figure. I .5	Procédé sol-gel : a) Spin, b) : Méthode de trempage retrait	12
Figure. I .6	Schéma représentant le principe de l'électrodéposition	13
Figure .I .7	Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse	13
Figure. I .8	Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique	14
Figure .I .9	Les différentes techniques d'élaboration	15
Figure. I. 10	Principe de l'évaporation thermique	16
Figure. I .11	Schéma représente le principe de pulvérisation cathodique	17
Figure .I .12	Mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film	18
Figure. I.13	a) Configuration d'une cathode magnétron, b) système DC, c) système RF	18
Figure. I .14	Schéma de principe d'un réacteur CVD	20
Figure .I .15	Schéma de principe d'un bâti d'épitaxie	21
Figure. I.1 6	Structure de CrN et Cr ₂ N	24
Figure. I .17	Diagramme d'équilibre du système Cr-N	25
Figure. I.18	Diagramme d'équilibre de VN	27
Figure. I.19	Diagramme d'équilibre de Cr-V-N	28
CHAPITRE II : Matériaux et Techniques expérimentales.		
Figure. II.1	Principe de la pulvérisation cathodique	34
Figure. II. 2	Trajectoires électroniques dans le système magnétron	35
Figure. II. 3	Système de pulvérisation magnétron RF	36
Figure .II. 4	Principe géométrique de la diffraction des rayons X	39

LISTE DES FIGURES

Figure .II. 5	Schéma du montage -2	40
Figure. II. 6	Diffractogramme de l'un de nos revêtements de Cr-Mo-N	41
Figure. II. 7	Spectre EDS : Dépôts de CrAlN obtenus avec une tension appliquée à la cible d'Al d (a)-500V et (b) -700V...	42
Figure. II. 8	Exemples de spectres XPS pour Ti	42
Figure .II. 9	Bilan énergétique pour l'XPS	43
Figure. II.10	a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière	44
Figure. II.11	Principe du microscope électronique à balayage.	45
Figure. II.12	Schéma de la contribution des contraintes thermiques et intrinsèques	46
Figure. II.13	Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte	48
Figure. II. 14	a) Section d'une indentation, b) Courbe charge/décharge après la nanoindentation	49
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		
Figure.III.1	Spectres par EDS des films de A) CrN, B) Cr-V (7 % at.)-N, C) Cr-V (10 % at.)-N, D) Cr-V (26 % at.)-N, Cr-V (38 % at.)-N, et f) VN	53
Figure.III.2	Énergie de liaison par XPS des éléments: A) N1s, B) C2p, C) V2p et D) O1s présents dans les films de Cr-V-N	55
Figure.III.3	Diffractogrammes de rayons X des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100	57
Figure.III .4	Les images MEB en surface et en coupe transversale en AFM des revêtements de: A) CrN, B) Cr-V (10 %N ₂)-N, C) Cr-V (26 %N ₂)-N,D) Cr-V (38 %N ₂)-N et E) VN	58
Figure.III.5	Contraintes résiduelles des films de CrN, VN et Cr-V-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en V	59
Figure.III.6	Évolution de la dureté et du module d'Young des films de Cr-V-N obtenus sur acier XC100	60

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux	
CHAPITRE I : Couches minces et techniques de dépôt.	
Tableau I. 1 : Évolution d'une couche mince lors du dépôt	10
Tableau I. 2 : Propriétés physiques et mécaniques du Cr _x Ny cubique Et hexagonale	25
CHAPITRE II : Matériaux et Techniques expérimentales.	
Tableau II. 1 : Représente les Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et des cibles	38
Tableau II. 2: Les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude	50
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	
Tableau III. 1: Conditions de dépôts des films de Cr-V-N	52
Tableau III. 2 : Composition Chimique et épaisseur des films de: CrN, Cr-V-N et VN	54

ABREVIATION

Abréviation

A : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après indentation

Ar : Argon

at.% : Pourcentage atomique

C : carbone

Cr : Chrome

Cr-N : La liaison Chrome- Azote

CrN : Nitrure de chrome, phase cubique

Cr₂N : Nitrure de chrome, phase hexagonale

CrVN : Nitrure de chrome et de vanadium

Cr-C : Carbure de chrome

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

°C : Degré Celsius

DRX : Diffraction des rayons X

DC : Courant continu (direct Current)

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

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

Ef(GPa) : Module Young du film

Es (GPa) : Module Young du substrat

es (mm) : Epaisseur du substrat

ef(mm) : Epaisseur du film

eV : Electronvolt

GPa : Giga Pascale

hkl : Indices de Miller

H : (GPa) Dureté

h : Constant de plank

$$6,626\ 070\ 040 \times 10^{-34} \text{ J s} \quad 4,135\ 667\ 662 \times 10^{-15} \text{ eV s.}$$

mn : Minutes

Mn : Manganèse

MEB : Microscope Electronique à balayage

N : Azote

O : Oxygène

ABREVIATION

Pa : Pascale

PVD : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

RF : Radio Fréquence (Radio Frequency)

R : Rayon de courbure après dépôt

R0 : Rayon de courbure avant dépôt

Si : Silicium dirigé vers le plan(100)

V : Vanadium

WDS : Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

XPS : Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XC100 : Acier qui contient 1 % de Carbone

(°) : Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire

n : Nombre entier appelé ordre de réflexion

m(GPa) : Contrainte résiduelle mesurée

int(GPa) : Contrainte résiduelle intrinsèque

th(GPa) : Contrainte résiduelle thermique

c(GPa) : Contrainte résiduelle de croissance des phases

(GPa) : Contrainte résiduelle de changement de phase

f : Coefficient de Poisson du film

s : Coefficient de Poisson du substrat

(GPa) : Contrainte résiduelle mesurée

Ti : Titane

V : Vanadium

Zr : Zirconium

Ta : Tantale

Mo : Molybdène

Nb : Niobium

Hf : Hafnium

INTRODUCTION GENERALE

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 [1].

Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible.

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

Les applications de ces matériaux en couches minces interviennent dans plusieurs domaines, tels que : la tribologie, la prévention et la protection contre la corrosion, l'isolation thermique et l'optique... [2].

Les revêtements durs tels que TiN, TiC, CrN, CrxCy et leurs combinaisons sous forme de multicouches ont été utilisés avec beaucoup de succès et dans de nombreux domaines. Les revêtements durs des nitrures sont largement utilisés dans de nombreux types d'outils de coupe. Ils améliorent la durée de vie de l'outil et augmentent la productivité [3].

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser des couches minces de nitrure de chrome en mélange avec le vanadium déposées par la méthode de pulvérisation cathodique dual sur des substrats en acier XC100. Ainsi, les films ternaires Cr – V – N sont comparés aux revêtements binaires CrN et VN. Par cette comparaison, l'influence du vanadium contenu sur la structure, la morphologie et les propriétés mécaniques du système Cr – N peut être déterminée.

Le présent travail s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux couches minces et une attention particulière nous l'avons réservée aux nitrures de chrome et les couches ternaires de chrome ;

INTRODUCTION GENERALE

Dans *le deuxième chapitre*, nous avons présenté les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui s'avèrent nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de ces dernières. Nous avons enchainé ensuite avec la présentation des matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements tout en précisant leurs propriétés principales.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement structural et mécanique des couches minces (formation des nitrures de chrome), nous avons déterminé la nature et la composition des nitrures présents dans les couches minces déposées.

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

INTRODUCTION GENERALE

Référence

- [1] B. Tili « caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés »Thèse doctorat 2010ENAM0059.
- [2] Y. Benlatrache «Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD »mémoire de magister. UNIV. Mentouri Constantine.
- [3] K. Bouzid « Comportement à l'usure et à la corrosion dans différents milieux, de systèmes ternaires des nitrures élaborés par pulvérisation cathodiques dual Magnétron ».These de Doctorat. Univ. Badji Mokhtar-Annaba .2015.

CHAPITRE I
COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE
DEPOT

I.1 Introduction

Les couches minces sont utilisées depuis bien longtemps dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique...etc. Celles-ci servaient de couches réfléchives dans la fabrication des miroirs, de couches antireflets dans la verrerie, comme couches abrasives ou protectrices ou encore comme couches conductrices dans les dispositifs électriques.

Au milieu du 20^{ème} siècle, le développement des applications mécanique dévoile de nouveaux horizons et apporta à la technologie des couches minces un intérêt majeur. De là sont apparus les couches dures qui utilisent des matériaux en couches minces au lieu des matériaux habituels à l'état massif ce qui constitua un pas vertigineux vers la minimisation des dispositifs. Nous donnerons dans ce chapitre une description des diverses méthodes de dépôt des couches minces.

Les nitrures des métaux de transition sont fréquemment utilisés en couches minces, pour leur réfractivité singulière et leurs remarquables propriétés mécaniques, comme :

- Une dureté superficielle importante,
- Une bonne adhérence couche – substrat [1, 2,3].

I.2 Définition d'une couche mince

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètres d'épaisseur). Cela explique le rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massifs

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus une perturbation de la majorité des propriétés physiques. En revanche, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [4, 5].

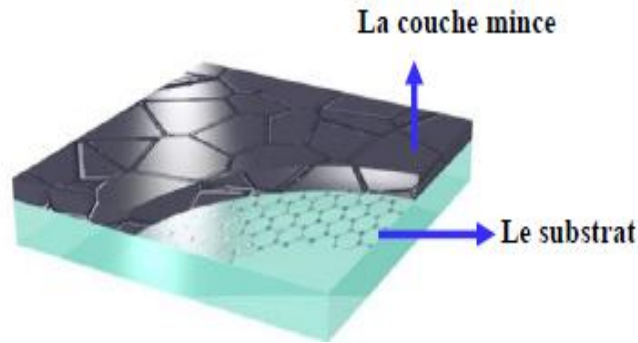


Figure I. 1 : Représentation du système : couche mince/substrat [6].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (Figure I.1) [5]. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant, amorphe ou un substrat monocristallin [6].

I.3 Types de couches minces

Les couches minces peuvent être classées de différentes manières selon le nombre de couches qui les constituent (**monocouche** ou **multicouches**), selon le nombre de composés ou de phases (**multi-phases**), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non. Dans ce qui suit, on présentera les définitions et classifications utilisées pour les couches minces :

I.3.1 Monocouche

On appelle monocouche un dépôt constitué d'une couche unique homogène de composition bien définie et continue qui est déposée sur une surface. Cette conception de revêtement a été étudiée de manière rigoureuse dans les années 1970 (Figure I. 2. a) [7].

I.3.2 Multicouches

Les multicouches sont une alternance de plusieurs couches de composition chimique différente superposées et parallèles. Selon leur épaisseur on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, ou de super-réseaux si la période est inférieure à dix nanomètres (Figure I. 2.b) [8].

I.3.3 Multi-phases

Dans le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, le contrôle de la composition des couches minces est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé. L'ajout de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution (Figure I. 2. c) [9].

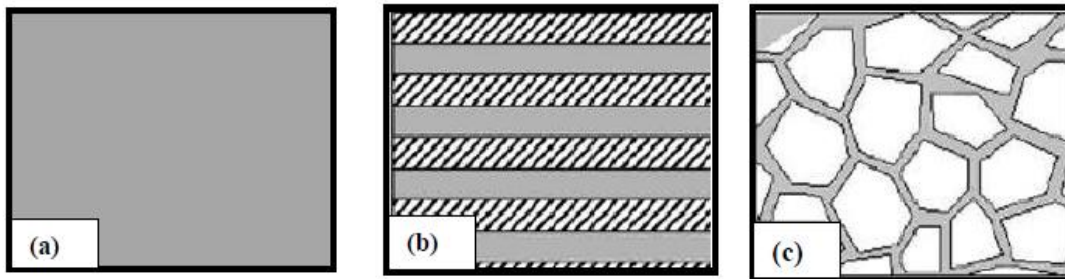


Figure I. 2 : Différentes type couches minces : a) monocouche b) multicouche c) multi-phase [9].

I.4 Types de substrats

I.4.1 Substrat métallique

Parfois le support est métallique (membrane de capteur de pression par exemple), ici encore on va retrouver un empilement de couches diélectriques assurant la liaison entre la membrane et l'élément sensible qui sera souvent une couche mince d'alliage.

I.4.2 Substrat céramique

Dans un certain nombre de cas on aura des empilements de couches déposées sur un substrat de céramique ou de verre spécial. C'est dans ce type d'applications que les caractéristiques spécifiques (électriques et structurales) des couches minces sont véritablement exploitées [10].

I.4.3 Substrats naturels

Les matériaux naturels sont, comme leur nom l'indique, issus de la nature. Ils sont ensuite utilisés directement par l'homme. Les matériaux naturels peuvent être d'origine végétale comme le bois, d'origine minérale comme la pierre ou l'argile.

I.4.4 Substrats polymères

Les polymères (matières plastiques) sont constitués d'un grand nombre d'unités fondamentales, appelées monomères. Ce sont des molécules organiques dont le noyau est essentiellement constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) [11].



Figure I. 3 : Différents types de substrats [11].

I.5 Application des couches minces

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (ou substrat) et du matériau de surface : ce dernier peut être soit directement issu du substrat dans le cas d'un traitement de surface ou d'un matériau d'apport pour un revêtement de surface.

Au cours du 20^{ème} siècle, les applications des couches minces se sont diversifiées dans les domaines suivants [6]:

-**Microélectronique**: on peut le trouver sous types de couches passives (contact électronique), jonctions PN, diodes, transistors, matériaux piézoélectriques, lampes LED, supraconducteurs.

-**Optique**: les couches antireflet dans les cellules solaires, tain du miroir, traitement antireflet des objectifs d'appareil photo, photo détection, affichage-écrans plats, applications ophtalmiques, guides optiques (contrôles d'énergie, architecture, véhicules, conversion d'énergie...).

-**Mécanique** : lubrification sèche, résistance à l'usure, l'érosion, l'abrasion, barrières de diffusion.

-**Chimie** : résistance à la corrosion, capteur de gaz, revêtements catalytiques, couches protectrices.

-**Thermique** : diminution de la température de surface du métal et l'amélioration de performances des réacteurs (augmentation de la température interne).

-**Magnétique** : stockage d'information (mémoire d'ordinateur), dispositifs de sécurité, capteur.

-**Biologie** : micro capteurs biologiques, bio puces, matériaux biocompatibles.

-**Décoration** : montres, lunettes, bijoux, équipements de maison... [7].

I.6 Mécanisme de formation d'une couche mince

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison du processus de nucléation de coalescence et de croissance.

I.6.1 Nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement stables et se déplacent sur toute la surface du substrat. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de (clusters). Ou "amas" appelés également nuclide, sont instables et tendent à se désorber.

Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables [12].

I.6.2 Coalescence

Le mécanisme de la coalescence est indiqué en bas de (Figure I.4) (mûrissement d'Ostwald). Elle se caractérise par une diminution de la surface projetée des noyaux sur le substrat (et une augmentation de leur hauteur). Ceci conduit à une augmentation de la surface non recouverte et à une reprise du mécanisme de germination (germination secondaire), qui

vont à leur tour coalescer avec les îlots déjà formés. Ce mécanisme est responsable de l'augmentation de la taille des grains avec l'épaisseur du film [13].

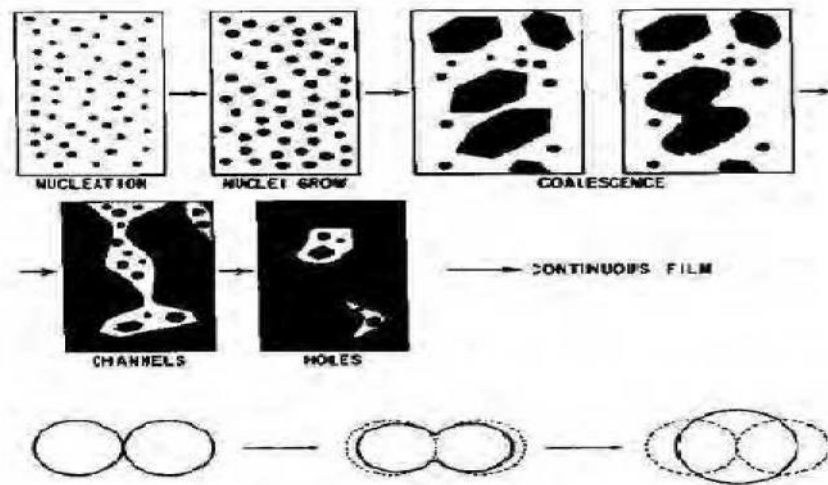


Figure I.4 : Les étapes ultérieures de la croissance [12].

I.6.3 Croissance

Dans la dernière étape les îlots commencent par se regrouper pour former des agglomérations réduisant la surface du substrat. En d'autres termes, les îlots deviennent des îles. Cette agglomération peut être accélérée par l'augmentation de la température du substrat, qui augmentera à son tour la mobilité des surfaces des espèces adsorbées et la croissance des îlots continue jusqu'à ce que la structure de la couche passe du type discontinu au type poreux. Peu à peu, une couche continue se forme lorsque les trous et les canaux se remplissent. Le processus de croissance d'une couche mince peut être décrit par trois types ou modèles [13].

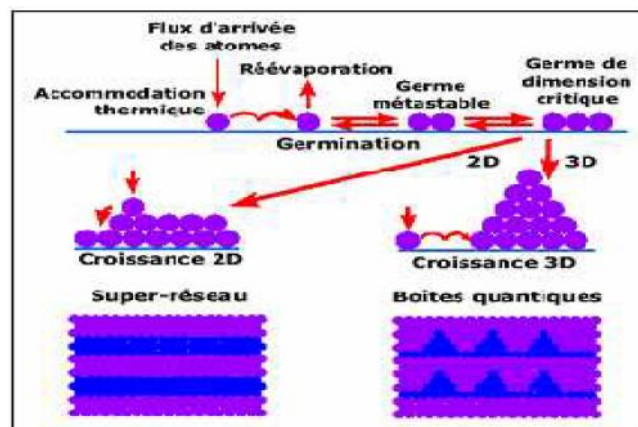
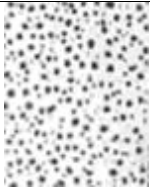
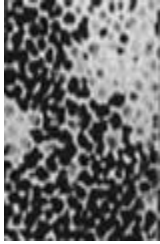
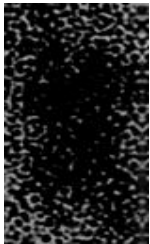


Figure I.4 : Les différentes étapes de croissance d'une couche mince [13].

Tableau I. 1. Évolution d'une couche mince lors du dépôt [14].

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
Nucléation	Apparition sur la surface du substrat des petites îles des adatoms.		<5 nm
Agrégation	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu (percolation). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
Croissance	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

I.7 Formation d'une couche mince

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

-1^{ère} Etape : Synthèse des espèces : La synthèse ou la création des espèces à déposer, sous forme de vapeur ou plasma, se fait par évaporation ou par pulvérisation, respectivement.

-2^{ème} Etape : Transport des espèces : Le transport de ces espèces de la source vers le substrat peut se dérouler sans collisions entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire où le libre parcours moyen est important. En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz de l'enceinte est assez élevée, il

y aura de nombreuses collisions dans le plasma pendant le transport vers le substrat.

-3^{ème} *Étape : Dépôt sur le substrat et croissance de la couche* : Lorsque les espèces (adatoms) arrivent sur la surface des substrats, ils y perdent leur énergie graduellement. Une condensation s'en suit pour former des îlots de nucléation stables. Les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de leur interaction avec la surface. Les îlots vont croître et se rejoignent pour former une couche continue: c'est la coalescence [2].

I.8 Techniques de dépôts des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes sont, en général, classées en deux grandes familles distinctes [2] :

-Des couches minces sans vide.

-Des couches minces sous vide.

I.8.1 Elaboration des couches minces sans vide

I.8.1.1 La voie sol-gel

Le procédé sol-gel est apparu un peu avant le 20^{ème} siècle comme une nouvelle méthode de synthèse chimique du verre. Il permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion des matières premières à haute température. Ce procédé a été élargi à divers matériaux non vitreux. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de revêtements tels que les couches minces d'oxydes de titane. Ce procédé présente les avantages d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé.

La voie sol gel consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions appelées gel. On peut distinguer deux types principaux de précurseurs chimiques : des sels métalliques ou des oxydes [2].

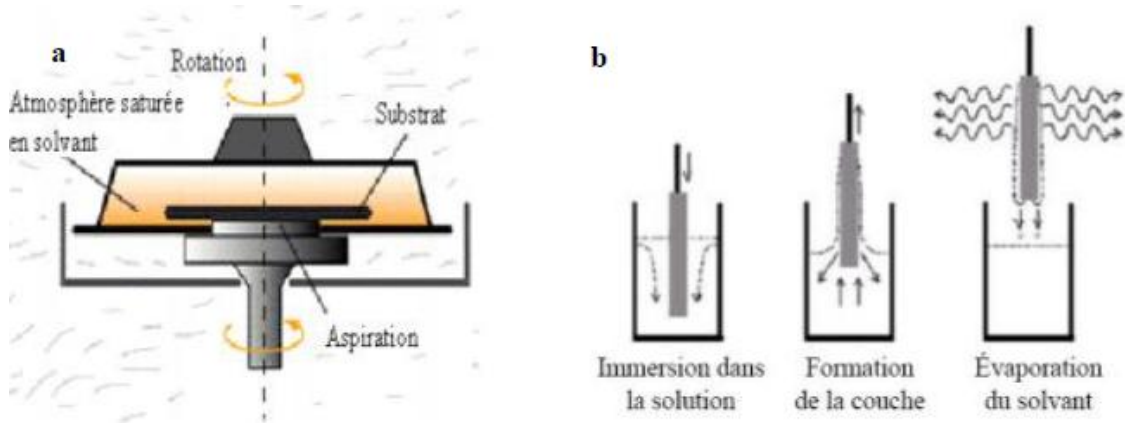


Figure I.5 : Procédé sol-gel : a) Spin, b) : Méthode de trempage retrait [15].

I.8.1.2 L'électrodéposition

La galvanoplastie est un procédé de placage où une solution d'ions métalliques est déplacée par un champ électrique pour recouvrir l'une des électrodes. Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau désiré à partir d'une solution et de recouvrir un objet conducteur d'une mince couche de ce matériau.

La galvanoplastie est principalement utilisée pour que le dépôt d'une couche d'un matériau bien choisi donne des propriétés particulières (par exemple, résistance à l'abrasion et à l'usure, protection contre la corrosion, qualités esthétiques, etc.) sur une surface qui en est dépourvue.

Le procédé utilisé dans la galvanoplastie est appelé électrodéposition. Il est analogue à une cellule galvanique agissant en sens inverse. Dans cette technique, l'anode est constituée du métal à plaquer sur la cathode. Les deux électrodes sont immergées dans une solution appelée « électrolyte » contenant un ou plusieurs sels métalliques dissouts dont les ions permettent la circulation de l'électricité.

Le processus utilise un courant électrique pour réduire les cations d'un matériau désiré à partir d'une solution et de recouvrir un objet conducteur d'une mince couche de ce matériau. A la cathode, ces ions métalliques sont alors réduits et se déposent en couche mince sur la cathode. La vitesse à laquelle l'anode est dissoute est égale à la vitesse à laquelle la cathode est plaquée. De cette manière, les ions dans le bain d'électrolyte sont constamment reconstitués par l'anode [5].

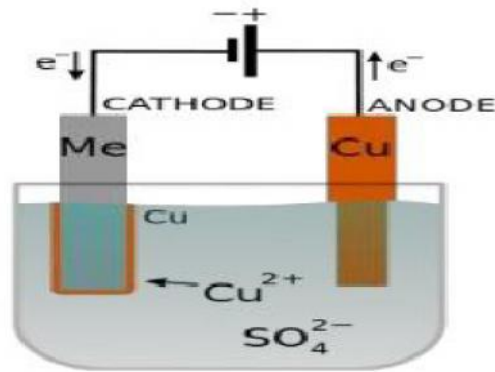


Figure I .6 : Schéma représentant le principe de l'électrodéposition [5].

I.8 .1.3 Dépôt par spray pyrolyse

Le procédé "spray pyrolyse" est une méthode bien adaptée à la préparation de couches minces, de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

Différentes couches minces de NiO et ZnO dopé ou non dopé, ont été préparées avec succès par la technique de spray pyrolyse. On emploie dans ce cas des solvants, habituellement peu coûteux, tels que les nitrates, les chlorures et les acétates, respectivement, de zinc ou de nickel. Le dissolvant employé peut être l'eau distillée, l'alcool (le méthanol), ou un mélange méthanol-eau. La concentration globale de la solution est variée de 0.01 à quelque moles/litre. Dans la littérature, quelques techniques incluent le préchauffage de la solution. Ce préchauffage peut, quelquefois, être utile et favorise ou accélère la réaction sur le substrat. Ce qui permet d'accroître la vitesse de dépôt et d'améliorer la qualité des films résultants [16].

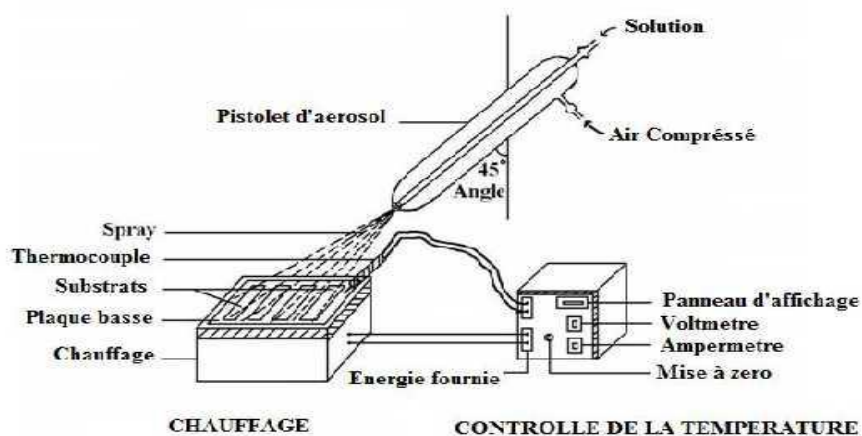


Figure I .7 : Schéma expérimental du procédé spray pyrolyse [17].

I.8.1.4 Méthode de bain chimique

Le dépôt chimique par la méthode de bain chimique (CBD) des films est une technique très ancienne, nommée également, technique de croissance en solution. Le dépôt chimique des films sur un substrat solide est dû à des réactions qui se produisent dans une solution aqueuse (bain chimique), a lieu à basse température ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le CBD est une technique dans laquelle les couches minces sont déposées sur des substrats immergés dans des solutions diluées contenant des ions métalliques et une source de chalcogénure. (Figure I.8) représente le schéma d'un équipement de CBD. La formation de film sur le substrat a lieu quand le produit ionique excède le produit de solubilité K_{sp} . Différentes couches minces de NiO et ZnO ont été préparées avec succès par la méthode de CBD [16].

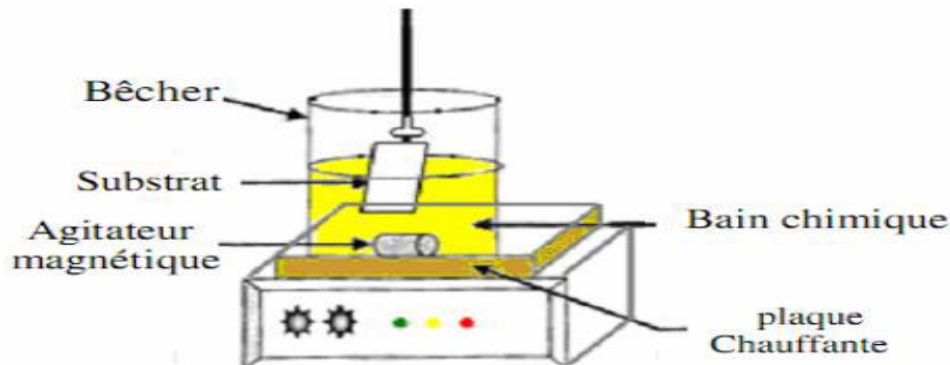


Figure I.8: Schéma représentatif d'un équipement de dépôt par bain chimique [16].

I.8.2 Élaboration de couches minces sous vide

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

On peut distinguer :

- Le vide moyen (ou primaire) : de 10^5 à 10^{-1} Pa (750 à 10^{-3} torr),
- Le vide poussé (ou secondaire) : de 10^{-1} à 10^{-5} Pa (10^{-3} à 10^{-7} torr),
- L'ultravide : $<10^{-5}$ Pa ($<10^{-7}$ torr) [18].

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

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

Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années [2].

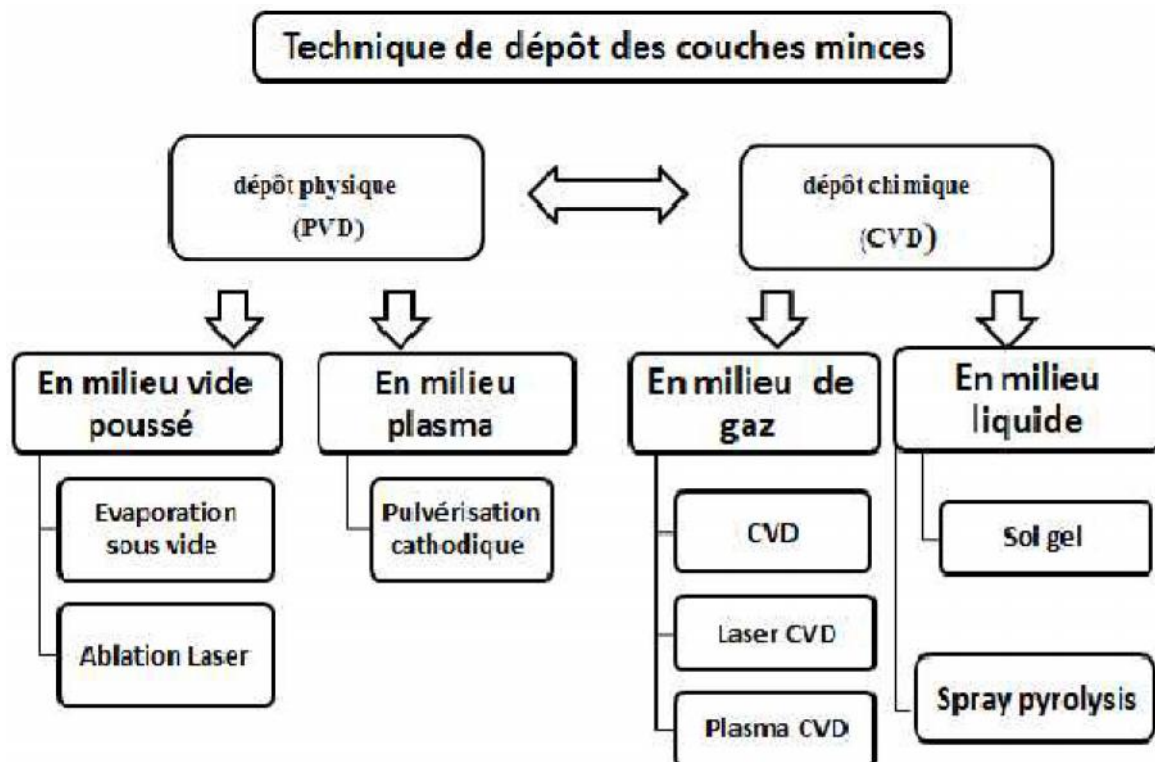


Figure I.9: Les différentes techniques d'élaboration [1].

I.8.2.1 Les méthodes physiques

I.8.2.1. a Évaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique très utilisée dans la technologie du micro-usinage. Elle consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat (Figure I. 10) [19].

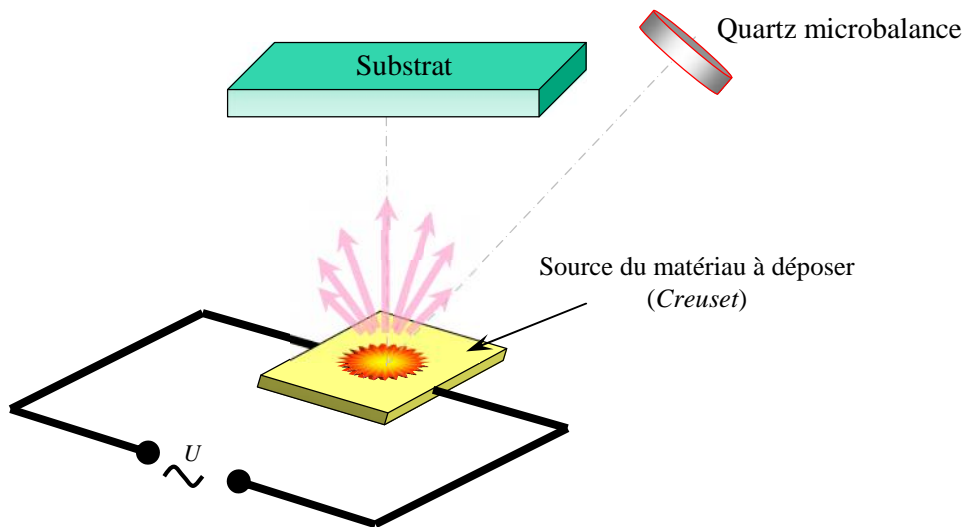


Figure I. 10 : Principe de l'évaporation thermique [19].

I.8.2.1.b Pulvérisation

La pulvérisation (*sputtering*) est une méthode de dépôt de couche mince. Il s'agit d'une technique qui autorise la synthèse de plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide (cible) sur un substrat. Parmi les types de dépôt par pulvérisation on trouve :

-Dépôts par pulvérisation cathodique

La technique de dépôt de films minces par pulvérisation cathodique est l'un des procédés plasma les plus utilisés dans l'industrie microélectronique, notamment pour le dépôt de couches métalliques et de matériaux complexes, tels que les alliages. 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. Des dépôts de films minces denses et isolants peuvent être réalisés à des températures proches de l'ambiante.

Les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constitutives des matériaux alliés et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasi identique [20].

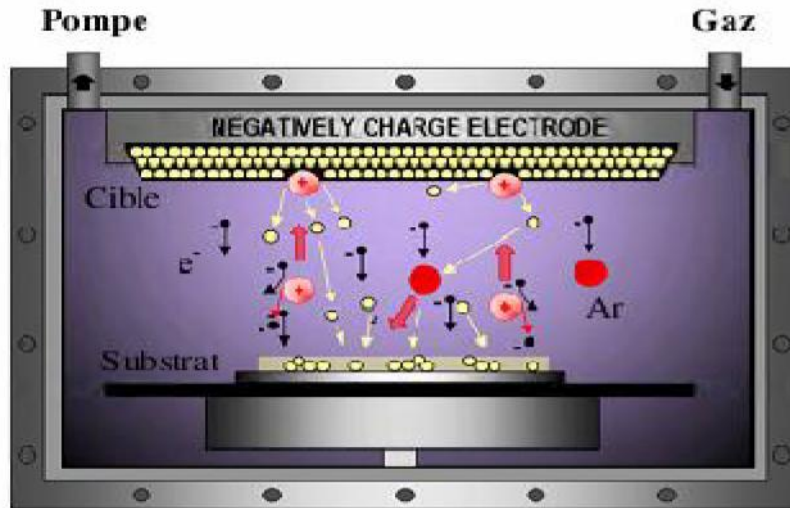


Figure I .11 : Schéma représente le principe de pulvérisation cathodique [20].

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions (l'Argon par exemple), à arracher les ions de la cible et à les transporter jusqu'au substrat. L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée (sous vide) permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et des particules neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat.

La formation des films s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film. La décharge est auto-entretenu par **les électrons secondaires** émis de la cible. En effet, ceux-ci, lors de collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique en énergie potentielle aux atomes d'argon qui peuvent s'ioniser [20].

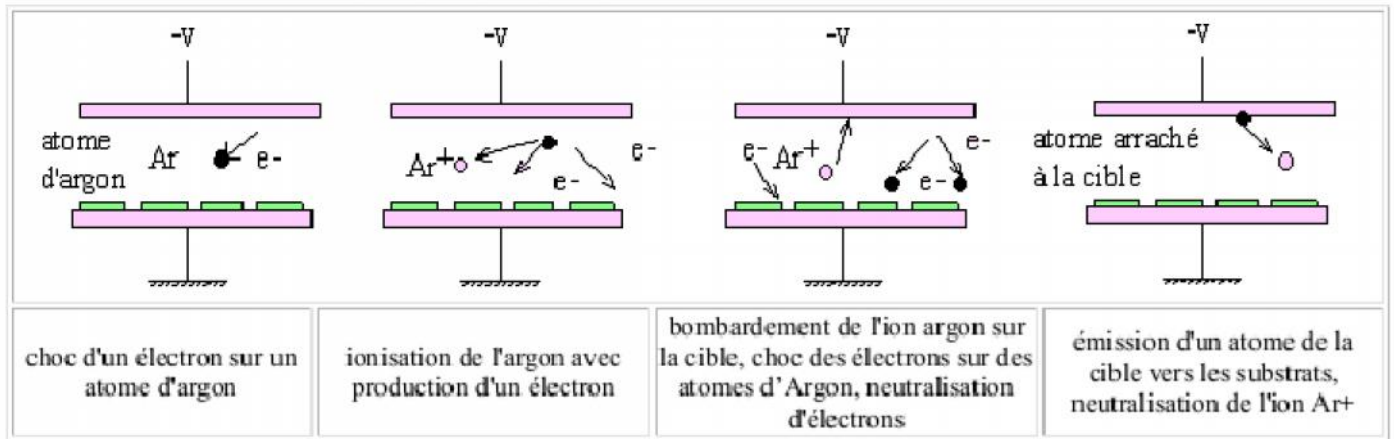


Figure I .12 : Mécanismes qui dépendent des forces d'interactions entre le substrat et le film [20].

-La pulvérisation cathodique magnétron

Pour améliorer la stabilité du plasma on peut ajouter un champ magnétique (Pulvérisation Magnétron) qui procure aux électrons des trajectoires hélicoïdales favorisant l'ionisation de l'Argon (ou tout autre gaz réactif) et permettant ainsi des dépôts à basse pression et avec des vitesses élevées. Suivant la nature du matériau à pulvériser et les générateurs utilisés on trouve deux types de techniques de pulvérisation cathodique magnétron:

- La pulvérisation magnétron radio fréquence (Radio Frequency (RF)),

- La pulvérisation magnétron à courant continu (Direct Current (DC)).

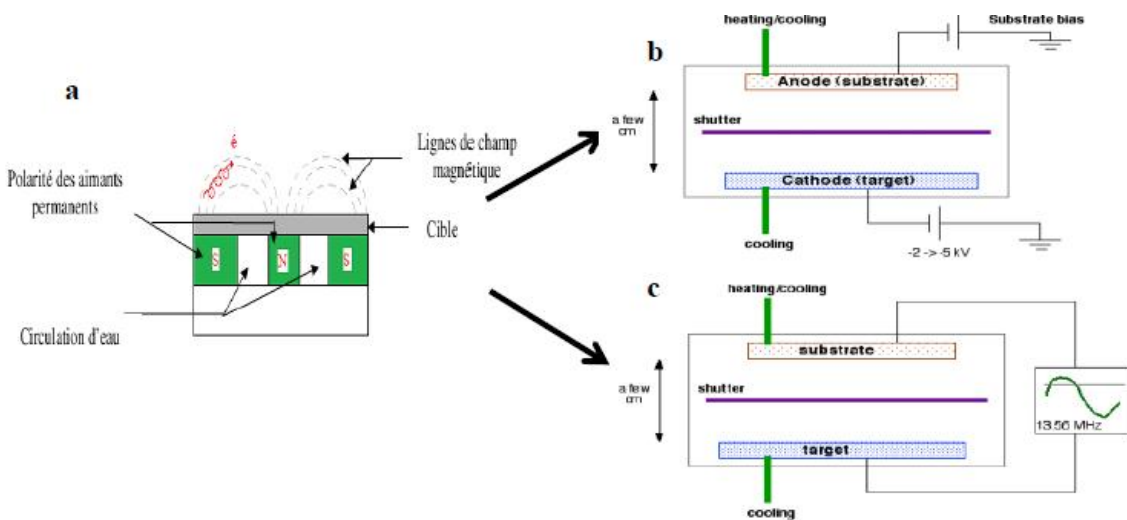


Figure I. 13 : a) Configuration d'une cathode magnétron, b) système DC, c) système RF [20].

I.8.2.2 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt sous vide de films minces, à partir de précurseurs gazeux. Le CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour produire des couches minces.

Il existe plusieurs types de CVD. Ces procédés diffèrent les uns des autres selon le moyen dont les réactions chimiques sont initiées et par les conditions de dépôt :

-(*APCVD*) *Atmospheric pressure CVD* : CVD réalisée à pression atmosphérique,

-(*LPCVD*) *Low-pressure CVD* : CVD réalisée à pression sous-atmosphérique. Les pressions réduites tendent à réduire les réactions en phase gazeuse non désirées et augmentent l'uniformité des films le long des substrats,

-(*UHVCVD*) *Ultrahigh vacuum CVD* : CVD réalisée à pression très basse, typiquement sous 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr),

-(*PECVD*) *Plasma-Enhanced CVD*: CVD dans laquelle un plasma est employé pour augmenter le taux de réactions des précurseurs. Cette variante permet le dépôt à des températures plus faibles,

-(*RPECVD*) *Remote plasma-enhanced CVD* : Similaire au PECVD, sauf que le substrat n'est pas directement dans la région de la décharge plasma. Cela permet des traitements à la température ambiante,

-(*ALCVD*) *Atomic layer CVD*: Dépôt de couches successives de différentes substances,

-(*HWCVD*) *Hot wire CVD* : Aussi connu sous le nom de CVD catalytique (Cat-CVD) ou CVD activé par filament chaud (HFCVD: utilise un filament chaud pour décomposer chimiquement les gaz source,

-(*MOCVD*) *Metalorganic chemical vapor deposition* : procédés CVD utilisant des précurseurs métallo-organiques.

-(*HPCVD*) *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition* : procédé de dépôt en phase vapeur qui implique à la fois la décomposition chimique d'un précurseur gazeux et la vaporisation d'un solide [21].

Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Fréquemment, des sous-produits de réactions, eux-mêmes en phase gazeuse, sont produits et évacués par le flux gazeux qui traverse en continu la chambre de réaction. [20].

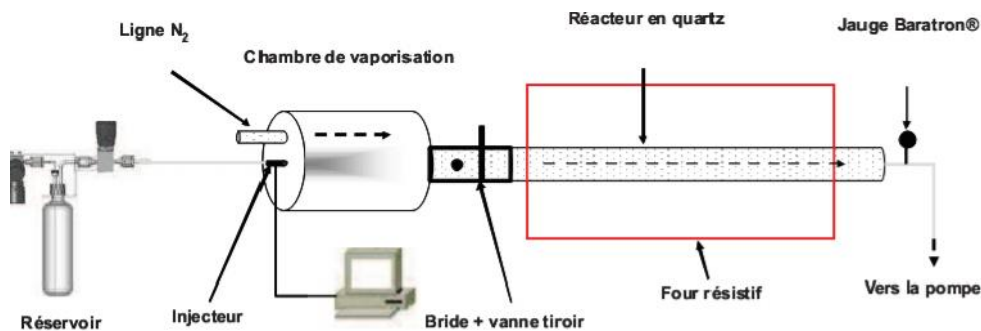


Figure I. 14 : Schéma de principe d'un réacteur CVD [20].

I.8.2.3 Épitaxie

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal. Étymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". La technique va donc consister à utiliser le substrat comme modèle cristallin de croissance (germe) et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche.

Il existe plusieurs techniques d'épitaxie :

- *Épitaxie en phase solide,*

- *Épitaxie en phase liquide,*

- *Épitaxie par jet moléculaire.*

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces, de quelques nanomètres d'épaisseur. Pour cela des atomes sont déposés sur la surface parfaitement polie d'un monocristal. Le substrat est choisi de façon à avoir un paramètre de maille proche de celui du cristal que l'on souhaite obtenir.

Pour qu'une couche épitaxie soit déposée, il faut satisfaire à deux conditions :

- La première est que les atomes doivent trouver un lieu où ils peuvent perdre leur excédent d'énergie, ces lieux s'appellent des sites de nucléation,
- La seconde est que ces atomes trouvent un site dans le réseau pour les accueillir

À partir d'une phase mère gazeuse et par une réaction de condensation à l'équilibre ou hors équilibre, un cristal est formé. La réaction se produit dans un réacteur équipé d'un système d'arrivée et de recyclage des gaz [21].

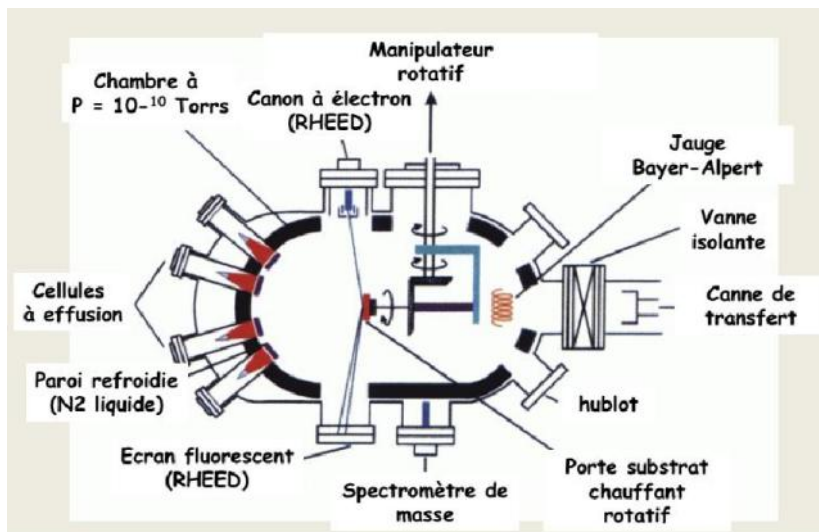


Figure I.15 : Schéma de principe d'un bâti d'épitaxie [21].

I.9 Les couches minces dures

Les matériaux durs utilisés pour l'élaboration des revêtements des applications mécaniques sont le plus souvent des matériaux durs. Les plus utilisés sont le chrome (Cr), le titane (Ti), l'aluminium (Al), le silicium (Si), le zirconium (Zr). On les retrouve sous forme de composés, des nitrures et des carbures pour augmenter la dureté et pour améliorer les propriétés des couches.

En général, les revêtements durs se subdivisent en deux groupes : les revêtements possédant une dureté $<40\text{GPa}$ et les revêtements super durs avec des duretés $>40\text{GPa}$. Comparés à un grand nombre de revêtements, ils ne sont que quelques-uns à présenter ces propriétés de « super dureté », le nitrure de bore cubique (c-BN), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe (a-CN_x) et le diamant poly cristallin (PCD). Cependant ces revêtements super durs sont instables thermodynamiquement et connaissent une limitation d'utilisation dans plusieurs applications [2].

I.9.1 Les revêtements monocouches

La plupart des revêtements commerciaux sont des céramiques de type monocouches en solution solides ou en nanocomposites et l'un des premiers le plus employé dans la pratique d'ingénieur à base des métaux de transition du groupe IVb, Vb et VIb du tableau périodique tels que : (Ti, Cr, V, Zr, Ta, Mo, W, Nb, Hf) avec le nitrogène, carbone, bore et oxygène (acquis des gaz réactifs, vapeurs ou par des réactions chimiques). Le nitrure de titane TiN est le premier des revêtements déposés par la procédure PVD dans les applications industrielles Il présente 90 % du marché des revêtements durs [22, 23].

I.9.2 Les revêtements duplex (multicouches)

Les revêtements duplex constitués de revêtements de nature différente et donc combinant les propriétés de chaque revêtement pris séparément. Ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Ils peuvent être constitués de couches alternées, respectivement de nature métallique et à base de nitrures de métaux de transition: Ti/TiN, W/WN, Hf/HfN, CrN/Cr, CrC/Cr, TiN/TaN, TiN/CrN, TiN/ZrN, TiN/MoN, TiN/AlN, TiN/Cr₂N ou CrN/AlN [24].

I.9.3 Les revêtements à plusieurs composés

Les systèmes à plusieurs composants sont principalement basés sur la formation d'une structure multiphasés permettant une meilleure stabilité thermique et mécanique, la précipitation de phases dures et la formation d'une couche externe (généralement protectrice contre l'oxydation) qui résulte d'une réaction secondaire [25].

Les premiers revêtements à plusieurs composés qui ont montré de bonnes propriétés sont Ti-C-N, utilisés pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils. Aussi le Ti-

Al-N présente une dureté supérieure à celle de TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive [22, 26].

I.10 Les revêtements métalliques à base de chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Les revêtements de chrome métallique sont très employés pour des applications décoratives liées à leur éclat miroir, mais aussi pour des applications de protection contre l'usure et la corrosion. Les revêtements de chrome métallique sont issus pour la majeure partie de procédés d'électrodéposition en bain qu'il s'agit du chrome dur électrolytique. D'autres procédés de dépôt permettent l'obtention des revêtements métalliques de chrome avec des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme le carbone ou l'azote. Ces revêtements présentent souvent des propriétés accrues en dureté et en corrosion comparées à celles du chrome dur électrolytique.

Des films métalliques de Cr obtenus avec des sursaturations en azote et carbone localisés dans les sites interstitiels du réseau métallique, ont montré de bons comportements en usure. Le chrome ne peut pas contenir plus de 4.36 % at. d'azote entre 1100 et 1880 °C. En dessous de cette température, il est en équilibre avec CrN. De même pour le carbone, entre 1350 et 1750 °C, le chrome n'en incorpore pas plus de 1.3 % at. de carbone. Ces solutions solides métalliques sursaturées en C ou N sont uniquement obtenues par des procédés favorisant des conditions d'obtention hors équilibre comme des techniques PVD ou CVD opérant à basse température [27, 28,29].

I.10.1 Nitrures de chrome

Les nitrures de métaux de transition (Ti, Zr, et Hf) ont été particulièrement étudiés et extensivement utilisés. Leur domaine d'application s'étend des films de protection contre l'usure des outils de coupe et de formage jusqu'aux films optiques pour la décoration (couleur attrayante) et les cellules solaires. Ils sont également utilisés comme barrière de diffusion dans les circuits intégrés [3].

Le système Cr-N est relativement simple par rapport au système similaire Cr-C. En plus de la phase liquide, les phases stables de ce système sont les suivantes :

- La phase cubique CrN avec un paramètre de maille de $a = 0.4130 \text{ \AA}$;
- La phase hexagonale Cr₂N avec $a = (0.2752 - 0.2775 \text{ \AA})$ et $c = (0.4448 - 0.4483 \text{ \AA})$ [30].

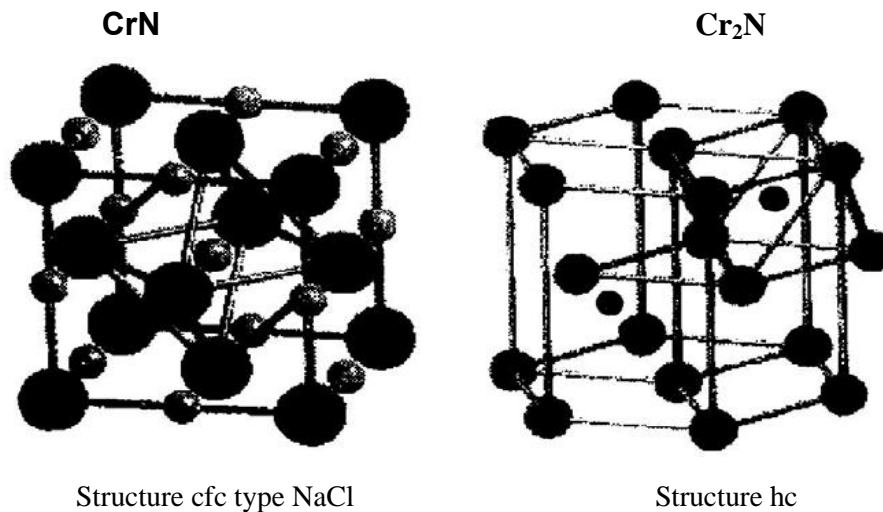


Figure I. 16 : Structure de CrN et Cr₂N [3].

La différence principale entre les systèmes Cr-C et Cr-N réside dans la limite de solubilité. Alors que le carbone est très soluble dans le chrome que l'azote. Le domaine de l'existence de la phase hexagonale n'est pas déterminé avec précision, mais il dépend de la température et varie de 30.3 à 33.3 % atomique d'azote à 1740 °C. Il est suivi par un domaine où coexistent les phases cubique et hexagonale. Les couches de Cr₂N sont plus dures à cause de la coexistence de la phase hexagonale avec le chrome pur à faible concentration d'azote ou bien avec la phase cubique, ce qui induit des grains très fins et donc des couches plus denses. Par ailleurs, la phase cubique existe dans un domaine bien précis au voisinage de 50 % at. Sa structure cubique cristallise qui est formée à 1050 °C selon le réseau cubique à faces centrées (type NaCl) et leur composition ainsi que leurs structures peuvent être affectées par une faible variation des paramètres de dépôt. Il suffit de déplacer très peu les atomes de chrome dans la solution solide d'azote pour la transformer en phase CrN [31].

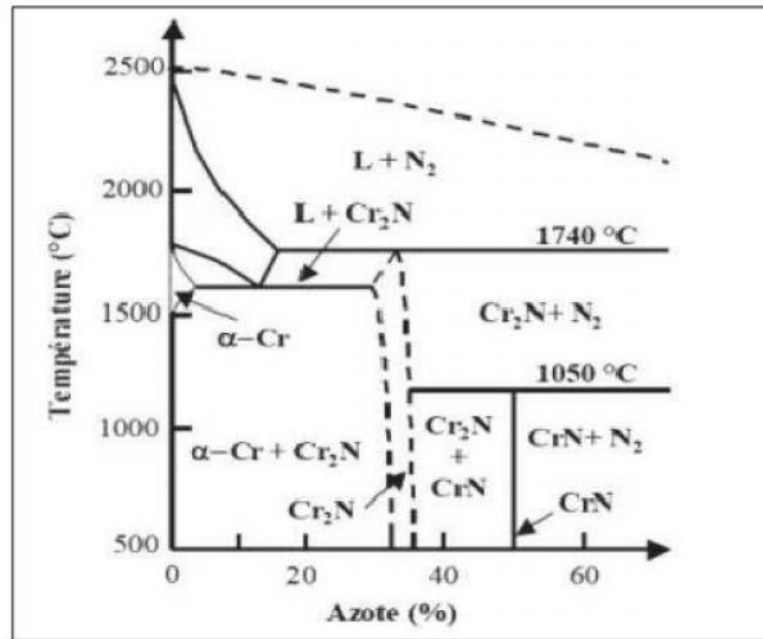


Figure I. 17 : Diagramme d'équilibre du système Cr-N [32].

Tableau I. 2 : Propriétés physiques et mécaniques du Cr_xN_y cubique et hexagonale [3].

Propriétés	Cr ₂ N	CrN
Structure cristalline	Hexagonale	c.f.c (NaCl)
Paramètres a (nm) de maille c (nm)	0,2752 - 0,2775 0,4448 - 0,4483	0,4130 - 0,4150
Micro dureté Vickers (HV0.05)	1570 - 2100	1100 - 1800
Température de décomposition (°C)	1500 - 1650	1083 - 1500
Coefficient d'expansion thermique (10^{-6}°C^{-1})	9,41 (20 - 1100°C)	2,3 (20 - 800 °C) 7,5 (850 - 1040 °C)
Densité (g/cm^3)	6,54	6,18
Module d'Young (GPa)	-	255
Contraintes (GPa)	-1, 5/-2	+0,1/-2,5
Stabilité à l'oxydation	-	700 °C
Coefficient de frottement 100Cr6, S45C	-	0,5 - 0,57
Charge critique Lc2 (N), WC, 100 CrB, acier rapide	40, 30, 40-50	27 - 40, 57, 70
Couleur	-	gris - argent - brun

Les principales propriétés des couches CrN et Cr₂N sont données dans (tableau I. 2). Les couches de Cr₂N présentent des valeurs de dureté plus importantes que celles de CrN cubique. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase hexagonale coexiste avec le chrome pur, et dans certains cas, avec la phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles ayant un effet sur la morphologie des revêtements qui seront plus denses.

Les revêtements CrN cubique présentent des contraintes internes (en tension ou en compression) de l'ordre de +0,1 à -2,5 GPa, ce qui est extrêmement faible en comparaison des revêtements de TiN déposés dans les mêmes conditions pour lesquelles les contraintes internes peuvent atteindre -11,2 GPa, ou encore -12 GPa pour des couches de nitrures de bore. Les contraintes dépendent étroitement des paramètres de dépôt. Du point de vue tribologique, les revêtements du système Cr-N présentent un coefficient de frottement de l'ordre de 0,5±0,3, des résistances à l'usure et à la corrosion élevées ainsi qu'une bonne adhérence surtout sur acier.

Les propriétés des couches minces de nitrure de chrome dépendent des conditions opératoires de dépôt tel que la pression partielle du gaz réactif, la durée de dépôt. On a focalisé notre étude sur l'optimisation de ce type de système de couches minces en tenant compte du choix de la méthode de dépôt, des conditions opératoires de chacune des méthodes utilisées à savoir, l'épaisseur de la couche, la quantité d'azote introduite dans le plasma, l'injection pulsée de l'azote et l'addition d'un élément ternaire [9].

I.10.2 Nitrures de vanadium

Le mélange V-N (Figure I. 18) donne trois phases différentes :

- V avec une structure cubique centrée (bcc) existant sur un domaine très étroit en pourcentage d'azote (< à 1% at.) et ayant un paramètre de maille a de 0,30572 nm,
- V₂N avec une structure hexagonale (hcp) présente sur une plage de 30 à 35% en azote et ayant comme paramètres de maille $a = b = 0,4917$ nm et $c = 0,4568$ nm,
- VN avec une structure cubique à faces centrées (fcc) qui peut être obtenue pour un taux d'azote entre 45 et 50% et ayant un paramètre de maille a de 0,41347 nm [33].

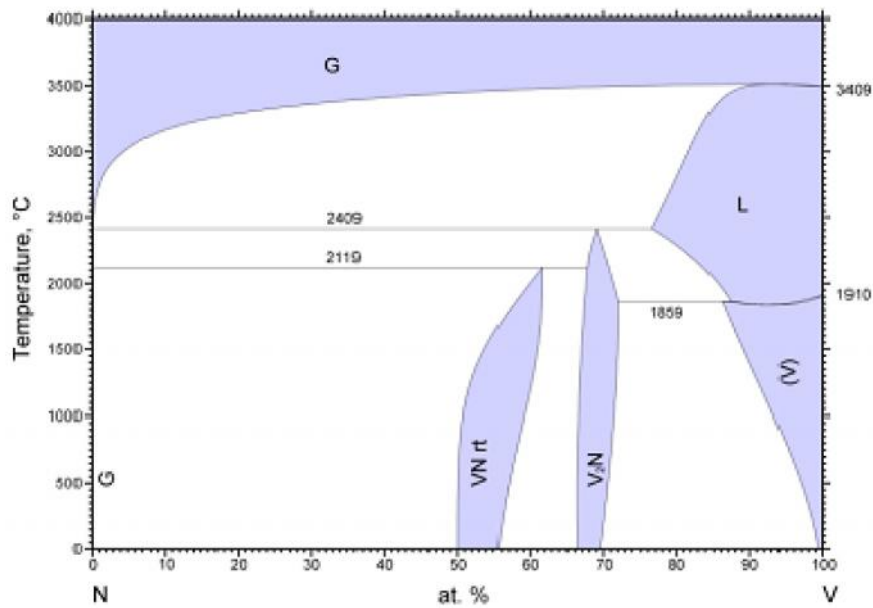


Figure I. 18 : Diagramme d'équilibre de VN [33].

Les couches de VN présentent une dureté de l'ordre de 24 GPa. Les films de VN présentaient une dureté de 11 GPa et une charge critique de 40 N. Cependant leur coefficient de frottement contre des billes (d'acier, de Cr et de Ni) est faible [33].

I.10.3 Les couches ternaires de chrome

Les composés ternaires donnent une occasion d'ajuster des paramètres tels que le paramètre de la maille cristalline, les propriétés mécaniques, tribologiques ou la résistance à la corrosion afin d'optimiser un ensemble de propriétés du revêtement.

La formation des couches ternaires à base de CrN et d'un nitrure d'un autre élément métallique font l'objet de la majorité des travaux de la littérature. Ces couches ternaires peuvent en effet présenter des propriétés fonctionnelles exacerbées lorsqu'ils sont nanostructures.

Les couches Cr-Ti-N ont été étudiées pour pallier les problèmes d'oxydation à haute température du TiN en le combinant avec CrN, tout en gardant la dureté excellente du TiN, ou bien pour des aspects de corrosion. *Hone et al.*, ont également étudié les dépôts multi-composants à base de Cr-N tels que Cr-W-N, Cr-Mo-N, Cr-Ti-N ou Cr-Nb-N réalisés par pulvérisation cathodique magnétron. Ces revêtements ternaires présentent une grande résistance à l'oxydation et une grande dureté comparées à celle des films purs de CrN. Les potentialités des revêtements combinant le CrN et AlN ont été étudiées pour la résistance à l'oxydation à haute température [4].

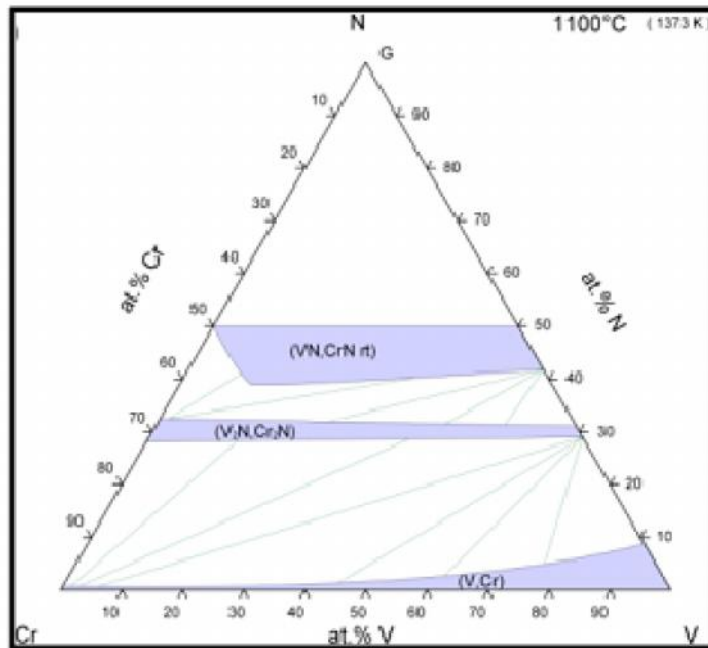


Figure I. 19: Diagramme d'équilibre de Cr-V-N [35].

Le diagramme d'équilibre de Cr-V-N (Figure I. 19) montre la présence de trois phases différentes :

- VCr avec une structure cubique centrée (bcc) et un paramètre de maille a de 0,29435 nm et des mélanges biphasés,
- Soit constitués de V_2N et Cr_2N formant une structure hexagonale (hcp) et ayant comme paramètres de maille $a = b = 0,4752$ nm et $c = 0,4429$ nm,
- Soit constitués de VN et CrN formant une structure cubique à faces centrées (fcc) et ayant un paramètre de maille a de 0,414 nm [32].

-Contraintes résiduelles

D'une manière générale, les revêtements de CrVN présentent des contraintes résiduelles compressives et faibles (entre -0,35 et -1,30 GPa). L'ajout de vanadium fait diminuer légèrement la contrainte résiduelle avant qu'elle ne se stabilise à -700 V appliqués sur la cible de V (correspondant à 9% de V). En outre, la contrainte résiduelle du VN est supérieure à celle des couches de CrVN sauf pour la couche contenant 2,5% de V où la valeur maximale a été obtenue. Ces valeurs restent très proches de celles déterminées par Weng et al.

(-2,45 GPa) pour des revêtements de CrVN obtenus par implantation ionique de V dans le CrN.

La diminution des contraintes résiduelles est due probablement à la cristallisation des couches de CrVN après avoir ajouté de V.

-Dureté

Pour déterminer la dureté des couches de CrVN, nous avons effectué des essais de nano-indentation sur des revêtements faits sur substrats en acier (90CrMoV8). Nous avons représenté l'effet de la tension appliquée sur les deux cibles sur la dureté des couches de CrVN, nous avons constaté que les revêtements de CrVN présentaient des duretés très faibles (entre 7 et 10,5 GPa). D'autre part, l'évolution de la dureté en fonction de la tension appliquée est semblable à celle des contraintes résiduelles. En effet, elle diminue légèrement quand la tension appliquée sur les deux cibles (Cr et V) augmente. La valeur maximale est de 10,5 GPa et a été observée pour la couche de VN.

Ces valeurs de dureté restent plus faibles que celles obtenues par Weng *et al.* [36] (41,58 GPa) pour des couches de CrVN ainsi que celles obtenues par Kutschej *et al.* [37] (entre 22,5 et 24 GPa) pour des revêtements de VN. Il se peut que les mesures de dureté aient été affectées par la rugosité des substrats d'acier qui reste relativement élevée ($R_a = 0,5 \mu\text{m}$) par rapport aux épaisseurs faibles des couches de CrVN ($1 \mu\text{m}$ au maximum). En effet, nous avons remarqué une large différence entre les cinq essais d'indentation que nous avons effectués sur chaque échantillon

La diminution de la dureté des films de CrVN est probablement due à la relaxation des contraintes résiduelles. A -900 V (soit 16,5% de V) appliqués sur les deux cibles. La dureté augmentait légèrement pour atteindre 8 GPa, cela pouvant être expliqué par l'énergie élevée des espèces arrivant sur le substrat qui peuvent augmenter la densité et par conséquent la dureté des couches obtenues [33].

I.11 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions, des différents types des couches minces et les étapes de leur croissance (monocouche, multicouches, multiphases).

Suite aux résultats de cette recherche bibliographique, nous pouvons alors étudier le comportement des matériaux modifiés par déposition d'un revêtement extérieur de nature différente de la pièce originale sous-jacente.

En effet, les grandes variétés des méthodes des dépositions des couches minces sous ou sans vide qui basés sur deux types principales : des dépôts chimiques en phases vapeur(**CVD**) ou dépôts physiques en phase vapeur(**PVD**).

Le revêtement à base de chrome des nitrures présentent des propriétés exceptionnelles dans les applications industrielles. Nous avons axé notre étude sur le développement de nouveaux revêtements à base de chrome (revêtements binaires (Cr-N), et revêtements ternaires et (Cr-V-N) dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales et mécaniques.

Référence

- [1] S.Besra et S. Afif « Elaboration Et Caractérisation De Couches minces De Sulfure De Zinc Obtenues Par Spray Pyrolyse » mémoire de master 2017. Univ. Kasdi Merbah Ouargla.
- [2] H.Berkane « ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVÊTEMENTS DURS Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N » .mémoire de magister en physique. Univ. Mentouri de Constantine.
- [3] Y.Benlatrache « Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD » mémoire de magister. Univ. Mentouri Constantine.
- [4] A. Bers-Jean, « *Physique des plasmas* ». Édition Loup Delcrox. Tome 1. 1994
- [5] A. Mahdjoub, « *Élaboration des couches minces et techniques expérimentales* ». Adapté au cours de Master 1. Année universitaire 2010/2011.
- [6] D. Royer, E. Dieulesaint, « *Ondes élastiques dans les solides* ». Edition Masson, Tome 1, 1999.
- [7] A. Aubert, R. Gillet, A. Gaucher, J.P. Perrat. « *Hard chrome coatings deposited by physical vapor deposition* ». Thin Solid Films, 108.165-172, 1983.
- [8] J. S. Koehler, Physical Review B 2 -547-551, 1970.
- [9] A. Zairi, « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques* ». Thèse de Doctorat Paris Tech No. 00996656, 2013.
- [10] I. Boumaraf et W. Habes « Préparation et caractérisations des couches minces de sulfure de cadmium CdS dopées Zn » mémoire de master. univ O.M.B 2016.
- [11] D. Toualbia, « *Sciences des matériaux* ». Cours destiner aux étudiants de deuxième année de Licence sciences et technique Option : Génie mécanique. Université M. C. Massaada Souk Ahras.
- [12] Mr. Hafri salim, « la croissance des nanostructures de ZnO déposées par la technique spray ultrasonique ». Le diplôme de magister en physique. Université d'Oran (2015).
- [13] N. Bouhssira. « *Élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés* ». Thèse doctorat. Université Constantine (2013).
- [14] Dépôt des couches minces - BICTEL/e ULgbictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd 03112009.../07Chapitre3.doc

- [15] Dossier Technique: «*Le Procédé Sol-Gel* » :
<https://rescoll.fr/blog/wpcontent/.../04/dossiertechnique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- [16] L.HERISSI «Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes métalliques destinées à des applications optoélectroniques » thèse doctorat 2016. Université Larbi Ben M'hidi -Oum El Bouaghi.
- [17] H.Sefardjella. « Propriétés opto-électriques des films minces du dioxyde d'étain» Thèse doctorat 2015.Univ. Skikda.
- [18] D. M. Mattox, «*Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing - Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*». Noyes Publications. p 917, 1998.
- [19] C. Grovenor et al, «The development of grain structure during growth of metallic films»*Acta Metall*, **32**, (1984), 773–781.
- [20]Poly.Dr.L.Aissani.
- [21] I. Guillaume. *L'épitaxie : techniques, applications industrielles, recherches* ». Cours. Saint-Girons Tutorial. EEA, 2014.
- [22] S. Labdi, PH. Houduy, P. Psyllaki, M. Jeandin, *Thin Solid Films* 275- 213.(1996).
- [23] R. J. Rodríguez, García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R., Martínez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., *Vacuum* 67(26) 559.(2002).
- [24] W. R. Grove: “*On the electro-chemical polarity of gases*”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142, p. 87, (1852).
- [25] P. Panjan, Navinsek B., Cvelbar A., Zalar A., Vlcek J., *Surf. Coat.Technol.* 98 (1998)1497.
- [26] Y. L. Su, S. H. Yao, Z. L. Leu, C. S. Wei, Wu. C. T, *Wear* 213 165-174.(1997).

- [27] A. Douard. *Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par dli-MOCVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques* ». Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [28] E. Rudy, "Part V: *Compendium of phase diagram Data in Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon- Silicon Systems*", Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio p. 1-689.(1969).
- [29] J. Almer, M. Oden, and G. Khakansson, "*Microstructure and thermal stability of arcevacaporated Cr-C-N coatings*", Philosophical Magazine 84(7) 611-630.(2004).
- [30] C. Nouveau, "*Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Application à l'usinage du bois*", Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, n° 21-(2001).
- [31] I.H. Hutchinson, "*Principles of plasma diagnostics*", Cambridge University Press (1987).
- [32] M. Cekada, M. Macek, D. KekMerl, and P. Panjan, "*Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C₂H₂-N₂ plasma*", Thin Solid Films 433(1-2) 174-179.(2003).
- [33] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium DensityFiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse n°2011-ENSAM-0014.
- [35] J. H. Ouyang, S. Sasaki, "*The friction and wear characteristics of cathodic arc ionplated (V, Ti)N coatings in sliding against alumina ball*", Wear 257 (7-8), 708-720, (2004).
- [36] K-W. Weng, T-N. Lin, D-Y. Wang, Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions, Thin Solid Films 516 (6), 1012-1019, 2008.
- [37]K. Kutschej, B. Rashkova, J. Shen, D. Edwards, C. Mitterer, G. Dehm, Experimental studies on epitaxially grown TiN and VN films, Thin Solid Films 516 (2-4), 369-373,2007.

CHAPITRE II
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

II.1 Introduction

Au début de ce chapitre, nous allons décrire le procédé de pulvérisation cathodique de magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces étudiée, et les étapes de nettoyage des substrats utilisés, Suivie par une représentation des techniques de caractérisations que nous avons utilisé pour déterminer leurs propriétés structurale et mécanique.

II.2 La pulvérisation cathodique

Le Dépôt Physique en phase Vapeur (**PVD**) est l'une des techniques de dépôt les plus couramment utilisées en industrie pour obtenir des revêtements de type métallique ou céramique ou les éléments entrant dans la composition des dépôts sont introduits sous forme solide dans l'enceinte de dépôt. Ils sont ensuite mis en phase vapeur avant de se déposer sur les substrats placés en face de la cible. Cette une technique très avantageuse en ce sens qu'elle est simple, permet des dépôts denses et adhérents à température relativement basse par rapport à ceux obtenues avec le mode **CVD**. Elle consiste à pulvériser la cible polarisée cathodiquement vers le substrat polarisé ioniquement (**Figure II.1**).

Le champ électrique créé entre les deux électrodes (cible et substrat) provoque l'ionisation du gaz inerte (argon le plus souvent). Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes pulvérisés de la cible, déposée sur le substrat sous l'effet de l'impact ionique. Les atomes pulvérisés sont généralement neutres.

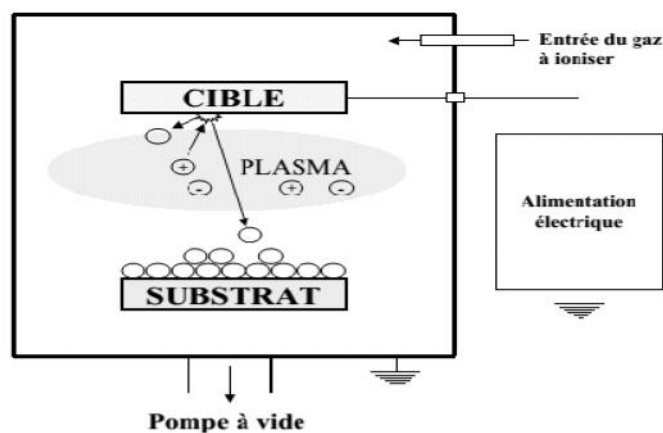


Figure II. 1 : Principe de la pulvérisation cathodique [1].

II.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans ce cas, la polarisation de la cathode se fait dans le cas des cibles conductrices, par une tension continue. Pour les matériaux isolants ils sont polarisés par une tension alternative, ce qui limite l'apparition de charges électriques sur le matériau à déposer et évite ainsi de perturber le plasma. Généralement, la fréquence (R.F) utilisée est 13.56 MHz.

Cette technique fonctionne également avec des matériaux conducteurs, ce qui permet d'obtenir un plasma très stable aux faibles pressions. Ces avantages sont dus au caractère alternatif de la polarisation [1, 2].

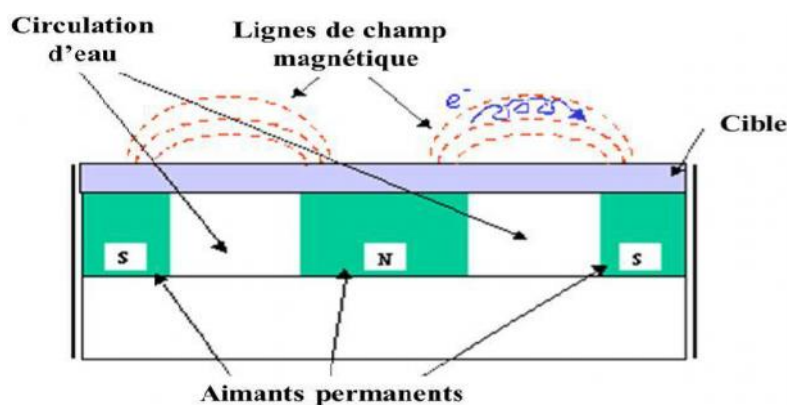


Figure II. 2 : Trajectoires électroniques dans le système magnétron [1].

II.2.2 Procèdes d'élaboration des couches minces

Tous les films que nous avons étudiés ont été élaborés par pulvérisation magnétron cathodique sous vide. Le choix de cette technique d'élaboration de nos revêtements a été établi grâce aux nombreux avantages de cette technique, notamment :

- la possibilité de déposer des nitrures, des carbures, des oxydes, etc.,
- la possibilité de contrôler les paramètres de dépôt durant l'élaboration du revêtement ce qui permet d'étudier l'influence de chaque paramètre sur les propriétés globales de la couche obtenue et de produire des revêtements à des vitesses de dépôt bien contrôlées,
- le recouvrement total des surfaces à revêtir,
- la production de revêtements pouvant avoir une très grande pureté et une très faible quantité d'impuretés grâce à la très faible pression résiduelle durant le dépôt,

La machine que nous avons utilisée lors de cette étude est de type (Nordiko 3500, 13.56 MHz, 1250 W) pour réaliser nos dépôts est représentée sur (Figure II. 3).

Elle est composée principalement,

-d'une enceinte de dépôts (2),

-d'un système de pompage (1),

-d'un système de contrôle d'alimentation des gaz et de générateurs RF et DC (4, 6).



Figure II. 3 : Système de pulvérisation magnétron RF : (1) système de pompage,(2) enceinte de dépôt, (3) débitmètres massiques,(4) lecteur de pression, (5) alimentation DC, (6) générateur RF 13,56 MHz, (7) adaptateur d'impédance, (8) cadran de contrôle, (9) moteur de rotation du porte-substrats (PS), (10) automate .

II.3 Substrats

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

II.3.1.a Le silicium (100)

Des substrats en silicium (100) polis miroir ont été utilisés et ont servi comme surface de référence pour la rugosité du substrat.

II.3.1.b L'acier XC100

C'est un acier au carbone extra dur dont la composition chimique en pourcentage massique est : 1% de **C**, 0.55% de **Mn**, 0.25% de **Si**, le reste étant constitué de fer.

Des barreaux en **XC100** ont été découpés en échantillons de 22 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur.

II.3.2 Nettoyage des substrats

II.3.2.1 Nettoyage mécanique

On a effectué un polissage mécanique primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de Silicium: de 150 à 1200, puis un polissage de finition avec l'alumine à 2 et 4 μ m, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.

II.3.2.2 Nettoyage chimique

Après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique avec une succession de passages dans des bains de solvant qui permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Dégraissage par l'acétone pure (99.5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons ;
- dégraissage par l'éthanol (99.5 %) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

Ce polissage a permis d'obtenir une surface lisse. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau désionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

II.3.2. 3 Nettoyage ionique

Après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti de pulvérisation sous vide pour un nettoyage par bombardement ionique (Ar^+) pendant 5min. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 12 KV. Ce type de nettoyage du substrat permet éliminer tout ce qui résulte du nettoyage chimique et du stockage (des couches d'oxydes et des contaminations organiques) et donne des surfaces très propres et adhérente.

II.4 Cibles de pulvérisation

Deux cibles, ont une grande pureté (**99.98 % de Cr et 99.99 % de V**), ont été utilisées lors de cette étude, un diamètre de 10.16 mm et elles sont placées à une distance de 80 mm par rapport au porte-substrats. La cible de chrome a été utilisée pour déposer les films de **Cr**, **Cr-N** et **Cr-V-N**. La cible de vanadium a été utilisée pour déposer les films de **VN** et **Cr-V-N**. Le nettoyage des cibles par bombardement ionique d' Ar^+ , permet d'enlever les couches nitrurées formées lors du précédent dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. **Le tableau II. 1** résume les conditions expérimentales de nettoyage des substrats et cibles utilisée dans cette étude.

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

Nettoyage ionique des substrats		Nettoyage ionique des cibles	
Générateur D.C		Générateur F.R	
Gaz	Ar	Gaz	Ar
substrat	Si(100), XC100	Cibles	Cr V
Tension	12KV	Tension	-700 V -700V
Temps	5min	Temps	5min

II.5 Méthodes de caractérisation

II.5.1 Caractérisation physico-chimiques

II.5.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (**DRX**) est une technique applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), et d'avoir des informations à la fois structurales (déformations, gradient de déformations,...) et microstructurales (taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée).

En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnelles des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (**h, k, l**) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés. Cette technique permet d'étudier aussi les différentes phases dans un matériau indépendamment les unes des autres et d'analyser l'état de contraintes résiduelles dans des petits volumes cristallins [3].

La diffraction des rayons X est décrite par la relation de *Bragg* donnée par l'équation II. 1:

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

Avec :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs,

θ : angle d'incidence,

n : numéro d'ordre de la réflexion (n=1 en général),

λ : longueur d'onde de rayons X.

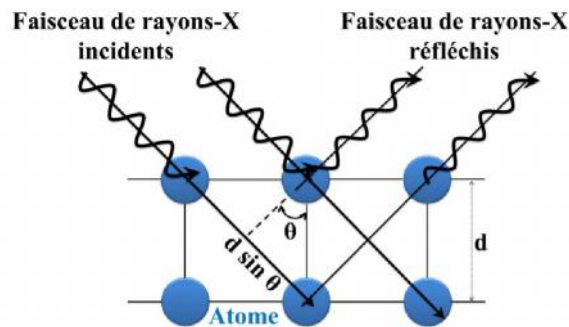


Figure II. 4 : Principe géométrique de la diffraction des rayons X [4].

Dans le cas du montage θ - 2θ , la surface de l'échantillon est placée en rotation autour d'un axe parallèle à cette surface. Elle reçoit le faisceau de rayons X collimaté à travers une fente de largeur 1mm, et le faisceau diffracté par la surface est émis vers un détecteur via deux fentes de collimation, le rayon du goniomètre étant de 217.5 mm. Le signal reçu par le détecteur est alors amplifié et enregistré. La rotation de l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence entre la surface et la source fixe. Le détecteur, mobile, forme alors un angle 2θ avec la direction du faisceau incident [6].

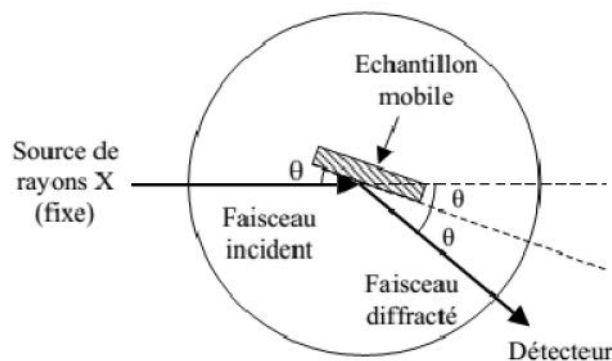


Figure II. 5: Schéma du montage θ - 2θ [6].

La largeur des raies nous renseigne sur la taille D des cristaux diffractant selon la loi de Scherrer:

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \quad \text{II.2}$$

Avec :

(β): la largeur à mi-hauteur (FWHM),

(λ): la longueur de la raie utilisée comme source,

(θ) : l'angle de bragg [6].

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour identifier les phases en présence dans nos revêtements, L'angle compris entre la surface de l'échantillon et le faisceau des RX incidents était de 5° . La profondeur de pénétration des rayons X dans le film a été estimée à partir de nos travaux à environ $1 \mu\text{m}$. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fichiers de diffraction répertoriés dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD) [4].

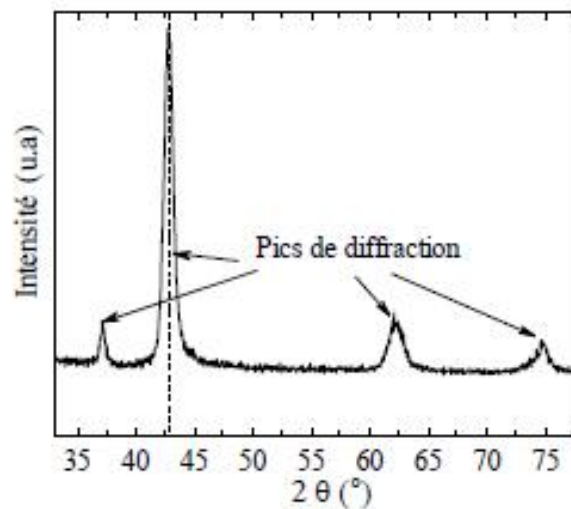


Figure II. 6 Diffractogramme de l'un de nos revêtements de Cr-Mo-N [4].

II.5.1.2 Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

Ces techniques ont été utilisées pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer ainsi la composition chimique des films [4].

Le détecteur **EDS-WDS** (Oxford INCA X-act), couplée au **MEB** Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques, qualitatives et quantitatives de film avec une pénétration d'environ quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié. Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium dopé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation). Pour les deux techniques **WDS** et **EDS**, Chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments détectés. Nos travaux ont été

réalisés avec une tension varie entre 5 et de 20 KV afin de localiser le volume d'interaction uniquement dans l'épaisseur du dépôt [6].

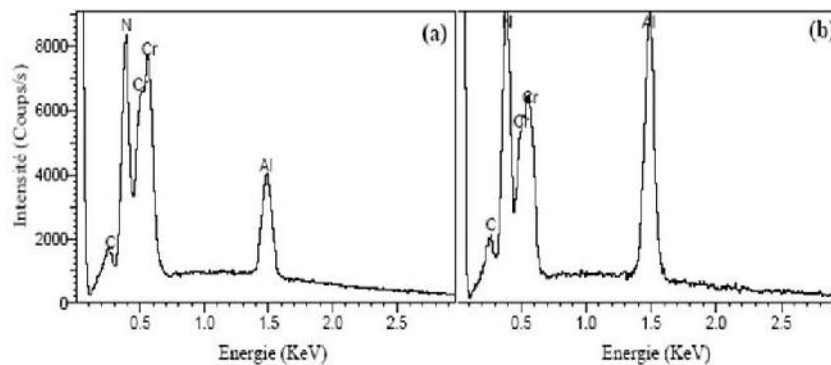


Figure II. 7 : Spectre EDS : Dépôts de CrAlN obtenus avec une tension appliquée à la cible d'Al de (a)-500V et (b) -700V [6].

II.5.1.3 La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X appelée **XPS** ou encore ESCA (spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments) permet de connaître la composition élémentaire, l'état électronique et chimique des éléments contenus dans les dix premiers nanomètres de la surface d'un matériau donné [5].

Les informations extraites des pics photoélectriques enregistrés par cette technique (Figure II. 8) sont multiples, et il est possible de réaliser à la fois une analyse élémentaire de la surface en identifiant les pics des photoélectrons et d'en déduire ainsi les espèces présentes en surface, d'effectuer une analyse chimique en étudiant le déplacement énergétique des raies des photoélectrons dû à une modification de l'environnement de l'atome et d'en déduire les phases constituant le matériau, et enfin de proposer des dosages semi-quantitatifs de la composition de la surface à l'aide des rapports d'intensité entre les différentes raies.

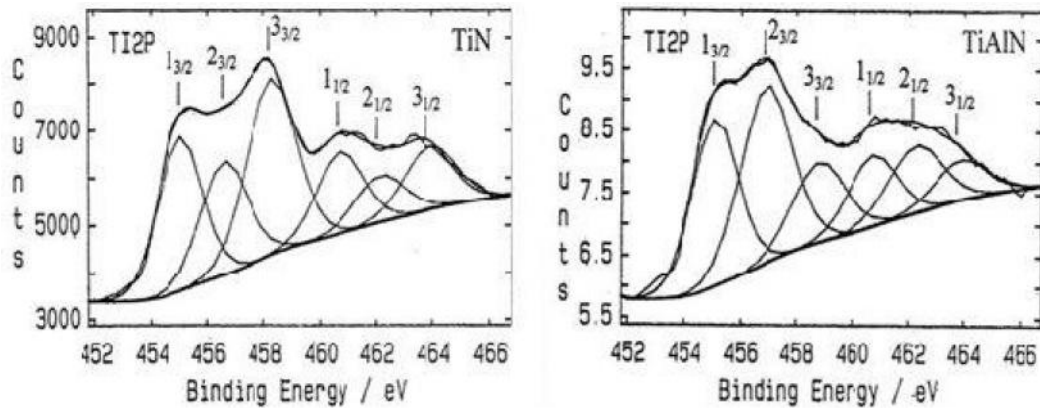


Figure II. 8 : Exemples de spectres XPS pour Ti [6].

C'est une technique à ultraviolet qui consiste à mesurer les photoélectrons émis par un échantillon (Figure II. 9) après qu'il ait été irradié par des rayons X d'aluminium ou de magnésium, tel que décrit par l'effet photoélectrique d'Einstein.

En effet, en absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie $h \nu$. Il émet alors un électron afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique.

Avec cette technique on peut déterminer tous les éléments chimiques que contient un matériau sauf l'hydrogène et l'hélium [5].

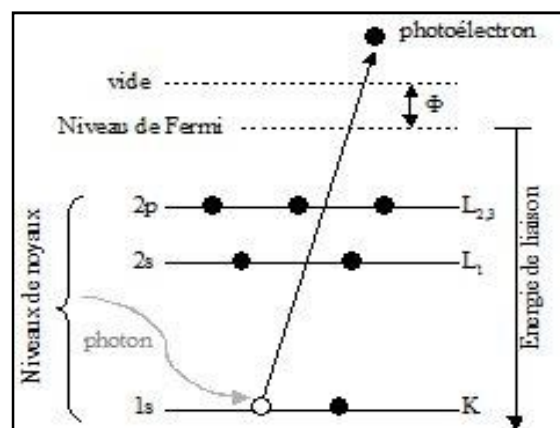


Figure II. 9 : Bilan énergétique pour l'XPS [6].

Les analyses de ces revêtements ont été réalisées en utilisant le spectromètre (XPS-Auger PHI 5000 Versa probe, analyseur hémisphérique) [4].

II.6 Caractérisations morphologique

II.6.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est une technique basée sur l'interaction rayonnement / matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en contact avec une surface celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes. L'interaction n'est pas seulement surfacique, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau (Figure II.10).

D'ailleurs, les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume. Le faisceau pénètre dans la matière d'une profondeur de l'ordre du micromètre.

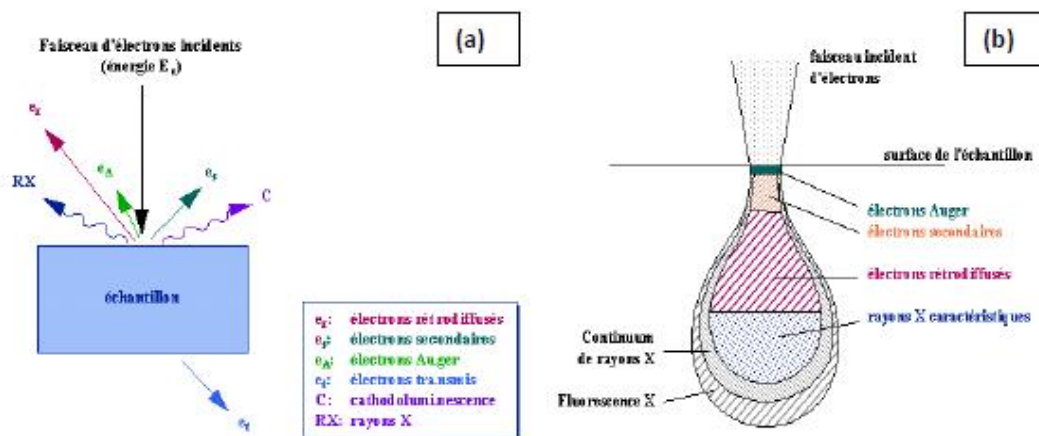


Figure II. 10 :(a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière [5].

La technique de microscopie électronique à balayage nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar.

Le **MEB** a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Un avantage majeur du **MEB** vis-à-vis de la microscopie optique est la très grande profondeur de champ qui peut être obtenue (jusqu'à quelques mm). C'est la longueur focale qui définit la

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

Un **MEB** est constitué de deux éléments spécifiques : la colonne électronique et la chambre d'analyse (**Figure II.11**). Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (filament de tungstène) au sommet de la colonne (**A**), puis il est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques (**C**). Le faisceau est dévié par un système de balayage constitué d'un diaphragme (**D**) et de deux bobines défectrices (**E**). Le faisceau d'énergie E_0 entre dans la chambre d'analyse et balaye la surface de l'échantillon (**H**). Le détecteur d'électrons secondaires (**G**) détecte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface.

Ces électrons sont de faible énergie (< 50 eV). Ils renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (**F**) détecte les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction.

Ces électrons sont de forte énergie ($E = E_0$) [5].

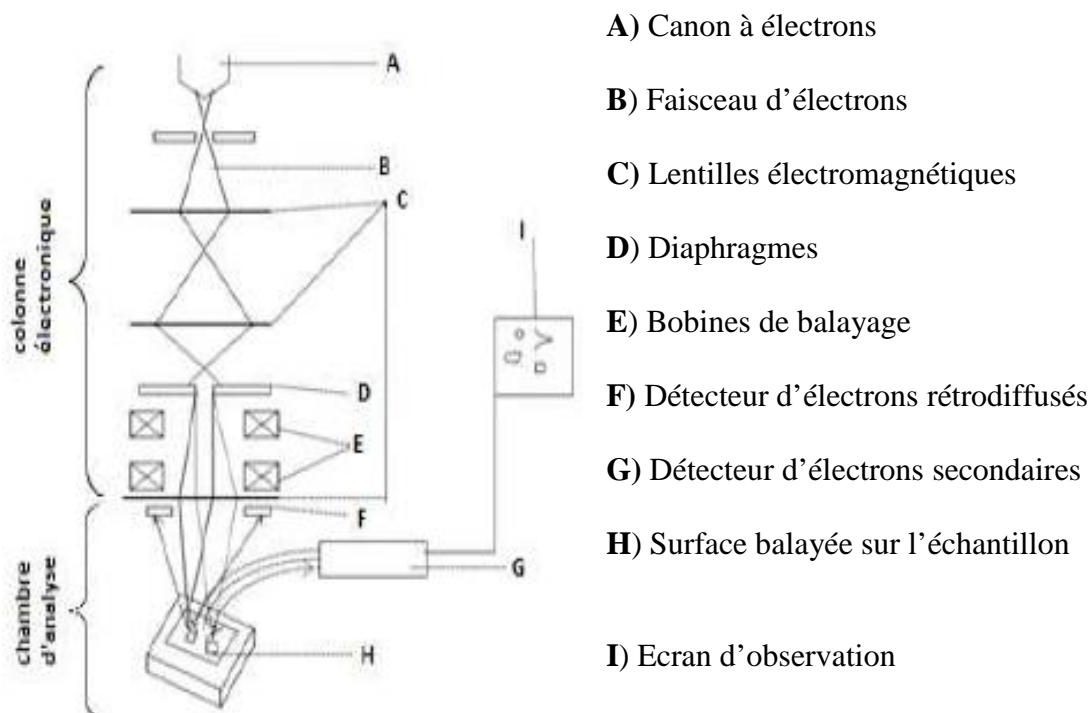


Figure II.11: Principe du microscope électronique à balayage [5].

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale [7].

II.7 Techniques de caractérisations mécaniques

II.7.1 Contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtement de protection ou bien en micro-électronique. En effet, les états de contraintes constituent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [8]. Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties (Figure II.12), les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par

$$m = m_{int} + m_{th} \quad \text{II.3}$$

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

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

$$m = m_c + m_{th} \quad \text{II.4}$$

Où m_c , m_{th} sont respectivement la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase [6].

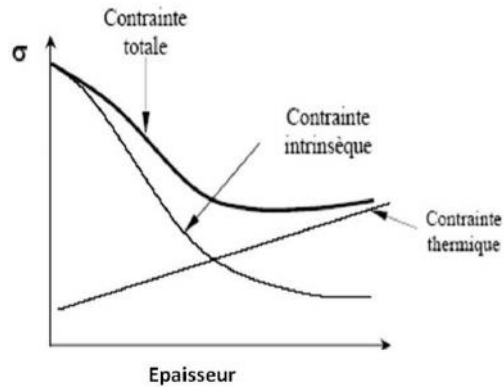


Figure II. 12 : Schéma de la contribution des contraintes thermiques et intrinsèques [6].

La profilométrie optique est aussi une méthode de détermination des contraintes internes en exploitant la formule de **Stoney** (équation II.5)

Des hypothèses sont prises en compte pour pouvoir garantir la validité des mesures. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère, que la composante du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par l'équation II.5:

$$= \pm \frac{Es}{6(1-\nu s)} \frac{es^2}{ef} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{II-5})$$

Avec :

Es : Module d'Young du substrat

s: Coefficient de Poisson du substrat

es: Epaisseur du substrat

ef: Epaisseur du film

R₀: Rayon de courbure avant dépôt

R : Rayon de courbure après dépôt [5].

Le dispositif des anneaux de *Newton* (Figure II. 13) est un simple appareil optique composé d'une source à vapeur de sodium ($\lambda = 589.3 \text{ nm}$), une lame semi-transparente, un porte-échantillons et des lentilles de focalisation et de projection [9 ,10].

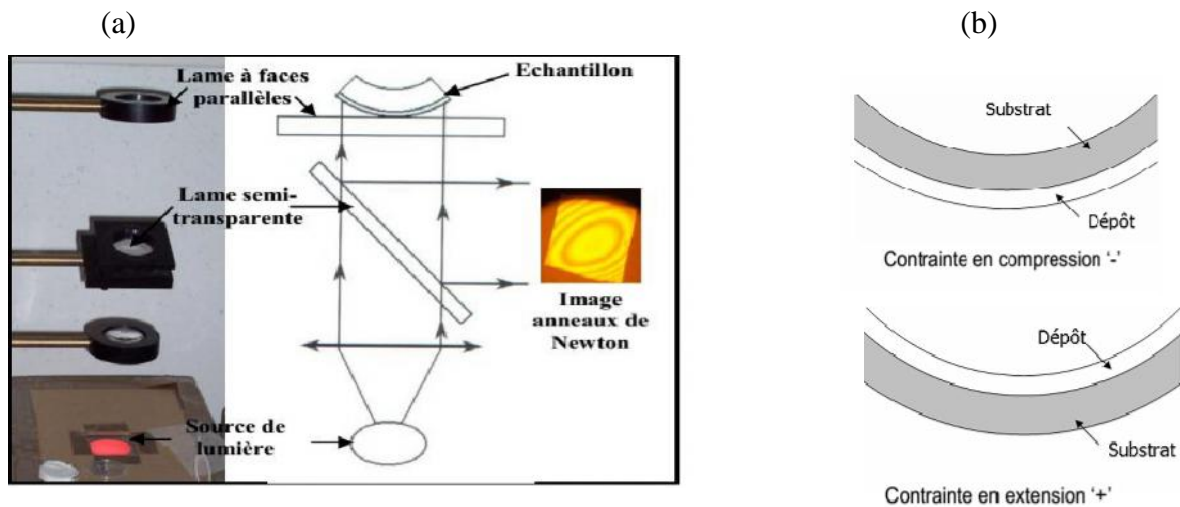


Figure II. 13 : Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte [1].

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

$$\frac{Es}{1-\nu_s} = 1,805 \ 1011 \ \text{N/m}^2 \quad \text{II.6}$$

Selon le type de déflexion du composite observé, on décidera du signe de la contrainte mesurée. Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension. Par conséquent, on lui attribuera un signe positif. Si la courbure est de forme convexe, elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative (Figure II.13.b) [5].

II.7.2 Dureté et module de Young

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille. L'essai de nanoindentation se caractérise par

l'enregistrement continu de la charge appliquée en fonction de l'enfoncement du poinçon dans le matériau.

L'analyse de la courbe charge-déplacement (Figure. II. 14.a) obtenue nous permet d'accéder aux propriétés mécaniques du matériau telles que le la nanodureté **H** et module de Young **E**. La dureté **H** d'un matériau est déterminée à partir de la formule suivante:

$$H = P_{max} / A \quad \text{II.7}$$

Avec :

P_{max} : Force maximale appliquée par l'indenteur ;

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

Après un cycle charge/décharge (Figure II.14.b), la déformation plastique résiduelle a une profondeur h_f . La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur S du matériau. Le module de Young s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_{film} = (1 - \nu_{film}^2) \cdot \frac{E_r \cdot E_{id}}{E_{id} - E_r \cdot (1 - \nu_{id}^2)}$$

Avec :

E_r : est fonction des modules d'Young réduit,

ν_{film} : le coefficient de Poisson du film,

E_i et ν_i : le modules d'Young et le coefficient de Poisson e ceux de l'indenteur.

(a)

(b)

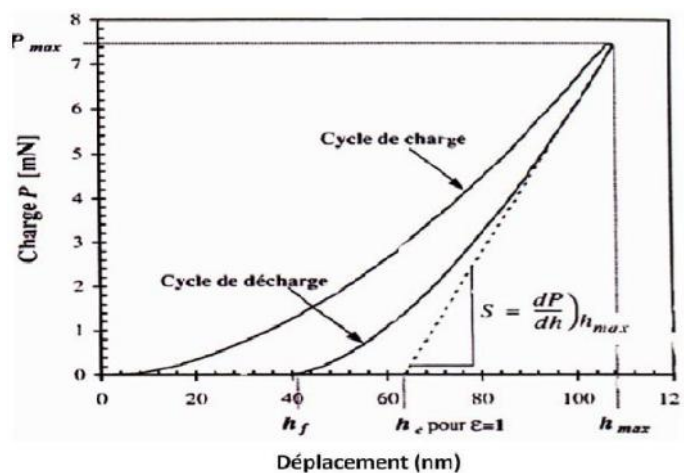
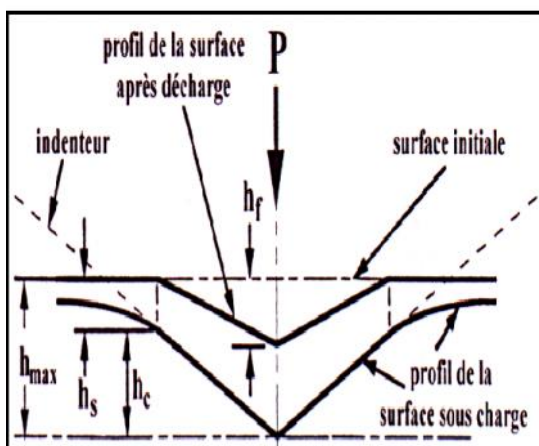


Figure II. 14 : a) Section d'une indentation, b) Courbe charge/décharge après la nanoindentation [9].

La résolution de la charge appliquée à l'indenteur est de 1 μN (ou 0.1 mg). La profondeur de pénétration maximale est de 15 μm et la charge maximale est de 10 mN (ou 1 g) [9, 10].

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la pulvérisation cathodique magnétron, puis la technique de dépôt des couches minces déposées.

Les différentes techniques expérimentales, de caractérisations structurales, morphologiques, et mécaniques.

Le tableau II. 2 : Les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude

Propriétés	Techniques
Déposition des films	Pulvérisation cathodique magnétron RF
Phases+ structures cristallines+ taille de grains	DRX
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS
Morphologie des couches	MEB
Contraintes	Les anneaux de Newton
Dureté et module d'Young	Nanoindentation

Référence

- [1] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium DensityFiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse n°2011-ENSAM-0014.
- [2] J. Tranchant. « *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone* ».Thèse dedoctorat.
- [3] E. Flottard M. Mahjoub A. Martineau, Dossier Technique – Axe procédés, Jérémie Motin, Timothée Perdrizet Olivier Runavot, Analyse et arts.
- [4] I. Rahil. « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron.* » Thèse de doctorat2013-ENAM-0051.
- [5] A. Zairi. « *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques.* Thèse de doctorat 2013-ENAM-0052.
- [6] B.Tlili « *caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés* » Thèse doctorat 2010ENAM0059.
- [7] F.Khelfaoui « *Etude du mécanisme de croissance des couches a-Si :H élaborées Par pulvérisation cathodique: interaction plasma-substrat* ». Thèse doctorat. 2014 Univ. Constantine 1.
- [8] Y. Benlatrache «*Synthèse et caractérisation de couches minces dures de chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD* »mémoire de magister. UNIV de Constantine.
- [9] J. A. Knapp, D.-M.Follstaedt, S.-M.Myers, J.-C.Barbour, T.-A.Friedmann, J. Appl. Phys. 85 (3) 1460. (1999).
- [10] W. C. Olivier, G. M. Pharr, “*Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*”, Journal of Materials Research 7(6), 1564-1580, W.-C.(1992).

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction

Dans des études précédentes, les systèmes ternaires à base de Cr-N, tels que Cr-Al-N [1, 2], Cr-V-N [1], Cr-Mo-N [3], Cr-Si-N [4] a été développé et étudié. Dans ce chapitre nous avons axé notre étude sur les propriétés structurales et mécaniques des films de Cr-V-N et de faire une comparaison avec celles des films binaires de CrN et de VN.

III.2 Obtention des couches ternaires de Cr-V-N

Dans cette partie, nous avons présenté une étude comparative des propriétés structurales, et mécaniques des films de CrN, VN et Cr-V-N dans le but de mettre en évidence l'influence de l'ajout du vanadium sur les propriétés du système binaire Cr-N, et de les comparer avec celles des films binaires de CrN et de V.

Des films Cr-V-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive sur des substrats (Si poli deux faces et XC100) à partir de deux cibles, l'une de Cr pur (99.99%) et l'autre de V pur (99.99%) fixées sur les deux cathodes. Les conditions de dépôts sont présentées dans le tableau III. 1. Les autres paramètres ont été fixés : pression de travail de 0.4 Pa, rapport N₂/Ar et la température du dépôt. Les substrats (Si, XC100) et les cibles 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 Cr-V-N.

Echant.	(Ar%, N ₂ %)	Pression de travail (Pa)	Tension. a. la cible de V (-V)	Tension. a. à la cible de Cr (-V)	Temps de dépôt (mn)
CrN	(80, 20)	0.4	0-900	900-0	90
Cr-V-N					
VN					

III.2.1 Caractérisations structurales

Les résultats des analyses par **EDS** réalisées sur le film de CrN montrent la présence des raies $K_{1,2}$ à 5.4 KeV, L_1 à 0.57 KeV et M à 5.87 KeV du Cr, La raie K à 0.39 KeV de N et celle de O K à 0.52 KeV (**Figure III. 1. A**). Le film de VN montre la présence des raies $K_{1,2}$ à 5.5 KeV, L_1 à 0.51 KeV du V, et des raies K de N et de O dans les mêmes positions énergétiques que nous avons déjà enregistréés dans le film de CrN. En effet, nous notons la présence du Cr, V, N et O dans les films de Cr-V-N. Notons, que l'intensité de raies de Cr et V présentes dans les films déposés sur substrat de Si sont clairement dépendant de la tension appliquée aux cibles (Cr, V), ce qui signifie que la composition chimiques des couches de Cr-V-N dépend essentiellement du taux de pulvérisation du Cr et V. La concentration atomique des éléments Cr, V, N et O obtenus par EDS et le rapport stœchiométrique ($N/(Cr+V)$) et l'épaisseur des films sont regroupés dans **le tableau III. 1**.

La concentration d'oxygène dans les films, mesurée par **EDS** est comprise entre 2 et 8 at. %, ce qui prouve que le vanadium favorise l'oxydation des films.

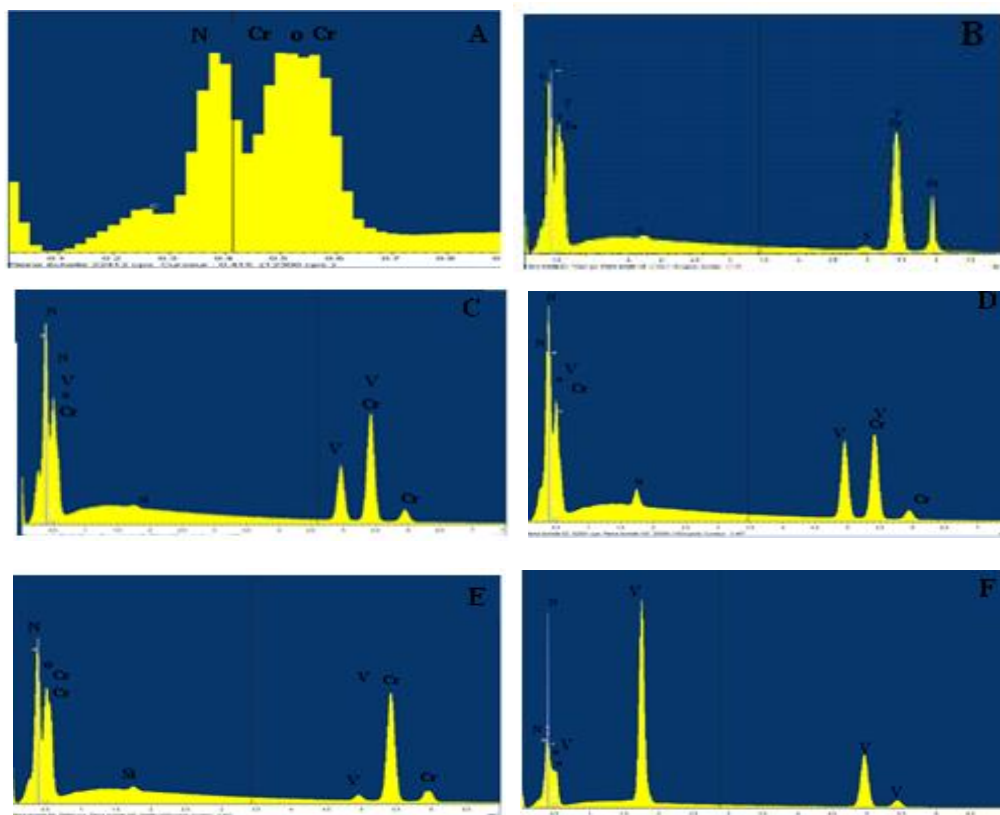


Figure III.1 : Spectres par EDS des films de A) CrN, B) Cr-V (7 % at.)-N, C) Cr-V (10 % at.)-N, D) Cr-V (26 % at.)-N, E) Cr-V (38 % at.)-N, et f) VN.

Tableau III. 2 : Composition Chimique et épaisseur des films de: CrN, Cr-V-N et VN.

Films	Composition chimique (at. %)					Epaisseur (μm)
	N	Cr	V	O	N/ (Cr+V)	
Cr-N	48	50	0	2	0.96	1.26
Cr-N-V	45	45	7	3	0.86	1.30
	42	36	10	8	0.84	1.37
	42	25	26	7	0.82	1.95
	43	12	38	7	0.86	1.35
V-N	47	0	48	5	0.98	1.23

Les films de Cr-V-N révèlent une diminution de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en V: ceci est dû à la haute réactivité de V avec N. De plus la concentration de Cr diminuée avec l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de V.

Les films binaires de CrN (déposés à 0W appliquée à la cible de V) et VN (déposés à 0 W appliquée à la cible de Cr) montrent des rapports stœchiométriques N/Cr et N/V proche de 1 (tableau III. 2). Ce qui signifie la présence du nitrure CrN dans le film de CrN et le nitrure de VN dans le film de VN. Cependant l'analyse des films de Cr-V-N (tableau III. 2) donne un rapport N/ (Cr+V) inférieur à 1, ce qui signifie, que ces couches peuvent contenir du Cr₂N, V₂N où le Cr est remplacé par les atomes de V par substitution.

Pour identifier les phases présentes dans les films de CrN, Cr-V-N et VN, nous avons réalisé des analyses par XPS à travers la quantification des énergies de liaison de Cr, V et N. Sur la figure III.2.a, nous avons présenté les courbes d'énergie de liaison (par XPS) des éléments Cr2p, V2p, N1s et O1s présents dans les films: CrN, Cr-V (10 % at.)-N, Cr-V (26 % at.)-N, Cr-V (38 % at.)-N et VN.

Pour le film de CrN pur, nous constatons que le pic de N1s est situé à une énergie de liaison de l'ordre de 397.1 eV avec une intensité plus élevée. Ce résultat montre que la phase CrN est majoritaire dans ce film avec la formation de la liaison Cr-N.

Les énergies de liaisons des deux pics de Cr2p sont obtenues respectivement: à 584.40 eV (pour la raie Cr2p_{1/2}), et à 574.2 eV (pour la raie Cr2p_{3/2}). Ces deux pics pouvant être attribués à la liaison Cr-N d'après l'auteur [17] plutôt qu'à la liaison Cr-Cr d'après [18].

Pour les films de Cr-V-N, les énergies de liaison (obtenues par XPS) des pics de Cr2p_{3/2} et N1s se situent respectivement: à (574.6 eV; 397.4 eV) pour 10% at.V et (574.8 eV; 397.5

eV) pour 26 et 38 % at.V. Remarquons aussi, la diminution de l'intensité des pics de Cr2p_{3/2} et de N1s avec l'augmentation de la teneur en V dans ces films tout en se décalant vers des énergies plus élevées. Ces énergies correspondent à la formation des liaisons: Cr-Cr et Cr-O-N plutôt que celles Cr-N ; et d'après certaines études [16, 19, 20], ces valeurs énergétiques sont relatives aux nitrures de chrome Cr₂N avec des traces de Cr₂O₃ qui se sont formés par insertion de l'oxygène [18].

Pour le nitrure VN pur, une bonne corrélation entre la stœchiométrie du film et les positions des bandes d'énergie des deux pics V2p et N1s (513.40 eV et 397.3 eV) a été observée. Les deux pics de V2p s'élargissent et se situent à des positions d'énergies de liaisons: 513.4 et 520.96 eV (figure.III.2. C) relatives respectivement à V2p_{3/2} et V2p_{1/2}, avec des intensités assez élevées, et sont attribuées à VN_x (à 513.4 eV) d'après les auteurs [21] et au nitrure VN (à 513.52 et à 521.26 eV) [21]. A 10, 26 et 38 % V, les pics ne donnent aucune information à cause de leur faible intensité. Une contamination en O est mise en évidence par le pic O1s localisé à 531.2 eV (figure.III.2.D). La valeur relative à l'Oxygène libre est de l'ordre de 530.7 eV [22] et celle des oxydes de vanadium et de chrome est de l'ordre de 530.4 eV [23].

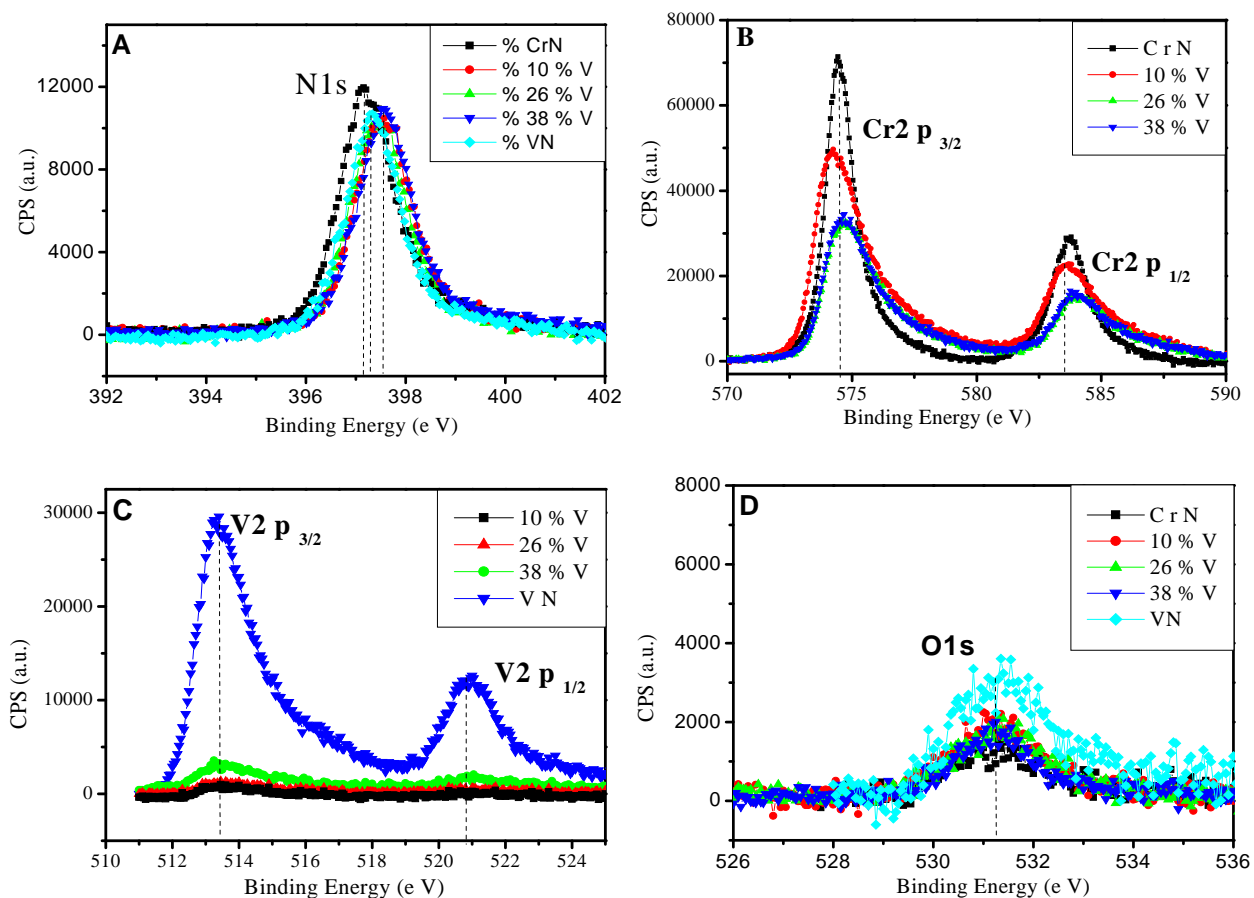


Figure III. 2 : Énergie de liaison par XPS des éléments: A) N1s, B) Cr2p, C) V2p et D) O1s présents dans les films de Cr-V-N.

Sur la figure III.3, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films de CrN, VN et Cr-V-N (à différents pourcentages de V). Dans le cas du film CrN, nous constatons la présence de deux pics à des angles de diffraction: 44.29° et 50.37° . Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (111) de la phase CrN (cubique à faces centrées) (JCPDS 011 0065) et (111) de la phase hexagonale Cr₂N (JCPDS 0350803) [14, 24].

Par ailleurs, dans le cas du film VN ayant un rapport N/V de l'ordre de 0.98 (tableau III.3), nous constatons, l'existence de deux pics (111) et (200) de la phase (cubique à faces centrées) VN à des angles de diffraction: 43.96° et 51.83° (JCPDS 0730528). Notons aussi, l'existence du pic (110) à 43.03° correspondant à la phase hexagonale V₂N (JCPDS 00 035 0803). La présence de cette phase dans ces films VN est probablement due à l'existence de l'azote libre dans ce film. Cette dernière a été observée dans la littérature [25]. Nous assistons aussi, à une présence de l'oxyde V₅O₉ selon les orientations (101) et (0 $\bar{2}$ 2) (à 30.58° et 36.05°) (JCPDS 0181450).

Dans le cas des films Cr-V-N, nous avons remarqué la présence des nitrures de chrome et de vanadium. En effet, entre 7 et 10% at. V, nous constatons la présence des pics (111) et (200) correspondant à la phase CrN et un pic (111) de Cr₂N. Pour ces deux teneurs en V, le pic (111) de CrN se décale graduellement vers des angles plus faibles à cause des contraintes résiduelles de ces couches (substitution d'atomes de V dans le Cr) ou à cause de l'apparition d'une structure amorphe. A partir de (26% at.V), nous assistons à la disparition graduelle de la phase CrN et que la phase VN devient prédominante. Cela est confirmé par l'apparition des pics (111) et (200) relatifs à la phase cubique VN respectivement à 45.05° et 52.01° , et du pic (110) à 43.75° de la phase hexagonale V₂N, et celui de la phase Cr₂N (111).

Ce résultat permet de confirmer que le film de Cr-V (26 et 38 % at.)-N, est très probablement une solution solide constituée des éléments: Cr, V et N où les atomes V substituent les atomes de Cr dans le réseau CrN [3]. Les spectres de diffraction des rayons X de ces films Cr-V-N, déposées à 26 et 38 % at. V, révèlent l'existence des pics (101) et (0 $\bar{2}$ 2) d'oxydes V₅O₉ à 30.58° et 35.50° (JCPDS 0181450), et le pic (012) à 32.18° d'oxyde Cr₂O₃ (JCPDS 381479), ce qui prouve l'oxydation du film de Cr-V-N à ces teneurs en V.

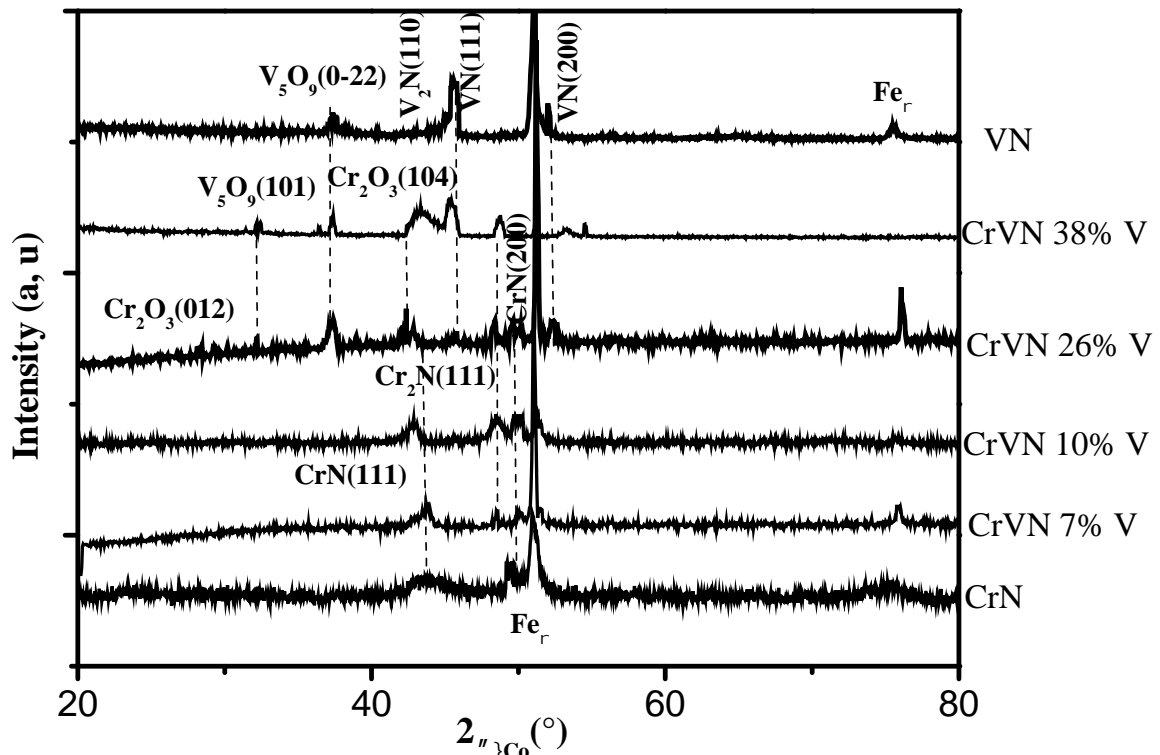


Figure III. 3 : Diffractogrammes de rayons X des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100.

Parallèlement, des observations micrographiques (par **MEB**) en surface et en coupe transversale ainsi que des topographies en A.F.M des revêtements CrN, Cr-V-N (à différents pourcentages de V) et VN sont présentées sur la figure III.4. Ces films présentent une structure colonnaire et dense (caractéristique des dépôts **PVD**). Notons, une continuité dans les interfaces entre les couches et le substrat de Si. Ceci a été déjà confirmé (par **XPS**) durant l'étude de leur concentration atomique en fonction de leur épaisseur. Par ailleurs, le dépôt Cr-V (38 % at.)-N présente des colonnes sous forme prismatique avec une croissance indéterminée.

La surface du film CrN (Figure III.4. A) présente une structure colonnaire dense et homogène et elle contient des nodules arrondis très fins. En revanche, le film de VN présente une structure colonnaire avec des sommets pyramidaux à facettes (Figure III.4. E).

En effet, la microstructure de la surface des films Cr-V-N a changé complètement à partir des faibles pourcentages de V dans le film et présente des structures pyramidales à facette comparable à celle des films VN.

A 10 % at. V (Figure III.4. B) nous remarquons une surface lisse et plus dense par rapport à celle du film Cr-V (26 % at.) N (Figure III.3. C).

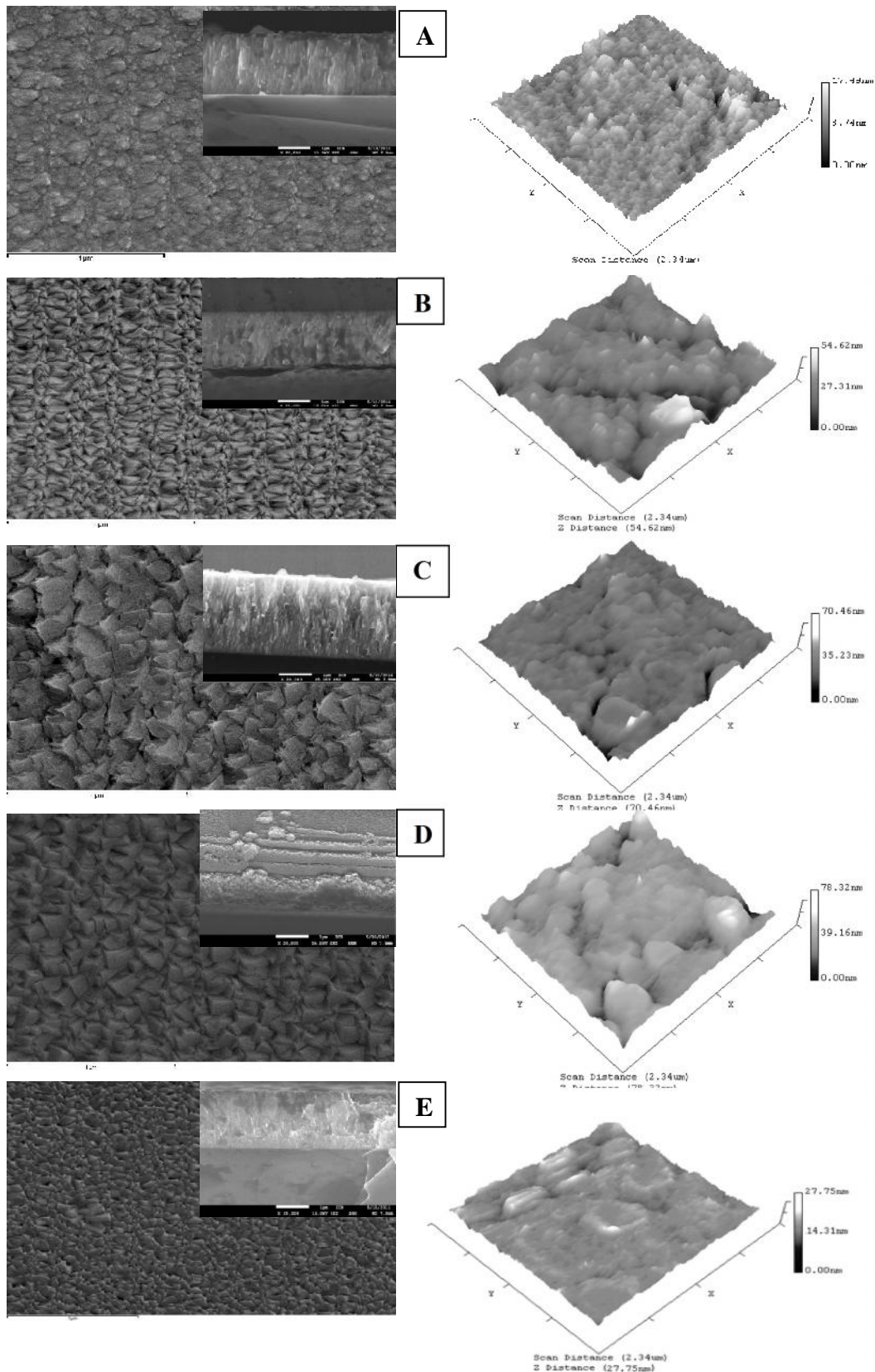


Figure III.4: Les images MEB en surface et en coupe transversale en AFM des revêtements de: A) CrN, B) Cr-V (10 %N₂)-N, C) Cr-V (26 %N₂)-N, D) Cr-V (38 %N₂)-N et E) VN.

III.2.2 Caractérisations mécaniques du système Cr-V-N

III.2.2.1 Contraintes résiduelles

Sur (la figure III.5) nous avons présenté l'évolution de la courbe des contraintes résiduelles des films CrN, VN et Cr-V-N en fonction de la teneur en V. Nous constatons d'une manière générale, que ces revêtements présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles. En effet, la contrainte de CrN est de l'ordre de -1.89 GPa et celle de VN est de l'ordre de -1.05 GPa.

Quand nous ajoutons du V dans le système binaire Cr-N, nous constatons que les contraintes des couches ainsi obtenues de Cr-V-N diminuent et deviennent -1.299 GPa pour 10 % at. V, et atteignent la valeur de -0.29 GPa pour 26 % at.V. Ces valeurs sont proches de celles des revêtements de Cr-V- N obtenus par implantation ionique de V dans les films de CrN (-2.458 GPa) [14], et beaucoup plus faibles que celles des revêtements Ti-V-N (- 3.63 et -7.20 GPa) obtenues par évaporation par arc pulsé [11] et de Cr-Si-N (- 0.9 et -5.3 GPa) obtenues par pulvérisation cathodique R.F. La diminution des contraintes résiduelles dans les films de Cr-V-N déposées par la même procédure peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallisation des couches de Cr-V-N avec l'addition du V [1].

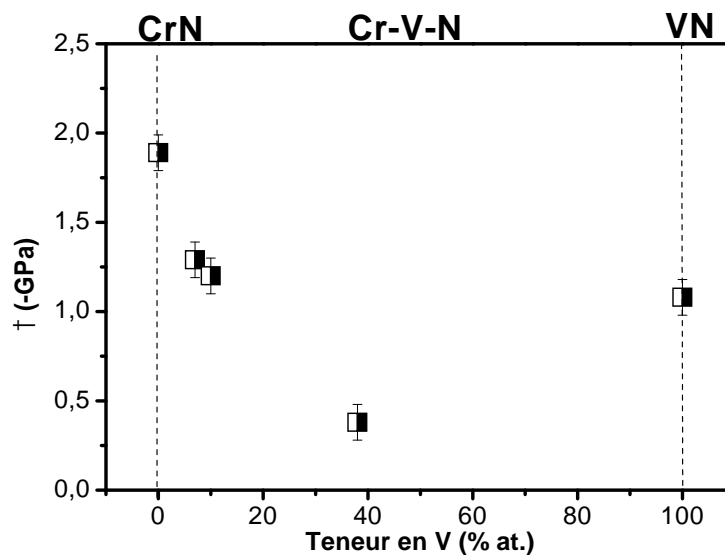


Figure III. 5: Contraintes résiduelles des films de CrN, VN et Cr-V-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en V.

III.2.2.2. Nanoindentation

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des films CrN, VN et Cr-V-N déposés sur des substrats XC100 (la figure.III.6). Une bonne corrélation peut être observée entre les contraintes résiduelles, la dureté et le module de Young des films Cr-V-N en fonction de la teneur en V. En effet, lorsque la teneur en V augmente, les contraintes dans ces films diminuent grâce à la cristallisation des couches de Cr-V-N [1], la porosité des couches, et le grossissement de la taille des grains conduisent aussi à la détérioration des propriétés mécaniques (dureté et module de Young). Nous avons constaté que les revêtements de Cr-V-N présentent des duretés très faibles (comprises entre: 5.25 et 11.23 GPa) par rapport à celles de CrN (19.53GPa) et de VN (10.35 GPa). Nous vérifions ainsi ce que nous l'avons observé dans la morphologie des films de Cr-V-N: la couche contenant 26% at. V, était en effet la moins dense, poreuse et la plus rugueuse, c'est donc la moins dure et nous pouvons dire alors qu'elle est la moins résistante aux déformations.

Donc la dureté décroît graduellement à cause de la relaxation des contraintes résiduelles, de l'augmentation de la taille des grains et de la rugosité de surface qui perturbe la pénétration discontinue des couches. La contamination par l'oxygène (6 à 8 at. %) et la formation des oxydes ont un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des films de Cr-V-N; comme il a été constaté par des études menées sur des films Cr-Zr-N [32] et sur des films W-Al-N [33].

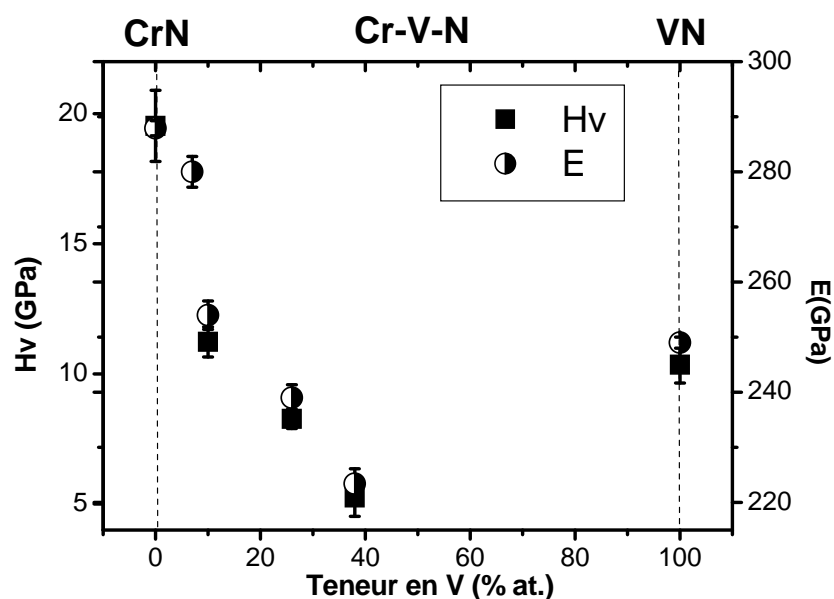


Figure III. 6: Évolution de la dureté et du module d'Young des films de Cr-V-N obtenus sur acier XC100.

III.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons fait varier le pourcentage de vanadium dans les films Cr-V-N dans le but de mettre en évidence son effet sur les propriétés intrinsèques du système Cr-N. A l'issue des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

Pour changer le pourcentage de vanadium dans ces films, nous avons appliqué différentes tensions sur les deux cibles (-300 à -900V) et 20% d'azote dans le plasma pour avoir la stoechiométrie des nitrures de chrome et de vanadium.

Les couches de **Cr-V (26% at.)-N** ne présentent pas de structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions groupées aléatoirement, ces particules sont intercalées par des défauts. Cependant pour les couches de **Cr-V (10 % at.)-N**, la structure devient dense et colonnaire avec des particules relativement identiques et bien alignées.

Les films de Cr-V-N présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles qui varient de -0.289 GPa à -0.997 GPa.

Avec l'élévation du pourcentage de vanadium dans les films de Cr-V-N, une détérioration des propriétés mécaniques par la diminution de la dureté (19 à 7.2GPa) et du module de Young (288 à 266) à 26% V, qui correspond aux nitrures de vanadium.

Référence

- [1] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse n°2011-ENSAM-0014.
- [2] C. Labidi. « Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe. Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny 2006.
- [3] I. Rahil. « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitride et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron. » Thèse de doctorat 2013-ENAM-0051.
- [4] A. Zairi. « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques. Thèse de doctorat 2013-ENAM-0052.
- [11] B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie, D. G. McCulloch, Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 3605-3611. [14] K.-W. Weng, T.-N. Lin, D.-Y. Wang, Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions, Thin Solid Films 516(6) (2008) 1012-1019.
- [16] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings, Surf. Coat. Technol. 201 (6).
- [17] K. H. Kim, E.Y. Choi, S.G. Hong, B.G. Park, J.H. Yoon, J.H. Yong, Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system, Surface and Coatings Technology. 201 (2006) 4068–4072. 2193-2201, 2006.
- [18] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, Vacuum 57(1) (2000) 1-30.
- [19] L. Wang, G. Zhang, R. J. K. Wood, S. C. Wang, Q. Xue, Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application, Surface and Coatings Technology 204 (21-22), 3517-3524, 2010.

- [20] J. Lin, J. J. Moore, W. C. Moerbe, M. Pinkas, B. Mishra, G. L. Doll, W. D. Sproul, Structure and properties of selected (CrAlN, TiCC, CrBN) nanostructured tribological coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 28 (1), 2-14, 2010.
- [21] Z. Yang, P. Cai, L. Chen, Y. Gu, L. Shi, A. Zhao, Y. Qian, A facile route to VN and V₂O₃ nanocrystals from single precursor NH₄VO₃, *Journal of Alloys and Compounds* 420 (1-2), 229-232, 2006.
- [22] A. Conde, A. B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, J. de Damborenea, Surface analysis of electrochemically stripped CrN coatings, *Surface and Coatings Technology* 201(6), 3588-3595, 2006.
- [23] Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, J. Ye, S. Gao, M. Tu, Synthesis of VNnanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization, *Journal of Alloys and Compounds* 464 (1-2), 75-80, 2008.
- [24] S.K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M-A. Djouadi, Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application, *Surf. Coat. Technol.* 200(1-4) (2005) 141-145.
- [25] H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guemmaz, J.C. Parlebas, Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films, *Catalysis Today* 113(3-4) (2006) 270-274.
- [26] J. H. Ouyang, S. Sasaki, Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions, *Surface and Coatings Technology* 187 (2-3), 343-357, 2004.
- [32] J.-W. Lee, S.-T.Chang, H.-W.Chen, C.-H.Chien, J.-G.Duh, C.-J. Wang, Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films, *Surf. Coat. Technol.* 205(5) (2010) 1331-1338.
- [33] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, F. Vaz, A. Cavaleiro, Mechanical evaluation of unbiased W–O–N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 200(22-23) (2006) 6511-6516.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

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

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'étude du comportement structural et mécanique des nitrures des couches minces de chrome déposées par pulvérisation dual magnétron **R.F** sur des substrats **XC100**. Parallèlement, nous avons étudié l'effet de l'addition du vanadium (comme un troisième élément) sur les propriétés structurales et mécaniques du système binaire Cr-N, puis nous les avons comparés avec les couches binaires de CrN et VN.

La surface du film CrN présente une structure colonnaire dense et homogène. En revanche, le film de VN présente une structure colonnaire avec des sommets pyramidaux à facettes, la microstructure de la surface des films Cr-V-N a changé complètement à partir des faibles pourcentages de V dans le film et présente des structures pyramidales à facette comparable à celle des films VN.

En effet, la contrainte de CrN est de l'ordre de -1.89 GPa et celle de VN est de l'ordre de -1.05 GPa.

Quand nous ajoutons du V dans le système binaire Cr-N, nous constatons que les contraintes des couches ainsi obtenues de Cr-V-N diminuent et deviennent -1.29 GPa à 10 % at. V

Pour les propriétés mécanique, Le film CrN présente la dureté plus élevée et le module de Young ($H = 19.53$ GPa, $E = 287$ GPa). Cela peut être dû à son niveau de contrainte élevé.

Pour les revêtements Cr - V - N, les propriétés mécaniques sont inférieures à celles du substrat XC100 ($H = 10.32$ GPa, $E = 226.13$ GPa).

CONCLUSION GENERALE

RESUME

Résumé

Ce travail a pour but de montrer la caractérisation des revêtements Cr – V – N, avec différentes quantités de Cr et de V. Les revêtements CrN, VN et Cr – V – N étant déposés sur des substrats en silicium et en acier XC100 par pulvérisation cathodique magnétron réactive par radiofréquence

Les revêtements sont caractérisés par diffraction des rayons X, la microanalyse X(EDS,WDS),XPS,MEB et nanoindentation

La contrainte résiduelle a été calculée à l'aide de la formule de Stoney. Comparé au système CrN, les films Cr – V – N présentent une surface rugueuse basée sur la morphologie pyramidale. Une dureté de 19.53 GPa a été obtenue pour CrN; en revanche, les revêtements Cr – V – N présentaient une dureté faible de 6.23 GPa.

Mots-clés: Cr – V – N, CrN, VN, dureté, usure.

ABSTRACT

Abstract

This work aims to show the characterization of Cr–V–N coatings, with different Cr and V content. Cr-N, V-N and Cr-V-N coatings were deposited onto silicon and XC100 steel substrates by RF magnetron sputtering process and characterized by XRD, XPS, EDS, SEM and nanoindentation. The residual stress was calculated using the Stoney's formula. Compared to the Cr-N system, the Cr–V–N films presented a rough surface with a pyramidal morphology. A hardness of 19.53 GPa was obtained for CrN; in contrast, Cr–V–N coatings presented a weak hardness of 6.23 GPa.

Keywords: Cr–V–N, CrN, VN, Hardness, Wear.

يهدف هذا العمل إلى إظهار خصائص طلاء Cr – V – N ، حيث تم ترسيب كميات متفاوتة من طلاء Cr – V – N على ركائز السيليكون و XC100 بواسطة تقنية الرش المهبطي.

درسنا العينات بواسطة انعراج السينية ,مطيافية اصطفاء الاشعة السينية ,المجهر الالكتروني الماسح و النانو

تم حساب الإجهاد المتبقية باستخدام صيغة ستوني. CrN
على التشكل الهرمي. الحصول على صلابة قدرها 19.53 GPa CrN
Nصلابة ضعيفة تبلغ 6 GPa.

المفتاحية: VN CrN Cr – V – N
