



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ « Abbes 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**

# **Élaboration et caractérisation de couches minces de Ti-Zr-N déposées par pulvérisation**

Réalisé par :

- Aya SEGUENI
- Dounia BEN MOHAMMED

Dirigé par : Dr. Linda AISSANI

Membres de jury :

- Abdecharif BOUMAZA
- Azzeddine BOUROUCHA

Présenté le.....

# REMERCIEMENTS

*En premier lieu je remercie notre Dieu Allah le Tout Puissant, de m'avoir donné le savoir, et le courage pour réaliser ce travail.*

*Le présent travail a été réalisé à l'Université Abbes Laghrour à Khenchela, Département des sciences de la matière, Faculté des sciences et technologie*

*Il a été dirigé par Madame AISSANI Linda Maire de conférence classe « A » l'Université Abbes Laghrour Khenchela. Je tien à lui exprimer mes sincères reconnaissances de m'avoir encadré et pour ses conseils.*

*J'adresse mes meilleurs remerciements aux membres de jury d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail.*

*Pour finir, je remercie chaleureusement tous mes amis pour leur soutien.*

# إهداء

إلى من سعى و شقى لأنعم بالراحة و الهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي إلى طريق  
النجاح .....إلى العزيز أبي.

إلى من منحتني القوة والعزيمة لمواصلة الدرب وكانت سببا في مواصلة دراستي, إلى من  
علمتني الصبر و الاجتهاد....إلى الغالية أمي.

إلى من ساندني وخط معي خطواتي ويسر لي الصعاب, الذي تحمل معي الكثير ووصولي إلى  
هذا النجاح ما كان ليحدث لولا تشجيعه المستمر لي... إلى زوجي العزيز بلال.  
إلى فلذة كبدي ...ابني الحبيب أمير.

. إلى أخي حمزة وأخواتي الغاليات فرح, هناء و قمر

إلى من ساندوني وتكاتفوا معي يدا بيد في سبيل النجاح صديقاتي حورية, آية و ريان.

*Ben Mohammed Dounia*

# إهداء

إلى من جرع كأس فارغا ليسقيني, إلى الذي حصد الأشواك من دربي ليمهد لي طريق العلم..... إلى  
سندي الغالي أبي.

إلى من علمتني الصبر والكفاح إلى من أعطتني عمر من عمرها التي لم تنساني يوما في دعائها... إلى  
أمي الغالية.

إلى من تشاركت معهم في أفراح وأحزان إلى أخواتي حبيبات , العزيز أخي .

إلى من تشاركت معهم خطى هذا درب وصعابه إلى رفيقات روح وصديقات العمر, إلى صديقاتي  
الغاليات حورية, دنيا وريان .

*Segueni Aya*



# Table de matière

**TABLE DE MATIERE**

<b>Liste des tableaux</b>	I
<b>Liste des figures</b>	II
<b>Liste des formules et équations</b>	III
<b>Liste de définitions</b>	IV
<b>Introduction générale</b>	01
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Introduction	04
I.2. Couche mince	04
I.2.1. Définition	04
I.2.2. Types de couches minces	04
I.2.2.1. Monocouche	05
I.2.2.2. Multicouche	05
I.2.2.3. Super-réseau	05
I.2.3. Application des couches minces	05
I.2.3.1. Semi-conducteurs	06
I.2.3.2. Optique	06
I.2.3.3. Métallurgie	06
I.2.3.4. Biotechnologie	06
I.2.3.5. Protection contre la corrosion et l'usure	07
I.2.4. Les méthodes de dépôt de couche mince	07
I.2.4.1. Les méthodes chimiques	09
I.2.4.1.1 Milieu liquide	09
• Sol-gel	09
• Spray	09
• Bain chimique	09
• Electrodeposition	09
I.2.4.1.2. Gaz réactif	10
• CVD	10
I.2.4.2. Les méthodes physiques	10
I.2.4.2.1. Vide poussé	10
• Evaporation thermique	10
• Ablation laser	11
• Epitaxie	11
I.2.4.2.2. Plasma	11
• Pulvérisation Cathodique	11
- Rendement de pulvérisation	12
a)- Pulvérisation cathodique magnétron	13
- Principe de fonctionnement	13
b)- La pulvérisation courant directe (DC)	14

## Table de matière

c)- Pulvérisation radiofréquence (RF)	14
I.2.5. Classification des modes de croissance des couches minces	15
I.2.5.1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)	15
I.2.5.2. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)	15
I.2.5.3. La croissance mixte (mode Stransk-Krastanov)	16
I.3. Le titane	16
I.3.1. Applications	16
I.3.2. Structure cristalline	17
I.3.3. Les propriétés physiques et mécaniques du titane	17
I.3.4. Le nitrure de titane	18
I.3.4.1. Domaine d'application	18
I.3.4.2. Structure cristalline	19
I.3.4.3. Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N	19
I.3.4.4. Propriétés mécaniques du nitrure de titane	21
I.3.5. Dopage	21
I.3.6. Revêtement durs de Ti-Al-N	21
I.3.6.1. Structure de Ti-Al-N	22
I.3.6.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Al-N	22
I.3.7. Revêtement durs de Ti-Si-N	22
I.3.7.1. Structure des revêtements de Ti-Si-N	22
I.3.7.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Si-N	23
I.3.8. Revêtement durs de Ti-B-N	23
I.3.8.1. Structure des revêtements de Ti-B-N	23
I.3.8.2. Propriétés mécaniques des revêtements de Ti-B-N	24
I.3.9. Revêtement durs de Ti-C-N	24
I.3.9.1. Structure des revêtements de Ti-C-N	24
I.3.9.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-C-N	25
I.4. Le zirconium	25
I.4.1. Structures cristallines de zirconium	26
I.4.2. Propriétés de couches minces de zirconium	26
I.4.2.1. Paramètre de maille	26
I.4.2.2. Taille de grains	27
I.4.2.3. Dureté	27
I.4.3. Nitrures de zirconium	27
I.4.3.1. Structures cristallines	27
I.4.3.2. Propriétés structural de nitrures de zirconium	28
I.4.3.2.1. Paramètre de maille	28
I.4.3.2.2. Taille de grains	28
I.4.3.3. Propriétés mécaniques de nitrures de zirconium	28
I.5. Système Ti-Zr-N	29
I.5.1. Propriétés de système TiZrN	29
I.5.1.2. Structure des revêtements de TiZrN	29
I.5.1.3. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Zr-N	30

6. Conclusion	31
---------------	----

*Chapitre II : Partie expérimentale*

II.1. Introduction	38
II.2. Dépôt des couches minces	38
II.2.1. Pulvérisation cathodique magnétron	38
II.2.1.1. Principe de fonctionnement	38
II.2.1.2. Production des espèces et mécanismes de pulvérisation	39
II.2.1.3. Transport des espèces de la cible vers le substrat	41
II.2.1.4. Formation du dépôt solide	41
II.2.1.5. Fonctionnement en conditions réactives	42
II.2.1.6. Propriétés des cathodes magnétron	42
II.3. Caractérisation structurale	43
II.3.1. Microanalyse X	43
II.3.2. Diffraction des Rayons X - DRX	44
II.3.2.1. Définition	44
II.3.2.2. Principe de la diffraction des rayons X	45
II.3.2.3. Mesure de la taille des grains	47
II.3.3. La microscopie électronique à balayage	47
II.3.3.1. Principe de fonctionnement du MEB	48
II.3.4. Nano-indentation	50
II.3.4.1. Principe de Nanoindentation	51
II.3.4.2. Propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation	51
• La dureté	51
• Le module d'élasticité	52
II.4. Conclusion	53

*Chapitre III : Élaboration et caractérisation de couches minces de Ti-Zr-N*

III.1. Introduction	57
III. 2 Composition chimique des films de TiZrN	57
III. 3. Structure des films de TiZrN	59
III. 4 Caractérisations mécaniques du système TiZrN	62
III. 5 Conclusion	64
<b>Conclusion générale</b>	<b>66</b>

## Liste des tableaux

### *Chapitre I*

**Tableau I.1 :** Variétés allotropiques du titane

**Tableau I.2 :** Propriétés physiques et mécaniques de titane.

**Tableau I.3:** Formes allotropiques du Zr à la pression atmosphérique (Variable: température)

### *Chapitre III*

**Tableau. III. 1 :** Conditions de dépôts des films de TiZrN

**Tableau III. 2 :** Composition Chimique et épaisseur des films de: TiN, TiZrN et ZrN

## Liste des figures

### *Chapitre I*

**Figure I.1 :** Couche mince /substrat

**Figure I. 2:** Les méthodes de dépôt de couche mince.

**Figure I. 3 :** Pulvérisation Cathodique

**Figure I. 4 :** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique Magnétron

**Figure I. 5 :** Le système de pulvérisation de type diode.

**Figure I. 6 :** Le système de pulvérisation radiofréquence.

**Figure I. 7 :** Les trois modes de croissance des couches minces.

**Figure I.8 :** Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase  $\alpha$  (a) et de la phase  $\beta$  (b) du titane.

**Figure I.9 :** Structure cristalline de type NaCl de TiN.

**Figure I.10 :** Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N.

**Figure I.11 :** les différents couleurs des nitrures de titane.

**Figure I.12 :** les différents structurels de système TiCN.

**Figure I.13 :** Poinçons revêtus d'une couche de nitrure de zirconium.

**Figure I.14 :** Structures cristallines du nitrure de zirconium.

**Figure I.15 :** Relation des propriétés mécaniques (H et E) avec la stœchiométrie de ZrN.

### *Chapitre II*

**Figure II.1 :** schéma général d'un réacteur de pulvérisation cathodique.

**Figure II.2:** schéma de principe du dispositif magnétron.

**Figure II.3 :** Illustration des mécanismes d'accroche des atomes sur le substrat.

**Figure II.4 :** schéma de principe du Microanalyse x.

**Figure II.5 :** Exemple d'un Microanalyse x .

**Figure II.6 :** Diffraction des Rayons X – DRX.

**Figure II.7 :** Exemple d'un Diffraction de Rayons X (DRX) de films Cu-K.

**Figure II.8 :** Principe géométrique de la diffraction X.

**Figure II. 9:** La microscopie électronique à balayage.

**Figure II.10 :** schéma de Principe de fonctionnement du microscopie électronique à balayage.

**Figure II. 11:** schéma de Nano-indentation.

**Figure II.12 :** Principe de Nano-indentation.

### *Chapitre III*

**Figure III. 1 :** spectre EDS des couches de : a) TiN, b) TiZrN et c) ZrN

**Figure III. 2 :** Spectre DRX des films de Ti-Zr-N déposés avec différents concentration de Zr.

**Figure III. 3 :** Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de réseau avec la concentration de Zr.

**Figure III. 4 :** Images de M.E.B de la surface et coupe transversale des couches pour: a) TiN, b) 26 % et c) ZrN.

**Figure III. 5:** Évolution de la dureté et du module d'Young des films de TiZrN obtenus sur acier XC100.

## Liste des formules et équations

### *Chapitre I*

Équation (I. 1) : Rendement de pulvérisation

### *Chapitre II*

Équation (II.1) : loi de Bragg

Équation (II. 2) : les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$

Équation (II.3) : la relation de Scherrer

Équation (II.4) : Expression de la dureté d'un matériau

Équation (II.5) : Expression du module d'élasticité

Liste de définitions

*Chapitre I*

- **Pulvérisation Cathodique**

**Y** : Rendement de pulvérisation

*Chapitre II*

- **Diffraction des Rayons X**

**n** : ordre de diffraction (nombre entier).

**h, k et l** : indices des plans du réseau cristallin (nombres entiers positifs ou nuls).

**d<sub>hkl</sub>** : distance entre deux plans d'indices h, k et l.

**$\theta_{hkl}$**  : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl).

**a** : paramètre de la maille cubique.

**$\beta$**  : Largeur du pic principal à mi-hauteur (FWHM) .

**$\theta$**  : Angle de diffraction.

**$\lambda$**  : Longueur d'onde de rayonnement X utilisé =1,54 Å.

- **Propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation**

**H** : déplacement de l'indenteur dans le matériau.

**P**: charge appliquée à l'indenteur.

**A<sub>c</sub>**: aire projetée de l'indentation.

**S**: aire réelle de l'empreinte.

**E:** module d'élasticité de l'échantillon.



# Introduction générale

### Introduction générale

Sous l'impulsion de l'avancée technologique, les pièces métalliques telles que les outils de coupe, sont soumises à des sollicitations diverses de plus en plus sévères. Les phénomènes d'usure, par exemple, sont responsables de la diminution de la durée de vie des pièces des machines et des outils de coupes. Comme les processus de production sont de plus en plus automatisés et interdépendants, le recule de l'arrêt d'un outil provoqué par l'usure d'une pièce peut entraîner une perte de production importante et des coûts de réparation non négligeables. Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible. [1]

Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie. Une technique en développement, depuis quelques années, consiste à déposer par divers procédés une couche de quelques microns d'un matériau très dur sur un substrat dont les caractéristiques de dureté lui sont inférieures. [1]

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles appelées plus généralement couches minces, compris: métaux, alliages, Composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures). [1]

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

Les revêtements de types TiN ont attiré beaucoup l'attention ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques, résistantes à l'usure et aux chocs. En outre, ils sont largement utilisés dans l'optique et même utilisés comme des revêtements décoratifs. Divers procédés permettent de produire ces revêtements. Parmi lesquels, la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus. [2]

Notre travail entre dans le but d'élaborer et de caractériser ce type de couches minces dures pour des applications mécaniques élaborées par la pulvérisation cathodique magnétron. Pour de meilleures propriétés mécaniques et dureté plus grand, ajouter avec TiN des atomes de Zr, en raison de ses bonnes propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

En plus d'une introduction générale, Le présent travail s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre : est consacré à une étude bibliographique. Généralités sur les couches minces et les techniques de dépôt, ainsi que des propriétés mécaniques et cristallines des systèmes TiN, ZrN, et TiZrN.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté en détail les méthodes expérimentales, qui se sont avérées nécessaires pour déterminer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des films de TiZrN.

Le troisième chapitre est dédié à la discussion des résultats obtenus. L'étude des caractéristiques structurales et mécaniques des revêtements des films de TiZrN déposé par la pulvérisation magnétron. Et nous avons terminé notre travail avec une conclusion générale.

- **Référence :**

[1] H. Berkane, Mémoire «Elaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N» Université Mentouri de Constantine-. 2014

[2] N.NEDJAR Mémoire. « Dépôt et caractérisation de nitrure de titane par pulvérisation cathodique magnétron» Université M'hamed Bougara de Boumerdès 2018



**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

## I.1. Introduction

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

Dans ce chapitre, nous avons présenté des concepts sur les couches minces, leurs types et leurs applications dans divers domaines, nous avons également présenté des techniques de dépôt, ainsi que des propriétés mécaniques et cristallines des systèmes TiN, ZrN, et TiZrN.

## I.2. Couche mince

### I.2.1. Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau donné déposée sur un support que l'on appelle substrat, l'une des dimensions de ce dépôt -à savoir- l'épaisseur a été fortement limitée (varie de quelques couches atomiques à une dizaine de micromètres). Cette quasi dimensionnalité donne la première caractéristique de la couche mince. Par conséquent l'effet des interfaces jouera un rôle non négligeable sur les propriétés physiques et chimiques et électriques du matériau (Figure I. 1). [1]

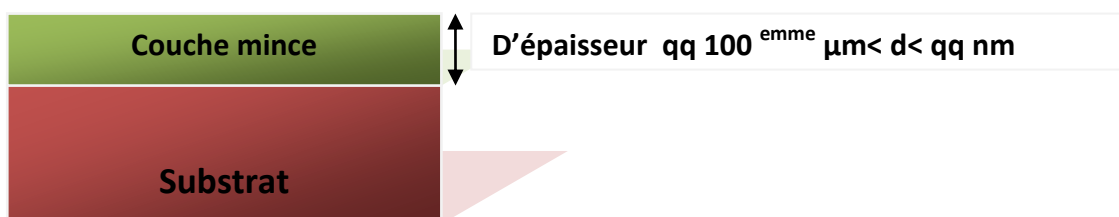


Figure I.1 : Couche mince /substrat [2]

### I.2.2. Types de couches minces

Le domaine des couches minces est un axe de recherche très important parce qu'il répond à plusieurs utilisations technologiques telles que : l'électronique, l'optique, la mécanique et la décoration. Et même dans le domaine de la mécanique, où les propriétés de la surface du

revêtement doivent être durs, résistante à l'usure, avoir une bonne stabilité thermique et chimique à haute température et par conséquent une bonne résistance à la corrosion. [2]

On trouve différents types de couches minces :

### **I.2.2.1. Monocouche**

Le revêtement monocouche est une couche qui couvre la surface d'un matériau (métallique, polymère, verre) et qui offre des nouvelles propriétés à ce matériau. Ces revêtements ont été étudiés dans les années 1970 déposés par les procédés sous vide. [2]

### **I.2.2.2. Multicouche**

Les multicouches sont des empilements de deux matériaux (ou plus) répétés selon l'axe de croissance, elles permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques. Les multicouches ont des nouvelles structures de revêtements proposé, qui combinent les caractéristiques attractives de chaque monocouche. [2]

En 1940, Dumond et Youtz ont été les premiers chercheur à publier des travaux sur les multicouches empilées artificiellement de l'or et de cuivre par évaporation, dans le but de produire des structures en couches pour réaliser des réseaux de diffraction des rayons [2].

### **I.2.2.3. Super-réseau**

Au cours de ces dernières années, une nouvelle génération de revêtements est apparue, appelée nano-structures multicouches (super-réseaux). Ces revêtements sont des multicouches caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à une dizaine de nanomètres, c.à.d. avec une grande densité interfaciale qui possède des barrières aux dislocations. Le terme super-réseau et multicouche sont généralement employés de façon équivalente, même si de manière exacte un super-réseau désigne un empilement de matériaux cristallisés iso-structuraux, similarité de paramètre de maille et les types de liaison chimique entre les couches, alors qu'une multicouche peut comporter des couches amorphes. [2]

## **I.2.3. Application des couches minces**

La mise on œuvre de la technologie de fabrication de couches minces conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes: [3]

#### **I.2.3.1. Semi-conducteurs**

- Couche de passivation ou de protection.
- Couche active (silicium polycristallin)
- Grille de transistors (silicium amorphe (a-Si) dans les cellules solaires).
- Circuit intégrés. [3]

#### **I.2.3.2. Optique**

- Dans le domaine de la lunetterie (couches réfléchissantes, couches de décoration des montures de verre (dorure, ...), miroirs de télescope, ...etc.
- Dans le domaine de l'industrie automobile (couches réfléchissantes ou couches miroirs pour les phares de voiture.....)
- Lasers (couches réfléchives).
- Revêtement anti-réflexion(les lentilles, cellules photovoltaïque). [4]

#### **I.2.3.3. Métallurgie**

- Couches dures pour outils de coupe (TiC, SiC, ...),
- barrières thermiques, couches d'anticorrosion.
- Couches de décoration (dorure de manche de portes, dorure de bijoux : couches colorées ( $Al_2O_3$  dopées), orfèvrerie (TiN, CrN). [4]

#### **I.2.3.4. Biotechnologie**

- Couches organiques sur des implants pour éviter des rejets, couches sur l'emballage alimentaire (aluminium, films organiques, ...).

- Couches ferromagnétiques pour l'enregistrement (cassettes audio et vidéo, disques durs, disquettes...).
- Couches CD-Rom, ...
- Couches antistatiques. [4]

#### **I.2.3.5. Protection contre la corrosion et l'usure**

Les dépôts en couches minces peuvent aussi être employés pour protéger une surface, métallique de pièces qui travaillent dans des conditions sévères : la corrosion et l'usure, par [3]

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

#### **I.2.4. Les méthodes de dépôt de couche mince**

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

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

Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années (Figure I. 2).

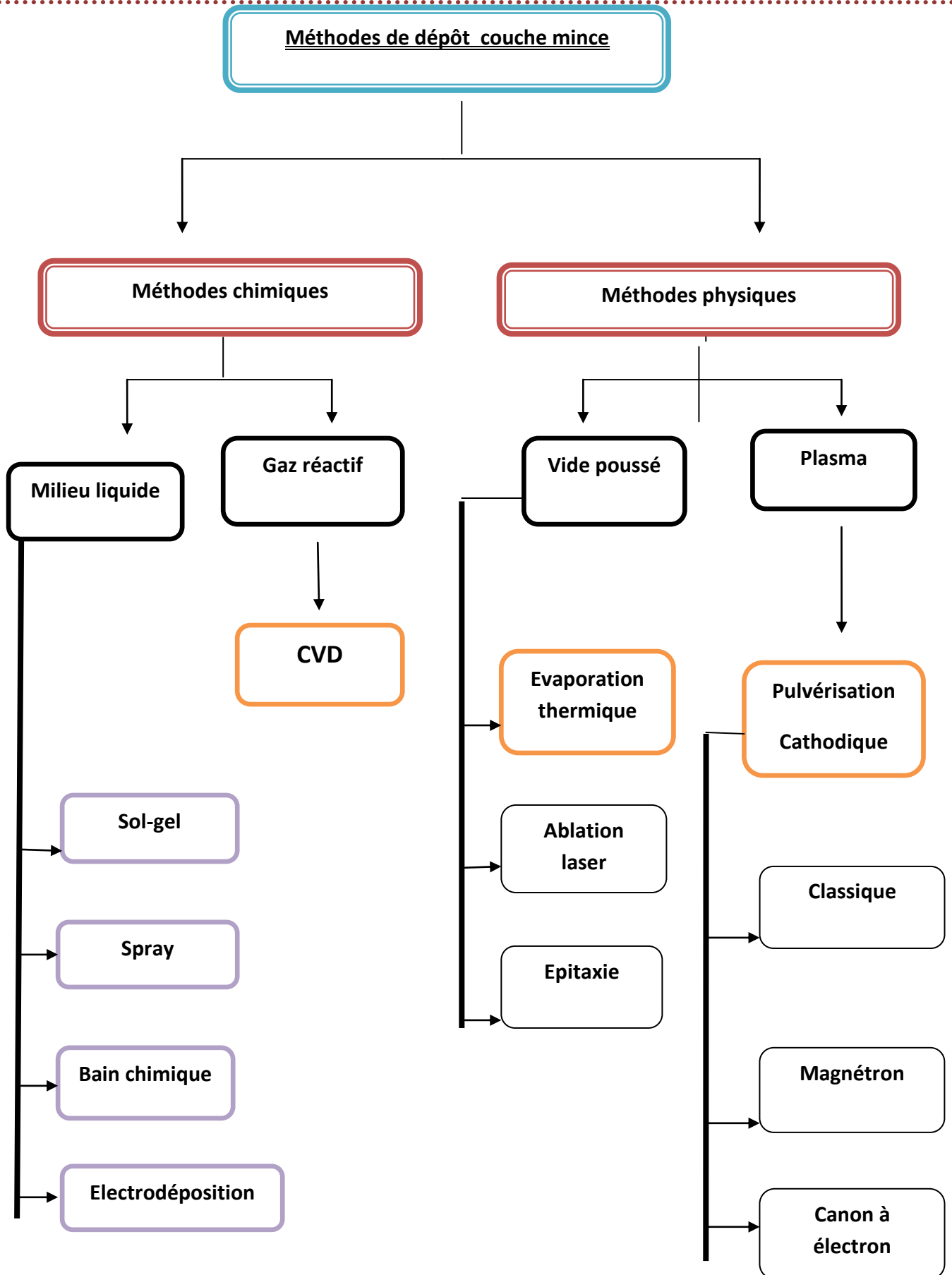


Figure I. 2: Les méthodes de dépôt de couche mince.

### I.2.4.1. Les méthodes chimiques

Les méthodes par CVD (*chimique en phase vapeur*) forment des dépôts à partir de précurseurs gazeux en fonction de la réaction chimique qui se produit entre eux pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont [5] :

#### I.2.4.1.1 Milieu liquide

##### Sol-gel

La technique de « *Sol-Gel* » est l'abréviation de Solution-Gélification. elle est très utilisée pour la préparation d'oxydes. Ce procédé est utilisé aujourd'hui pour la synthèse de poudres nanométriques depuis la deuxième moitié du vingtième siècle. Cette méthode permet notamment, l'élaboration une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendue ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique et les biomatériaux. [6]

##### Spray

Cette technique de dépôt repose sur le fait qu'une solution de différents composés réactifs est vaporisée puis projetée, à l'aide d'un atomiseur, sur un substrat chauffé. La réaction chimique entre les différents composés, appelés précurseurs est activée par la température du substrat, L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide, environ, de 50 Torr. [1]

##### Bain chimique

En raison des réactions qui ont lieu dans une solution aqueuse, un dépôt chimique des films se produit sur un substrat solide. Alors, dépôt en Bain chimique (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 d'halogénure. [5]

##### Electrodeposition

L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui déclenché par une source de courant. Le but d'électrodeposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal

pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. Le bain d'électrolyse contient des sels métalliques appropriés, le substrat (l'électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel baignent les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. [7]

#### I.2.4.1.2. Gaz réactif

##### CVD

Le principe du CVD (*chimiques en phase vapeur*) consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec la surface en question de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide, soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir. Cette méthode permet la croissance des différents matériaux par exemple des éléments purs, des composés, des solutions solides ou des matériaux composites sur différents substrats. Dans un processus CVD, la réaction est activée thermiquement, et les températures de réaction sont souvent très élevées (800 -1500 °C). [8]

#### I.2.4.2. Les méthodes physiques

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé (de  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa). Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. [5]

##### I.2.4.2.1. Vide poussé

##### Evaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. On trouve des multiples procédés de chauffage jusqu'à évaporation: Le chauffage

électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser. [9]

#### Ablation laser

L'ablation laser (PLD) est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsif. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultravide. Le panache de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement. [9]

#### Epitaxie

C'est une technique de dépôt d'un matériau par atomes de façon ordonnée dans une enceinte où la pression résiduelle est de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar. Cette méthode de dépôt est particulièrement pour la préparation des matériaux en couches ultraminces avec une grande pureté où une croissance bidimensionnelle est contrôlée in situ, plan par plan atomique, par réflexion électronique (*RHEED*) ou par analyse Auger. [1]

#### **I.2.4.2.2. Plasma**

Un plasma est un gaz ionisé contenant en général d'électrons, de photons, d'ions, et d'espèces atomiques ou moléculaires neutres. Un gaz ionisé étant obtenu par apport d'énergie à un gaz, les plasmas sont souvent présentes comme un « 4<sup>ème</sup> état » de la matière, faisant suite aux phases solide, liquide et gazeuse. [10]

#### Pulvérisation Cathodique

En 1852, le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois par Grove puis en 1858 par Plucker. Il se forme sur la surface de l'anode une fine couche du matériau constituant la cathode. Lorsqu'une décharge électrique est appliquée entre deux électrodes en présence d'un gaz inerte sous pression réduite. Les conditions expérimentales de ce phénomène ont commencé à être définies dans les années 1950 [11]. Le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (Argon) à basse pression, dans lequel on excite une décharge électrique. Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz pour former le plasma. Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la

cathode et déposés sur le substrat. Dans certains cas, on introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau que l'on désire à obtenir. Alors, on a une pulvérisation cathodique réactive. Cette méthode permet d'avoir des dépôts de faible résistivité et des couches de bonne stœchiométrie( Figure I. 3). . [12]



**Figure I. 3: Pulvérisation Cathodique [13]**

- **Rendement de pulvérisation**

C'est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement va dépendre de:

- la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactif);
- l'énergie des ions incidents;
- l'angle d'incidence.

Il ne dépend pas du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non, ni de la température de la cible, Cette notion de rendement est très importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné. On définit le taux de pulvérisation par l'équation suivante : [14]

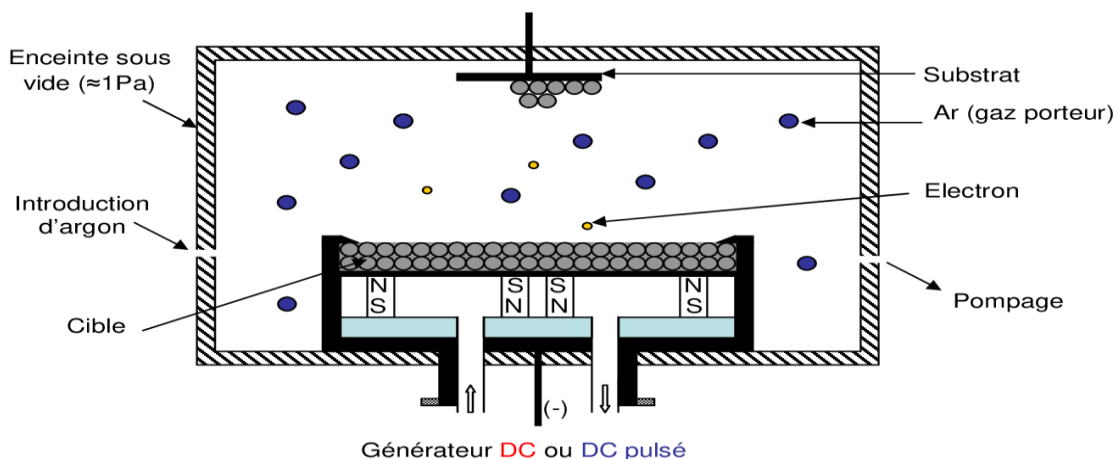
$$Y = \frac{\text{nombre moyen d'atomes émis}}{\text{nombre d'ions incidents}} \quad (\text{I. 1})$$

### a)- Pulvérisation cathodique magnétron

D'une manière générale, la qualité d'un revêtement dépend de la méthode de dépôt qui doit être choisie en fonction de l'application envisagée car les propriétés finales d'un matériau sont liées à sa composition, sa mise en forme, son processus d'élaboration, et son milieu environnant (thermique, mécanique, chimique). [15]

#### - Principe de fonctionnement

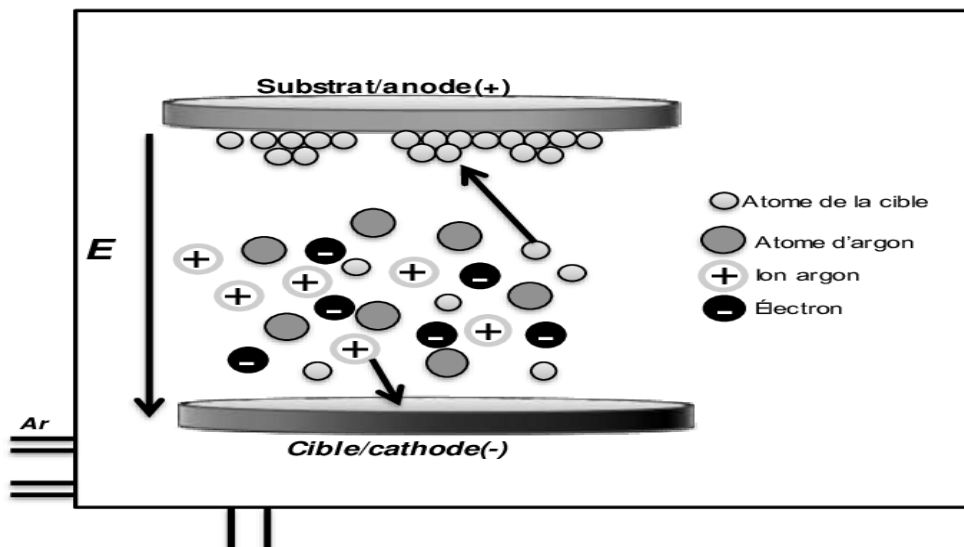
La pulvérisation cathodique magnétron réalisé partie de la famille des procédés de dépôt par voie sèche et plus exactement de dépôt en phase vapeur. Dans ce procédé l'énergie des espèces pulvérisées est de quelques eV et les vitesses de dépôt de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Un réacteur Pulvérisation cathodique magnétron se présente sous la forme d'une enceinte étanche reliée à un système de pompage qui permet de faire le vide. A l'intérieur de cette enceinte, le matériau à déposer (cible) est fixé sur une embase refroidie que nous polarisons avec une tension négative de quelques centaines de volts par rapport à l'enceinte qui est maintenue à la masse. En fonctionnement, la cible est « pulvérisée » par le bombardement des ions qui sont formés dans la décharge entre les deux électrodes (Figure I. 4). En général, le porte substrat est isolé électriquement de l'enceinte pour pouvoir être polarisé. [16]



**Figure I. 4** : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique Magnétron.[15]

**b)- La pulvérisation courant directe (DC)**

Cette méthode est généralement utilisée pour des dépôts métalliques ou semi-conducteurs. Un dispositif de pulvérisation cathodique diode D.C est montré sur la Figure I.5. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé, est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension continue de quelques kilovolts. L'anode sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la masse. Au cours du dépôt, la cible se charge positivement sous l'impact des ions positifs, et si cette dernière est isolante, la charge positive qui y apparaît ne peut s'écouler. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire (Figure I. 5). [17]



**Figure I.5** : Le système de pulvérisation de type diode. [18]

**c)- Pulvérisation radiofréquence (RF)**

Dans la pulvérisation radiofréquence, on change le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence (13.56 MHz) pour mieux vérifier les phénomènes de polarisation du substrat (Figure I. 6). Lors de l'alternance négative de la tension appliquée, les ions sont attirés vers la cathode et au cours de l'alternance positive suivante, ce sont les électrons qui vont être attirés à leurs tours vers la cible, neutralisant ainsi sa charge positive. Par conséquent l'intérêt de l'emploi d'une tension 13.56 MHz réside dans le fait que grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons une

auto polarisation négative va se développer sur la surface isolante en contact avec le plasma lorsque l'on doit déposer un isolant. [17]

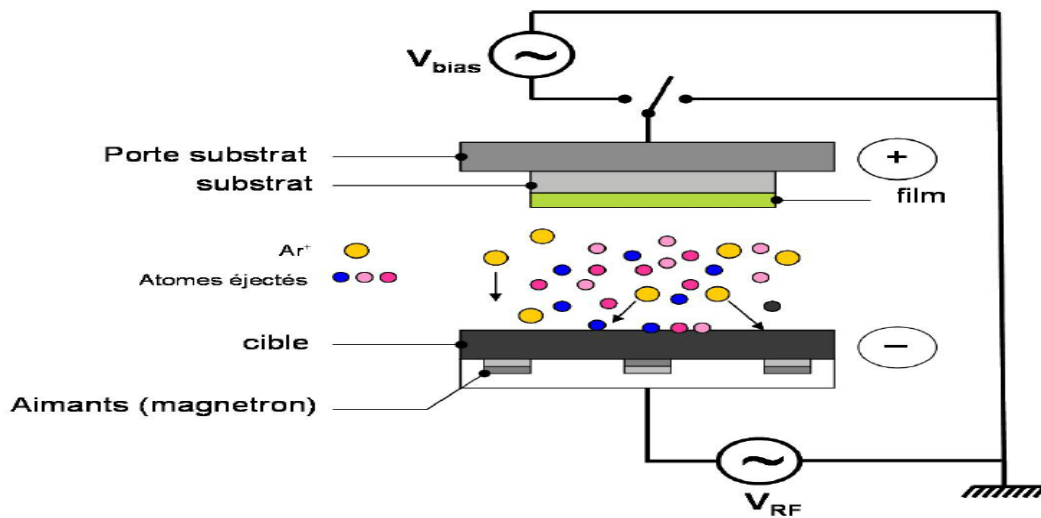


Figure I.6 : Le système de pulvérisation radiofréquence. [19]

### I.2.5. Classification des modes de croissance des couches minces

Dans une approche simple, on classe la croissance de films minces sur un substrat en trois catégories schématiquement illustrées sur la Figure. I. 7 [20]

#### I.2.5.1. La croissance en îlots (mode Volmer-Weber)

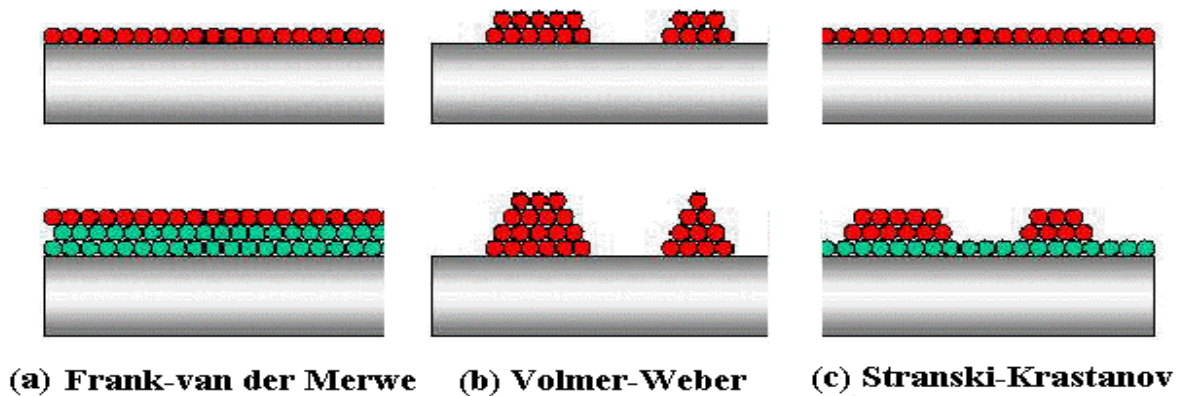
Dans ce mode de croissance, des petits amas nucléés directement sur la surface du substrat et croissent en îlots sur celle-ci. Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants (Figure I. 7 a).. [20]

#### I.2.5.2. La croissance en couches (mode Franck-Van der Merwe)

Ce mode de croissance à lieu lorsque l'interaction adatome-substrat est très forte. Les premiers atomes qui arrivent sur la surface du substrat se condensent et forment une monocouche recouvrant toute la surface on a alors une croissance bidimensionnelle de noyaux pour former une couche, puis une croissance couche par couche (Figure I. 7 b). [20]

#### I.2.5.3. La croissance mixte (mode Stransk-Krastanov)

Ce mode de croissance est un cas intermédiaire: la croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches; cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue progressivement, la croissance tend à devenu tridimensionnelle avec la formation d'îlots(Figure I. 7 b). [20]



**Figure I. 7** : Les trois modes de croissance des couches minces. [21]

### I.3. Le titane

Le titane comme élément chimique est connu depuis plus de 200 ans par le scientifique *Van Arckel*. Le titane peut être allié entre autres avec du fer, de l'aluminium, du vanadium, du molybdène. Le titane se classe comme le neuvième élément le plus commun et le quatrième métal le plus abondant dans la croûte terrestre, dépassé seulement par l'aluminium, le fer et le magnésium. [22]

#### I.3.1. Applications

En plus des utilisations dans le biomédical afin d'optimiser les surfaces, les films de titane sont beaucoup utilisés dans la microélectronique :

la technologie d'intégration à grande échelle (*VeryLarge-Scale Integration, VLSI*) et les dispositifs à base de système Micro Système Electro Mécanique (MEMS) Ils sont utilisés comme bolomètres dans les capteurs infrarouges les capteurs de surface supraconducteurs dans les microcalorimètres et les détecteurs de lumière Nous verrons par la suite que les dépôts titane sont aussi beaucoup utilisés comme couche d'adhérence dans d'autres domaines d'applications.[22]

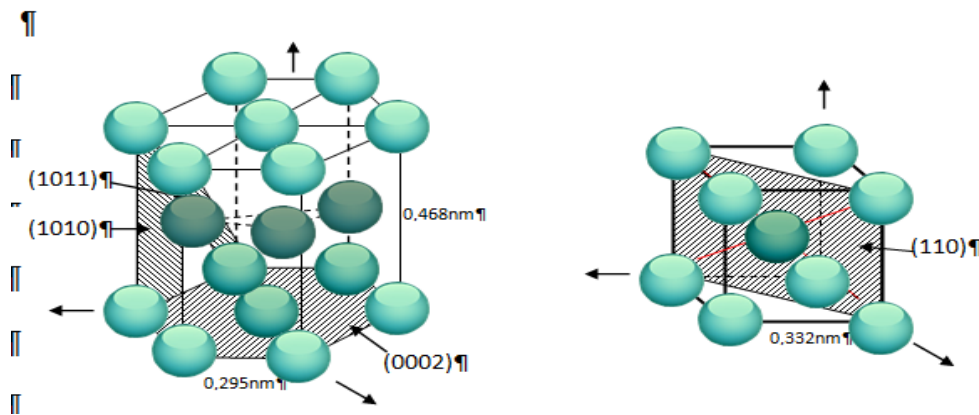
### I.3.2. Structure cristalline

Le titane présente deux variétés allotropique (Tableau I. 1): une phase noté  $\alpha$  (hexagonale compacte), stable dans les conditions standard de température et pression et une phase noté  $\beta$  (cubique centrée), stable au-dessus de la température de transformation allotropique 882,5 °C. [22]

**Tableau I.1** : Variétés allotropiques du titane [23]

Titane	A	B
Structure cristallographique	Hexagonal compact	Cubique centré
Paramètre de maille (Å)	a = 2,9503 c = 0.468 nm	a = 3,3132

Alpha en fait se réfère à tout titane hexagonal, pur ou allié, tandis que bêta. Désigne tout titane cubique, pur ou allié (Figure I. 8). [24]



**Figure I. 8** : Représentation schématique de la maille conventionnelle de la phase  $\alpha$  (a) et de la phase  $\beta$  (b) du titane. [25]

### I.3.3. Les propriétés physiques et mécaniques du titane

Le titane est un métal particulier offrant des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles par exemple faible densité, excellente résistance à la corrosion et à l'érosion. Les propriétés des couches minces de titane dépendent fortement de leur caractéristique microstructurale telles que la morphologie du grain, la texturation et la porosité. [22]

Le tableau résume certaines de ces propriétés :

**Tableau I.2 :** Propriétés physiques et mécaniques de titane. [26]

Propriétés	Valeur
Numéro atomique	22
Poids atomique	47.90
Rayon covalent	1.32 Å
Potentiel d'ionisation	6.8282 V
Electronégativité	1.5
Module d'Young	120 GPa
Dureté	140 Hv
Résistivité électrique (à 20 °C)	420 nΩ .m

### I.3.4. Le nitrure de titane

Le nitrure de titane (TiN) est un matériau dur, il a plusieurs propriétés comme suit : réfractaire et d'une grande inertie chimique. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier. Il présente en outre des conductibilités thermique et électrique élevées. Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement de protection des outils de coupe. Et encore, l'ensemble de ses propriétés en fait un matériau de choix pour la conversion photo-thermique de l'énergie solaire à haute température. Le composé TiN existe à l'état stable et hors stœchiométrie dans une large gamme de concentrations ( $0,5 < x < 1,1$ ). Dans cette gamme, les propriétés du composé varient d'une manière importante. [24]

#### I.3.4.1. Domaine d'application

Compte tenu a ses propriétés le nitrure de titane est utilisé comme :

Barrière métallique dans la technologie des semi-conducteurs, car non seulement il empêche le passage d'atomes métalliques dans le silicium mais aussi il maintient une certaine conductivité électrique entre les composants séparés. [24]

Le nitrure de titane possède un éclat doré ce qui nous permet de l'utiliser comme placage décoratif d'objets, bijoux comme les montres et bracelets, ou encore les couverts de cuisine. [24]

Le nitrure de titane sert de film anti-usure pour les outils de coupe, surtout les aciers rapides et les armes. On protège ainsi les outils employés dans les procédés de séparation des matériaux, comme les forets, les poinçons et les fraiseuses. [24]

#### I.3.4.2. Structure cristalline

Le nitrure de titane cristallise dans un système de type NaCl: les atomes d'azote sont localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille) (Figure I. 9) et les atomes de titane forment un réseau cubique à face centrée. Son groupe spatial est le  $Fm\bar{3}m$  (225) et son paramètre de maille vaut 0,4241 nm, pour le TiN stœchiométrique. [22]

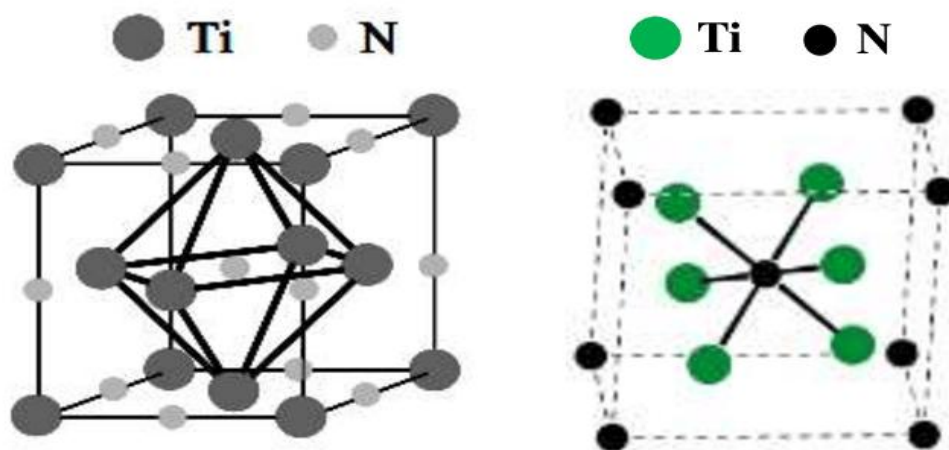
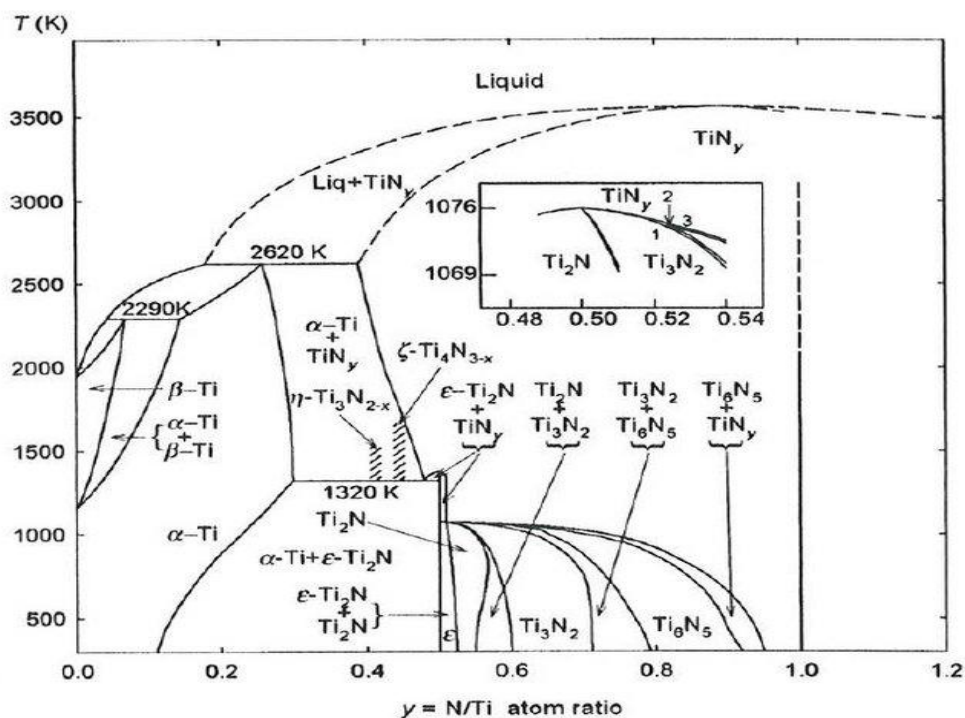


Figure I.9 : Structure cristalline de type NaCl de TiN. [27]

#### I.3.4.3. Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N

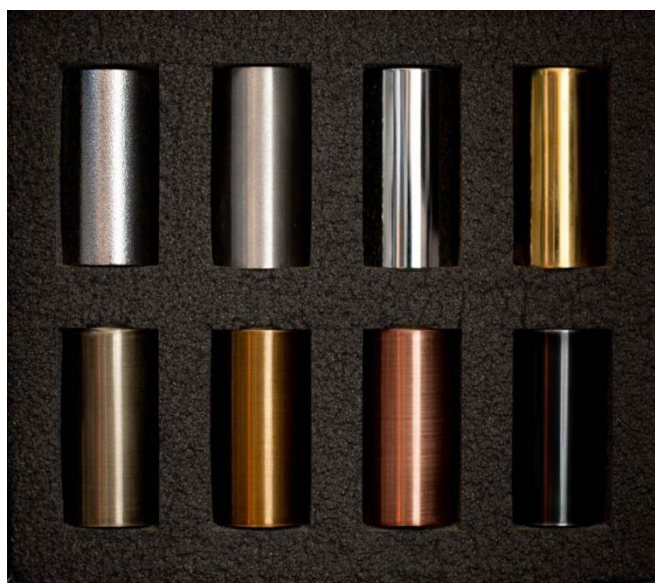
Le diagramme de phase du système Ti-N est présenté dans la Figure I. 10, les solutions solides de titane, de moindre température (Ti- $\alpha$  avec une structure hexagonale compacte) et de l'élévée température (Ti- $\beta$  avec une structure cubique centré) montrent un

large domaine de composition. La phase TiN avec une structure CFC présente un domaine d'existence entre  $\text{TiN}_{0,6}$  et  $\text{TiN}_{1,1}$ . [24]



**Figure I.10 :** Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N. [28]

Sa couleur est liée à la teneur en azote  $\text{TiN}_x$ , la coloration pour  $X=1$  de la phase stœchiométrique est doré, argenté quand  $x < 1$  et cuivre quand  $x > 1$  (Figure I. 11). [29]



**Figure I. 11:** les différents couleurs des nitrides de titane. [30]

#### I.3.4.4. Propriétés mécaniques du nitrure de titane

Le TiN possède des propriétés mécaniques très intéressantes, grâce aux liaisons covalentes, spécifiquement une dureté et un module de Young particulièrement élevés. La dureté d'un matériau représente sa résistance à la pénétration par un autre matériau, tandis que le module de Young traduit la rigidité, c'est-à-dire la résistance à la déformation élastique d'un matériau soumis à une contrainte mécanique. [22]

, de manière générale, les valeurs de dureté et de module de Young des films minces de nitrure de titane sont inférieures à celle du matériau TiN massif ( $E = 350$  à  $550$  GPa) en fonction de la densité relative [31, 22].

- le film mince TiN produit par PVD il y a des porosités inter colonnaires, de sorte que la densité du film ne peut pas être aussi élevée que le matériau TiN massif. [22]

- la microstructure des revêtements TiN est composée de grains poly cristallins généralement colonnaires et les joints de grains ont tendance à diminuer le module de Young des revêtements. [22]

#### I.3.5. Dopage

Les nitrures des métaux de transition sont généralement d'excellents candidats pour être utilisés dans le domaine industriel; on trouve deux types de dopage :

- **Insertion** : azote, oxygène, carbone et bore

- **Substitution** : Al, Si, Cr, V, Si....

Parmi les nitrures à base de titane on trouve :

#### I.3.6. Revêtement durs de Ti-Al-N

Les couches ternaires de Ti-Al-N sont des matériaux industriellement substantiel pour une multiplicité d'applications qui nécessitent principalement des conditions sévères telles que des charges intensives, des vitesses élevées et des sévères applications. Ceci est attribué à la stabilité chimique plus élevée du système Ti-Al-N qui a une bonne résistance à l'oxydation à haute température par rapport aux nitrures binaires comme les revêtements de

TiN et AlN. L'inclusion d'Aluminium dans la structure CFC-TiN crée une phase super dure Ti-Al-N avec des propriétés mécaniques et physiques supérieures. [32]

### I.3.6.1. Structure de Ti-Al-N

Selon la proportion d'aluminium dans le système ternaire **Ti-Al-N**, la structure cristallographique est préférentiellement cubique à faces centrées ou hexagonale. Des études en microscopie électronique en transmission (MET) sur l'ensemble de la gamme de composition de  $Ti_{1-x}Al_xN$  ont mis en évidence une transition structurale, avec l'existence d'une phase cubique (NaCl) métastable pour des films à faible teneur en Al. Pour des films à forte teneur en Al, on constate une phase hexagonale ou bien la coexistence des deux phases cubique à face centrée (CFC) et hexagonale (Hc) [33].

### I.3.6.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Al-N

La dureté des films  $Ti_{x-1}Al_xN$  dépend beaucoup de la teneur en Al contenu dans le film de TiN. La dureté augmente avec élevée avec la concentration en Al [33].

L' études tribologiques sur les revêtements (Ti, Al)N ont été réalisées dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées en usinage à grande vitesse ,c'est-à-dire avec des vitesses de frottement et des charges appliquées importantes présentent une grande résistance à l'usure et une bonne adhérence.. [33]

### I.3.7. Revêtement dures de Ti-Si-N

Le système ternaire de Ti-Si-N **est** très étudié depuis certaines années. Ce matériau est déposé, la plupart du temps, par pulvérisation magnétron, dans certain cas d'autres techniques sont utilisées comme le dépôt hybride physico-chimique. [34]

#### I.3.7.1. Structure des revêtements de Ti-Si-N

La structure de ces revêtements évolue en fonction du taux de silicium introduit. Si la structure la plus courante est nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (nc pour nanocristallisé, a pour amorphe), d'autres structures existent comme nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nc-TiSi<sub>x</sub>/a-TiSi<sub>x</sub> ou TiN/β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A faible taux de silicium, la structure de TiN est observée. Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de Si les propriétés du revêtement se rapprochent de celles de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,

mais la structure cation/a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut exister à des forts taux de silicium (18 % at.), et des grains cristallisés de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se forment en plus de la phase TiN [34].

La taille des grains des couches TiSiN diminue avec l'augmentation de la tenue de Silicium. Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont reporté par L. Rebouta où la taille des grains diminue de 16 nm jusqu'à 4 nm lorsque la teneur en Silicium augmente de 7 à 19 at. % Si [35]. *Veprék et al.*, de leur part ont rapporté dans leurs travaux que la taille des grains des couches TiN à une valeur minimale de 4 nm quand le taux est de 13 at. % Si. [36]

### I.3.7.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Si-N

Les propriétés mécaniques des revêtements de **Ti-Si-N** sont très remarquables dans l'industrie. *T. Zhnder et al*, ont découvert que la dureté et le module de Young des films de Ti-Si-N obtenus sont de 35 GPa et 383 GPa, respectivement, si en ajoutant une quantité de silicium égale à 9 at.% dans des couches de Ti-N. cependant par une diminution de ces paramètres (dureté et module de Young) a été observe avec un excès de silicium [37]. *Z.G. Li et al.*, ont rapporté de leur part, qu'on ajoutant 5.8 at.% de silicium, la dureté des films augmente jusqu'à 48 GPa. [38] De nombreux travaux montrent que les valeurs de la dureté comprises entre 35 et 45 GPa qui sont proche à la dureté du diamant. [34].

Les contraintes résiduelles des couches Ti-Si-N sont de type compressif, elles augmentent de 0.4 GPa pour les films Ti-N à 2 GPa pour des films effectués au taux de 33 at. % de silicium, puis elles diminuent vers à 1.6 GPa pour des films avec 40 at. % de silicium [39] dues à la distorsion du réseau cristallin, parce que il y a différence des paramètres de maille des différents matériaux [34].

### I.3.8. Revêtement dures de Ti-B-N

Après l'étude de *Héau et al.* [40] a justifié que dans certaines conditions d'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron, les atomes de bore peuvent s'insérer dans la maille cubique de TiN engendrant un changement de son paramètre de maille

#### I.3.8.1. Structure des revêtements de Ti-B-N

Les dépôts de **Ti-B-N** élaborés en pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un cible  $\text{TiB}_2$  sont bien cristallisés. Avec de faibles taille de la phase est de type  $\text{TiB}_{2-x}\text{N}_y$ .

Lorsque la teneur en azote augmente, les dépôts deviennent amorphes. L'incorporation de bore dans la phase TiN diminue la taille de grain avec la croissance de TiN et TiB<sub>2</sub>. [41]

### I.3.8.2. Propriétés mécaniques des revêtements de Ti-B-N

Les dépôts TiBN sont soumis à des contraintes internes de compression pouvant atteindre jusqu'à 4 GPa due au bombardement ionique. Les dépôts TiBN montrent une dureté très élevée (60 GPa). [41]

### I.3.9. Revêtement durs de Ti-C-N

Le développement commercial de revêtements TiCN au cours des dernières années a été stimulé par une augmentation de la résistance à l'usure à l'abrasion par rapport aux revêtements binaires TiN analogues en raison de la dureté très élevée du TiCN (H= 45 GPa). Ces revêtements sont donc bien adaptés aux opérations de fraisage et de filetage [42].

#### I.3.9.1. Structure des revêtements de Ti-C-N

Le système TiCN est décrit comme ayant une structure complètement désordonnée (Fig I.12) où les différents atomes (Ti, C et N) aléatoirement occupent les sites du système binaire TiN. [43] Sur la base des diagrammes de phase du système TiC – TiN, on s'attend à une solubilité totale du TiC dans TiN. Ainsi la formation de TiCN peut être décrite par un mécanisme, où les atomes de carbone remplacent N atomes, résultant en un NaCl CFC C–N désordonné. [44]

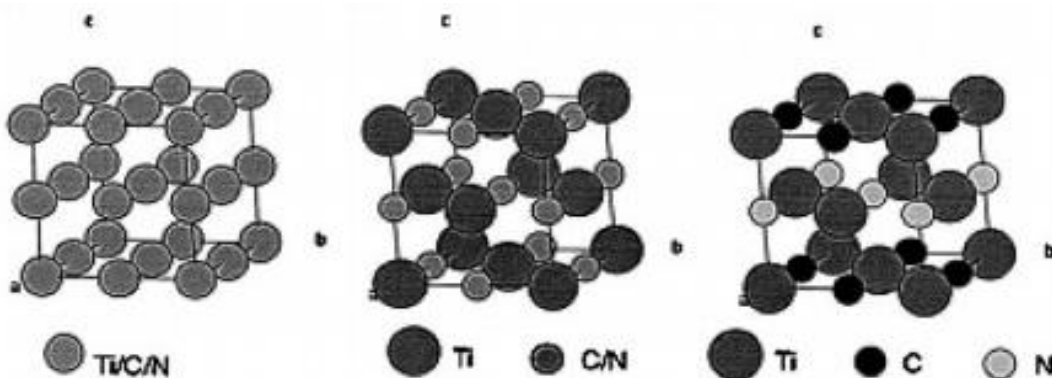


Figure I.12 : les différents structures de système TiCN. [43]

### I.3.9.2. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-C-N

TiCN possède à la fois les propriétés du TiC et du TiN : grande dureté, point de fusion élevé, bonne résistance à la corrosion, meilleure conductivité électrique, bonne résistance à l'usure, bonne stabilité chimique, etc. Cependant, le système TiCN est beaucoup plus fragile en raison de sa ténacité et de sa très faible résistance à la déformation. Donc TiCN est souvent utilisé comme une phase dure dans les cermets ou comme composites pour les larges exigeantes applications. [45]

### I.4. Le zirconium

Le zirconium est un élément chimique de symbole Zr à l'aspect métallique, il forme avec le titane et l'hafnium la deuxième colonne des éléments de transition, il appartient à la colonne IV-B du tableau périodique, Le zirconium a été découvert par Martin Klaproth en 1789 et a été isolé comme un métal pour la première fois par *Jons Berzelius* en 1824. Il n'est devenu disponible en quantités commerciales qu'après la mise au point du procédé de décomposition de l'iodure en 1925, puis en plus grande quantité après la mise au point de la technique de réduction de *Kroll* en 1947. Le zirconium pur est doux, malléable, et ductile, mais juste une impureté d'un pour cent il rend dur et fragile. Le zirconium est le 18<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre, mais il n'est pas largement distribué. [46]



**Figure I.13** : Poinçons revêtus d'une couche de nitrure de zirconium [47]

### I.4.1. Structures cristallines de zirconium

Le zirconium montre un polymorphisme induit par la température et la pression. Le Zirconium est présent sous deux formes allotropiques :

- À pression atmosphérique et température ambiante (25 °C), le zirconium possède la structure hexagonale compacte  $\alpha$ -zirconium.
- À pression atmosphérique et des températures élevées supérieures à 856 °C, la phase  $\beta$ -zirconium se forme avec une structure cubique centrée (cc). La phase  $\beta$ -zirconium peut exister à température ambiante sous une pression supérieure à 30 GPa. [46]

**Tableau I.3:** Formes allotropiques du Zr à la pression atmosphérique (Variable: température). [48]

Phase	Régime de température (°C)	Enthalpie de Transformation (kJ/mol)	Structure cristalline
Zr Alpha ( $\alpha$ )	Jusqu'à 866	4,103	Hexagonale compacte (hc)
Zr Beta ( $\beta$ )	866–1855		Cubique centrée

### I.4.2. Propriétés de couches minces de zirconium

#### I.4.2.1. Paramètre de maille

Les paramètres (c et a) sont proches des valeurs du zirconium massif pour les dépôts par pulvérisation sans polarisation et qui augmentent avec l'application de la polarisation, ce qui est expliqué par l'insertion des atomes étrangers ou la distorsion du réseau par le bombardement ionique. [49]. D'autres chercheurs ont trouvés que les paramètres (c et a) de la maille hexagonale du zirconium sont très proches, mais toujours supérieures aux valeurs massiques pour des films Zr déposés par pulvérisation cathodique pulsée à température ambiante (27 °C). [46]

Pour Les dépôts de zirconium obtenus par pulvérisation cathodique magnétron D.C, le rapport c/a est plus haut que la valeur du Zr massif (1,60), ce qui indique une plus faible

séparation entre les atomes dans le plan basal de la structure hexagonale du zirconium dû à des contraintes de compression élevée (par rapport au zirconium massif) [46] .

#### **I.4.2.2. Taille de grains**

La taille des cristallites des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron DC augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du film, sauf pour les films plus épais qui pourrait être expliqué par la recristallisation dans le film de manière à réduire les contraintes et les déformations. Cependant, les films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron pulsée sur des substrats en silicium présentent une augmentation de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température du substrat de 27 °C jusqu'à 500 °C. [46]

#### **I.4.2.3. Dureté**

Une dureté de 10,7 GPa a été rapportée pour des films de zirconium déposés par pulvérisation cathodique magnétron pulsée sur des substrats en acier à la température ambiante (27 °C). Toutefois, elle diminue avec l'augmentation de la température du substrat jusqu'à 6,5 GPa pour 500 °C, ce qui est expliqué par la relaxation des contraintes dans les plus gros grains formés à haute température. [46]

### **I.4.3. Nitrures de zirconium**

#### **I.4.3.1. Structures cristallines**

Le nitrure de zirconium cristallise dans un système de type NaCl: les atomes de zirconium forment un réseau cubique à face centrée ou les atomes d'azote sont localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille, voir Figure( I. 14.) Son groupe spatial est le Fm3m.

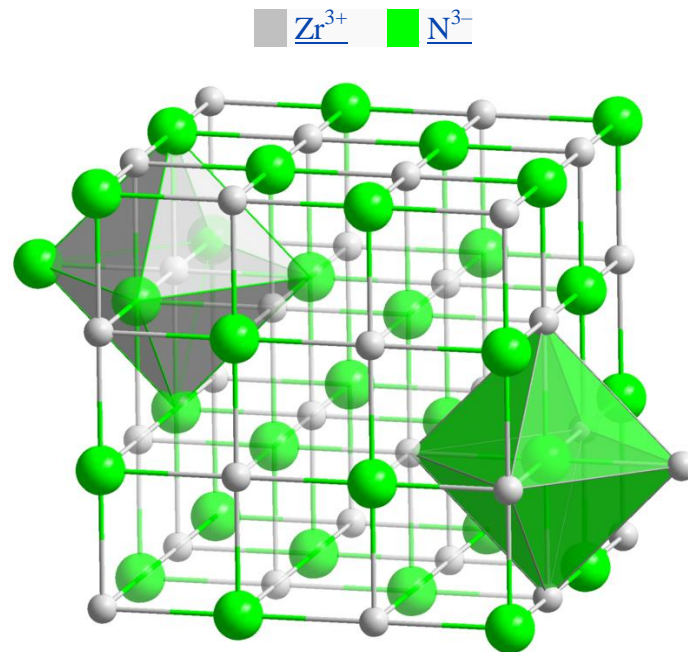


Figure I. 14 : Structures cristallines du nitrure de zirconium. [50]

### I.4.3.2. Propriétés structural de nitrures de zirconium

#### I.4.3.2.1. Paramètre de maille

Il a été constaté que le paramètre de réseau des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron est dans la plage de 4,573 à 4,602 Å, avec une légère augmentation du paramètre de réseau en fonction du débit en azote. L'azote en excès pouvant occuper préférentiellement des positions interstitielles menant à une monotone augmentation du paramètre de réseau. [48]

#### I.4.3.2.2. Taille de grains

La taille de grains des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron augmente après recuit sous vide entre 200 et 1100 °C,. De son côté *R. Lamni* a étudié la variation de la taille de grains des films ZrN déposés par pulvérisation magnétron en fonction de la composition (rapport N/Zr) et a trouvé que la taille de grains maximal est obtenue à la stœchiométrie (rapport N/Zr = 1) [48].

### I.4.3.3. Propriétés mécaniques de nitrures de zirconium

Les propriétés mécaniques des couches de ZrN diminuent, généralement, après recuit provoqué par la croissance de grains et la relaxation des contraintes. D'un autre côté, il a été mentionné que la dureté (H) et le module de Young (E) augmentent jusqu'à un maximum de 30 GPa et 300 GPa respectivement, en augmentant le taux d'azote jusqu'à la stœchiométrie de la phase ZrN. Mais pour un taux plus élevé en azote les propriétés mécaniques chutent d'une façon monotone. Cette tendance suit l'évolution de la taille des grains. Figure I.15. [48]

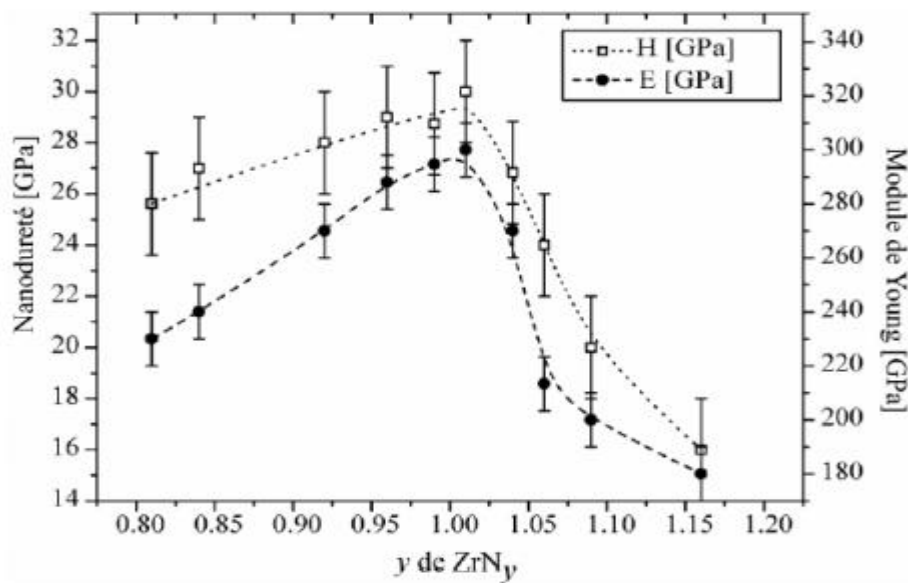


Figure I.15 : Relation des propriétés mécaniques (H et E) avec la stœchiométrie de ZrN.

[51]

## I.5. Système Ti-Zr-N

### I.5.1. Propriétés de système TiZrN

#### I.5.1.2. Structure des revêtements de TiZrN

L'ajout de Zr dans TiN (ou l'addition de Zr dans TiN) forme la solution solide de substitution (Ti, Zr) N. L'écart des diamètres des atomes est inférieur à 15%. Les structures cristallines des deux éléments doivent être les mêmes, non seulement Ti et Zr sont tous deux HCP, mais aussi TiN et ZrN sont tous deux CFC. Il n'y a pas de différence appréciable entre les électronégativités des éléments Ti et Zr, et ils appartiennent tous deux à la même famille IV dans le tableau périodique. L'augmentation de la dureté montrée par les revêtements (Ti,

Zr) N est due à un mécanisme de renforcement de la solution solide qui fournit une barrière énergétique au mouvement des distorsions à travers les cristaux qui ont une distorsion du réseau périodique causée par les adatoms de Ti et Zr pendant le dépôt. [52]

### **I.5.1.3. Propriétés mécanique des revêtements de Ti-Zr-N**

Le revêtement Ti-Zr-N présente une dureté améliorée par rapport aux revêtements binaires TiN et ZrN. Cette dureté accrue représentée par les revêtements (Ti, Zr) N est due à un mécanisme de renforcement en solution solide. De plus, les premières études sur les effets de l'implantation de zirconium sur les revêtements TiN ont montré une meilleure résistance à l'usure. Dans l'étude, le dépôt de film (Ti, Zr) N est réalisé à l'aide d'un système de pulvérisation magnétron radiofréquence. Il existe plusieurs paramètres de processus dans le système tels que la température du substrat, la polarisation du substrat, la puissance de la radiofréquence. [52, 53]

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présentés :

- Une description détaillée sur les couches minces, les méthodes de fabrication et leurs applications dans les différents domaines
- Les propriétés structurales, physiques et mécaniques des systèmes binaires TiN et ZrN,
- L'influences de quelque éléments métalliques (Al, Si) et non métalliques (C, B) sur les propriétés structurales et mécaniques du système binaire TiN

Les propriétés structurales et mécaniques du système ternaire Ti-Zr-N.

**- Références du chapitre I :**

- [1] K. Bouchouareb, Mémoire de master «Elaboration et caractérisation des couches minces CuInS<sub>2</sub> ». Université d'Oran (Mohamed Boudiaf) (2015).
- [2] F. Bensouici, « Cours de couche mince » 1<sup>ème</sup> master physique des matériaux université Abbas Laghrour – Khenchela 2019/2020.
- [3] H. Berkane, Mémoire «Elaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N» Université Mentouri de Constantine-. 2014
- [4] T. Banouh, D. Aoun, Mémoire « Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type spin coating» Université Akli Mohand Oulhadj -Bouira - 2017/2018.
- [5] S. Hariech, Mémoire « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) » Université Mentouri-Constantine-2009.
- [6] T. Banouh, D. Aoun, Mémoire « Elaboration des couches minces par le procédé Sol-Gel type Spin Coating» Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira-2017/2018.
- [7] A. Cheurfa F. Bellahcène, Mémoire « Electrodéposition des couches minces de ZnO : Application en réduction de l'eau oxygénée et de l'oxydation de l'acide urique» Université A. Mira – Bejaia- 2016.
- [8] L. Bruno, Thèse « Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde d'étain obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Relations entre propriétés structurales et électriques. Messieurs Application à la détection des gaz. » Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint –Etienne -1994.
- [9] M. Khechba, Mémoire «Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier» Université Mentouri-Constantine- 2008.
- [10] R. Jean-Luc « Introduction a la Physique des Plasmas» Laboratoire de Physique des Plasmas Université Paris-Sud 11 Master 2 APIM et PIE 2012 – 2013.

[11] Y. Gui, Thèse « Mise au point par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et caractérisations mécaniques et tribologiques de revêtements de phases Magnéli de titane ( $Ti_n O_{2n-1}$ ) » Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM)- 2014.

[12] W. Hemeir , A. Khamouli, Mémoire « L'effet du taux de dopage par In sur les propriétés des couches minces d'oxyde de cobalt élaborées par spray pneumatique» Université Mohamed Khider de Biskra- 2019.

[13] *pulvérisation cathodique synergie4*

[14] H. Karmed, Thèse « caractérisation de couches minces de siliciures de métaux réfractaires» Université Ferhat Abbas de Sétif- 2007 ;

[15] A. Marlot, Thèse « Synthèse Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Et Caractérisation De Revêtements D'oxydes Biocompatibles Pour Application Aux Implants Dentaires En Alliage De Titane » De L'université De Lorraine - 2012

[16] A. Billard, F. Perry. « Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques» ISSN-2005,

[17] L. Baghriche, Mémoire « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique» Université Mentouri Constantine-2006

[18] K. Aouadi, , Mémoire « Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif Mécanique des matériaux» Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM-2017.

[19] V. huy mai, Thèse « Étude de phénomènes de commutation de résistance de films minces de  $Li_x CoO_2$  » Université Paris-Sud 2014

[20] F. Mahcène, Mémoire « Contribution à l'étude des effets de certains paramètres expérimentaux sur les propriétés physiques de films minces d'oxyde de Zinc ZnO» Université Mentouri Constantine-2012.

- [21] L.Herissi, Mémoire « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt» Centre Universitaire Larbi Ben M'hidi - Oum El Bouaghi –2008.
- [22] S. Grosso, Thèse « Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiOx élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage » Université Grenoble Alpes-2017.
- [23] C. Leyens, M. Peters, « Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications», John Wiley & Sons-2003.
- [24] N. Nedjar, Mémoire « Dépôt et caractérisation de nitrure de titane par pulvérisation cathodique magnétron » Université M'hamed Bougara de Boumerdès-2018.
- [25] F. Cécile « Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane super-élastiques et à mémoire de forme». Matériaux. INSA de Rennes-2014.
- [26] C.Leyens, M .Peter. . « Titanium and titanium alloys, fundamentals applications»-2003.
- [27] Ch. Mendibide , Thèse de doctorat. « caractérisation de revêtement PVD nanostructures à base de nitrures de métaux de transition ,pour application mécaniques – Aspects chimiques mécaniques et tribologiques »-L'institut national des sciences appliquées, lyon-2003.
- [28]. R. Bes. Thèse. «Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G». Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010
- [29] H. A. Wriedt, J. L. Murray, « The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system, Bull. Alloy Phase Diagrams»-1987.
- [30] <https://spectrumpvd.com/pvd-coating/>
- [31] H. Kuwahara, N. Mazaki, M. Takahashi, T. Watanabe, X. Yang, T. Aizawa, Mechanical « properties of bulk sintered titanium nitride ceramics, Mater. (2001)

- [32] F. M. El-Hossary, A. M. Abd El-Rahman, M. Raaif, D. A. Ghareeb' « Properties of TiAlN coating deposited by MPIIID on TiN substrates» 2015:
- [33] M. Gîrleanu, « Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son rôle sur l'indentation». Université de Haute Alsace - Mulhouse-2010.
- [34] D. Dergham, Thèse « Caractérisation de couches minces dures élaborées par PVD» Université Freres Mentouri De Constantine-2018.
- [35] L. Rebouta, U, C. J. Tavares, R. Aimó., Z. Wang., K. Pischow, E. Alves, T. C. Rojas., J.A. Odriozola, «Characterization of TiAlSiN/TiAlSiON/SiO<sub>2</sub> optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications» Surf and Coatings Technology- (2000).
- [36] S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Gglatz, Jilek. Sima, , « The size effect of oxygen impurities on the hardness of Ti–Si–N coatings» Surface and Coating. Technology- 1998.
- [37] T. Zehnder, J. Matthey, P. Schwaller, A. Klein, P. A. Steinmann, J. Patscheider, « Wear protective coatings consisting of TiC-SiC-a-C:H deposited by magnetron sputtering. » Surface & Coatings Technology-2003.
- [38] Z. G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito., Y. Muramatsu, «Structure and properties of Ti–Si–N films prepared by ICP assisted magnetron» Surface & Coatings Technology-2005.
- [39] Z.G. Li, M. Mori, S. Miyake, M. Kumagai, H. Saito, Y. Muramatsu, «Structure and properties of Ti–Si–N films prepared by ICP assisted magnetron»Surface & Coatings Technology-2005.
- [40] C. Mendibide, Thèse « Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique». L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,-2003.
- [41] N. Guillon. « Etude de composés TI-B-N élaborés par dépôt sous vide. Relation entre microstructure, composition chimique et propriétés mécaniques». Sciences de l'ingénieur.

Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne; institut national polytechnique de grenoble-1997.

[42] S.J. Bull, D.G. Bhat, M.H. Staia « Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part 1: coating architecture and hardness modelling School of Chemical Engineering and Advanced Materials, University of Newcastle, Newcastle-upon-Tyne. **2003**

[43] Y. Peng, H. Miao, Z. Peng, «Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism Key Laboratory on Deep GeoDrilling Technology of the Ministry of Land and Resource», School of Engineering and Technology, China University of Geosciences. **2013**

[44] G. Levi, Wayne D. Kaplan, « Menachem Bamberger Structure refinement of titanium carbonitride TiCN Department of Materials Engineering», Technion-Israel Institute of Technology-1997

[45] G. Levi, WD. Kaplan, M. Bamberger ,” Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)”. Mater Lett-1998.

[46] K. Benouareth, Thèse « Etude de l'interaction entre le zirconium en couche mince et un substrat en acier», Université freres Mentouri, Constantine-2018.

[47] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitruure\\_de\\_zirconium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitruure_de_zirconium)

[48] S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, « Phase Transformations, Example From Titanium and Zirconium Alloys», First edition, Elsevier Ltd-2007.

[49] D. Pilloud , J.F. Pierson , C.Rousselot, F. Palmino, Scripta Materialia -2005.

[50] Thpanorama - Deviens mieux maintenant Structure, propriétés, utilisations, toxicité du chlorure de sodium (NaCl) 2019

[51] R. Lamni, Thèse « Propriétés physiques des couches minces de ZrN, Zr-Al-N et Zr-Cr-N déposées par pulvérisation magnétron réactive», Thèse École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse-2005.

[52] Y-W. Lin, J-H. Huang, G-P. Yu, « Effect of nitrogen flow rate on properties of nanostructured TiZrN thin films produced by radio frequency magnetron sputtering science direct »- 2010.

[53] Y-W. Lin, C-W. Lu, G-P. Yu, J-H. Huang: « Structure and Properties of Nanocrystalline  $(\text{TiZr})_x\text{N}_{x-1}$  Thin Films Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering »-2016.



**Chapitre II :**  
**Partie expérimentale**

## II.1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons la technique d'élaboration des revêtements étudiés lors de ce mémoire: la pulvérisation cathodique magnétron. Nous présentons également les techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

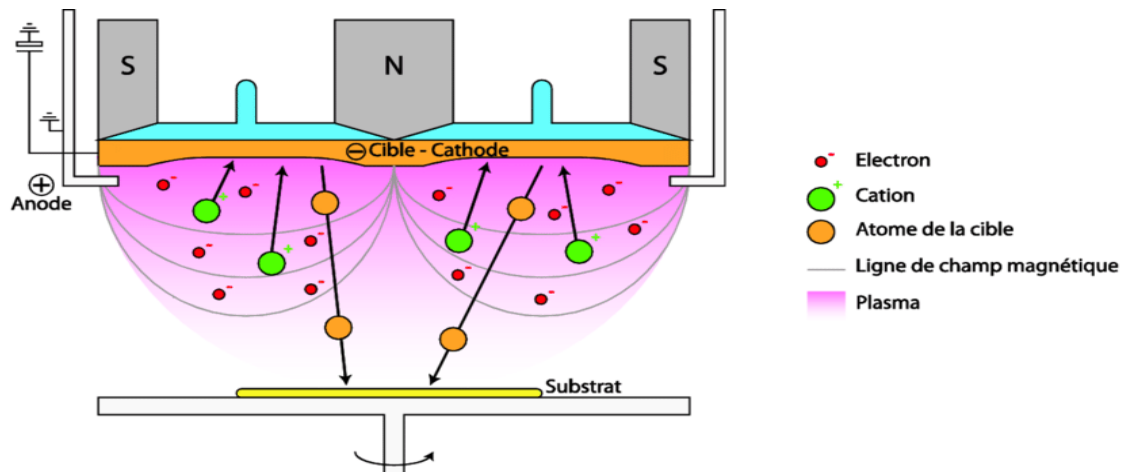
## II.2. Déposition des couches minces

### II.2.1. Pulvérisation cathodique magnétron

En générale, les propriétés finales d'un matériau sont liées à sa mise en forme et à son milieu environnant (thermique, mécanique, chimique), à son processus d'élaboration, et à sa composition. La qualité d'un revêtement dépend donc de la méthode de déposition qui doit être choisie en fonction de l'application envisagée. [1]

#### II.2.1.1.Principe de fonctionnement

La pulvérisation cathodique magnétron fait partie de la famille des procédés de dépôt par voie sèche et exactement de dépôt en physique en phase vapeur. L'énergie des espèces pulvérisées dans ce procédé est de quelques eV et les vitesses de dépôt de l'ordre de quelques  $\mu\text{m.h}^{-1}$ . Un réacteur PVD est sous la forme d'une enceinte étanche reliée à un système de pompage qui permet de faire le vide. Le matériau à déposer (cible) est fixé à l'intérieur de cette enceinte sur une embase refroidie que nous polarisons avec une tension négative de quelques centaines de volts par rapport à l'enceinte qui est maintenue à la masse. D'une manière générale, le porte substrat est isolé électriquement de l'enceinte pour pouvoir être polarisé. En fonctionnement, la cible est « pulvérisée » par un bombardement des ions en general d'argon qui sont formés dans la décharge entre les deux électrodes (Figure II.1). Nous exprimons de pulvérisation puisque, c'est l'effet mécanique du bombardement ionique qui permet l'obtention de la vapeur métallique. [2]



**Figure II.1 :** Schéma général d'un réacteur de pulvérisation cathodique. [3]

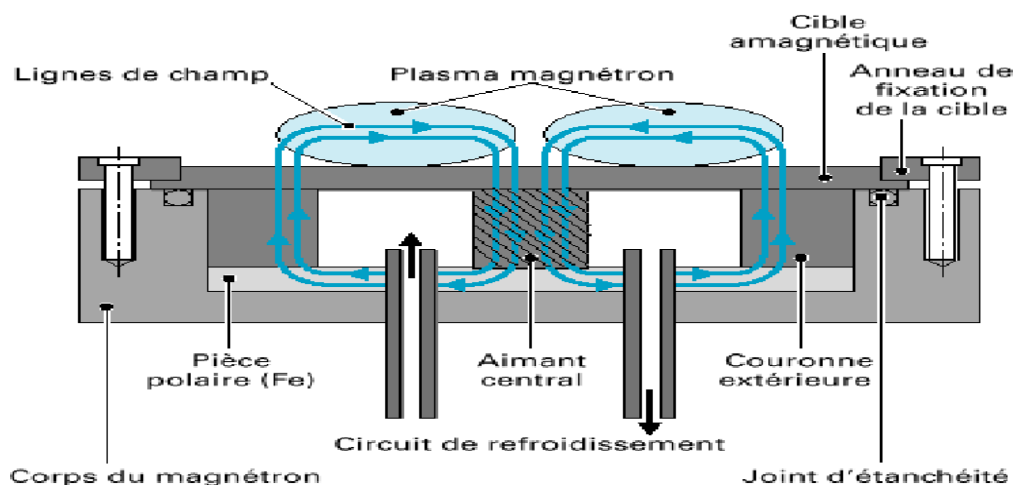
L'élaboration des dépôts est basé sur trois étapes : (1) la production d'une vapeur obtenue par bombardement de la cible, (2) son transfert au sein de la phase gazeuse, (3) sa condensation directement ou par l'intermédiaire d'une réaction chimique (avec des éléments de l'environnement) sur le substrat froid placé en vis-à-vis. La réalisation de dépôts par pulvérisation cathodique se fait en général à basse pression (entre 0,1 Pa et 1 Pa) et à basse température ( $< 250^{\circ}\text{C}$ ) en présence d'un plasma de gaz rare (argon). [2]

### II.2.1.2. Production des espèces et mécanismes de pulvérisation

En générale, plus l'effet balistique et donc l'efficacité augmente, plus le numéro atomique des ions est très élevé. Cependant, en pratique nous utilisons essentiellement l'argon comme gaz plasmagène puisque il présente un effet balistique appréciable pour un coût d'utilisation modéré. Aussi, à l'intérieur de l'enceinte PVD, l'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet, par ionisation du gaz résiduel, la création d'un plasma « froid » (hors équilibre), composé d'ions, d'électrons, de photons et de « neutres » dans un état fondamental ou excité. Le plasma est un milieu conducteur dans lequel un courant électrique s'établit entre les deux électrodes. Sous l'effet du champ électrique, les électrons sont attirés par l'anode (substrat) et les ions positifs  $\text{Ar}^+$  du gaz porteur sont accélérés vers la cathode (cible). Les espèces positives  $\text{Ar}^+$  entrent en collision avec les atomes de la cible et communiquent leur quantité de mouvement aux atomes environnants. Aussi, les atomes se communiquent cette quantité de mouvement de proche en proche, jusqu'à l'éjection d'un ou plusieurs atomes de surface. [2]

Par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique la décharge « diode » est entretenue. Toutefois, afin de permettre les collisions ionisantes avec le gaz porteur, la pression doit être suffisamment élevée pour que le libre parcours moyen (distance moyenne entre deux collisions successives) des électrons soit inférieur à la distance cible-substrat. [2]

Pour d'améliorer l'efficacité du système, nous équipons généralement la cible d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses afin de modifier les trajectoires électroniques et ainsi favoriser l'ionisation du milieu en élever la probabilité de chocs entre les électrons et les neutres d'argon. [2]



**Figure II.2:** Schéma de principe du dispositif magnétron. [4]

L'ajout de deux aimants permanents concentriques de polarités inverses au niveau de la cible permet la création d'un champ magnétique parallèle à la surface de la cible et donc orthogonal au champ électrique  $E$ . La force de Lorentz induite provoque ainsi un mouvement hélicoïdal des électrons autour des lignes de champ magnétique, ce qui élève considérablement la probabilité de collisions des électrons avec les atomes d'argon, donc le taux d'ionisation et ainsi la vitesse de pulvérisation de la cible. [2]

Lors du dépôt, la décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis par la cible et « piégés » par les lignes de champ. Une décharge lumineuse est concentrée dans la zone où le champ magnétique est le plus intense. [2]

L'ionisation des atomes d'argon libère encore des électrons qui sont également piégés par les lignes de champ et qui transmettent une partie de leur énergie cinétique à d'autres atomes d'argon qui vont s'ioniser à leur tour. Nous obtenons ainsi un effet d'avalanche et une

probabilité de collision entre les atomes d'argon et les électrons très importante. Un plasma dense est donc généré au niveau de l'entrefer des aimants, ce qui conduit à élever considérablement le courant de décharge et alors la vitesse de dépôt qui peut atteindre  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$  [2]. Ceci intervient cependant au détriment d'une érosion hétérogène de la cible car le champ magnétique n'est pas homogène au niveau de la cible. L'utilisation d'un magnétron permet également d'amorcer et d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant de ce fait la qualité des revêtements (densité, cohésion). [2]

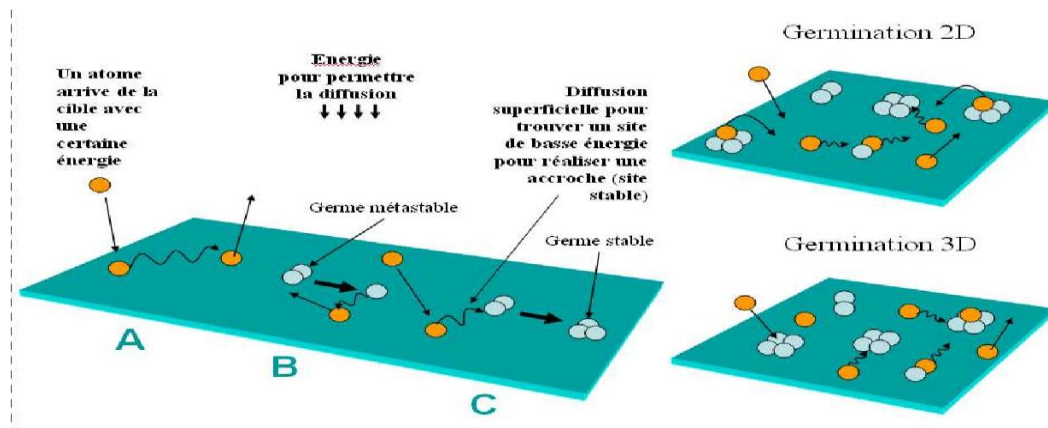
### II.2.1.3. Transport des espèces de la cible vers le substrat

Le transport des espèces de la cible vers le substrat est conditionné par leur densité liée à la pression de travail qui est typiquement située entre 0,1 et 1 Pa et par la nature des espèces présentes. Entre la cible et le substrat, les atomes pulvérisés subissent aussi des collisions avec les atomes d'argon, au cours desquelles ils sont susceptibles de perdre une partie de leur énergie cinétique. Le nombre de collisions est proportionnel à la pression de travail qui conditionne la probabilité de chocs dans le plasma et à la distance parcourue par l'atome pulvérisé. [2]

Ainsi, pour une décharge d'argon à la pression de 1 Pa, le libre parcours moyen (LPM) des atomes pulvérisés, c'est-à-dire la distance entre deux collisions successives avec des atomes d'argon, est d'environ un centimètre. La distance séparant la cible du substrat à revêtir étant usuellement de l'ordre d'une dizaine de centimètres, les atomes pulvérisés perdent l'essentiel de leur énergie cinétique au cours des différentes collisions et atteignent donc le substrat avec une énergie cinétique très faible de l'ordre de 0,1 eV. Un abaissement de la pression de travail permet d'assurer un niveau énergétique plus grand des atomes arrivant sur le substrat. [2]

### II.2.1.4. Formation du dépôt solide

La formation du dépôt se fait par condensation sur le substrat de la vapeur métallique provenant de la cible. Le mécanisme d'accroche dépend alors essentiellement de l'énergie des atomes pulvérisés. Si les atomes de la vapeur métallique arrivent avec une énergie relativement faible, l'accroche se fera essentiellement au niveau des sites d'arrivée. Par contre, si leur énergie est très importante, les atomes peuvent migrer sur le substrat vers des sites plus stables, améliorant aussi la compacité du dépôt. Figure II.3. [2]



**Figure II. 3 :** Illustration des mécanismes d'accroche des atomes sur le substrat. [4]

L'énergie permettant la diffusion superficielle de l'atome peut être apportée directement lors de la pulvérisation ou en limitant la perte d'énergie lors du transport (travail à plus faible pression). Un autre moyen d'apporter de l'énergie consiste à ajouter un système de chauffage du substrat ou une polarisation en courant continu ou radiofréquence. mais L'utilisation de cette dernière solution nécessite une sélection judicieuse de la puissance fournie au porte substrat parce-que de ne pas repulvériser les atomes du dépôt. [2]

#### II.2.1.5. Fonctionnement en conditions réactives

La pulvérisation en atmosphère neutre est utilisée pour la réalisation de dépôts métalliques (Cr, Ti, Al, Zr, ...). La pulvérisation en atmosphère réactive se traduit par l'ajout d'éléments réactifs sous forme gazeuse dans le plasma d'argon. Les gaz réactifs les plus couramment utilisés sont le méthane ( $\text{CH}_4$ ), l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), le dioxygène ( $\text{O}_2$ ), et le diazote ( $\text{N}_2$ ) en fonction des composés que nous voulons réaliser. [2]

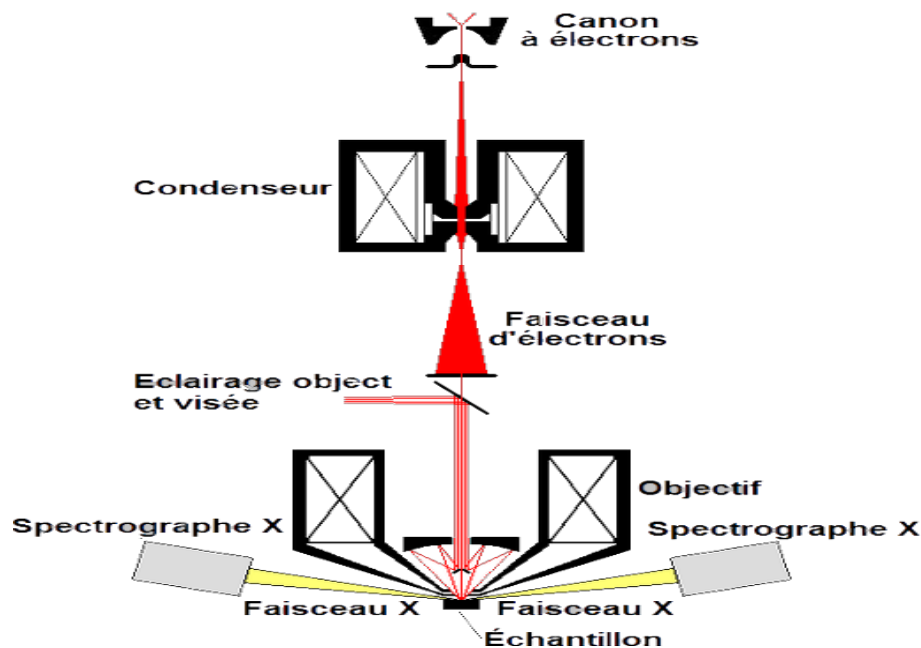
#### II.2.1.6. Propriétés des cathodes magnétron

Électrons possèdent un mouvement sinusoïdal autour des lignes de champ, ce qui augmente le taux de collisions entre ces électrons et les molécules de gaz (Argon). La pression de travail dans une enceinte équipée d'une cathode magnétron peut aller de quelques  $10^{-3}$  Torr à quelques  $10^{-4}$  Torr. Les particules pulvérisées vont donc se déplacer en lignes droites avec un minimum de collisions. Dans des systèmes de pulvérisation magnétron, le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode. De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus. [5]

## II.3. Caractérisation structurale

### II.3.1. Microanalyse X

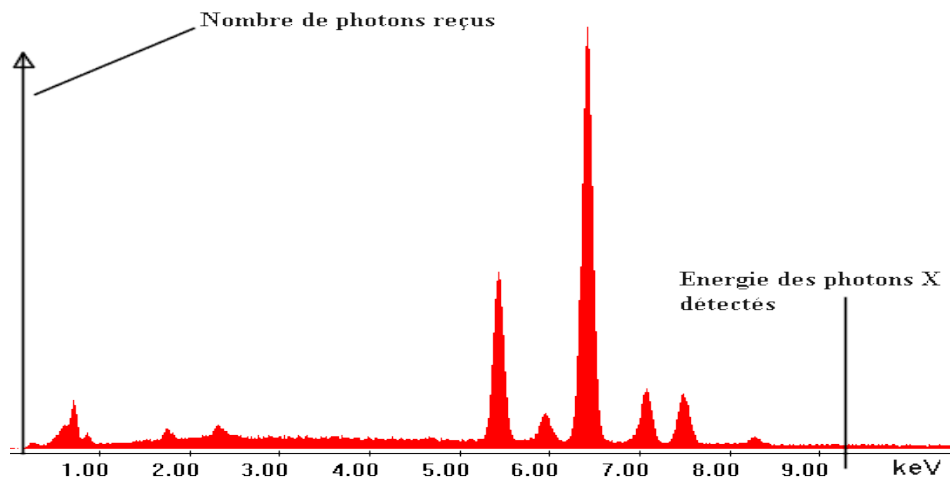
Pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer aussi la composition chimique des films que nous avons étudiés la microanalyse X. [6]



**Figure II.4 :** Schéma de principe du Microanalyse X.[7]

La microanalyse X est une technique permettant de déterminer la concentration des éléments présents dans un volume de l'ordre de  $3 \mu\text{m}^3$ . Une microanalyse X quantitative se fait toujours par référence à des étalons témoins. L'échantillon à analyser et les témoins doivent présenter un état de surface précisément plan. Nous avons utilisé ces techniques pour quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et déterminer de tout façon la composition chimique des films que l'on a étudiés. Le détecteur EDS-WDS est associé en général au microscope électronique à balayage, permet de réaliser des analyses chimiques de surface, quantitatives et qualitatives. Cet appareil est équipé de spectromètres à dispersion d'énergie et de longueur d'onde qui reposent sur le même principe fonctionnel. Le détecteur (EDS a été utilisé spécialement pour la quantification des éléments lourds : Cr, Ti, Mo, Ta) ou WDS a été utilisé pour la quantification des éléments légers : N, C et O) se présente sous forme d'un monocristal de Si compensé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X, émis lors de la modification de niveau d'énergie des électrons (désexcitation). 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 recherchée. [6]



**Figure II. 5 :** Exemple d'un Microanalyse X . [8]

## II.3.2. Diffraction des Rayons X - DRX

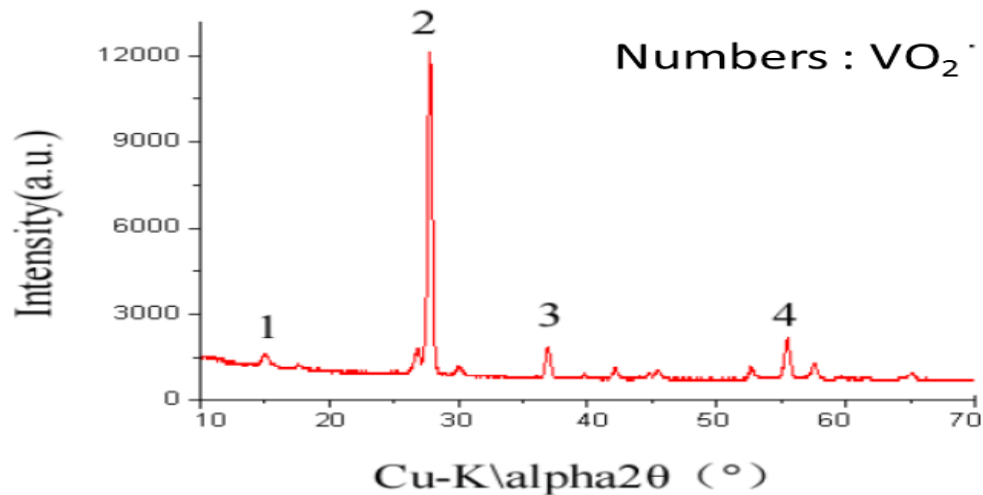
### II.3.2.1. Définition

La Diffraction de Rayons X (DRX) est une technique utilisée pour l'identification de phases cristallines dans un matériau



**Figure II.6 :** Diffraction des Rayons X – DRX. [9]

. Les raies de diffraction du composé, propres à chaque structure cristalline, indiquent la nature des phases dans le composé. Dans notre cas, Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Focus avec un tube de rayons X à anticathode de cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). La géométrie est de type Bragg-Brentano, et un montage  $\theta$ - $2\theta$  est utilisé: dans cette configuration, le détecteur est en position  $2\theta$  par rapport au faisceau incident et le faisceau incident fait un angle  $\theta$  avec la surface de l'échantillon. [10]



**Figure II.7** : Exemple d'un Diffraction de Rayons X (DRX) de films d'oxyde de vanadium. [11]

### II.3.2.2. Principe de la diffraction des rayons X

Un cristal est composé de matière diffusante répartie périodiquement dans l'espace. Il est caractérisé par son réseau et par sa structure cristalline. Un faisceau de rayons X est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre  $0,2$  et  $2 \text{ \AA}$  ce qui correspond à des énergies comprises entre  $60 \text{ keV}$  et  $6 \text{ keV}$  respectivement. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique entre en contact avec le cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et le nuage électronique de chacun des atomes. Leur structure interne et alors l'énergie interne des atomes n'est pas changée. [12]

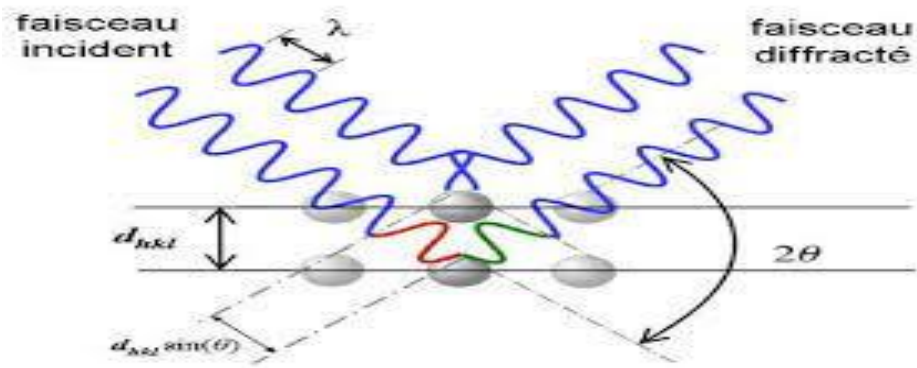


Figure II.8 : Principe géométrique de la diffraction X. [13]

La longueur d'onde des rayons X étant du même ordre de grandeur tel que la distance qui sépare les plans atomiques des réseaux cristallins, la structure du cristal diffractera un faisceau de rayons X de telle sorte que le rayonnement conserve sa cohérence, on parle de diffusion élastique ou cohérente.[12]

Les atomes (ou molécules) d'un cristal sont des familles de plans réticulaires parallèles notées (hkl). Chaque ensemble de plans parallèles se caractérise par une distance interréticulaire  $d_{hkl}$  entre chacun d'entre eux. L'onde plane incidente de vecteur d'onde  $k_0$  fait avec les plans un angle  $\theta$ , nommé angle de Bragg (Figure II.8). Les ondes diffractées vont interférer constructivement dans certaines directions si elles sont en phase, de tout façon si les différences de marche optique  $q$  entre les rayons diffusés par deux nœuds successifs sont toutes égales à un nombre entier de longueur d'onde. C'est la condition d'accord de phase, dite condition de Bragg : [12]

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

avec

$n$  : ordre de diffraction (nombre entier).

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

(h, k, l) : indices des plans du réseau cristallin (nombres entiers positifs ou nuls).

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans d'indices h, k et l.

$\theta_{hkl}$  : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (hkl).

Dans le cas d'une maille cubique, les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$  sont obtenues grâce à la relation : [12]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II. 2})$$

avec

a : paramètre de la maille cubique (Å).

### II.3.2.3. Mesure de la taille des grains

On a utilisé la méthode de Scherrer (1918) pour mesurer la taille des grains d'un matériau à partir de la largeur de la raie de son diagramme DRX en utilisant la relation suivante : [14, 15]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$\beta$  : Largeur du pic principal à mi-hauteur (FWHM, rad).

$\theta$  : Angle de diffraction (°).

$\lambda$  : Longueur d'onde de rayonnement X utilisé (1,54 Å).

### II.3.3. La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. La figure ci-contre explique le schéma de principe d'un MEB : une sonde électronique fine est projetée sur l'échantillon à étudier. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond aussi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de

l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. [17]

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons par exemple les lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type tel que la télévision. En générale Les lentilles électroniques sont des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on nomme la colonne électronique. [17]

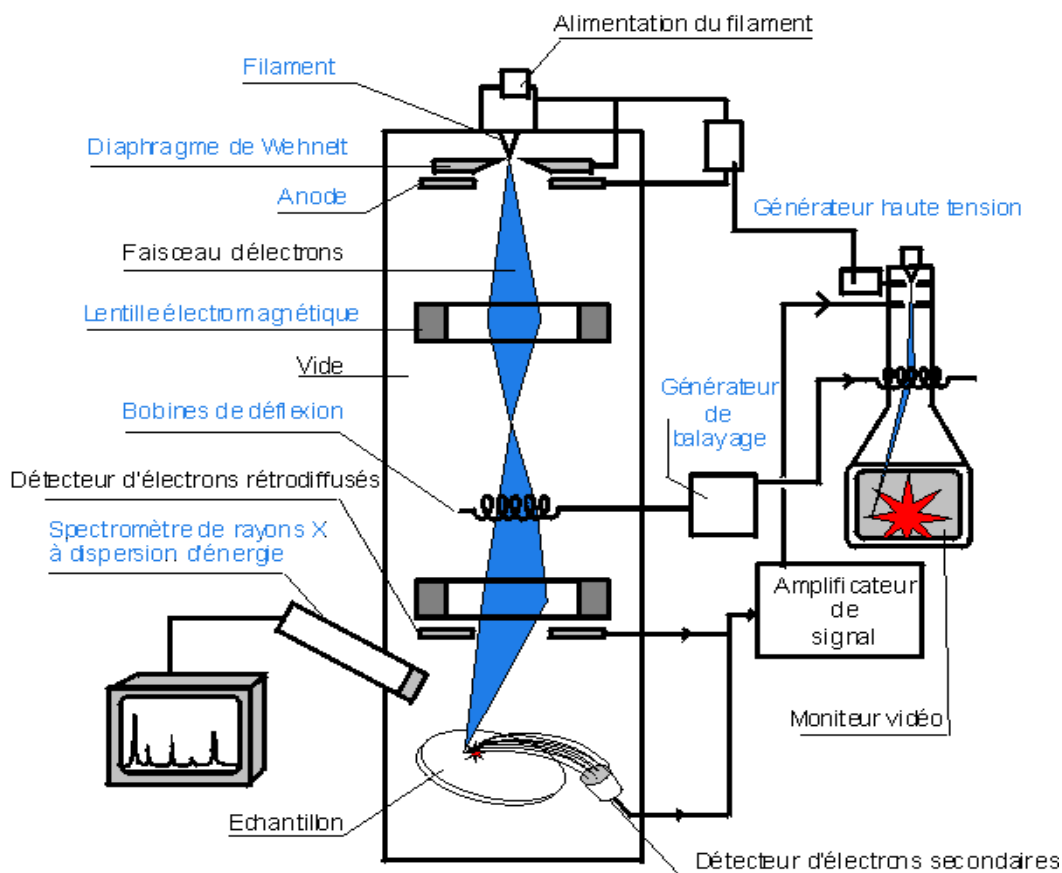


**Figure II. 9:** La microscopie électronique à balayage. [18]

### II.3.3.1. Principe de fonctionnement du MEB

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique. Quand le faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, essentiellement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents («

diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique», de forme aléatoire et de longueur finie. [19]



**Figure II.10** : Schéma de Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage. [20]

Les essentielles émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon . Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer : [19]

-les électrons secondaires : Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On nomme électron secondaire cet électron éjecté. En générale ces électrons possèdent une faible énergie (environ 50 eV). [17]

- les électrons rétrodiffusés : qui ont une énergie comprise entre 0 et  $E_0$  et qui proviennent du faisceau primaire , la majorité n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques. [19]

- les électrons Auger, absorbés, transmis,
- les photons : X, visible, UV, IR...
- les paires électrons-trous (semi-conducteurs)

### II.3.4. Nano-indentation

La nano-indentation (où indentation instrumentée) est une technique qui suscite un intérêt considérable dans le domaine des couches minces. Pendant la propriété mécanique des revêtements, les valeurs obtenues sont déformées sous l'effet de la déformation du substrat engendrée par la charge élevée qui lui est appliquée. Pour éviter ce phénomène, l'enfoncement maximal de la pointe de l'indenteur doit être très petit par rapport à l'épaisseur du dépôt. Lors de l'utilisation de cette méthode, la charge appliquée est de l'ordre de quelques dizaines de micro-newtons ( $\mu\text{N}$ ) et la profondeur de pénétration de l'indenteur varie de quelques dizaines de nanomètres (nm) à quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ). La nano-indentation permet de déterminer plusieurs propriétés mécaniques par exemple la ténacité, le module de young, la dureté, l'adhérence, le fluage. [21]

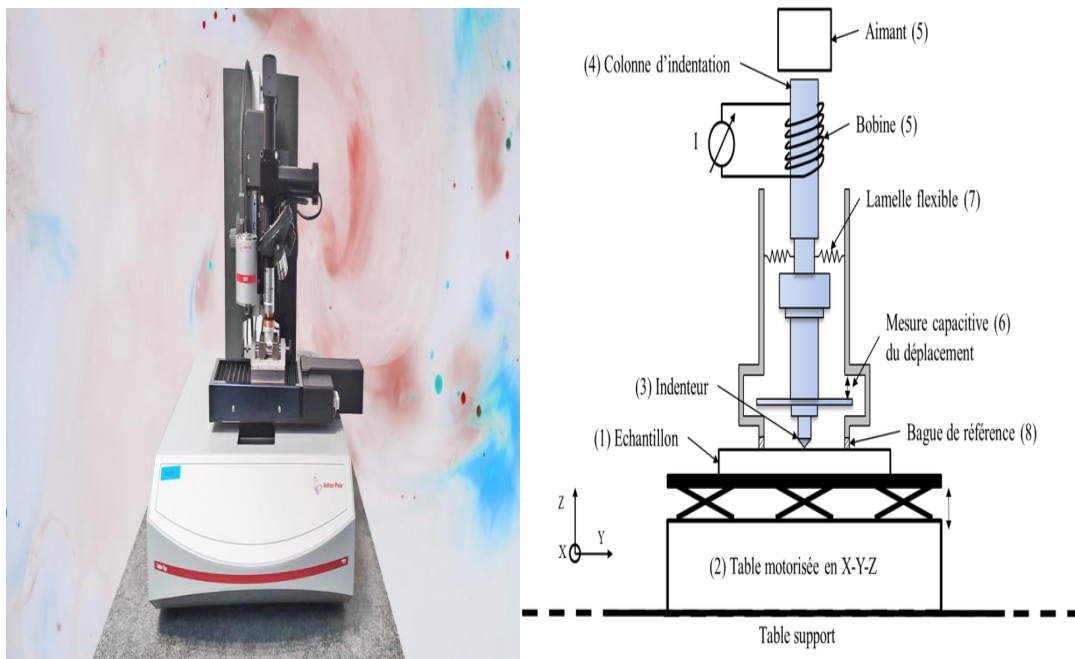


Figure II. 11: schéma de Nano-indentation. [22, 23]

### II.3.4.1. Principe de Nanoindentation

La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenter de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élasto-plastiques. La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3 mN et 500 mN. Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement. [24]

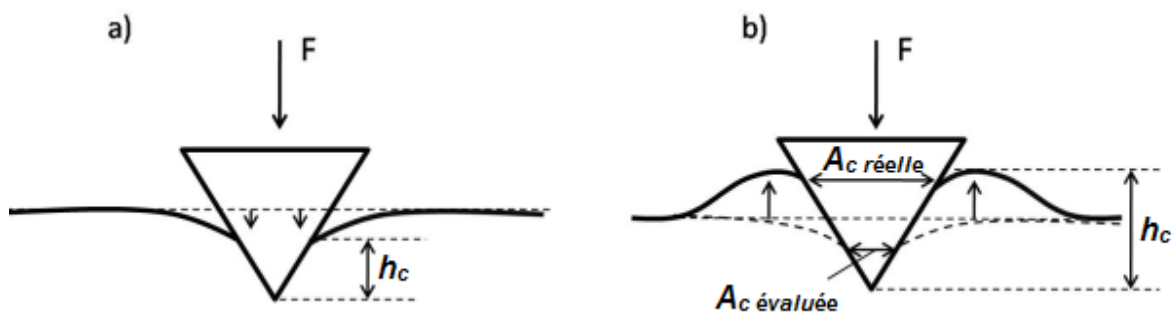


Figure II.12 : Principe de la Nanoindentation. [25]

Les matériaux utilisés appréciés pour caractériser dans la fabrication des micros et nanos systèmes, l'essai de nano-indentation présente quelques limitations : [26]

- La surface de contact entre l'indenter et le matériau est difficile à estimer et nécessite de faire certaines hypothèses critiques
- Les couches minces caractérisées doivent être déposées sur des substrats durs
- Le matériau étudié doit être homogène, isotrope et semi infini L'application d'un tel essai n'est pas fiable dans le cas de matériau poreux du fait de l'inhomogénéité.

### II.3.4.2. Propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation

#### • La dureté

Nous pouvons obtenir différentes valeurs de dureté. Ceci est dû, soit à la procédure expérimentale utilisée, soit à la géométrie de l'indenter. Dans le cadre de la nano-indentation, du fait de la mesure en continu du déplacement de l'indenter, nous mesurons pression

moyenne de contact ou la dureté, ce qui signifie que la dureté est mesurée sous charge. L'expression de la dureté, que nous nommerons par la suite H, est définie comme le rapport entre la force appliquée P sur l'indenteur et l'aire de contact sous charge projetée  $A_c$ . Elle est régie par l'équation suivante : [27]

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (\text{II.4})$$

Où

-  $P_{\max}$ : Force maximale appliquée par l'indenteur (N)

-  $A_c$ : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration ( $\text{mm}^2$ )

#### • Le module d'élasticité

Il est possible de déterminer le module d'élasticité réduit de contact entre l'indenteur et l'échantillon E, à partir de données issues de la courbe de décharge. En supposant que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, nous pouvons calculer le module d'élasticité réduit de contact avec l'expression suivante : [27]

$$E = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (\text{II.5})$$

#### II.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté :

- La pulvérisation cathodique magnétron et son principe de fonctionnement.
- la DRX et son principe de fonctionnement.
- La microanalyse X
- La microscopie électronique à balayage .

Nous avons montré que la diffraction de rayon X c'est une technique utilisée pour l'identification de phase cristallines dans un matériau.

**- Références du chapitre II**

- [1] P. Briois. Thèse « Synthèse Par Pulvérisation Cathodique Et Caractérisation D'électrolytes Solides En Couches Minces Pour Pile à Combustible à Oxydes Solides (SOFC) Fonctionnant à Température Intermédiaire. 2009
- [2] A. Marlot. Thèse « Synthèse Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Et Caractérisation De Revêtement D'oxydes Biocompatibles Pour Application Aux Implants Dentaires En Alliage De Titane ». Autre. Université De Lorraine, 2012.
- [3] G. Schelcher Thèse « Le Transfert De Films : Vers Une Intégration Hétérogène Des Micro Et Nano systèmes » Université Paris-Sud, 2012.
- [4] A. Billard, F. Perry. Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, 2005.
- [5] I. Rahil. Memoire « Élaboration Et Caractérisation De Revêtements Durs Mo-Cr Et Mo-Cr-N » Université Mentouri De Constantine, 2008.
- [6] I. Rahil. Thèse « Elaboration et caractérisations de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron ». Autre. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, France 2013.
- [7] <https://fracademic.com/dic.nsf/frwiki/1160160>
- [8] <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microanalyse-x/>
- [9] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html#23>
- [10] T. Bibienne .Thèse Alliages Cubiques Centrés Ti-V -X (X = Cr Ou Mn) Pour Le Stockage De L'hydrogène Université Du Québec, 2015.
- [11] A. Corvisier. Thèse « Élaboration Par Pulvérisation Magnétron Réactive D'une Couche Thermochrome à Base De Dioxyde De Vanadium. Application à La Régulation Passive De La Température De Panneaux Solaires ». Université De Lorraine, 2014.
- [12] N. Bouchaala .Thèse « Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co ». Université Paris-Est, , 2017.

[13] O. Abbes. Thèse «Etude De La Diffusion Réactive Entre Mn Et Ge A L'échelle Nanométrique Pour Des Applications En Spintronique. Micro Et Nanotechnologies/Microélectronique». Aix Marseille Université, 2013.

[14] U. Kogelschatz. Plasma Chemistry And Plasma Processing, 2 003.

[15] D. Dergham . Thèse« Caractérisation De Couches Mincees Dures Elaborées Par PVD» Université Freres Mentouri De Constantine 1 ;2018.

[16] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)

[17]<http://www.univ-oeb.dz/fsesnv/wp-content/uploads/2020/04/M1-physique-des-mat%C3%A9riaux-partie-du-cours-La-microscopie-%C3%A9lectronique-%C3%A0-balayage.pdf>

[18] J.Bortoluzzi, B.Malatraït, L. Ribstein (2ème Année Iut Chimie, Projet 2011-2012) Université Marie-Paule Bassez.

[19] L. Maniguet, M. Repoux, J. Ruste, F. Roussel-Dherbey Groupement National De Microscopie Electronique À Balayage Et De Microanalyse.

[20]<https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/>

[21] K. Aouadi. Thèse «Développement D'une Nouvelle Génération De Revêtements Ultra-Durs. Etude De Leur Comportement Tribologique Et Anticorrosif Mécanique Des Matériaux» Ecole Nationale Supérieure D'arts Et Métiers - Ensam, 2017.

[22] <https://6-napse.com/nanoindentation-mesure-durete-materiau-industrie/>

[23] E. Renner. Thèse «Vers l'identification d'une loi de plasticité monocristalline par analyse topographique d'empreintes de nano indentation Berkovich. Mécanique des matériaux» Université de Franche Comté, 2016.

[24] [http://rescoll.fr/blog/Caractérisation\\_mécanique\\_par\\_nanoindentation](http://rescoll.fr/blog/Caractérisation_mécanique_par_nanoindentation)

[25] <https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>

[26] H. Youssef. «Développement D'un Banc De Test Par Gonflement De Membranes Destiné A La Caractérisation Mécanique De Matériaux Déposés En Films Minces. Micro And Nanotechnologies/Microelectronics. » Université Paul Sabatier - Toulouse Iii, 2011

[27] G. Guillonéau .Thèse« Nouvelles Techniques De Nano-Indentation Pour Des Conditions Expérimentales Difficiles : Très Faibles Enfoncements, Surfaces Rugueuses, Température» L'école Centrale De Lyon 2012,

A decorative red scroll graphic with a gradient from light to dark red, featuring rounded corners and a shadow effect. The text is centered on the scroll.

**Chapitre III :**  
Élaboration et caractérisation  
de couches minces de Ti-Zr-N

### III.1. Introduction

Les films de TiZrN ont été déposés par pulvérisation magnétron en utilisant deux cibles (titane + zirconium). On a fixé la tension appliquée à la cible de Ti à -900 V et on a fait varier celle appliquée à la cible de Zr de 0 jusqu'à -900V. Les films ont été déposés sous un plasma constitué de 80% d'argon et 20% d'azote. Les conditions choisies sont les conditions optimales obtenues dans une étude précédente qui nous permettent d'avoir des films TiN avec un rapport N/Ti = 1. Le **tableau III.1** résume les conditions de dépôt des films de TiZrN.

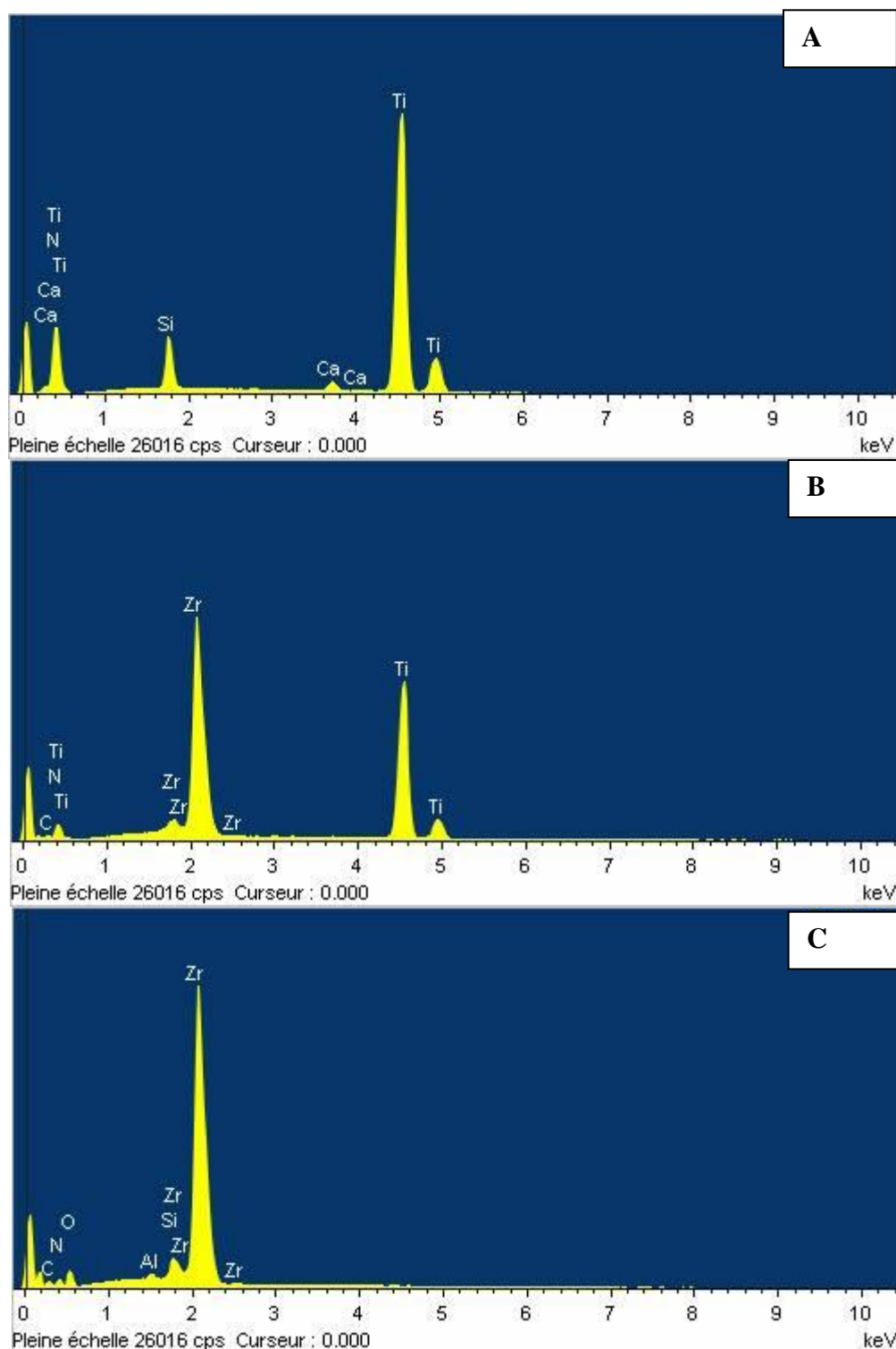
**Tableau. III. 1 :** Conditions de dépôts des films de TiZrN.

Echant.	(Ar%, N <sub>2</sub> %)	Pression de travail (Pa)	Tension. a. la cible de Zr (V)	Tension. a. à la cible de Ti (V)	Puissance. a. à la cible de Zr (Wat)	Puissance. a. à la cible de Ti (Wat)	Temps de dépôt (mn)
TiN	(80, 20)	0.4	0	900	0	650	90
TiZrN			500	900	260	650	
			700	900	300	650	
			900	900	550	650	
ZrN			900	0	550	0	

### III. 2 Composition chimique des films de TiZrN

Les résultats des analyses par EDS réalisées sur le film de TiN montrent la présence des raies 4.50 KeV du Ti, La raie K $\alpha$  à 0.39 KeV de N et celle de O K $\alpha$  à 0.52 KeV (**Figure. III. 1**). Le film de ZrN montre la présence la raie K $\alpha_{1,2}$  à 2.5 KeV, du Zr, et des raies K $\alpha$  de N et de O dans les mêmes positions énergétiques que nous avons déjà enregistré dans le film de ZrN. En effet, nous notons la présence du Zr, Ti, N et O dans les films de TiZrN.

La concentration atomique des éléments Zr, Ti, N et O obtenus par EDS et les rapports stœchiométriques (N/(Ti+Zr), N/Zr, N/Ti et Ti/Zr) et l'épaisseur des films sont regroupés dans le **tableau III. 2**. 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) TiN, B) TiZr (26 % at.)-N, C) ZrN

**Tableau III. 2 :** Composition Chimique et épaisseur des films de: TiN, TiZrN et ZrN

Films	Composition chimique (at. %)								Epaisseur (µm)
	N	Ti	Zr	O	N/ (Ti+Zr)	N/Ti	N/Zr	Ti/Zr	
<b>Ti<sub>0.51</sub>N<sub>0.47</sub></b>	48	50	0	2	0.96	0.96	/	/	1.26
<b>Ti<sub>0.45</sub>N<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.7</sub></b>	45	45	7	3	0.73	1.00	6.42	6.42	1.30
<b>Ti<sub>0.42</sub>N<sub>0.36</sub>Zr<sub>0.1</sub></b>	42	36	10	8	0.91	1.16	4.20	3.60	1.37
<b>Ti<sub>0.25</sub>N<sub>0.42</sub>Zr<sub>0.26</sub></b>	42	25	26	7	0.82	1.68	1.61	0.96	1.95
<b>Zr<sub>0.48</sub>N<sub>0.47</sub></b>	47	0	48	5	0.97	/	0.97	0.00	1.23

Les films de TiZrN révèlent une diminution de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en Zr: ceci est dû à la haute réactivité de Zr avec N. De plus la concentration de Ti diminuée avec l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de Zr. Des résultats similaires ont été obtenus par sur des films de TiZrN par D, Wang et al, [1].

Les films binaires de TiN (déposés à 0W appliquée à la cible de Zr) et ZrN (déposés à 0 W appliquée à la cible de Ti) montrent des rapports stœchiométriques N/Ti et N/Zr proche de 1 (Tableau. III. 2). Ce qui signifie la présence du nitrure TiN dans le film de CrN et le nitrure de ZrN dans le film de ZrN. Cependant l'analyse des films de TiZrN (Tableau. III. 2). donne un rapport N/ (Ti+Zr) inférieur à 1, ce qui signifie, le Ti est remplacé par les atomes de Zr par substitution.

Ces résultats montrent l'affinité du Zr avec l'azote. De ce fait, les atomes de Zr peuvent se substituer par des atomes de Ti; ce comportement a été observé dans les films de TiN implantés par le Zr.

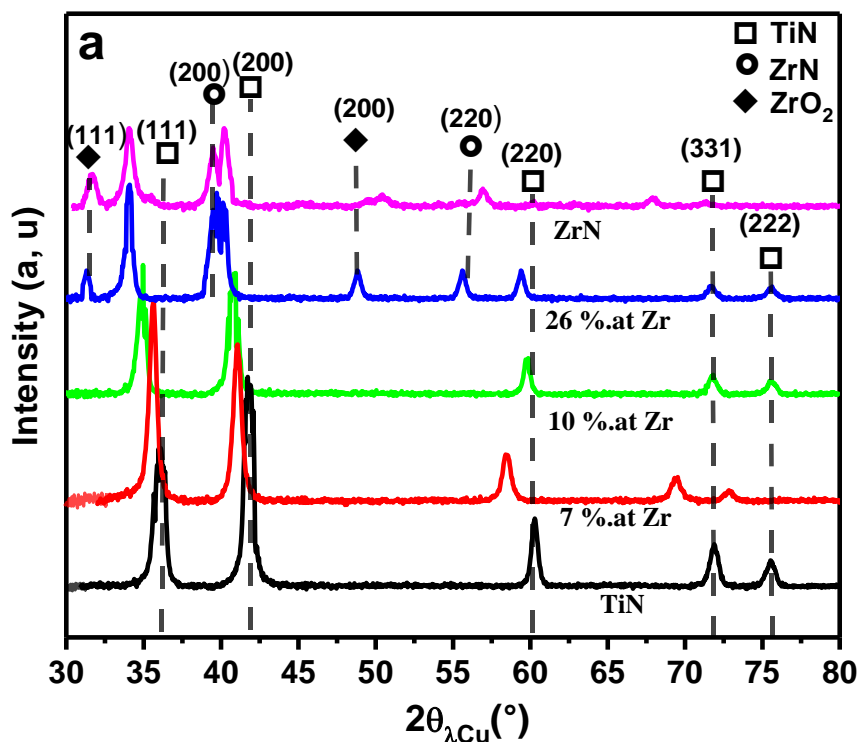
### III. 3. Structure des films de TiZrN

Sur la figure III.2, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films de TiN, ZrN et TiZrN à différents pourcentages de Zr. Dans le cas du film TiN, nous constatons la présence de deux pics à des angles de diffraction: 36.29° et 44.37°. Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (111) de la phase TiN (cubique à faces centrées) et (111) de la phase hexagonale Ti<sub>2</sub>N [1].

Par ailleurs, dans le cas du film ZrN ayant un rapport N/Zr de l'ordre de 0.98 (Tableau III. 2), nous constatons, l'existence de deux pics (220) et (200) de la phase (cubique à faces

centrées) ZrN à des angles de diffraction:  $41.96^\circ$  et  $56.83^\circ$ . Notons aussi, l'existence du pic (111) à  $33.03^\circ$  correspondant à la phase hexagonale de l'oxyde  $ZrO_2$ .

Dans le cas des films TiZrN, nous avons remarqué la présence des nitrures de titane et de zirconium. En effet, entre 7 et 10 % at. Zr, nous constatons la présence des pics (111) et (200) correspondant à la phase TiN. A 26% at. Zr, nous assistons à la disparition graduelle de la phase TiN et que la phase ZrN devient prédominante. Cela est confirmé par l'apparition des pics (111) et (200) relatifs à la phase cubique ZrN respectivement à  $42.05^\circ$  et  $44.01^\circ$ , et du pic (111) à  $33.75^\circ$  de la phase hexagonale  $ZrO_2$ . Cette structure a été observée sur des films de Ti-Zr-N par H Hung *et al*, [2] où la phase ZrN est présente avec des pics plus intenses devant la phase TiN lors des analyses par DRX.

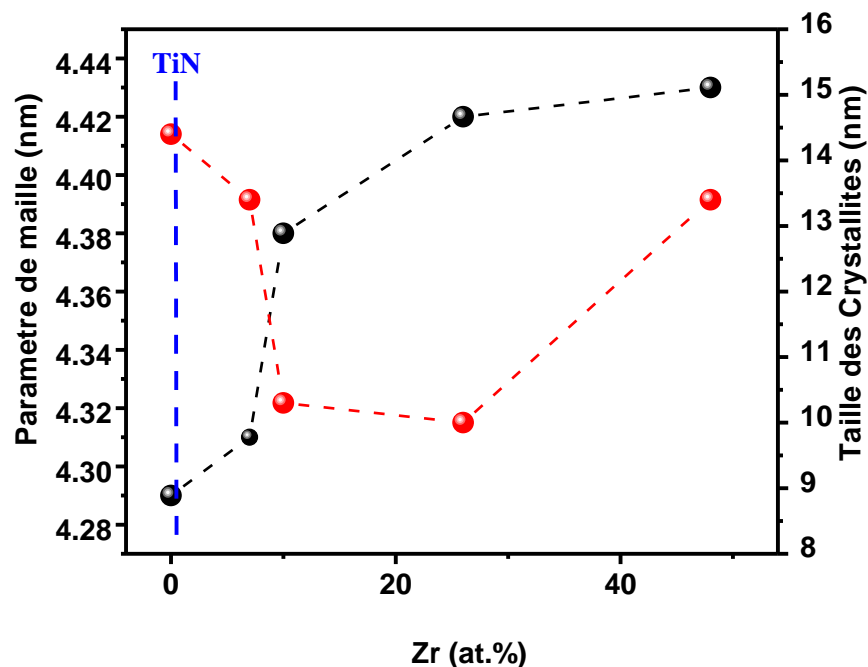


**Figure III. 2 :** Spectre DRX des films de Ti-Zr-N déposés avec différents concentrations de Zr

Nous avons ensuite calculé la taille des cristallites et le paramètre de maille en fonction de la concentration de Zr (Figure III. 3).

Nous constatons d'après cette figure que la taille des cristallites croît d'abord graduellement de 26.25 nm à 29.5 nm quand la concentration de Zr croît.

Comme, nous constatons aussi une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation de concentration de Zr. Cette augmentation peut s'expliquer par la substitution des atomes de Zr dans le titane. Ce paramètre de maille est plus grand que celui de Ti massif ( $a = 0.4130$  nm) [1]. Le même résultat est obtenu sur des couches de ZrN déposées par pulvérisation cathodique R.F [3].

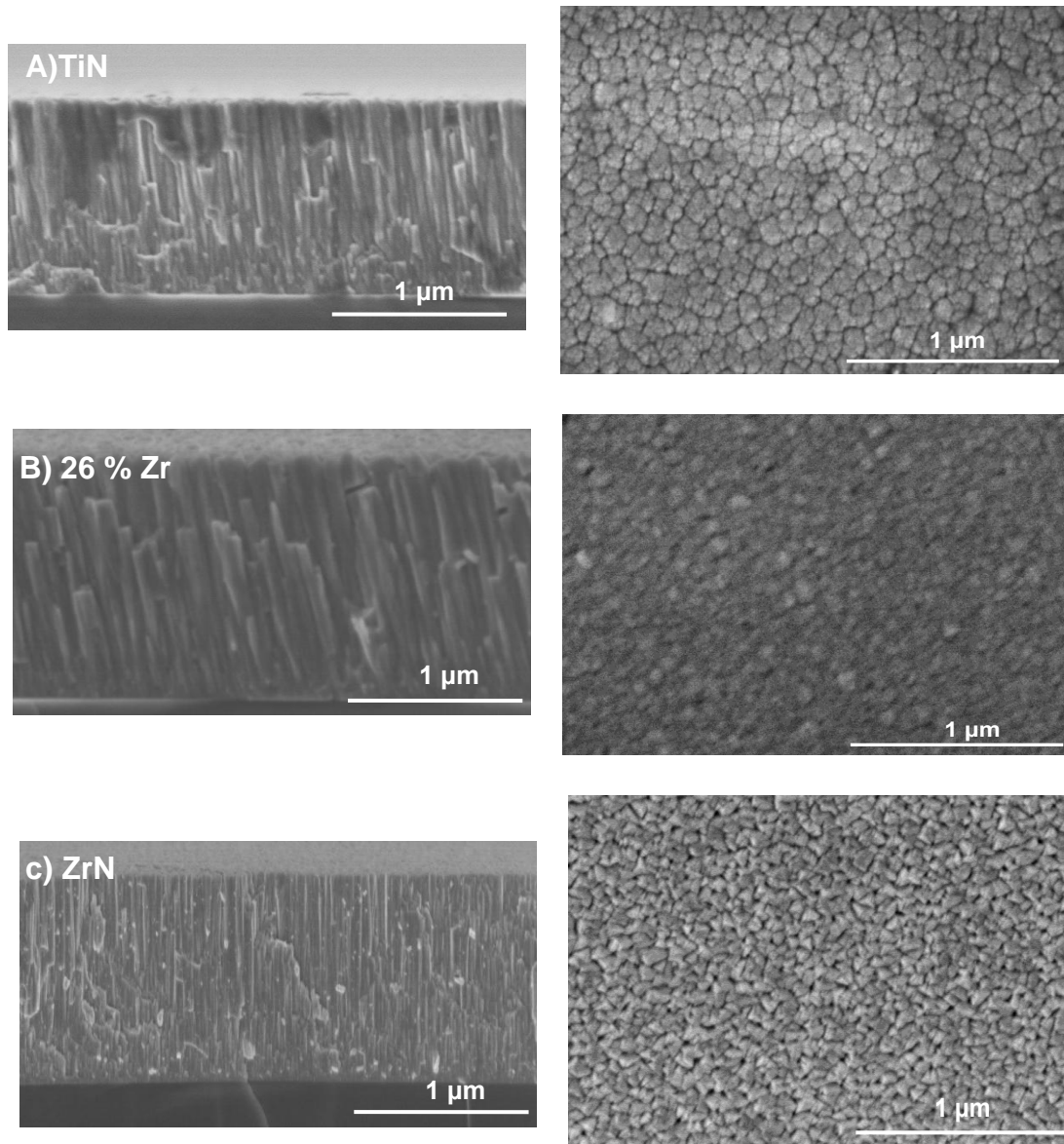


**Figure III. 3 :** Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de réseau avec la concentration de Zr

Une étude morphologique par microscopie à balayage des surfaces et des coupes transversales (M.E.B) des couches de TiN (Figure III. 4. A), ont montré que la couche présente une structure colonnaire, globulaire et homogène.

Nous observons une diminution de la taille des grains dans le cas de la couche TiZrN et l'état de surface devient plus dense (Figure III. 4. B).

En revanche, le film de ZrN (Figure III. 4. C) présente une structure de type colonnaire et avec une surface poreuse comparés au film de TiN.

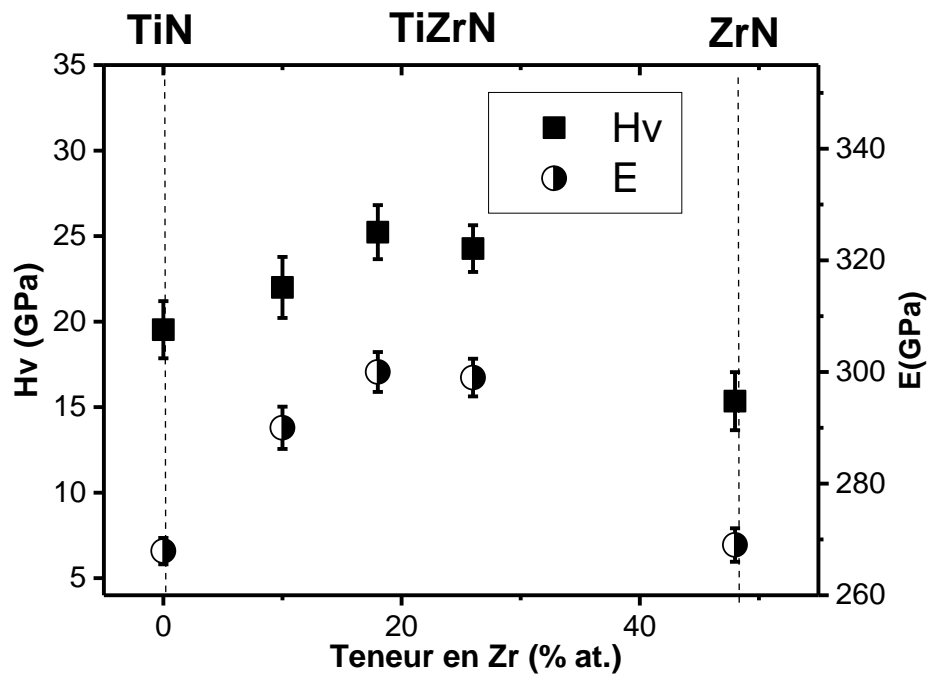


**Figure III. 4 :** Images de M.E.B de la surface et coupe transversale des couches pour: a) TiN, b) 26 % et c) ZrN.

### III. 4 Caractérisations mécaniques du système TiZrN

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des films TiN, TiZrN et ZrN déposés sur des substrats XC100 (Figure III. 5). Lorsque la teneur en Zr augmente, la dureté et le module de Young des couches minces TiZrN augmentent grâce à la densification des

couches, et le raffinement de la taille des grains conduisent aussi à l'amélioration des propriétés mécaniques (dureté et module de Young). Nous avons constaté que les revêtements de TiZrN présentent des duretés et module de Young maximaux (comprises entre: 22.5 et 25.23 GPa) (298 GPa - 304 GPa) par rapport à celles de TiN (19.53 GPa, 287 GPa) et de ZrN (15.35 GPa, 267 GPa) [4].



**Figure III. 5:** Évolution de la dureté et du module d'Young des films de TiZrN obtenus sur acier XC100.

### III. 5 Conclusion

Dans cette étude, nous avons fait varier le pourcentage de Zr dans les couches minces de TiZrN dans le but de mettre en évidence son effet sur les propriétés du système TiN. À l'issue des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

Pour changer le pourcentage de Zr dans ces couches minces, nous avons appliqué différentes tensions sur les deux cibles (-500 à -900V).

Les couches de TiZrN à 26% at. de Zr présentent une structure colonnaire et dense.

Avec l'élévation du pourcentage de Zr dans les couches minces de TiZrN, une amélioration des propriétés mécaniques par l'augmentation de la dureté et du module de Young qui explique l'effet de Zr dans le durcissement de films.

**- References du chapitre III:**

- [1] D.-Y. Wang, C.-L. Chang, C.-H. Hsu, H.-N.J.S. Lin, C. Technology, Synthesis of (Ti, Zr) N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 130 (2000) 64-68.
- [2] H. L. Huang, Y. Y. Chang, J. X. Liu, M.T. Tsai, C. H. Lai, Antibacterial activity and cell compatibility of TiZrN, TiZrCN, and TiZr-amorphous carbon coatings. *Thin Solid Films*, 596: p. 111-117 (2015).
- [3] G. Du, D.C. Ba, Z. Tan, W. Sun, K. Liu, Q.J.S. Han, C. Technology, Vibration damping performance of ZrTiN coating deposited by arc ion plating on TC4 Titanium alloy, *Surface and coatings technology*, 229 (2013) 172-175.
- [4] L. Aissani, M. Fellah, C. Nouveau, M. Abdul Samad, A. Montagne, A.J.S.e. Iost, Structural and mechanical properties of Cr-Zr-N coatings with different Zr content, *Surface engineering* 36 (2020) 69-77.



**Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans cette étude, est intéressés à l'élaboration et la caractérisation des dépôts de système TiZrN réalisés par la pulvérisation cathodique magnétron radio fréquence dans l'Object d'avoir des nouvelles films protectrices avec des meilleures propriétés et aptes pour des applications de protection sur des pièces mécaniques. Les revêtements des films de TiZrN ont été sélectionnées en tenant compte de leurs excellentes propriétés mécaniques telles que rapportées dans la littérature.

En premier lieu, nous avons présenté une description détaillée des couches minces, leurs méthodes de fabrication et leurs applications dans différents domaines. Nous avons également évoqué les propriétés structurales, physiques et mécaniques des systèmes binaires TiN et ZrN, et les effets de certains éléments métalliques. (Al, Si) et non métalliques (C, B) sur les propriétés structurales et mécaniques du système binaire TiN et nous avons abordé les propriétés structurales et mécaniques du système ternaire Ti-Zr-N.

Et deuxièmement, nous avons appris les la technique d'élaboration (La pulvérisation cathodique magnétron) et de caractérisation (la DRX et La microanalyse X, La microscopie électronique à balayage) contribuent à l'étude des propriétés physiques, chimiques et mécaniques des films du système TiZrN .

Dans cette étude, nous avons modifié la concentration de Zr dans les films minces TiZrN pour démontrer son influence sur les propriétés du système binaire TiN. A partir des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Pour modifier le rapport Zr dans ces couches minces, nous avons appliqué une tension différente aux deux cibles varie entre (-500 et -900 V).

Le film de TiZrN à 26 % de Zr présente une structure colonnaire dense. Avec l'augmentation de la concentration du Zr dans les films minces de TiZrN, les propriétés mécaniques (la dureté et du module d'Young) sont clairement améliorées, ce qui explique l'effet du Zr dans le durcissement des films.

### Résumé

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications : Dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique. Les couches minces à base des métaux de transition s dures sont utilisées dans des applications très sévères dans l'industrie contre l'usure, la corrosion et l'oxydation.

Ce travail a pour but de présenter la caractérisation des revêtements Ti – Zr – N, avec différentes quantités de Ti et de Zr. Les revêtements TiN, ZrN et Ti – Zr – N étant déposés sur des substrats en silicium et en acier de type XC100 par la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive par radiofréquence.

Les revêtements sont caractérisés par diffraction des rayons X, la microanalyse X(EDS,WDS), MEB et nanoindentation. Les résultats obtenus montrent que la surface des films de Ti–Zr–N présente une surface lisse et très dense avec l'addition de Zirconium. Les couches minces de TiN présentent une dureté et un module de Young de l'ordre de ( $H=19.53$  GPa,  $E=298$  GPa). Les propriétés mécaniques (dureté et module de Young) des couches minces de Ti–Zr–N augmentent avec l'augmentation de la concentration de Zr pour atteindre la valeur maximale de ( $H= 25.23$  GPa,  $E= 304$  GPa) à 26 % de Zr.

---

## Abstract

Thin film technologies are rapidly developed in many applications: microelectronics, oxidation and corrosion protection, cutting tools, solar cells, thermal insulation. Based transition metal thin films are widely used in many severe industrial applications against wear, corrosion and oxidation.

This work aims to investigate the property of Ti -Zr -N coatings deposited at different amounts of Ti and Zr. The deposition of TiN, ZrN, and Ti-Zr-N coatings on silicon wafers and XC100 steel substrates was used by radio frequency reactive magnetron method.

The obtained films were characterized by X-ray diffraction, X-ray microarray analysis (EDS, WDS), SEM, and nanoindentation.

The structure of Ti-Zr-N films becomes denser with a smooth surface by adding the zirconium. A hardness and young modulus of TiN film were about ( $H = 19.53$  GPa,  $E = 298$  GPa). The mechanical properties (hardness and Young modulus) of Ti-Zr-N films increase with increasing the Zr amount to achieve maximum values of ( $H = 25.23$  GPa,  $E = 304$  GPa) at 26 % of Zr.

---

## ملخص

شهدت تقنية الأغشية الرقيقة تطورا سريعا لتطبيقاتها: في الإلكترونيات الدقيقة، الحماية من الأكسدة والتآكل، أدوات القطع، الخلايا الشمسية، العزل الحراري. تُستخدم الأغشية الرقيقة القائمة على معادن انتقالية صلبة في تطبيقات شديدة الصعوبة في الصناعة ضد التآكل والأكسدة .

يهدف هذا العمل إلى تقديم توصيف طلاءات Ti-Zr-N بكميات مختلفة من Ti و Zr . يتم ترسيب طبقات TiN و ZrN و Ti - Zr - N على ركائز من السليكون والفولاذ من النوع XC100 بواسطة تقنية رشاش المغنطرون التفاعلي بالترددات الراديوية.

يتم معالجة الطلاءات بانحراف الأشعة السينية والتحليل الدقيق للأشعة السينية (EDS و WDS) و SEM وتحديد النانو صلادة . أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن سطح أغشية Ti-Zr-N له سطح أملس وكثيف للغاية مع إضافة الزركونيوم. تتميز الأغشية الرقيقة من TiN بصلابة ومعامل يونغ بترتيب ( $E = 298 \text{ GPa}$  ،  $H = 19.53 \text{ GPa}$ ) تزداد الخواص الميكانيكية (الصلابة ومعامل يونغ) لأغشية Ti - Zr - N الرقيقة مع زيادة تركيز Zr لتصل إلى أقصى قيمة لـ ( $E = 304 \text{ GPa}$  ،  $H = 25.23 \text{ GPa}$ ) عند 26% من Zr .