

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABBES LAGHROUR KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par

MOUSSAOUI Abderrahmane

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
Option : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Thème

ÉTUDE ET CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES DES COUCHES MINCES À BASE DES MÉTAUX DE TRANSITION

Soutenue publiquement le 05/12/2023 devant le jury composé de :

Pr. BELGHAR Nouredine	(Pr. Université Abbes LAGHROUR Khenchela)	Président du jury
Dr. ABOUDI Abdelaziz	(MCA. Université Abbes LAGHROUR Khenchela)	Rapporteur
Pr. AISSANI Linda	(Pr. Université Abbes LAGHROUR Khenchela)	Co-Rapporteur
Dr. GHELANI Laala	(MCA. Université Abbes LAGHROUR Khenchela)	Examineur
Pr. GUERIRA Belhi	(Pr. Université Mohamed KHIDER Biskra)	Examineur
Dr. MIMOUNI Mourad	(MCA. Université El Oued)	Examineur

Remerciements

*En premier lieu, j'exprime ma plus grande reconnaissance à mon directeur de thèse, Dr. **ABBOUDI Abdelaziz**, d'avoir proposé le sujet et accepté la direction de cette thèse. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de la réalisation de ce travail, ainsi que pour son efficacité et sa disponibilité dans les moments les plus critiques. Je tiens à vous exprimer encore ma vive et respectueuse gratitude.*

*Je voudrais également remercier chaleureusement mon co-directrice de thèse, Pr. **AISSANI Linda**, qui m'a dirigée, suivie et encadrée avec intérêt, m'a transmis ses connaissances en matière de couches minces. Grâce à son aide, j'ai pu surmonter le défi de réaliser ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude aux membres du jury, Pr. **BELGHAR Nouredine**, Dr. **GHELANI Laala**, Pr. **GUERIRA Belhi** et Dr. **MIMOUNI Mourad**, d'avoir accepté d'examiner, juger ce travail et d'honorer, par leur présence, la soutenance de cette thèse.*

Enfin, Je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien et leur présence à mes côtés.

Abderrahmane MOUSSAOUI

Table des matières

Remerciement	
Table des matières	
Liste des figures	
Introduction generale	1
Chapitre I : L'état de l'art	
I.1. Introduction	4
I.2. Les couches minces	4
I.3. Amelioration de la resistance de surface via des revetements	6
I.3.1. Durete d'une surface	7
I.3.2. Adherence	7
I.4. Applications des couches minces	8
I.5. Les revetements durs	9
I.5.1. Classifications des revetements durs	10
I.5.1.1. Revetements monocouches	10
I.5.1.2. Revetements a gradient	10
I.5.1.3. Revetements multicouches	11
I.5.1.4. Revetements nanostructures	13
I.5.1.5. Revetements durs nanocomposites	14
I.5.1.6. Revetements super-lattice	15
I.5.2. Categories de materiaux de revetement dur	16
I.6. Les couches minces des nitrures des metaux de transition	16
I.6.1. Nitrure de titane	18
I.6.2. Nitrure de molybdene	20
I.7. References	Erreur ! Signet non défini.

Chapitre II : Techniques d'elaboration et de caracterisation

II.1. Introduction	29
II.2. Techniques de depot de revetements durs	29
II.2.1. Pulverisation	30
II.2.2. Mecanismes de pulverisation	33
II.2.2.1. Mecanisme de pulverisation magnetron	34
II.2.2.2. Mecanisme de pulverisation magnetron reactif	37
II.2.3. Croissance des couches minces	39
ii.2.3.1. La nucleation et la croissance du film	39
II.2.3.2. La microstructure de la croissance des couches minces par pulverisation	41
II.3. Techniques de caracterisation des couches minces	44
II.3.1. Caracterisation structurale et physico-chimique	45
II.3.1.1. Diffraction des rayons X	45
II.3.1.2. Microscopie electronique a balayage (MEB)	46
II.3.1.3. Microanalyse des rayons x (EDX, WDS)	47
II.3.1.4. Microscopie a force atomique (AFM)	48
II.3.1.5. Spectroscopie photoelectronique par rayons X	49
II.3.1.6. Technique de spectroscopie FTIR (infra rouge a transformee de fourier)	50
II.3.2. Caracterisations mecaniques	52
II.3.2.1. Contraintes residuelles	53
II.3.2.2. Nanoindentation	54
II.3.2.3. Caracterisation tribologique	56
II.4. References	57
Chapitre III : Proprietes structurelles et tribo-mecaniques des couches minces timon	29
III.1. Introduction	61

III.2. Analyse structural et morphologique _____	63
III.3. Proprietes mecaniques des films de TiMoN _____	69
III.4. Performances tribologiques des films TiMoN _____	72
III.5. Conclusions _____	76
III.6. References _____	61
Conclusion generale _____	66

LISTE DES FIGURES

Fig. I. 1 : Schéma d'un film mince déposé sur un substrat	4
Fig. I. 2. Progression de la dimensionnalité des structures en couches minces	6
Fig. I. 3. Propriétés du système revêtement/substrat, nécessaires à la détermination de ses performances dans les applications technologiques	7
Fig. I. 4. Structure des couches minces dures	10
Fig. I. 5. Image d'une section transversal prise avec un MEB (A), et analyse chimique des éléments par fluorescence X (B) d'un revêtement de NiCoCrAlY/NiAl+Al ₂ O ₃ /8YSZ (ZrO ₂ -8%Y ₂ O ₃) à gradient de composition avec 8YSZ	11
Fig. I.6. Amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements durs en CrN par l'insertion d'une couche d'Al ₂ O ₃	12
Fig. I. 7. Architecture multicouche de TiN/a-C:H	12
Fig. I. 8. Images de section transversale obtenues par microscope électronique à balayage du multicouches TiAlN/W ₂ N	13
Fig. I. 9. La morphologie de surface du revêtement de nanostructure TiN	14
Fig. I. 10. Micrographies en microscopie électronique à transmission pour un film multicouche de longueur d'onde (Λ) égale à 69 Å.	15
Fig. I. 15. a) titane dans les pierres minérales [69], b) Titane pure	19
Fig. I.16. Diagramme de phases du système Ti-N	20
Fig. I. 17 : Diagramme d'équilibre molybdène-azote	22
Fig. II. 1. Le principe de la pulvérisation	30
Fig. II. 2. Évolution du rendement de pulvérisation par rapport à l'énergie des ions incidents	31
Fig. II. 3. Rendement de pulvérisation magnétron de différents métaux en fonction de la puissance (pour Ar ⁺ d'énergie comprise entre 0 et 600 eV)	32
Fig. II. 4. Evolution du rendement de pulvérisations obtenues avec les ions incidents Ar ⁺ et Ne ⁺	

pour plusieurs métaux, à des énergies incidentes différentes	32
Fig. II. 5. Le principal processus physique produit dans la technique de pulvérisation cathodique (Weissmantel, 1983)	33
Fig. II. 6. Vue schématique de la pulvérisation et de la croissance des couches minces	34
Fig. II. 7. Diagramme-pulvérisation-processus	34
Fig. II. 8. Vue schématique de : a) la pulvérisation magnétron conventionnelle, b) la pulvérisation magnétron déséquilibrée double c) la pulvérisation magnétron déséquilibré	35
Fig. II. 9. Représentation schématique de a) DC, b) RF, c) dépôt par pulvérisation magnétron réactive	38
Fig. II. 10. Machine de dépôt par pulvérisation cathodique (Nordiko 3500)	39
Fig. II. 11. Trois modes de croissance différents, a) croissance de l'île Volmer-Weber, b) croissance de la couche Frank-Van Der Merwe, c) couche Stranski-Krastanov plus croissance de l'île	41
Fig. II-12. Diagramme de Thornton des zones de microstructure	42
Fig. II. 13. Diagramme de zone de structure d'Anders	44
Fig. II. 14. Principe géométrique de la diffraction X	45
Fig. II. 15. Principe de fonctionnement d'une installation MEB : a) coupe transversale b) morphologie de surface des films minces	47
Fig. II. 16. a) Spectromètre à dispersion d'énergie schématique [41], b) Spectre d'énergie des rayons X (WDS) KeV	48
Fig. II. 17. a) Schéma de principe illustrant le principe du microscope à force atomique, b) 2D, c) 3D) Images AFM des couches minces	49
Fig. II. 18. a) Schéma de principe d'un instrument ESCA monochromatique [45] b) Énergie de liaison N1s XPS des couches de nitrure de titane	50
Fig. II. 19. Mortier en Agate, échantillons KBr mélangés aux produits à analyser	51

Fig. II. 20. Déformation de l'ensemble film/substrat selon le type de contrainte	54
Fig. II. 21. a) Déformation élasto-plastique à la charge maximale appliquée L_{max} ; b) déformation plastique après relâchement de la charge	55
Fig. II. 22. Chargement-déchargement pendant la nano-indentation	56
Fig. III. 1. Spectres EDS de films TiMoN déposés sous différentes tensions appliquées à la cible de Mo : (a) -500V et (b) -900V	63
Fig. III. 2. Pourcentage atomique de films TiMoN en fonction de la tension appliquée à la cible de Mo	64
Fig. III. 3. Profils de Ti2p, N1s et Mo3d de films de TiMoN déposés à différentes teneurs en Mo	65
Fig. III. 4. Spectres de DRX de films de TiMoN déposés à différentes teneurs en Mo	66
Figure III. 5. a) Présentation de Williamson Hall, b) Paramètre de réseau, taille des cristallites et microdéformation interne des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo	68
Fig. III. 6. Morphologie de la surface et en coupe transversale obtenue par FEG-MEB de : a) TiN, b) Ti (12 at. %) MoN, c) Ti (18 at. %) MoN	69
Fig. III. 7. Contrainte résiduelle de films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo	70
Fig. III. 8. Dureté, module d'Young, rapports H/E, H^3/E^2 des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo	72
Fig. III. 9. Coefficient de frottement et taux d'usure des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo	73
Fig. III. 10. Morphologies de surface usées, images MEB avec les spectres EDS correspondantes de films de TiMoN avec diverses teneurs en Mo : (a) TiN, (b) Ti (12 at. %) MoN, et (c) Ti (18 at. %) MoN	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

Un très grand intérêt est orienté dans plusieurs laboratoires pour étudier ces revêtements appelés aussi couches minces avec la vision de préparer un matériau plus dur que le diamant puisque l'industrie cherche toujours des outils de coupes dotés d'une bonne dureté et un comportement plus consistant à l'usure, pour ces raisons depuis plusieurs années les chercheurs ont vu la nécessité pour développer des films base métaux de transition déposés par procédés physiques en phase vapeur (PVD). Ces techniques permettent de déposer des films minces afin de donner aux matériaux des performances plus importantes dans la mesure de lui apporter une dureté ainsi que le comportement tribologique dans la tenue en service des pièces mécaniques, particulièrement les outils de coupe, ces types de recherches et travaux sont appelés aussi les nanotechnologies. Ces dernières constituent les traitements de surface par application des revêtements en couches minces 10 microns [1].

Par conséquent, la limite physique pour voir les meilleures valeurs de la dureté dans les revêtements nano composites reste une question ouverte, qui est intensivement étudiée dans beaucoup de laboratoires [2-3].

Les nitrures de titane n'ont pas été étudiés d'une manière rigoureuse malgré leurs bonnes propriétés mécaniques, ces revêtements n'ont pas trouvés d'applications dans l'industrie. Si on les compare aux autres nitrures on trouvera que le coefficient de frottement des nitrures de titane est assez faible et caractérisé par une dureté qu'à la formation des oxydes [4-5]. De plus, Ti et N sont des éléments d'addition importants permettant le durcissement des alliages métalliques et la formation de films passifs pour lutter contre la corrosion chimique [6]. Les nitrures des métaux de transitions (TiN, CrN, ZrN...) leurs revêtements possèdent une température de fusion élevée, une haute valeur de dureté et une grande résistance à l'usure, à cause de ces nouvelles caractéristiques ils trouvent de nombreuses applications industrielles Shan et *al.* [4].

La solubilité d'éléments dans le system TiN permet une bonne adhérence aux substrats en acier [7-8]. Par exemple, Su et *al.* [11] a signalé que Ti-C-N est résistant à l'usure abrasive et à l'oxydation jusqu'à une température d'environ 800. Le rassemblement de Ti-Mo-N acquiert des propriétés anti-usure pour des applications à haute température plus efficace [9-10].

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

Notre travail se présente sous forme de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art, les différentes définitions et aussi les récentes études ainsi que les études antérieures afin de pouvoir bien comprendre le contexte des couches minces et leur techniques, nous avons passé en revue les revêtements durs, ainsi que les matériaux utilisés pour leur fabrication, et une attention particulière nous l'avons réservée aux nitrures couches ternaires de Titane.

Dans *le deuxième chapitre* : Nous avons présenté les techniques et les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui s'avèrent nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de ces dernières. Le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de titane a été illustré puis on a étudié les matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements tout en précisant leurs propriétés principales.

Le troisième chapitre a été consacré aux films ternaires TiMoN, donc il s'est avéré indispensable de connaître tous les résultats expérimentaux notamment à l'étude des propriétés mécaniques et comportement tribologique des nitrures de Titane dans le système TI-Mo-N, l'effet du molybdène sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des couches de titane étudiée.

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

Références

- [1] Thèse de doctorat Tlili ; intitulée (Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés) chap I rappel bibliographique page 6 du 09/12/2010.
- [2] P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, Sputter deposited chromium nitride based ternary Introduction générale 8 compounds for hard coatings, *Thin Solid Films*. 332 (1998) 240-246.
- [3] Y. Di, Z. Cai, P. Zhang, W. Shen, Research on CrN-based Ternary Films Deposited by magnetron sputtering, *Advanced Materials Research*. 1650 (2012) 557-559.
- [4] Jones M.I, McColl I.R, Grant D.M., *Surf. Coat. Technol.* 132(2000) 143-151
- [5] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2007) 1123-1128.
- [6] Korhonen AS., *Vacuum* 45 (1994) 1031-1034
- [7] R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, Synthesis and characterization of CrN/Mo₂N multilayers and phases of Molybdenum nitride, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2007) 1123-1128.
- [8] LW. Lyo, H.S. Ahn, D.S. Lim, Microstructure and tribological properties of plasmasprayed chromium oxide molybdenum oxide composite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 163-164 (2003) 413-421.
- [9] J.B. Lee, Effects of alloying elements, Cr, Mo and Non repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique, *Materials Chemistry and Physics*. 99 (2006) 224-234.
- [10] C. Scandian, C. Boher, J.D.B. de Mello, F. Rézai-Aria, Effect of molybdenum and Chromium contents in sliding of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear, *wear*. 267 (2009) 401-408.
- [11] J.H. Yun, S.J. Heo, K.R. Kim, K.H. Kim, Synthesis and mechanical properties of CrMoC_xN_{1-x} coatings deposited by a hybrid coating system, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 26 (2008) 146-150.

Chapitre I

L'état de l'Art

I.1. Introduction

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des surfaces des outils de coupe en terme de durée de vie, On utilise fréquemment les couches minces. le développement de différentes techniques de dépôt et la maîtrise des Paramètres de fonctionnement ont permis d'obtenir des revêtements avec une bonne résistance à l'usure, une très grande dureté et une bonne stabilité thermique et chimique.

Les couches minces font l'objet de nouvelles recherches en raison de l'immense intérêt porté à la prolongation de la durée vie dans les domaines industriels, ainsi la possibilité d'obtenir des outils revêtus avec une durée de vie prolongée de manière significative de 2 à 4 fois par rapport au matériau non revêtu. Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur les couches minces, et leurs applications, puis nous avons présenté les revêtements durs et leurs catégories, des généralités sur les nitrures de métaux de transition, ainsi que des revues de littérature sur le titane et le nitrure de titane, le molybdène et le nitrure de molybdène, et enfin, l'intéressant système ternaire TiMoN.

I.2. Les couches minces

Une couche mince c'est une fine couche de matériau, dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Et comme pour tous les matériaux, la structure des couches minces se divise en structure amorphe et polycristalline et cela en fonction des conditions de fabrication et des propriétés du matériau. Une couche mince se compose de deux régions : la couche où le film mince est déposé et le substrat [1], comme illustré à la figure I. 1

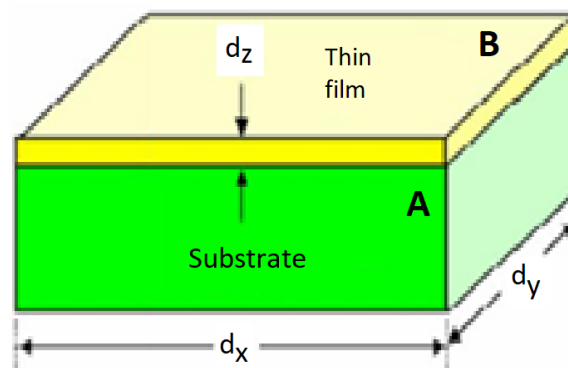


Fig. I. 1 : Schéma d'un film mince déposé sur un substrat.

Le système substrat / couche mince, doit atteindre les objectifs suivants :

- *Une bonne dureté et ténacité,*
- *Une bonne adhésion du revêtement sur le substrat,*
- *Une résistance à la formation et à la propagation des fissures,*
- *Une faible conductibilité thermique,*
- *Une bonne résistance à l'oxydation,*
- *Une épaisseur adéquate.*

La technologie des couches minces appartient à l'ingénierie de surface qui est utilisé pour améliorer les propriétés physique, chimiques et morphologiques d'une surface ou d'un substrat choisi. Un film mince peut avoir une composition homogène, une composition cristalline, ou une structure multicouche ou composite qui est non homogène. La figure 1.2 montre le développement des dimensions des couches minces depuis les dimensions nulles (point quantique) jusqu'au film tridimensionnel (3D).

Le point quantique est un puits quantique 0 D dont la largeur et l'épaisseur sont comprises entre 1 et 3 nm. X Shi et al. [3] ont développé un nouveau capteur de contrainte à base de 0 D ternaire nano composite avec une bonne sensibilité dans une large gamme de contraintes fonctionnelles, une bonne linéarité et une durabilité à long terme. Le fullerène 0 D offrant un pouvoir lubrifiant fabriqué par sérigraphie en une seule étape.

Le fil quantique est une structure 1D avec une longueur et une épaisseur arbitraires comprises entre 1 et 10 nm. Les nanotubes entrent dans cette catégorie. Ils pourraient trouver des applications potentielles dans le ciblage tumoral, la photocatalyse et les métamatériaux. S. Farsinezhad et Al, [4] ont utilisé le dépôt de couche atomique pour produire du TiN sur des réseaux de nanotubes de TiO₂ auto-organisés développés par anodisation électrochimique avec une épaisseur de 10 nm. Il a été constaté que les réseaux de nanotubes du cœur-coque TiO₂-TiN démontraient de larges pics d'extinction dans l'infrarouge proche qui pourraient avoir des applications potentielles dans le ciblage des tumeurs, la photocatalyse et les métamatériaux).

Le film tridimensionnel (3D) est homogène dans sa composition et sa structure cristalline, avec une épaisseur supérieure à 20 nm. M. D. Fleischauer et al. [6] a fabriqué des films de Si épais de 500 nm déposés sur une tranche de Si(100), en utilisant le dépôt physique en phase vapeur ; afin de réduire la quantité de dispositif de surface de substrat pour une capacité/volume fourni de matériau d'électrode en passant d'une électrode 2D à une électrode 3D tridimensionnelle

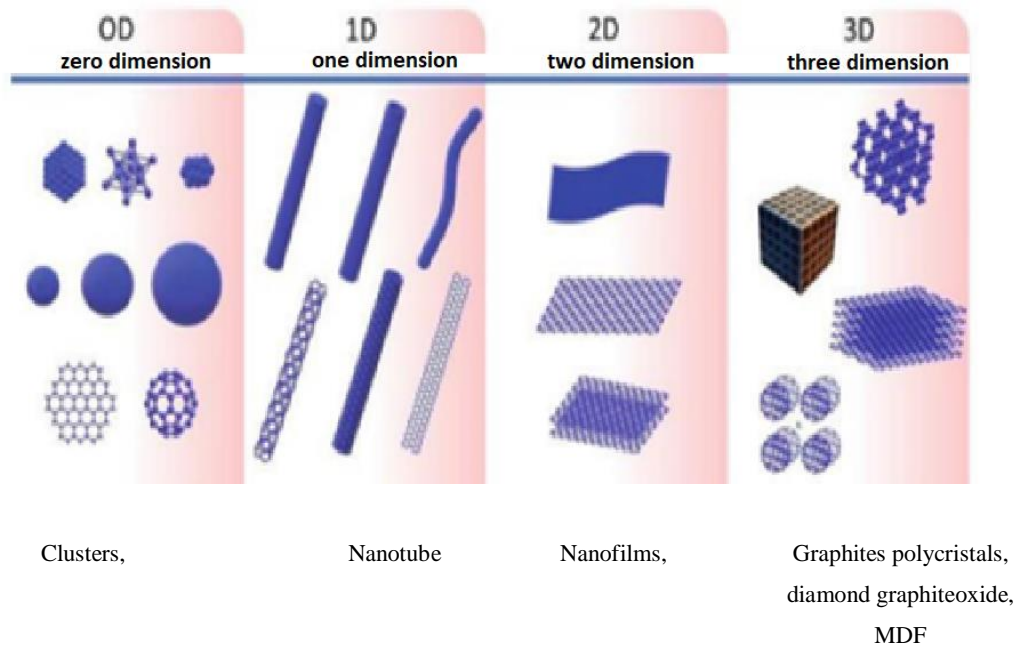


Fig. I. 2. Progression de la dimensionnalité des structures en couches minces [7].

I.3. Amélioration de la résistance de surface via des revêtements

Pour améliorer les performances ainsi que le comportement d'une surface, on fait appel à des techniques pour modifier une ou plusieurs caractéristiques de cette surface, comme sa dureté superficielle, son énergie de surface, sa résistance à la corrosion. L'une des techniques fondamentales pour atteindre cet objectif est le revêtement. Le choix d'un type de revêtement doit être fait pour répondre aux conditions de service du système et aussi à répondre au mieux aux exigences techniques comme la résistance au frottement, à l'usure, à la corrosion.

Les métaux de transition semblent offrir une bonne alternative. Le choix du procédé de performance est dicté par les conditions opératoires (essentiellement coût et productivité) [8]. En effet le facteur économique est essentiel, et le gain généré par le revêtement au niveau de l'usure doit être suffisant pour justifier son utilisation par rapport à la pièce non revêtue. En ce sens, les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) se sont développées de manière significative, et elles représentent un fort potentiel d'amélioration des performances tribologiques.

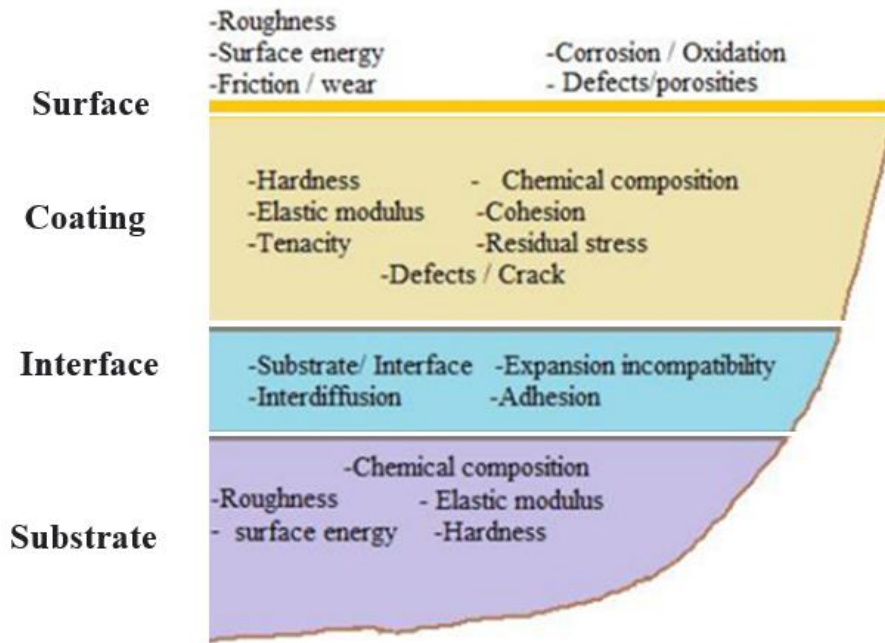


Fig. I. 3. Propriétés du système revêtement/substrat, nécessaires à la détermination de ses performances dans les applications technologiques [7].

Voici quelques caractéristiques de surface qui jouent un rôle important en tribologie.

I.3.1. Dureté d'une surface

En métallurgie, la dureté (H) est définie comme la résistance à la déformation plastique d'un corps. La dureté caractérise la capacité d'un matériau à résister à la pénétration y compris sa surface. Pour les couches minces, La taille de l'empreinte produit par le test de dureté sera de l'échelle du micromètre, voire du nanomètre. Le critère général de mesure de la dureté d'un revêtement, est que la profondeur de pénétration ne dépasse pas 10 % (règle de Buckel [9]) de l'épaisseur de la couche mince que l'on souhaite caractériser. En générale, la profondeur de la pénétration est choisie entre 7 et 9% de l'épaisseur du revêtement pour s'affranchir de l'effet du substrat.

Une deuxième propriété mécanique, le module d'élasticité (E), indispensable à l'analyse du comportement des revêtements est systématiquement calculée à l'issue des essais de nano-indentation

I.3.2. Adhérence

L'adhérence mécanique représente la résistance à la rupture de l'interface de deux corps. La mesure de cette résistance à la rupture peut être obtenue en appliquant une force mécanique progressive jusqu'à ce que les deux corps se séparent [15]. Pour les couches minces, l'adhérence

mécanique du revêtement au substrat variera en fonction de la structure et les propriétés mécaniques intrinsèques du film obtenu [10, 11]. C'est là où le concept de l'adhérence du film entre en jeu. L'adhérence est un problème majeur dans le PVD, et elle est largement influencée par les contraintes résiduelles : d'un côté, la différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement provoque des contraintes thermiques lors des cycles thermiques. D'autre part, les défauts dans les revêtements et le bombardement ionique lors du dépôt provoquent des contraintes intrinsèques. Par conséquent, l'adhérence peut être affectée par la condition de contrainte du revêtement.

Pour réduire la contrainte localisée à l'interface substrat/revêtement, Il est préférable d'entamer le traitement avec une première couche métallique qui favorise bonne adhérence au substrat [9]. Les tests de rayure, généralement appelés Scratch-test, sont utilisés pour évaluer l'adhérence des dépôts effectués.

I.4. Applications des couches minces

Les revêtements sont utilisés dans une large gamme d'applications, y compris les revêtements optiques, appareils électriques liés à l'énergie, revêtements durs d'instruments, ornementaux, et biologiques composants. Voici quelques exemples des champs d'application des couches minces :

- **Des applications optiques : Avec différentes applications telle que :** optique laser (réfléchissante, semi-transmetteur et transmetteur), séparation de phase, télécommunication filtres, vitrage architectural, résidentiel rétroviseurs, rétroviseurs et phares automobiles, revêtements réfléchissants et antireflet, optiquement matériaux absorbants, solaire revêtements sélectifs, réflecteurs autoportants, transparents films conducteurs [12]
- **Des applications énergétiques :** batterie à couche mince, pile à combustible à couche mince, cellule solaire à couche mince, couches minces thermoélectriques, super-réseaux, électro-chromes revêtements, revêtements à faible émissivité, absorbeurs solaires, barrière revêtements (barrières à l'oxygène et à l'eau), cellules solaires transparentes, cellules solaires organiques, revêtements photocatalytiques [13]
- **Des applications électriques :** conducteurs électriques, contacts électriques, semi-conducteur films, dispositifs à semi-conducteurs actifs, isolants électriques, photovoltaïques, contacts électriques transparents [14]
- **Des applications mécaniques :** revêtements tribologiques, films de lubrification, nano composites, barrières de diffusion, revêtements durs pour matrices et outils de coupe, revêtements résistants à l'usure et à l'érosion, revêtements biomédicaux [15].

- **Des applications chimiques :** revêtements anticorrosion, revêtements catalytiques, revêtements biomédicaux, revêtements photo catalytiques, couches minces électrolytes, matières organiques [16].

I.5. Les revêtements durs

L'utilisation de techniques de revêtement dur remonte à 1643, quand Evangelista Torricelli a utilisé un tube de verre renversé rempli de mercure sous vide pour créer son célèbre essai. Par la suite, en 1838, Michel Faraday met en place la technique du dépôt dans des applications industrielles pour améliorer les qualités des outils de coupe. Et cela, par le dépôt d'une couche mince de TiN [17]. Des revêtements durs sont appliqués sur les substrats d'outils tels que les outils de coupe ou de formage et sur les composants des machines tels que les engrenages et roulements pour augmenter les propriétés désirables, y compris la dureté, le frottement, l'usure et la résistance à la corrosion tout en préservant les propriétés générales du substrat. Les objectifs sont de prolonger leur durée de vie, de minimiser l'utilisation de lubrifiants, d'augmenter la productivité et/ou de développer de nouveaux matériaux d'usinage. En conséquence, les revêtements durs sont devenus un aspect important de la technologie moderne des outils, et beaucoup de recherches ont été faites pour trouver de meilleurs matériaux de revêtement et de nouvelles procédures de dépôt. La résistance à l'usure des revêtements est déterminée par le contact entre l'outil de coupe et la pièce. [18]

Le concept de couches minces dures peut être élargi au-delà de son avantage tribologique typique pour englober la capacité de résister à des conditions de fonctionnement difficiles telles que les températures et les pressions élevées [19]. L'épaisseur optimale du revêtement, la microstructure fine et les contraintes résiduelles de compression peuvent toutes améliorer considérablement les produits de revêtement. Ces caractéristiques peuvent essentiellement être atteintes exclusivement par la céramique. Dans la pratique, le choix est limité aux nitrures métalliques de transition, aux carbures partiellement et aux oxydes sont les seuls matériaux qui peuvent être produits de façon constante dans un film mince à l'aide de procédés CVD ou PVD.

I.5.1. Classifications des revêtements durs

Les revêtements durs existent sous diverses formes, y compris des formes complexes et moins complexes, composés de nitrures de métaux de transition, des carbures, des borures et des métaux de transition et des revêtements à base de carbone, etc. Généralement, les revêtements sont classés à base de leur structure, la méthode choisie pour réaliser le dépôt et le matériau utilisé. Les couches minces divisées principalement en deux groupes [1]. Les revêtements monocouches avec une structure simple et les revêtements complexes. Les revêtements complexes se subdivisent en plus en revêtements multi-composants, revêtements multi-phases, revêtements composites, revêtements multicouches, revêtements multicouches à gradient [20].

I.5.1.1. Revêtements monocouches

Les revêtements monocouches sont les plus basiques, sont composés d'une seule couche, par exemple de TiC, TiN, CrN, CrC, Al₂O₃, TiAlN, TiCN, DLC, W₂C, MoS₂. Une couche intermédiaire d'adhésion est parfois appliquée avant le revêtement monocouche pour améliorer la force de de liaison avec le substrat. Cependant, dans certaines applications quand un composé présentant un faible coefficient de frottement, une bonne résistance à l'usure mais des fonctionnalités supplémentaires sont requis, les revêtements monocouches sont inefficaces, ce qui nécessite l'application des revêtements à structure complexe [21].

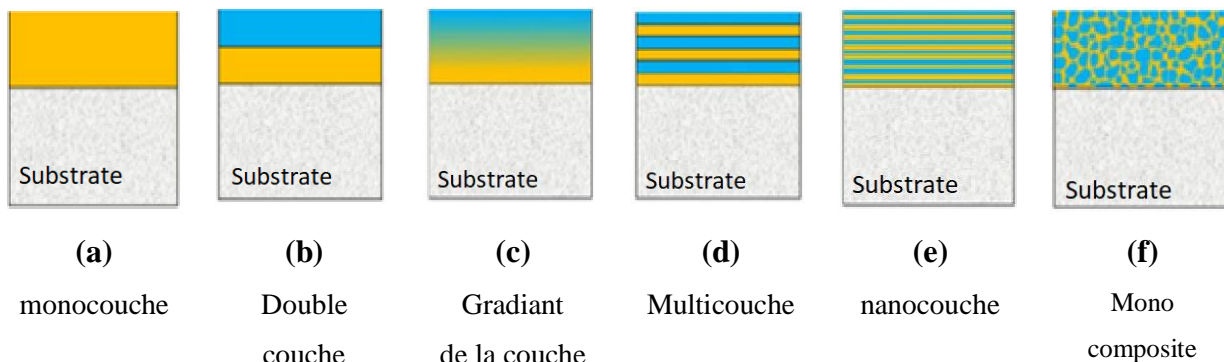


Fig. I. 4. Structure des couches minces dures [SF].

I.5.1.2. Revêtements à gradient

Le concept de revêtement à gradient est une progression naturelle du principe multicouche pour adapter la microstructure du revêtement. Des contraintes résiduelles élevées aux interfaces

pourraient être une conséquence du changement des caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques entre le revêtement et le substrat, entraînant le développement de microfissures et le détachement du revêtement. En conséquence, une transition de gradient entre le substrat et le revêtement est utilisée dans le but d'avoir des caractéristiques spécifiques aux interfaces entre le revêtement et le substrat [48]. Un revêtement à gradients de composition est facilement obtenu par le changement de la vitesse de dépôt ou la pression de travail. Wang et al. ont montré qu'un dépôt de (Ti,Al)N avec un gradient de concentration sur un substrat de WC-Co possède une dureté importantes et une très bonne adhérence au substrat.[49]

Pour Jin et Feng, les revêtements à gradient de composition à base de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ possèdent des contraintes thermiques et résiduelles réduites, une excellente adhérence et une forte résistance aux microfissures produites à l'interface entre le revêtement et le substrat.[50]

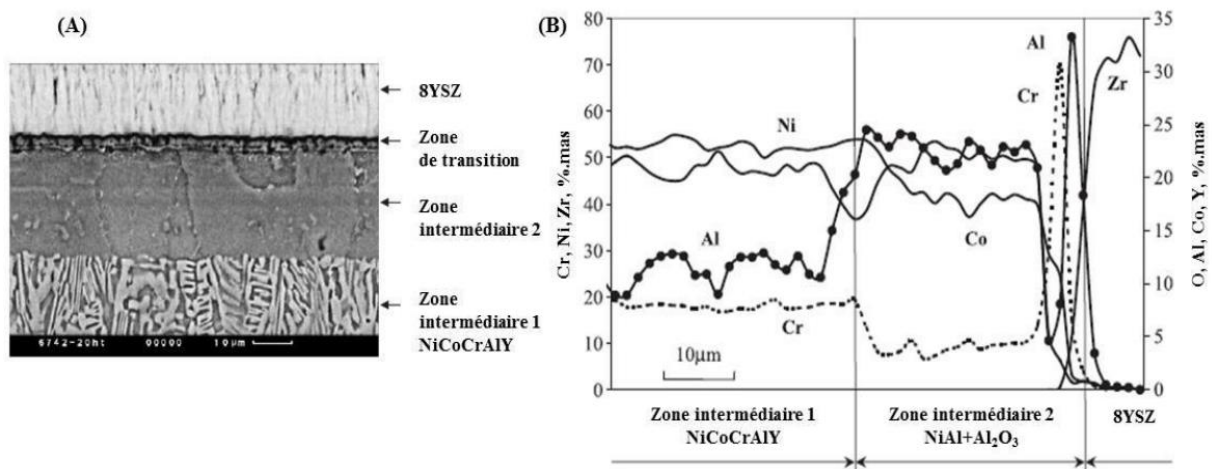


Fig. I. 5. Image d'une section transversal prise avec un MEB (A), et analyse chimique des éléments par fluorescence X (B) d'un revêtement de NiCoCrAlY/NiAl+Al₂O₃/8YSZ (ZrO₂-8% Y₂O₃) à gradient de composition avec 8YSZ [51]

I.5.1.3. Revêtements multicouches

Les revêtements multicouches sont de deux types :

- *Plusieurs couches successives de plusieurs compositions (revêtements sandwichs),*
- *structure répétitive régulière de lamelles de deux ou plusieurs matériaux.*

Dans la structure sandwich, les couches intermédiaires peuvent surmonter le décalage des propriétés mécaniques ou chimiques entre le revêtement et le substrat. A titre d'exemple, Z. Wan et

al, ont découvert que la couche intermédiaire dense Al_2O_3 agit comme une grande couche d'étanchéité. Cette couche Al_2O_3 a empêché le transfert de charge, la diffusion des substances corrosives et le mouvement des dislocations. L'ajout d'une couche atomique dense Al_2O_3 a conduit à une amélioration étonnante de la résistance à la corrosion et la durabilité des revêtements de CrN tout en maintenant leurs propriétés mécaniques [23].

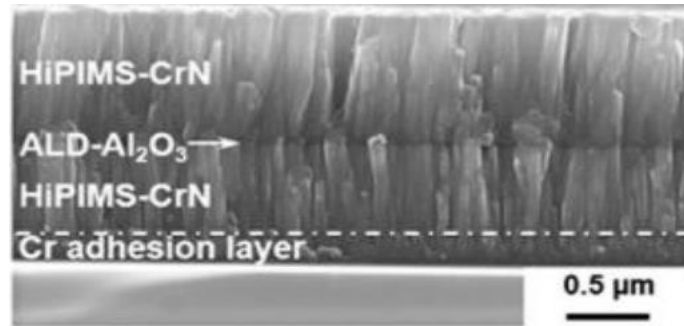


Fig. I.6. Amélioration de la résistance à la corrosion des revêtements durs en CrN par l'insertion d'une couche d' Al_2O_3 [23].

Dans la structure répétée périodiquement, les couches alternées peuvent jouer le rôle d'obturateurs de fissures, soit en introduisant des couche limites pour arrêter les fissures, soit en ajustant un milieu résistant à travers lequel la propagation des fissures est modérée [20]. M Kot et al. [24] ont comparés les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements simples TiN et a-C:H avec des revêtements bicouche de céramique et de carbone (revêtement multicouche TiN/a-C:H) et il a conclu que de très bonnes propriétés de la céramique/carbone, et la bicouche multicouches à 32 nm en 32xTiN/a-C:H a entraîné une meilleure résistance à la rayure.

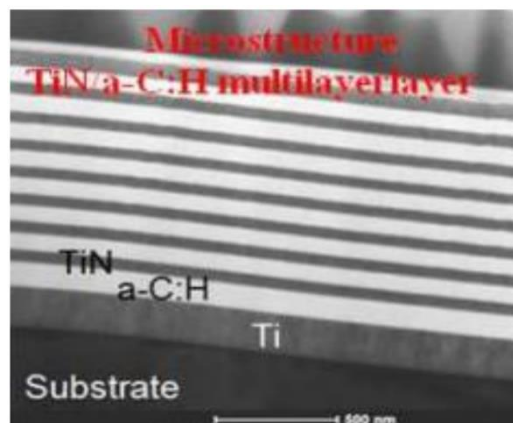


Fig. I. 7. Architecture multicouche de TiN/a-C:H [24].

X.Xu et al.[25] ont utilisé la technique PVD pour produire un revêtement multicouche TiAlN/W₂N, en commençant par le dépôt des couches TiAlN par placage ionique multi-arc, tandis que les couches W₂N était déposé par la technique DC pulvérisation magnétron sur le substrats AISI 304L avec interface TiN qui a d'abord été déposé par placage ionique multi-arc pour l'amélioration de la force d'adhérence entre le revêtement multicouche et le substrat. X.Xu et al. [25] ont conclu que les revêtements TiAlN/W₂N tels que préparés avec différentes périodes de modulation ont une structure multicouche dense et compacte. Les forces d'adhésion du revêtement multicouche TiAlN/W₂N diminuent progressivement avec la diminution des périodes de modulation de 680 à 140 nm, causé par les contraintes résiduelles accumulées avec l'augmentation de nombre de couches de revêtement.

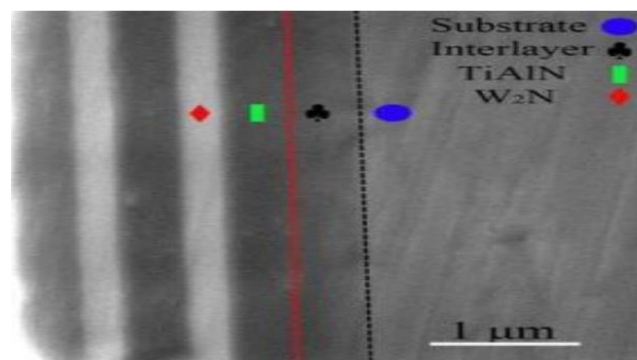


Fig. I. 8. Images de section transversale obtenues par microscope électronique à balayage du multicouches TiAlN/W₂N [25]

I.5.1.4. Revêtements nanostructures

Les revêtements nanostructurés sont des couches avec des tailles de grains de l'ordre du nanomètre [21]. Selon la relation Hall-Petch bien connue, la limite d'élasticité, la dureté et la ténacité des matériaux polycristallins est généralement augmentée avec la réduction de la taille des grains, ce qui est également approprié pour les revêtements nanostructurés [21]. S.Y Chun et al.[26] ont étudié l'effet de la taille des grains sur la dureté (H) et le module de Young des films de TiN, où la dureté H et le module Yong sont nettement augmentés de 18,7 à 21,4, et de 26,1 à 54,4 GPa et de 234,1 à 267,2 puis de 435,7 à 596,7 GPa respectivement lorsque la taille des grains passe respectivement de 13,4 à 10,9 puis de 8,1 à 6,2 nm respectivement.

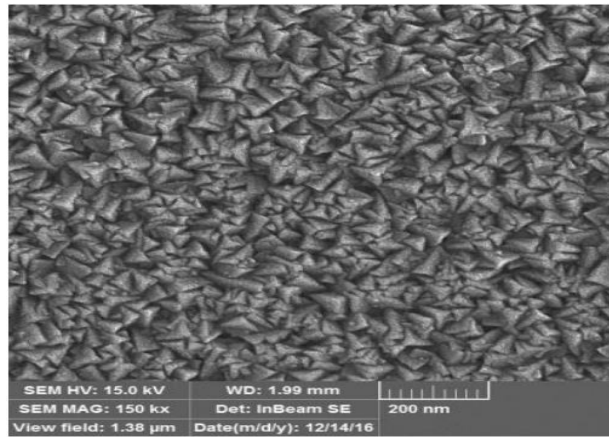


Fig. I. 9. La morphologie de surface du revêtement de nanostructure TiN [27]

I.5.1.5. Revêtements durs nanocomposites

Les revêtements nanocomposites sont constitués d'au moins de deux phases : une phase nanocristalline et une phase amorphe, ou deux phases nanocristallines. Les matériaux nanocomposites offrent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux traditionnels car leurs tailles de grains sont plus petites ($D = 10$ nm). L'aspect principal des revêtements nanocomposites est leur dureté accrue ; un revêtement nanocomposite peut avoir une dureté deux fois supérieure à celle de son composant le plus dur [19]. La déformation plastique induite par la dislocation, la nanostructure du matériau et les forces de cohésion entre les atomes de grains adjacents sont les principales causes de l'augmentation de la dureté. Les revêtements nanocomposites peuvent être divisés en trois classes en fonction de leurs dureté [19, 20].

- Classe 1 : les revêtements durs d'une dureté d'environ 40 GPa; par exemple $Ti_{0.49}Al_{0.44}Zr_{0.07}N$, cubique monphasé présentait une valeur de dureté d'environ 35 GPa[28].
- Classe 2 : les revêtements super durs avec une dureté comprise entre 40 et 80 GPa. en 1998, M.L. Wu et al. [29] ont réussi à produire des revêtements TiB_2 et des multicouches CN_x/ZrN , respectivement, en utilisant la pulvérisation magnétron en régime continu à une et à deux cathodes, les multicouches CN_x/ZrN ont atteint une dureté dépassant 40 GPa, où les revêtements TiB_2 atteignent une dureté de 50 GPa, ainsi que J. Musil et al. [30] ont montrés que la dureté du film nanocomposite $ZrYN$, produit par eu même, s'élève jusqu'à 47 GPa.
- Classe 3 : les revêtements ultra durs d'une dureté supérieure à 80 GPa; la dureté d'environ 105 GPa été rapportée pour le revêtement de nanocomposites nc-TN/a- et nc-TiSi fabriqué par S. Vepřiek et al. [31].

I.5.1.6. Revêtements super-lattice

Les super-réseaux sont un cas particulier de multicouches où les différents matériaux se développent comme un seul cristal, présentant une cohérence cristallographique élevée, à la fois dans le plan et hors du plan de la surface de l'échantillon. Aussi, les revêtements à super-réseau sont des revêtements multicouches régulièrement répétitifs avec une épaisseur de couches singulières dans la plage de 5 à 50 nm. Certains chercheurs ont découvert que les revêtements de super-réseau, en particulier les revêtements de super-réseau à base de TiN, tels que TiN/WN, TiN/CrN, TiN/TaN, TiN/MoN et TiN/AlN, peuvent améliorer la dureté, la ténacité et la stabilité thermique en comparaison aux couches simples [21].

X.T. Zeng [35] a déposé des revêtements durs de super-réseau TiN/NbN sur des substrats en acier rapide en utilisant une pulvérisation magnétron déséquilibrée. Les revêtements présentaient une ténacité élevée, une grande élasticité, une super dureté (48 GPa) et une longueur d'onde de super-réseau optimisée d'environ 7 nm.

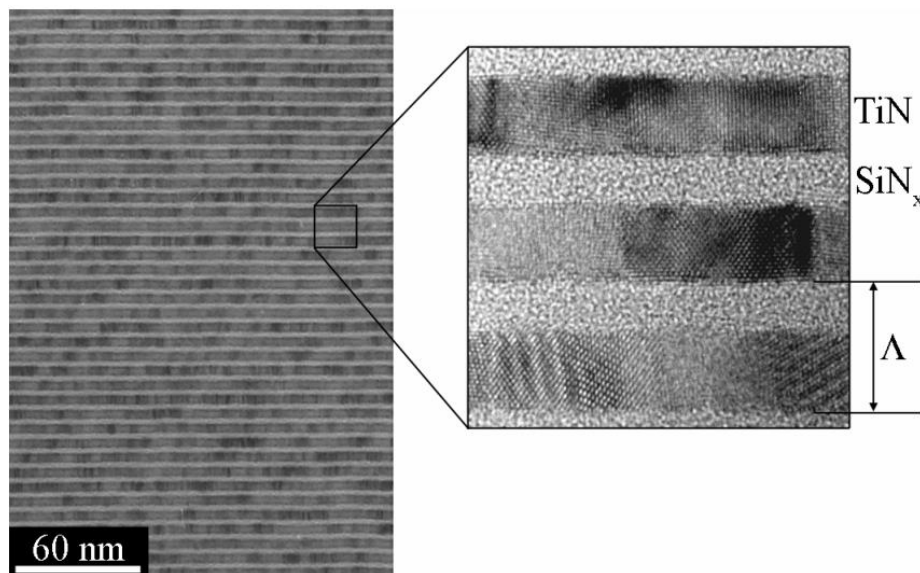


Fig. I. 10. Micrographies en microscopie électronique à transmission d'une multicouche de différents nombre des films (Λ) égale à 69 Å. Les couches les plus sombres correspondent au TiN et les plus claires au SiNx. Dans la micrographie à haute résolution, le réseau de TiN est résolu dans chaque couche. Une orientation 002 préférée existe dans ces couches de TiN.

I.5.2. Catégories de matériaux de revêtement dur

Les revêtements durs tels que les nitrures, le diamant et le nitrure de bore cubique (NBC) sont utilisés dans une variété d'applications industrielles. Au cours des 30 dernières années, plusieurs types de revêtements différents ont été produits, allant des nitrures métalliques comme TiN, TiAlN ou CrN aux films à base de carbone. Les revêtements durs peuvent être appliqués à une variété de matériaux d'alliage ainsi qu'à toutes les principales variantes d'acier inoxydable, y compris austénitique, ferritique, martensitique, à durcissement par précipitation, duplex et super duplex. Une résistance accrue à la corrosion ou à l'érosion, ainsi qu'une protection contre la chaleur, sont tous des paramètres difficiles pour les revêtements durs. Selon la nature de la liaison chimique des composés, les matériaux de revêtement durs peuvent être divisés en trois catégories, tous les composés se distinguant par leur dureté élevée [37].

Le premier groupe contient des oxydes durs ioniques (céramique) d'Al, Zr, Ti, Be, Si et autres, qui ont un module d'élasticité inférieur et sont particulièrement bons pour les surfaces en raison de leur excellente stabilité et de leur faible tendance à l'interaction. [37].

Viennent ensuite les matériaux durs covalents illustrés par les borures, carbures et nitrures d'Al, Si et B, ainsi que les matériaux diamantés tels que le diamant, c-BN, SiC, Si₃N₄ sont principalement liés de manière covalente avec des caractéristiques attractives telles qu'une haute dureté, module E élevé et stabilité chimique élevée. L'adhérence des films minces covalents sur les substrats métalliques est médiocre de sorte que des contraintes de compression élevées conduisent à un décollement précoce des films si le système est utilisé pour l'usinage. Sous certains paramètres typiques de dépôt PVD (T < 400°C), la plupart des composants covalents sont déposés dans un état amorphe ; le comportement de croissance peut être influencé par les paramètres de dépôt (température, tension de polarisation, taux de croissance du flux de gaz réactif) ainsi que la quantité d'interfaces et de surface pour la nucléation du film [38].

I.6. Les couches minces des nitrures des métaux de transition

Les nitrures de métaux de transition ont attiré beaucoup d'attention au cours de la dernière décennie. En raison de leurs propriétés réfractaires fascinantes et utiles, les nitrures de divers éléments jouent un rôle majeur dans l'industrie, la recherche et la technologie. En raison de leur dureté extrême, de leur résistance à l'usure et à la corrosion et de leurs propriétés thermiques et électriques, de nombreux nitrures de métaux de transition à base de titane, de bore et d'azote ont

suscité un intérêt commercial (Tableau I. 3). Les structures associées, ainsi que la forte covalence des liaisons métal de transition-nitride, augmentent l'ensemble de ces caractéristiques. Les revêtements de ces matériaux sont largement mis en œuvre dans l'industrie pour protéger les outils de coupe ou les composants des moteurs [58]. Les nitrures de métaux de transition pourraient être déposés par les méthodes de dépôt de varices PVD et CVD. Aussi, La plupart d'eux se cristallisent dans la structure cubique NaCl, qui se compose d'azote et des métaux interpénétrés.

Les nitrures de métaux de transition binaires tels que ScN, TiN, VN, YN, ZrN, NbN, LaN, HfN, TaN et AlN[60] ont été largement étudiés. A. Hermann et al. [61] ont réalisé une comparaison entre trois films minces de nitride de métal de transition ZrN_x , NbN_x , MoN_x déposés par pulvérisation cathodique magnétron réactive. ZrN a été trouvé dans les formes de nitride cubique même pour la concentration d'azote inférieure, avec une valeur de dureté dans la plage de 2000 à 2250 HV, le niobium présente le sous-nitride Nb_2N pour les pressions N_2 inférieures et le nitride cubique NbN pour les pressions N_2 plus élevées, mais NbN_x montre le dureté la plus basse 1200 - 1400 HV. Enfin, la pulvérisation de molybdène donne une solution solide de MoN métastable (b.c.c.) et le sous-nitride Mo_2N pour des pressions de N_2 inférieures et supérieures respectivement, avec des duretés comprises entre 1550 et 1900 HV.

L. Aissani et al. [62] ont rapporté que des films minces de CrN déposés sur des substrats en acier XC100 par pulvérisation magnétron réactive à 650W présentaient une structure cubique de NaCl, une dureté de 19,53 GPa et un coefficient de frottement de 0,55. Des revêtements VN colonnaires extrêmement orientés et denses avec une valeur de dureté élevée de 25 à 30 GPa et des taux d'usure très faibles ($b_5 \times 10^{-17} m^3/Nm$) ont été obtenus par F. Geet al. [63]. Afin d'améliorer les propriétés des composants binaires, des nitrures de métaux de transition ternaires ont été conçus. Les systèmes ternaires offraient des grandes améliorations dans les propriétés mécaniques et tribologiques, à l'instar de faible frottement et une résistance élevée à l'usure, qui sont les principales caractéristiques de revêtements durs continuellement utilisés pour la protection des surfaces d'outils. A titre d'exemples des nitrures de métaux de transition ternaires, nous avons cité $Ti_xMe_{1-x}N$, $Ta_xMe_{1-x}N$ (Me= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W)[64], CrFeN[65], CrVN [62], LiMN (M= Co, Ni, Cu), SrTiN₂, SrZrN, SrHfN, BaZrN et BaHfN [66]...ect.

L. Aissani et al. [67] ont déposé des couches minces de Cr-Zr-N en utilisant la technique de pulvérisation par magnétron réactif RF sur une tranche de Si (100) et un substrat en acier XC100 sans chauffage. Les films comprenaient une solution solide de (Cr, Zr) N où les atomes de Zr remplacent les atomes de Cr. Paramètre de réseau CrN augmenté de 4,17 à 4,32 Å avec raffinement

de la taille des cristallites. Les paramètres mécaniques (H , σ , E , H/E et H^3/E^2) ont été grandement améliorés par rapport aux films binaires, en particulier à 29 at. %Zr. Le comportement au frottement et à l'usure du revêtement Cr–Zr (29 at.-% Zr) N a également démontré une amélioration notable. Q. Yanget et al. [68] ont déposé TiAlN sur un substrat Ti6Al4V par pulvérisation magnétron réactive, les revêtements produits avec différents teneurs en Al ont illustré une amélioration significative des performances d'érosion avec la meilleure résistance à l'érosion plusieurs fois supérieure à celle du revêtement TiN. Les performances d'érosion exceptionnelles résultent d'une bonne combinaison de dureté et de ténacité accrues

I.6.1. Nitrure de titane

Le titane est l'un des métaux les plus répandus dans la croûte terrestre. Il a été découvert par le chimiste anglais William Gregor en 1791, mais ce n'est qu'en 1910 que le chimiste américain M. A. Hunter a produit le premier titane pur. Le titane est un métal de transition brillant avec une couleur gris argenté, une faible densité et une haute résistance, un métal léger avec un point de fusion élevé et une excellente résistance à la corrosion, positionné dans le quatrième groupe, avec le numéro atomique 22. Dans la nature, le titane se trouve dans la composition de minéraux tels que la titanite CaTiSiO_5 et le rutile TiO_2 , caractérisé par :

- Insoluble dans l'eau, bien que soluble dans les acides concentrés
- Le titane métal brûle à haute température dans l'air et aussi dans l'azote pur.
- Excellente résistance à la corrosion,
- Le titane pur est un métal clair, gris argenté, solide et brillant avec un rapport résistance/poids élevé.

Le titane est largement utilisé dans plusieurs applications :

- Industrie (chimique, électrique, électronique)
- Un fondamental du domaine médical (Instruments chirurgicaux en titane, Articulations de la hanche et du genou, Fauteuils roulants, Implants dentaires)
- Les alliages de titane sont utilisés dans l'industrie aérospatiale et de guerre.

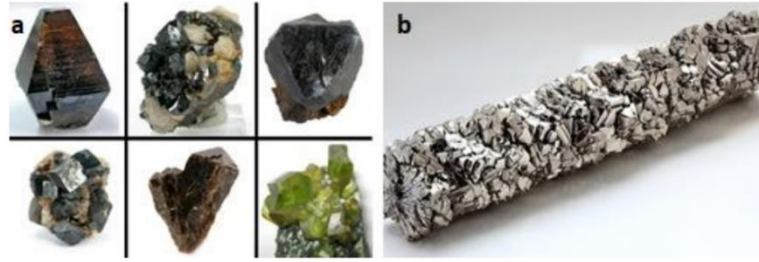


Fig. I. 15. a) titane dans les pierres minérales [69], b) Titane pure [70].

Les alliages de titane peuvent conserver la structure cristalline α -Ti hexagonale compacte (HCP) et la structure β -Ti qui est appelée structure cubique centrée (BCC) à température ambiante. À 882 ° C, le titane pur subit une transition de phase allotropique, d'une structure cristalline cubique centrée (bcc) (phase β) à une structure cristalline hexagonale compacte (HCP) (α) à basse température. La température de transition dépend de la pureté du titane, qui est influencée par des éléments alternés et interstitiels.

Le nitrure de titane (TiN) est un composé à structure de sel (structure NaCl) composé d'atomes de titane dans un réseau cubique à faces centrées (FCC) avec des atomes d'azote remplissant toutes les positions octaédriques. Les revêtements Ti-N ont été utilisés dans une large gamme d'applications en raison de leurs propriétés uniques, telles qu'une stabilité chimique élevée, une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure et à la corrosion, des températures de fusion élevées et une inertie chimique, non seulement en tant que revêtements durs dans les applications industrielles, mais aussi comme revêtements décoratifs, revêtements résistants à l'usure, barrières de diffusion dans l'industrie de la microélectronique et dans les applications biomédicales [72][73].

Le nitrure de titane a deux phases intermédiaires connues ϵ -Ti₂N et δ -Ti₂N formées à environ 900 °C. La phase ϵ -Ti₂N cristallise dans une structure "anti-rutile" constituée d'un réseau bcc-Ti, car les atomes de N n'occupent pas la totalité de sites octaédriques, mais ils occupent la moitié des sites octaédriques, contrairement à (TiN) (TiN occupe tous les sites octaédriques). La cellule unitaire est tétragonale, avec a (4,945 Å) c (3,034 Å) [74][75].

La phase δ -Ti₂N, une forme ordonnée inoccupée de la structure tétragonale a une symétrie de sortie 141/amd et une rupture d'azote d'environ 38. %. L'ajout de N à Ti la fait passer de la phase HCP α -Ti à la bcc phase ϵ -2 et à la fin aux phases fcc- δ -2 et δ -TiN, comme prévu par la théorie d'Engel-Brewer, le nombre d'électrons de valence augmente avec l'augmentation de la fraction N. Il a

été indiqué que les phases Ti_2N ont une couleur jaune vif, contrairement à la couleur jaune doré du TiN [75].

Le diagramme de phases du système Ti-N est montré dans la Figure I.16. Les deux solutions solides de titane Ti- α avec une structure hexagonale compacte et Ti- β avec une cubique centrée présentent les larges domaines de composition sur le diagramme à basse et haute température respectivement.

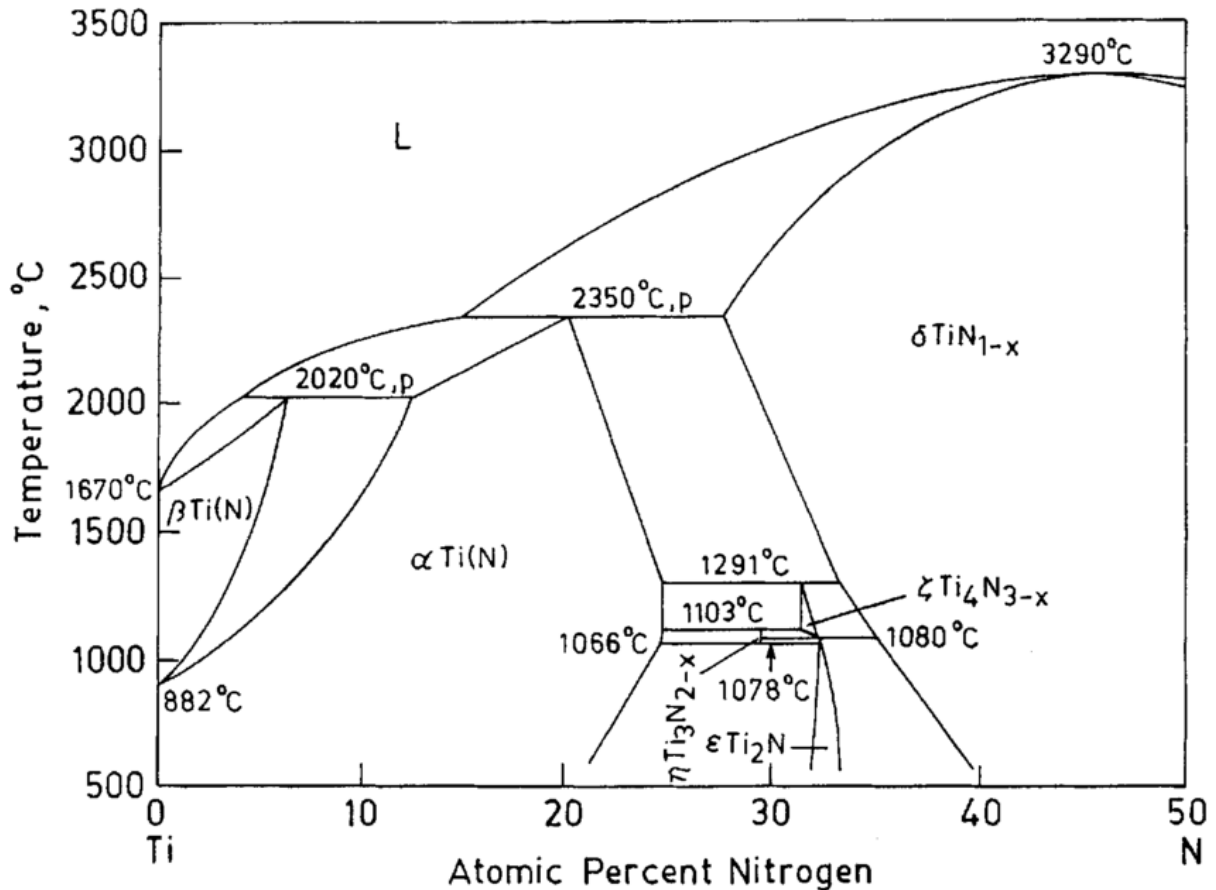


Fig. I.16. Diagramme de phases du système Ti-N

I.6.2. Nitrure de molybdène

Les nitrures de molybdène font l'objet d'une grande attention, du fait qu'ils possèdent d'excellentes propriétés catalytiques dans de nombreuses réactions chimiques [70]. Ces propriétés peuvent être comparées à celles des métaux nobles pour l'hydrotraitement

Les nitrures de molybdène suscitent un intérêt considérable, car ils présentent d'excellentes propriétés catalytiques dans beaucoup de réactions chimiques [70]. Les propriétés catalytiques de

Mo₂N peuvent être comparées à celles des métaux nobles pour l'hydrotraitement, réaction d'échange H₂-D₂ [71]. Le nitrure de molybdène a été appliqué en hydrosulfuration [72], hydrogénation des alcdienes [73], synthèse de l'ammoniac [74], la décomposition catalytique de l'ammoniac [75] et l'hydrazine [76]. Les phases MoN et Mo₂N ont une dureté très élevée 1800 HV (à une charge de 0.245N) [77] une bonne résistance à la corrosion, les films peuvent aussi être utilisés comme des barrières de diffusion dans la microélectronique [70]. Dans la littérature, on trouve que la résistivité de molybdène est de l'ordre de 13 μΩ.cm [78] mais pour le molybdène nitruré la résistivité est beaucoup plus importante (180 μΩ.cm) [79].

Le revêtement MoN est caractérisé par une dureté et un module d'élasticité légèrement plus importants que le film de CrN (Tableau 4). Le coefficient de frottement de ce film contre de l'acier est relativement faible d'environ 0.15 [65] grâce à la formation des oxydes de Molybdène à haute température, ce qui permet de réduire le frottement [15, 19, 20]. Ce film adhère bien aux substrats d'acier en raison de la solubilité du Molybdène dans les alliages ferreux [18,19]. Il est caractérisé également par sa faible solubilité dans les alliages non ferreux [66]. Il a été reporté dans la littérature que le système Mo-N présente plusieurs phases stables, telles que δ-MoN (hexagonale), γ-Mo₂N (CFC), et les phases Mo₂N (quadratique) dont les paramètres de maille sont très similaires [65–82]. La phase cubique (B1 MoN) ne peut pas être obtenue à des conditions d'équilibre thermodynamique. La phase MoN cubique métastable peut être stabilisée en le dopant avec d'autres éléments chimiques tels que Cr, Nb, etc ([82], page 70). La phase la plus recherchée est celle de MoN (CFC, Mo occupe les sites CFC, et N occupe 50 % des positions octaédriques) présentant de meilleures propriétés mécaniques

La figure I-17 représente le diagramme de phase molybdène-azote [80]. Il indique la formation de plusieurs phases de nitrure de molybdène. Il s'agit notamment des phases suivantes :

- δMoN (hexagonale), γ-Mo₂N (cubique à faces centrées), deux phases quadratiques (β₁-Mo₂N, β₂-Mo₂N) et une phase quadratique Mo₁₆N₇.
- La phase hexagonale (δ-MoN), qui correspond à la formule MoN. Cette phase existe lorsque le pourcentage d'atome d'azote atteint une valeur de 50 at%.
- La phase γ-Mo₂N, de structure cubique à faces centrées apparaît à haute température (entre 850°C et 1894±25°C) et ne nécessite qu'une teneur locale de l'azote de l'ordre de 28,5% atomique (figure I.10).

- Les deux phases quadratiques (β 1-Mo₂N, β 2-Mo₂N) apparaissent à basse température (inférieure à 850°C) et lorsque le pourcentage d'azote atteint une valeur de 28% pour β 1-Mo₂N et 35% pour β 2-Mo₂N.
- Entre 400°C et 850°C il y a une zone de miscibilité entre les deux phases chimique γ Mo₂N et β -Mo₂N.

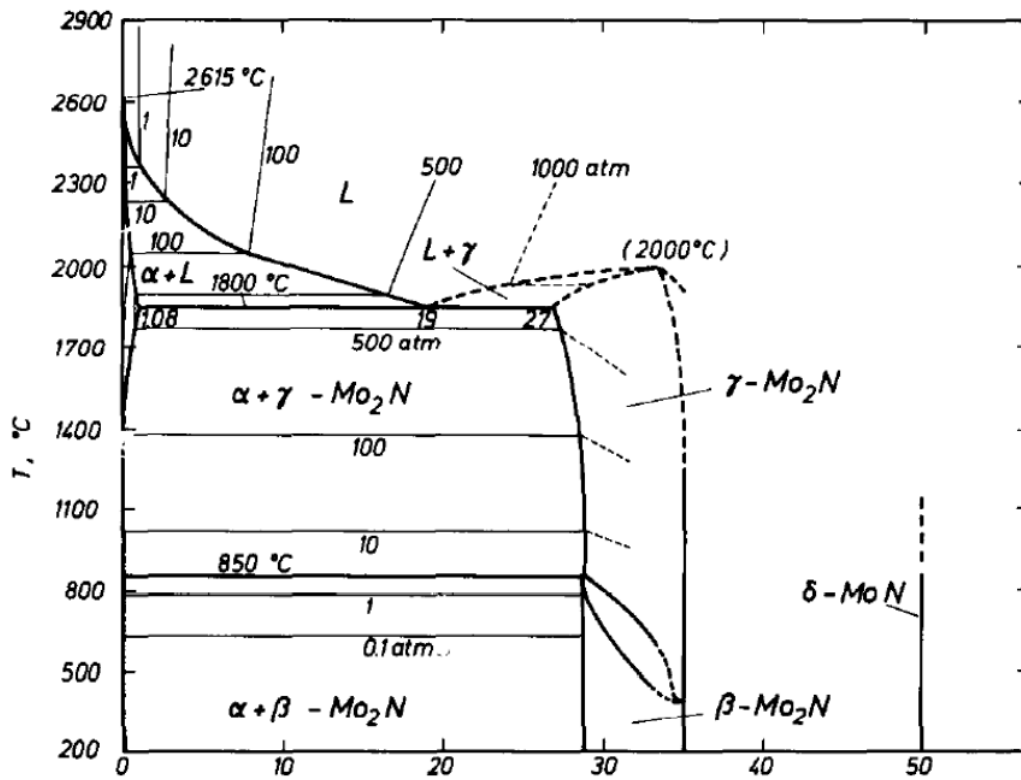


Fig. I. 17 : Diagramme d'équilibre molybdène-azote.

I.7. Références

- [1] A. Jilani, M.S. Abdel-Wahab, A.H. Hammad, Advance deposition techniques for thin film and coating, *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*, 2 (2017) 137-149.
- [2] T.d.D.n. C. Nouveau, Ecole Nationale des Arts et Métiers, Cluny, (2001), Thèse de Doctora n° 2116, Ecole Nationale des Arts et Métiers, Cluny, DOI (2001).
- [3] X. Shi, S. Liu, Y. Sun, J. Liang, Y.J.A.F.M. Chen, Lowering internal friction of 0D–1D–2D ternary nanocomposite based strain sensor by fullerene to boost the sensing performance, 28 (2018) 1800850.
- [4] S. Farsinezhad, T. Shanavas, N. Mahdi, A.M. Askar, P. Kar, H. Sharma, K. Shankar, Core–shell titanium dioxide–titanium nitride nanotube arrays with near-infrared plasmon resonances, *Nanotechnology*, 29 (2018) 154006.
- [5] P.M. Martin, L.C. Olsen, W.D. Bennett, C.H. Henager, *Superlattice Coatings for Device, Structural and Protective Applications*, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2006.
- [6] M. Fleischauer, J. Li, M.J.J.o.t.e.s. Brett, Columnar thin films for three-dimensional microbatteries, 156 (2008) A33.
- [7] M.L. García-Betancourt, S.I.R. Jiménez, A. González-Hodges, Z.E.N. Salazar, I.L. Escalante- García, J.R. Aparicio, *Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water*, DOI (2020).
- [8] J.-C. Guillaies, C. Leroux, *Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface: enseignement de l'electrothermie*, [sn]1989.
- [9] A. Atkins, J. Westbrook, H. Conrad, *The science of hardness testing and its research applications*, ASM, Metal Park, OH, DOI (1971) 223.
- [10] C. Labidi, *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe*, Arts et Métiers ParisTech, 2006.
- [11] S. Roy, *Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation: application à la microélectronique et au biomédical*, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [12] S. Krishna, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, Second edition, Noyes Publications / William Andrew Publishing, USA; p.14-35 (2002).
- [13] A. Mennad, *Energies Renouvelables Vol 18 N°4*, p. 713 – 719 (2015).
- [14] Y. LEE, G. JEON, H. BAEG, H. YANG, *THIN SOLID FILMS* 420-421 (2002)
- [15] https://arci.res.in/programmes/1501751622_CAPVD%20Template_Programmes1.jpg, DOI.
- [16] <https://www.grandsmilesdental.com/wp-content/uploads/2015/12/Guyette-Single-Implant-Patient1a.jpg>, DOI.
- [17] D.M. Mattox, V. Mattox, *Vacuum coating technology*, Springer2003.

- [18] K. Mylvaganam, Y. Chen, W. Liu, M. Liu, L. Zhang, Hard thin films: Applications and challenges, *Anti-Abrasive Nanocoatings*, Elsevier 2015, pp. 543-567.
- [19] J. Musil, J.J.S. Vlček, C. Technology, Magnetron sputtering of hard nanocomposite coatings and their properties, 142 (2001) 557-566.
- [20] H. Caliskan, P. Panjan, C. Kurbanoglu, Hard Coatings on Cutting Tools and Surface Finish, *Comprehensive Materials Finishing*, DOI (2016).
- [21] D. Luo, Selection of coatings for tribological applications, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2009.
- [22] A. Voevodin, J. Schneider, C. Rebholz, A. Matthews, Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications, 29 (1996) 559-570.
- [23] Z. Wan, T.F. Zhang, H.-B.-R. Lee, J.H. Yang, W.C. Choi, B. Han, K.H. Kim, S.-H.J.A.a.m. Kwon, interfaces, Improved corrosion resistance and mechanical properties of CrN hard coatings with an atomic layer deposited Al₂O₃ interlayer, 7 (2015) 26716-26725.
- [24] M. Kot, Ł. Major, J.J.M. Lackner, Design, The tribological phenomena of a new type of TiN/aC: H multilayer coatings, 51 (2013) 280-286.
- [25] X. Xu, F. Su, Z.J.W. Li, Tribological properties of nanostructured TiAlN/W₂N multilayer coating produced by PVD, 430 (2019) 67-75.
- [26] S.-Y. J.J. Chun, nanotechnology, Nanosize-Controlled Titanium Nitride Films in Pulsed dc Magnetron Sputtering, 13 (2013) 2021-2024.
- [27] S. Ghasemi, A. Shanaghi, P.K. Chu, Corrosion behavior of reactive sputtered Ti/TiN nanostructured coating and effects of intermediate titanium layer on self-healing properties, *Surface and Coatings Technology*, 326 (2017) 156-164.
- [28] S.A. Glatz, R. Hollerweger, P. Polcik, R. Rachbauer, J. Paulitsch, P.J.S. Mayrhofer, C. Technology, Thermal stability and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-Zr-N hard coatings, 266 (2015) 1-9.
- [29] M.-L. Wu, Z. Yang, Y.-W. Chung, M.-S. Wong, W.D. Sproul, Synthesis of coatings with hardness exceeding 40 GPa by magnetron sputtering, DOI (1998).
- [30] J. Musil, H.J.S. Polakova, C. Technology, Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure, 127 (2000) 99-106.
- [31] S. Vepřiek, A. Niederhofer, K. Moto, P. Nesladek, H. Männling, T.J.M.O.P.L. Bolom, Nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄/a-and nc-TiSi₂ with hardness exceeding 100 GPa and high fracture toughness, 581 (1999).
- [32] 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, *Thin solid films*, 518 (2010) 7308-7311.
- [33] K. Khelifi, A. Ben Cheikh Larbi, Mechanical properties and adhesion of TiN monolayer and TiN/TiAlN nanolayer coatings, *Adhesion Science and Technology*, 28 (2013) 85-96.

- [34] P. Mohamadian Samim, A. Fattah-Alhosseini, H. Elmkhah, O. Imantalab, Structure and corrosion behavior of ZrN/CrN nano-multilayer coating deposited on AISI 304 stainless steel by CAE-PVD technique, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8 (2020) 460-469.
- [35] X.T. Zeng, TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 113 (1999) 75-79.
- [36] S. Barnett, A. Madan, Superhard superlattices, *Physics world*, 11 (1998) 45.
- [37] H. Holleck, *Vacuum Science and Technology*, Material selection for hard coatings, 4 (1986) 2661-2669.
- [38] H. Leiste, U. Dambacher, S. Ulrich, H.J.S. Holleck, C. Technology, Microstructure and properties of multilayer coatings with covalent bonded hard materials, 116 (1999) 313-320.
- [39] S. Zhang, F. Yan, Y. Yang, M. Yan, Y. Zhang, J. Guo, H. Li, Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films, *Applied Surface Science*, 488 (2019) 61-69.
- [40] R. Babinova, V. Smirnov, A. Useenov, K. Kravchuk, E. Gladkikh, V. Shapovalov, I. Mylnikov, Mechanical properties of titanium nitride films obtained by reactively sputtering with hot target, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2017, pp. 012035.
- [41] V. Merie, M. Pustan, G. Negrea, C. Birleanu, Research on titanium nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering for MEMS applications, *Applied Surface Science*, 358 (2015) 525-532.
- [42] S. Lin, J. Zhang, R. Zhu, S. Fu, D.J.M.R.B. Yun, Effects of sputtering pressure on microstructure and mechanical properties of ZrN films deposited by magnetron sputtering, 105 (2018) 231-236.
- [43] C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.Y.A. Tsao, H.-G. Yang, Study of mechanical properties of PVD ZrN films, deposited under positive and negative substrate bias conditions, *Scripta Materialia*, 51 (2004) 715-719.
- [44] A. Fragiél, M. Staia, J. Muñoz-Saldaña, E. Puchi-Cabrera, C. Cortes-Escobedo, L.J.S. Cota, C. Technology, Influence of the N₂ partial pressure on the mechanical properties and tribological behavior of zirconium nitride deposited by reactive magnetron sputtering, 202 (2008) 3653-3660.
- [45] J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, C.-M. Chen, The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3330-3335.
- [46] T. Elangovan, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Mangalaraj, Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering, *Materials Science and Engineering: B*, 167 (2010) 17-25.
- [47] J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 161-167.
- [48] E. Zalnezhad, A.M.S. Hamouda, G. Faraji, S. Shamshirband, TiO₂ nanotube coating on stainless steel 304 for biomedical applications, *Ceramics International*, 41 (2015) 2785-2793.

- [49] D. Wojcieszak, M. Mazur, J. Indyka, A. Jurkowska, M. Kalisz, P. Domanowski, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, Mechanical and structural properties of titanium dioxide deposited by innovative magnetron sputtering process %J Materials Science-Poland, 33 (2015) 660-668.
- [50] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 120-121 (1999) 303-312.
- [51] X. Pang, K. Gao, A.A.J.J.o.M.R. Volinsky, Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings, 22 (2007) 3531.
- [52] F.J. Silva, R. Casais, R. Martinho, A.J.J.o.n. Baptista, nanotechnology, Mechanical and tribological characterization of TiB₂ thin films, 12 (2012) 9187-9194.
- [53] L. Tengdelius, E. Broitman, J. Lu, F. Eriksson, J. Birch, T. Nyberg, L. Hultman, H. Högberg, Hard and elastic epitaxial ZrB₂ thin films on Al₂O₃(0001) substrates deposited by magnetron sputtering from a ZrB₂ compound target, Acta Materialia, 111 (2016) 166-172.
- [54] N. Nedfors, D. Primetzhofer, L. Wang, J. Lu, L. Hultman, U.J.S. Jansson, C. Technology, Characterization of magnetron sputtered Cr–B and Cr–B–C thin films for electrical contact applications, 266 (2015) 167-176.
- [55] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films, Thin Solid Films, 516 (2008) 5419-5423.
- [56] C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.Y.A. Tsao, Influence of growth temperature on microstructure and mechanical properties of nanocrystalline zirconium carbide films, Thin Solid Films, 479 (2005) 130- 136.
- [57] K. Nygren, M. Samuelsson, A. Flink, H. Ljungcrantz, Å. Kassman Rudolphi, U. Jansson, Growth and characterization of chromium carbide films deposited by high rate reactive magnetron sputtering for electrical contact applications, Surface and Coatings Technology, 260 (2014) 326-334.
- [58] B. Navinsek, S.J.J. Seal, Transition metal nitride functional coatings, 53 (202001) 51-54.
- [59] D.G. Sangiovanni, Transition metal nitrides: alloy design and surface transport properties using Ab-initio and classical computational methods, Linköping University Electronic Press, 2013.
- [60] D. Holec, M. Friák, J. Neugebauer, P.H. Mayrhofer, Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides, Physical Review B, 85 (2012) 064101.
- [61] H.A. Jehn, J.-H. Kim, S.J.S. Hofmann, C. Technology, Composition and properties of transition metal nitride thin films (ZrN_x, NbN_x, MoN_x), 36 (1988) 715-727.
- [62] L. Aissani, C. Nouveau, M.J. Walock, H. Djebaili, A.J.S.E. Djelloul, Influence of vanadium on structure, mechanical and tribological properties of CrN coatings, Surface Engineering 31 (2015) 779-788.
- [63] F. Ge, P. Zhu, F. Meng, Q. Xue, F.J.S. Huang, C. Technology, Achieving very low wear rates in binary transition-metal nitrides: The case of magnetron sputtered dense and highly oriented VN coatings, 248 (2014) 81-90.

- [64] G. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, C.E. Lekka, G. Abadias, C. Kosmidis, G.A. Evangelakis, P.J.S. Patsalas, C. Technology, Structure, stability and bonding of ternary transition metal nitrides, 204 (2009) 911-914.
- [65] Q. Sun, Z.-W.J.E. Fu, S.S. Letters, $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) Ternary Transition-Metal Nitrides as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, 11 (2008) A233.
- [66] D.H. Gregory, P.M. O'Meara, A.G. Gordon, D.J. Siddons, A.J. Blake, M.G. Barker, T.A. Hamor, P. P. Edwards, Alloys and compounds, Layered ternary transition metal nitrides; synthesis, structure and physical properties, 317-318 (2001) 237-244.
- [67] 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.
- [68] Q. Yang, D. Seo, L. Zhao, X.J.S. Zeng, C. Technology, Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings, 188 (2004) 168-173.
- [69] <https://www.scienceabc.com/wp-content/uploads/2019/02/titanium-raw-material-768x538.jpg>, DOI.
- [70] <https://www.scienceabc.com/wp-content/uploads/2019/02/titanium.jpg>, DOI.
- [71] A.P. Mouritz, Introduction to Aerospace Materials, Elsevier Science 2012.
- [72] Ş. Ṫalu, S. Stach, S. Valedbagi, M.S. Elahi, R. Bavadi, Surface morphology of titanium nitride thin films synthesized by DC reactive magnetron sputtering, DOI (2015).
- [73] H.T. Kim, J.Y. Park, C. Park, Effects of nitrogen flow rate on titanium nitride films deposition by DC facing target sputtering method, Korean Journal of Chemical Engineering, 29 (2012) 676-679.
- [74] L. Lavisse, Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couches d'oxydes de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif, Ecully, Ecole centrale de Lyon, 2002.
- [75] H. Wriedt, J. Murray, The N-Ti (nitrogen-titanium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8 (1987) 378-388.
- [76] L. Wang, Investigation of PVD and CVD Coatings for Manufacturing, Fuel Cell and Biomedical Applications, DOI (2010).
- [77] A.J.M. de Oca-Valero, Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2002.
- [78] H. Wriedt, J.J.B.o.A.P.D. Murray, The N-Ti (nitrogen-titanium) system, 8 (1987) 378-388.
- [79] S. Yu, Q. Zeng, A.R. Oganov, G. Frapper, L.J.P.C.C.P. Zhang, Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study, 17 (2015) 11763-11769.
- [80] E. Ajenifuja, G. A. Osinkolu, A. Yisau Fasasi, D. A. Pelemo, E. I. Obiajunwa, Sputtering-pressure dependent optical and microstructural properties variations in DC reactive magnetron sputtered titanium nitride thin films, 71 (2012) 181-188.

- [81] S. Zhang, F. Yan, Y. Yang, M. Yan, Y. Zhang, J. Guo, H.J.A.S.S. Li, Effects of sputtering gas on microstructure and tribological properties of titanium nitride films, 488 (2019) 61-69.
- [82] J. Musil, Š. Kos, M. Jaroš, R. Čerstvý, S. Haviar, S. Zenkin, Z. Číperová, Coating of overstoichiometric transition metal nitrides (TMN_x (x > 1)) by magnetron sputtering, Japanese Journal of Applied Physics, 58 (2018) SAAD10.

CHAPITRE II

Techniques d'élaboration et de caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons rassemblé un aperçu général des techniques de préparation des couches minces. Nous discuterons en détail du processus de pulvérisation et des techniques de pulvérisation magnétron que nous avons utilisées pour la préparation des films TiN et TiMoN. Nous avons également passé en revue les techniques les plus importantes qui sont conduites pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques, la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage SEM, la microanalyse des rayons X (EDX, WDS), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS), et la spectroscopie Raman. Ensuite, nous avons passé en revue les techniques utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques et tribologiques des films obtenus, la nano-indentation et le tribomètre bille on disk (CSM, HIGH-TEMPERATURE TRIBOME)

II.2. Techniques de dépôt de revêtements durs

Les procédures utilisées pour appliquer des revêtements durs sont présentés dans le tableau II.1. Le CVD et le PVD sont deux méthodes de dépôt courantes utilisées pour fournir des revêtements durs sur les outils de coupe et les aciers d'usinage (Tableau II. 1) [7].

Tableau II. 1. Méthode de dépôt des couches minces [8, 9].

Dépôt chimique	Les dépôts chimiques	1. Techniques de centrifugation sol-gel	
		2. Dépôt de bain chimique (CBD)	
		3. Pyrolyse par pulvérisation	
		4. Galvanoplastie	
	Techniques chimiques humides (CVD)	1. CVD à pression atmosphérique (APCVD)	
		2. Pression légal (LPCVD)	
		3. PECVD amélioré par plasma	
		4. Dépôt de couche atomique (ALD)	
		5. CVD organométallique (MOCVD)	
		6. MCV induite par laser (LCVD)	
Dépôt physique	Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	Technique d'évaporation	1. Évaporation thermique sous vide d'électrons
			2. Évaporation par faisceau
			3. Évaporation du faisceau laser
			4. Évaporation à l'arc
			5. Épitaxie par faisceau moléculaire
			6. Évaporation du placage ionique
	Technique de pulvérisation	1. Pulvérisation à courant continu (Sputtering DC)	
		2. Pulvérisation radiofréquence (pulvérisation RF)	

II.2.1. Pulvérisation

La pulvérisation a d'abord été expérimentée dans un tube à décharge à gaz DC par Grove en 1852. Il a découvert que la surface cathodique du tube à décharge était pulvérisée par des ions énergétiques dans la décharge gazeuse et que des matériaux cathodiques se déposaient sur la paroi interne du tube à décharge. La pulvérisation était considérée comme un phénomène indésirable à l'époque car la cathode et la grille du tube à décharge gazeuse étaient endommagées. Cependant, la pulvérisation est maintenant largement utilisée pour le nettoyage et la gravure de surface, le dépôt de couches minces, l'analyse de la surface et les couches de surface [10].

La pulvérisation cathodique est une technologie de fabrication de couche mince largement utilisée dans des secteurs tels que le traitement des semi-conducteurs, le traitement de surface et la production de bijoux. L'utilisation industrielle la plus courante est le dépôt de métal, ainsi que les matériaux isolants. La pulvérisation cathodique est la technique d'accélération des atomes ionisés dans une surface afin d'éjecter les atomes de cette surface dans leur forme la plus basique. Les atomes éjectés peuvent alors se condenser sur l'échantillon, formant une fine couche de la substance éjectée. Le dépôt par pulvérisation cathodique est le nom de cette procédure. Le même mécanisme physique peut être utilisé pour éliminer le matériau indésirable d'un échantillon, les atomes éjectés étant rassemblés sur le bouclier de la chambre dans cette situation. La gravure par pulvérisation est le nom de cette dernière méthode. [11].

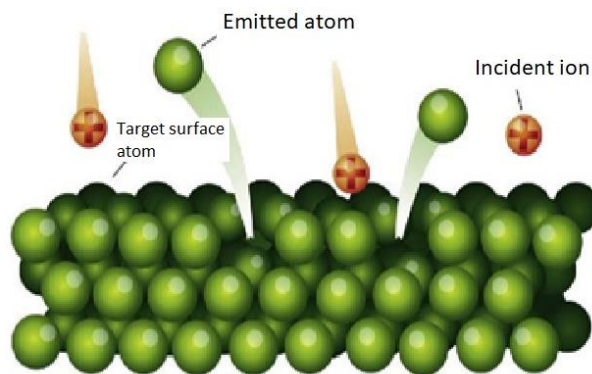


Fig. II. 1. Le principe de la pulvérisation [12]

Le bombardement ionique est accéléré dans un substrat à la suite d'une accélération par un potentiel d'accélération dans la chambre de pulvérisation. L'argon (Ar) est couramment utilisé pour le bombardement dans les applications industrielles à grande échelle de la production de circuits intégrés, en raison de son faible coût et de son inertie chimique. L'argon a également l'avantage d'avoir une masse atomique similaire à celle de plusieurs métaux souvent utilisés dans les circuits

intégrés (CI), notamment la fabrication de Ti, Al et Cu. Dans les procédures de pulvérisation, l'énergie d'accélération du bombardement ionique est naturellement délivrée par la chute de potentiel entre le gaz plasma ionisé et la surface bombardée. Une fois que le bombardement ionique entre en collision avec la surface de la cible, les atomes de la cible peuvent être éjectés pour se condenser sur une surface de substrat afin de construire un film mince [11].

Le rendement de pulvérisation est le paramètre important caractérisant le processus de pulvérisation. Il est défini comme le nombre d'atomes pulvérisés (N_e) par particules incidentes (N_i).

$$Y = \frac{N_e \text{ (nombre d'atomes émis)}}{N_i \text{ (nombre de projectiles)}} \quad \text{II.1}$$

La Figure II. 2. montre l'évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions incidents. Sur La courbe, quatre régions peuvent être distingués à partir de l'énergie d'ions incidents [13] :

- A faible énergie, un seuil de pulvérisation qui est la valeur d'énergie des ions incidents nécessaire pour que la pulvérisation puisse avoir lieu.
- Au-dessus de l'énergie de seuil, le rendement de pulvérisation a une croissance quadratique, puis linéaire jusqu'à atteindre un maximum.
- A des énergies élevées, au fur et à mesure que les ions pénètrent plus profondément dans le solide de surface à des énergies croissantes, le rendement de pulvérisation chute rapidement.

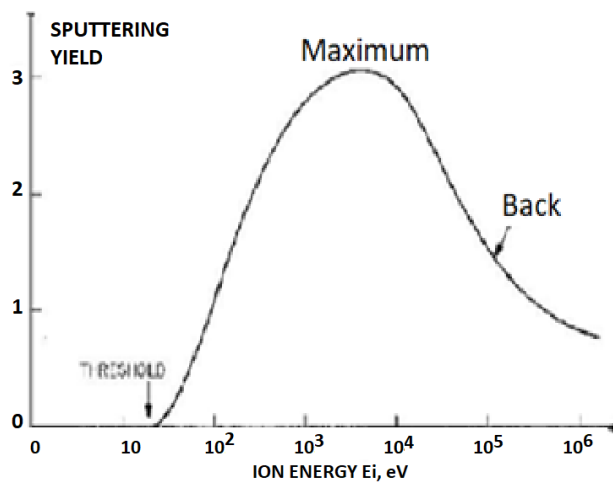


Fig. II. 2. Évolution du rendement de pulvérisation par rapport à l'énergie des ions incidents [13].

Le rendement de pulvérisation change en fonction de plusieurs facteurs, principalement de la nature de la cible, du type de d'ions incident et de leurs énergies. Aussi il est soumis à d'autres paramètres comme l'orientation de la trajectoire de l'ion incident par rapport à la cible et la température. La figure II. 3. montre comment le rendement de pulvérisation change avec le changement des solides bombardés par les mêmes ions Ar^+ .

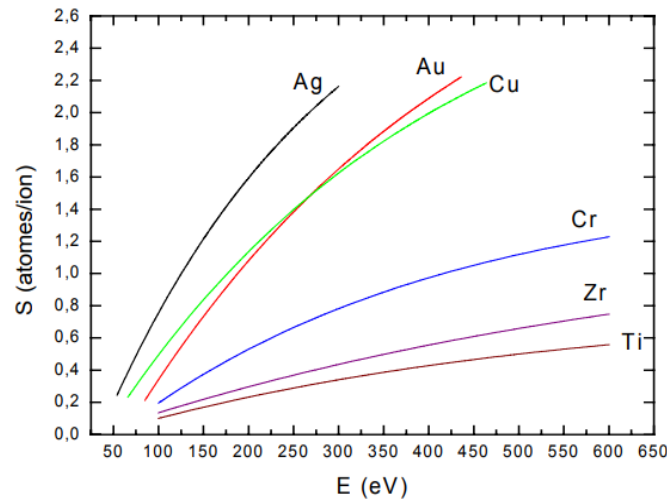


Fig. II. 3. Rendement de pulvérisation magnétron de différents métaux en fonction de la puissance (pour Ar^+ d'énergie comprise entre 0 et 600 eV) [13].

Les rendements de pulvérisation obtenus avec les ions incidents Ar^+ et Ne^+ pour plusieurs métaux, à des énergies incidentes différentes, sont présentés sur la figure II. 4. On aperçoit que le rendement de pulvérisation augmente avec l'augmentation de l'énergie et qu'il change d'une façon périodique avec le nombre atomique de l'élément.

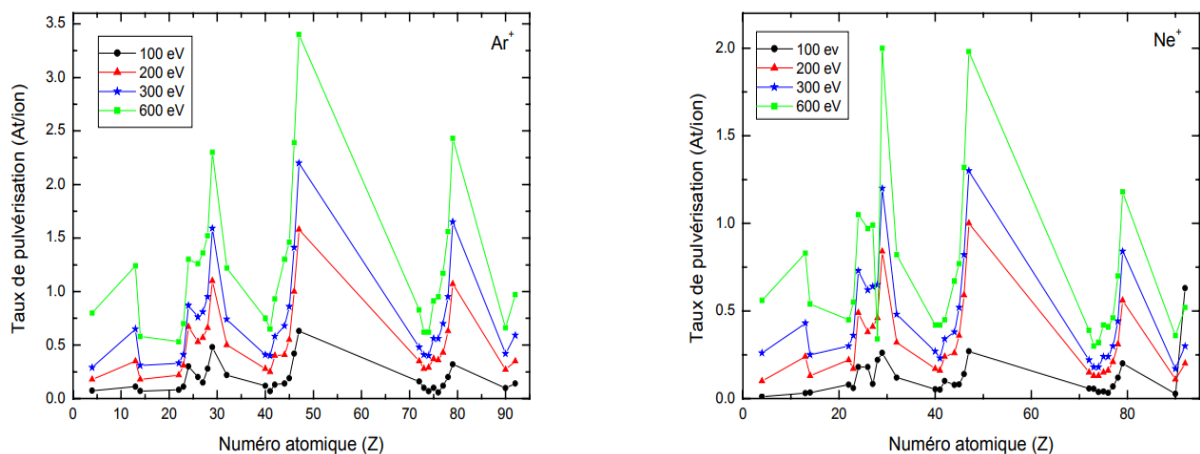


Fig. II. 4. Evolution du rendement de pulvérisations obtenues avec les ions incidents Ar^+ et Ne^+ pour plusieurs métaux, à des énergies incidentes différentes [7].

II.2.2. Mécanismes de pulvérisation

Quand un ion frappe la cathode, de nombreuses interactions peuvent apparaître à sa surface comme illustrer sur la figure II. 5. Ces interactions englobent le dégagement des atomes neutres ou ionisés, rétrodiffusion, émission de rayons X, génération de photons, émission d'électrons secondaires, et désorption des atomes de gaz à partir de la surface de la cible. Plusieurs opérations supplémentaires peuvent apparaître en outre dans la cible, y compris la génération de cascades de collision, la création de défauts ponctuels, le chauffage local, l'apparition de plages amorphes et l'implantation [8].

Dans le processus de pulvérisation illustré sur la figure II. 5, la particule impactée casse les liaisons et déloge les atomes si elle entre en collision avec la surface du solide avec suffisamment d'énergie. Les atomes pulvérisés sont des atomes qui ont été détachés d'un solide. La pulvérisation est classée en quatre catégories d'énergie, allant d'une énergie proche de l'énergie de liaison à plusieurs MeV [13].

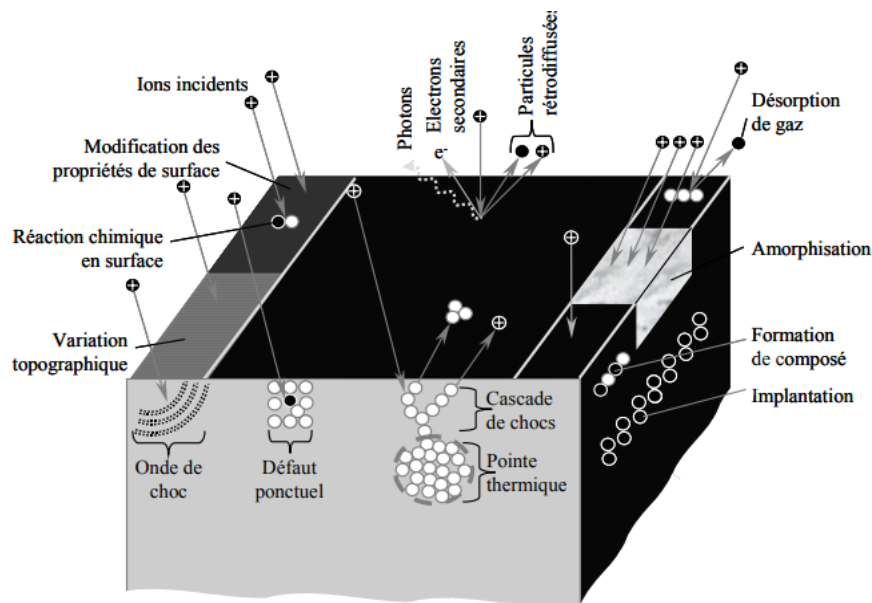


Fig. II. 5. Le principal processus physique produit dans la technique de pulvérisation cathodique (Weissmantel, 1983) [14].

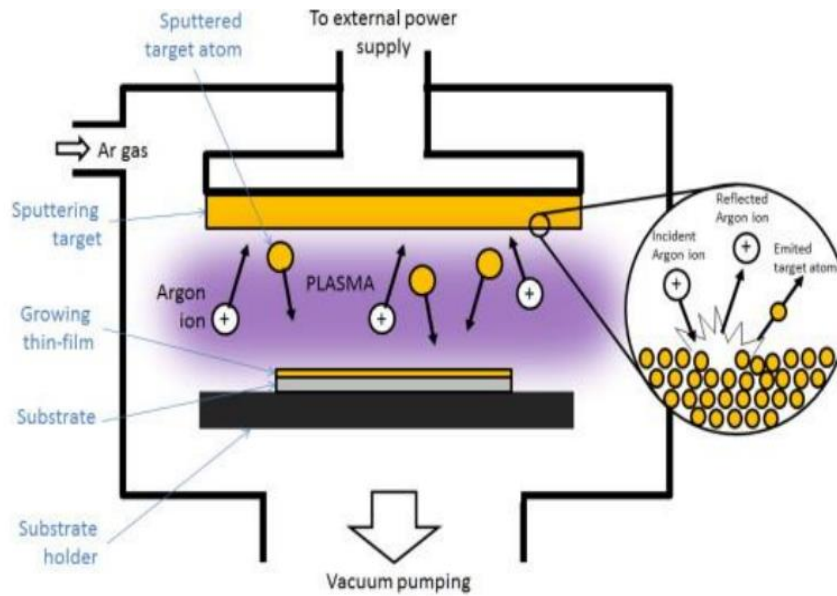


Fig. II. 6. Vue schématique de la pulvérisation et de la croissance des couches minces [15]

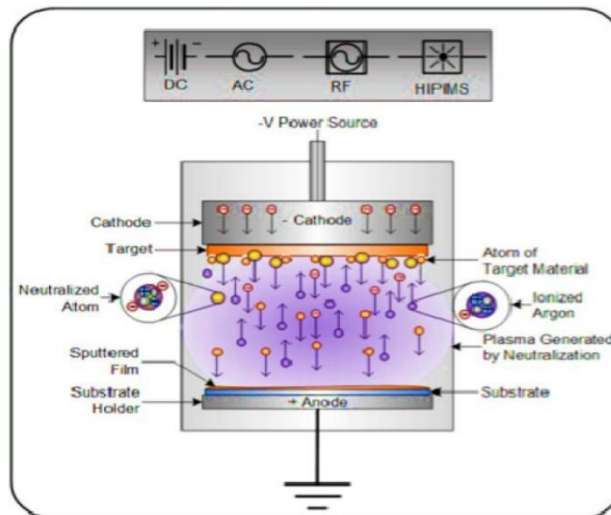


Fig. II. 7. Diagramme-pulvérisation-processus [16].

II.2.2.1. Mécanisme de pulvérisation magnétron

De nombreuses applications ont été reconnues pour la pulvérisation. Cependant, le faible taux de dépôt, la faible efficacité d'ionisation du plasma et les effets de chauffage du substrat limitent cette technique. En raison des variations de vitesse de pulvérisation et des températures de fusion élevées, les alliages et les métaux réfractaires, en particulier, présentent des défis. De plus, sous une faible pression de travail, les composés peuvent se dissocier en leurs constituants chimiques. Les progrès de la pulvérisation magnétron ont résolu ces problèmes. La conception derrière cette

technologie est d'utiliser un champ magnétique spécifiquement adapté sur la cathode (cible) pour produire des pièges à électrons. Le champ magnétique développe la longueur du trajet des électrons primaires et secondaires et les pousse à se piéger dans une zone localisée à proximité de la cathode à des tensions inférieures à celles des systèmes à diodes (500 - 600 V). Ces électrons jouent un rôle important dans le maintien du plasma et augmentent la possibilité de collision entre les atomes ionisés et les électrons. L'augmentation de la densité de courant ionique fournie à la cathode en raison de l'efficacité d'ionisation élevée est liée au taux d'érosion cible.

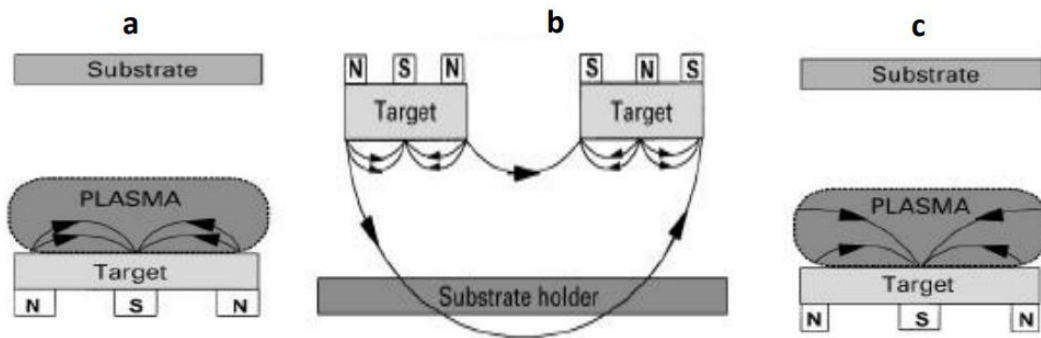


Fig. II. 8. Vue schématique de : a) la pulvérisation magnétron conventionnelle, b) la pulvérisation magnétron déséquilibrée double c) la pulvérisation magnétron déséquilibré [17]

Il existe trois principaux types de conception de magnétron, y compris les processus de pulvérisation DC, RF et magnétron réactif :

➤ **Pulvérisation magnétron DC (courant continu) :** est l'une des applications les plus simples et les plus anciennes du processus de pulvérisation cathodique. Initialement, les revêtements de pulvérisation cathodique se concentraient principalement sur des films métalliques sur des substrats métalliques. Ce processus de pulvérisation cathodique à diodes était l'une des techniques de pulvérisation cathodique les plus courantes disponibles sur le marché jusqu'aux années 1960. Dans ce processus, la cathode (cible) est connectée directement au potentiel négatif de l'alimentation et l'anode (substrat) est mise à la terre dans des conditions de basse pression et de vide. Pendant la pulvérisation, un courant électrique continu généralement compris entre -2 et -5 kV est ensuite appliqué au matériau de revêtement cible qui est la cathode ou le point auquel les électrons pénètrent dans le système appelé polarisation négative. Une charge positive est appliquée au substrat à revêtir qui devient l'anode, comme le montre la figure II. 4 a. Ces ions entreront en collision avec le gaz près de la région de la cathode pour produire des électrons secondaires qui maintiennent la décharge dans les molécules de plasma dans la gamme 10–350 kHz. Dans le cas de DC (Direct Current), la cible est

directement conductrice d'électricité et peut fonctionner jusqu'à des niveaux de puissance d'environ 70 W/cm^2 en moyenne sur la cible. Pour un magnétron circulaire de 100 mm, les alimentations sont qualifiées pour délivrer jusqu'à 5 kW dans le plasma [18]. Cela se traduira par des taux de dépôt sur des substrats statiques de plusieurs micromètres par minute, ce qui convient aux procédures à haute cadence de production. La puissance nécessaire dépend de la taille de la cible, ce qui permet aux gros magnétrons de consommer jusqu'à 50 kW. Par conséquent, la pulvérisation magnétron à courant continu est utilisée dans différents domaines industriels dont les circuits microélectroniques, les films de résistance électrique (Ni-Cr pour les jauges de contrainte), les films magnétiques (Fe, Co-Pt, Co-Cr, Co-Ni), les rubans et têtes de films magnétiques, dispositifs de stockage optique, films anticorrosion (Cr-Ni), fibres de verre et capteurs de gaz. Cependant, les principaux inconvénients de la pulvérisation magnétron DC seraient la très faible vitesse de dépôt ($\sim 10\text{-}20 \text{ nm/min}$), les matériaux conducteurs ne peuvent être déposés, et la haute pression nécessaire pour obtenir le plasma peut dégrader la qualité du film par rapport à la pulvérisation magnétron RF. [18, 19]

➤ **Mécanisme de pulvérisation magnétron RF (radiofréquence) :** Le magnétron à courant continu ne fonctionnera pas si une cible isolante est utilisée, car aucun courant ne peut y circuler (Fig. II. 9b) [18]. Par conséquent, cela se fait en appliquant un potentiel RF à la cible en utilisant un courant alternatif à haute fréquence (généralement 13,56 MHz). Les électrons générés se déplacent sur une longue distance pendant chaque demi-période, augmentant ainsi la probabilité d'ionisation supplémentaire des atomes de gaz inerte. (Ar^+) et générant un plasma haute densité stable qui améliore l'efficacité du processus de pulvérisation. De plus, l'efficacité d'ionisation obtenue dans le processus de magnétron RF conduit à maintenir la décharge à une pression de fonctionnement inférieure (P comprise entre 1 et 15 mTorr) et à une tension de fonctionnement inférieure (V comprise entre -500, -1012 V) à celles du mode de pulvérisation de base [18, 20, 22]. La pulvérisation magnétron RF peut être utilisée pour différents types de films tels que les polymères, les céramiques ou les composés isolants ainsi que les matériaux ioniques, covalents et métalliques. La pulvérisation nécessite un réseau d'adaptation de résistivité pour garantir que la puissance maximale est absorbée dans le plasma. Bien que les équipements de pulvérisation RF (fournisseurs d'énergie notamment) soient plus coûteux que le magnétron DC, la pulvérisation magnétron RF offre de nombreux avantages : utilisation de cibles non conductrices, effets de charge et arc réduit grâce à l'utilisation du champ électrique alternatif. Les films passifs et isolants et les résistances électriques sont une autre application industrielle pour leur utilisation dans la microélectronique et les jauges de contrainte.

II.2.2.2. Mécanisme de pulvérisation magnétron réactif

Certains matériaux diélectriques peuvent être pulvérisés par pulvérisation magnétron RF ou DC dans une atmosphère de gaz réactif. Le procédé de pulvérisation cathodique réactive au magnétron est utilisé pour former des films par Co-déposition et réaction des constituants ou par la réaction des espèces déposées avec l'environnement gazeux ou vapeur ambiant [23]. L'argon est injecté à l'intérieur de la chambre de dépôt comme gaz porteur dans un mélange avec de petites quantités d'un deuxième gaz réactif. Le gaz réactif, généralement est l'azote ou de l'oxygène, utilisé pendant le processus de pulvérisation réagit avec la surface cible ainsi que les atomes métalliques pulvérisés et forme ainsi un film mince sur la surface du substrat ainsi que sur les parois de la chambre recevant les particules pulvérisées. Ces réactions affectent l'ensemble de la procédure [24]. Un film ne se formera que si le produit est non volatil. La Co-déposition d'espèces réactives ne garantit pas nécessairement l'activation de la réaction chimique [23]. Un dépôt réactif par pulvérisation peut également se produire si les particules pulvérisées réagissent avec des espèces adsorbées déjà présentes sur la surface du substrat (par exemple des contaminants). Généralement, pour un dépôt à basse température, certaines des espèces réactives doivent être condensables avec les autres gazeuses [23].

La pulvérisation cathodique réactive peut également être utilisée pour déposer des films par réaction chimique entre le matériau cible et le gaz introduit dans la chambre à vide où les compositions de ces films peuvent être contrôlées en ajustant la pression relative du mélange entre les ions Ar et les gaz réactifs. La pulvérisation magnétron réactive peut être utilisée non seulement pour la pulvérisation de nitrures, d'oxydes, de carbures et d'autres composés, mais aussi pour la production de films nano-composites de petite taille de grain (1–20 nm) [24], qui présentent des propriétés uniques et améliorent leur performances et applications. Ces films sont utilisés pour les interférences électromagnétiques, les écrans LCD, les écrans chauffants pour les véhicules et les avions et dans les panneaux solaires [23].

Par exemple, la pulvérisation d'une cible recouverte d'oxyde n'est généralement pas souhaitable car le taux de pulvérisation de l'oxyde est bien inférieur à celui du métal, et l'apparition d'une surface isolante sur la cathode provoque des arcs si un courant continu est utilisé. Cet effet est particulièrement difficile à résoudre pour la plupart des oxydes (par exemple les oxydes d'aluminium et de titane) car la vitesse de dépôt des oxydes est très faible. Cependant, les oxydes de matériaux tels que l'indium, le zinc et le TiN peuvent être pulvérisés à partir d'une cible d'oxyde métallique en mode DC, sans formation d'arc, et ont été largement utilisés pour le revêtement de verre architectural. Afin

de diminuer l'influence de l'effet d'arc, des tensions alternatives peuvent être appliquées pour empêcher l'accumulation de charges dans la couche diélectrique à la surface de la cible [25]

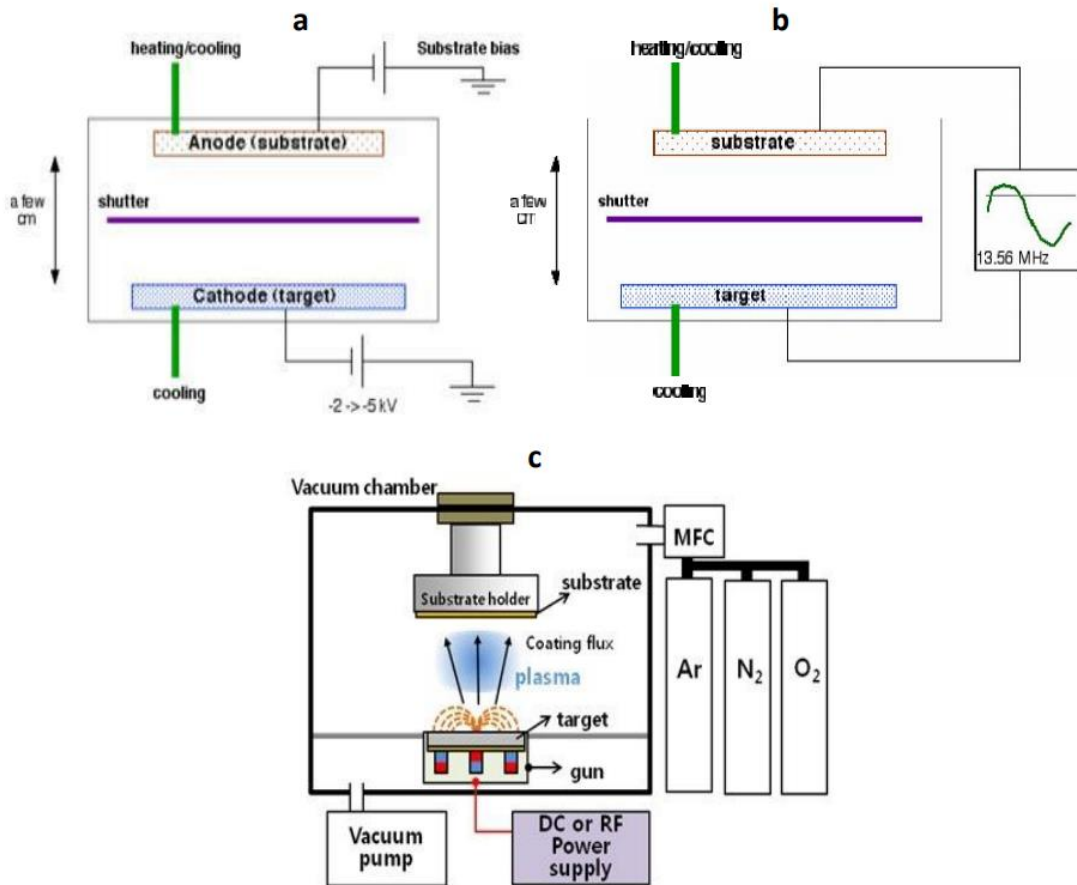


Fig. II. 9. Représentation schématique de a) DC, b) RF, c) dépôt par pulvérisation magnétron réactive.

Tous les films que nous avons étudiés ont été déposés par pulvérisation magnétron. Le choix de cette technique pour la déposition de nos revêtements s'est imposé grâce aux nombreux avantages de cette technique, notamment :

- La possibilité de déposer des nitrures, carbures, oxydes, etc.,
- La capacité à maîtriser les paramètres de dépôt lors de la croissance du revêtement, ce qui permet d'étudier l'influence de chaque paramètre sur les caractéristiques globales du film obtenu et de réaliser des revêtements à des vitesses de dépôt bien maîtrisées
- La couverture intégrale des surfaces revêtues,
- Haute pureté des revêtements du produit.

La machine de dépôt par pulvérisation magnétron que nous avons utilisée dans cette recherche (Nordiko 3500) (Fig. II.10).



Fig. II. 10. Machine de dépôt par pulvérisation cathodique (Nordiko 3500)

II.2.3. Croissance des couches minces

II.2.3.1. La nucléation et la croissance du film

Des études réalisées par diffraction des rayons X, diffraction optique et principalement par diffraction électronique ont permis d'admettre qu'il existe trois mécanismes de nucléation et de croissance des couches minces (Fig. II. 11), qui dépendent des paramètres thermodynamiques du dépôt et de l'interaction surface du substrat entre les adatoms (addition des atomes) et le matériau du substrat [14].

Tous les dépôts de couche mince à partir d'une phase vapeur se développent en trois étapes principales : au début, la création des espèces appropriées à déposer sur les substrats (composés ioniques, atomiques ou moléculaires) par la gravure Ar^+ de la surface cible. Ensuite, transport de ces espèces de la source (cible) à la surface du substrat avec ou sans collisions entre atomes et molécules. Puis en dernier lieu, la condensation de ces espèces par des réactions chimiques ou électrochimiques et la formation de film à la surface du substrat [27].

➤ *Nucléation*

Les adatoms pulvérisés atteignant le substrat perdent leur énergie cinétique (diffusée physiquement à partir de la surface cible). Thermodynamiquement, ces espèces ne sont pas en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface. Dans cette condition, ces espèces interagissent les unes avec les autres et forment des clusters qui sont également appelés des îlots. Ces derniers sont instables et ont tendance à être adsorbés. Dans certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à se développer. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est levée. Les clusters croissent en taille et en nombre pour atteindre une densité maximale de nucléation ; c'est ce qu'on appelle l'étape de nucléation. La taille des clusters dépend de nombreux paramètres tels que le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, la diffusion thermique et le type de substrat. Le film en forme d'îlot peut croître parallèlement ou verticalement par diffusion des espèces pulvérisées à la surface du substrat. Dans les procédés PVD, la croissance latérale à ce stade est plus importante que la croissance perpendiculaire.

➤ *Fusion*

Les îlots se développent largement et finissent par former une couche continue. Dès que deux îlots sont suffisamment proches pour interagir, elles commenceront à se restructurer pour minimiser leur énergie totale de surface. La diffusion superficielle continue d'altérer la forme du grain jusqu'à ce que celui-ci atteigne sa forme d'équilibre. Ces îles plus grandes continuent à grandir, laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film passe ainsi d'un type d'îlot discontinu à un type de réseau poreux. Le remplissage de ces canaux et trous permet de former un film continu [24].

Ces surfaces récemment libérées sont souvent suffisamment grandes pour permettre la nucléation d'une nouvelle génération d'îlots, appelés noyaux secondaires. Il existe trois différents modes de croissance initiale des joints de grains :

1. Mode de croissance Vollmer-Weber ou mécanisme de croissance des îles : La croissance du mécanisme des îlots se produit lorsque les atomes du film se lient davantage les uns aux autres qu'à la surface du substrat. Dans ce cas, des îlots tridimensionnels sont construits et se développent directement sur la surface du substrat. De petits amas d'atomes se nucléent directement sur le substrat puis s'étendent en trois dimensions sous forme d'îlots. Cela se

produit lorsque les atomes déposés sont plus fortement liés les uns aux autres qu'au substrat (Fig. II.10.a).

2. Mode de croissance de Frank-Van der Merwe : Le mécanisme de croissance couche par couche de Frank-van der Merwe se produit lorsque les atomes du film mince se lient davantage au substrat qu'entre eux. La croissance de la couche suivante ne commence qu'à la formation complète de la couche précédente, il y a donc évidemment croissance 2D (Fig. II.10.b).

3. Mode de croissance Stranski-Krastanov : Ce mode est une combinaison des deux modes précédents. Il représente la situation dans laquelle le développement bidimensionnel (en couches) se transforme en croissance tridimensionnelle (îlot). La formation d'îlots tridimensionnels se produit une fois la croissance de la couche bidimensionnelle terminée. La nature et l'épaisseur de la couche bidimensionnelle (souvent appelée couche Stranski - Krastanov) dépendent de chaque cas (Fig. II.10.c).

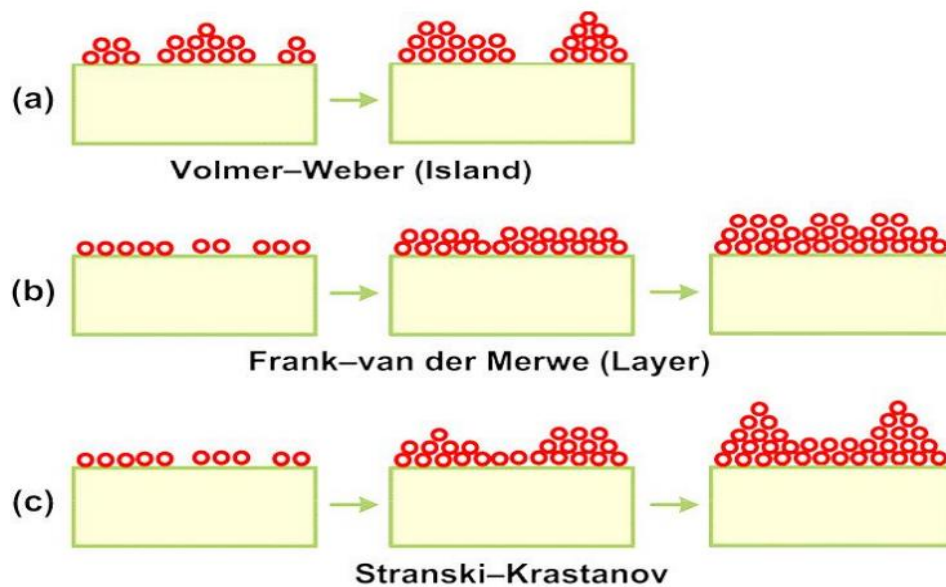


Fig. II. 11. Trois modes de croissance différents, a) croissance de l'île Volmer-Weber, b) croissance de la couche Frank-Van Der Merwe, c) couche Stranski-Krastanov plus croissance de l'île.

II.2.3.2. La microstructure de la croissance des couches minces par pulvérisation

La microstructure des films minces est liée à la mobilité des adatoms au cours de la croissance. L'apport d'énergie aux atomes est assuré par le mécanisme suivant :

- Effet thermique,

- Bombardement ionique,
- Réactions chimiques au niveau du substrat.

Les effets produits par ces mécanismes dans la croissance des couches minces peuvent être expliqués par le modèle de zone de structure (SZM).

Quel que soit le type de matériau, le modèle SZM (Structure Zone Model) permet de prédire la morphologie et la microstructure des films en fonction des adatoms, la température du substrat, la pression de travail finale, la tension de polarisation appliquée au substrat et les propriétés thermiques de la cible [14]. La température et la pression sont les caractéristiques les plus critiques qui ont un impact sur la microstructure du film. Les processus de dépôt modernes, comme la pulvérisation, peuvent produire une large gamme de revêtements basés sur la mobilité des atomes déposés sur la surface du substrat, qui peut être améliorée en augmentant la température de dépôt. La mobilité augmentée des atomes permet la formation de films minces avec une cristallisation importante. La faible mobilité des atomes, en revanche, conduit à la production de films amorphes [30]. Pour mieux comprendre l'impact des paramètres de dépôt sur la structure du revêtement, des modèles de zones structurales multiples (SZM) ont été proposés pour décrire les modes de croissance des couches minces en fonction de la température et la pression de fonctionnement [30, 31]. Premièrement, pour les films d'évaporation très épais, *Movchan* et *Demchishin* ont proposé un modèle à trois zones basé sur les variations de température [32]. Le modèle a été développé par *Thornton* et étendu pour inclure les effets de la pression de travail (P) et du rapport de température T_s/T_f (T_s est la température du substrat et T_f le point de fusion du matériau de pulvérisation). Aussi, une zone de transition (T) entre la 1^{ère} et la 2^{ème} zone été considérée également par *Thornton* (Figure II-11). Le modèle est appelé modèle *Movchan-Demchishin-Thornton* (MDT) [33].

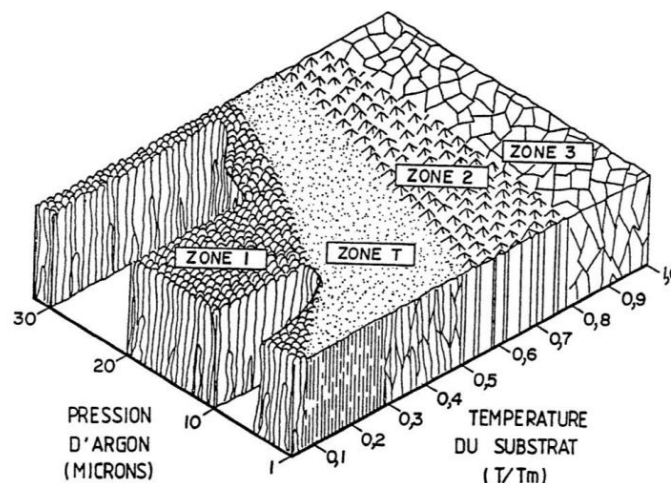


Fig. II-12. Diagramme de Thornton des zones de microstructure [33].

Zone 1 : La première zone est quand $T_s/T_f < 0,3$; composée de petits grains allongés avec une morphologie poreuse et des grains faiblement liés. La structure en colonnes est associée à un faible taux de diffusion, ainsi à une faible mobilité des atomes qui sont associés à une vitesse variable lorsque les colonnes se développent et à divers angles d'incidence auxquels les atomes frappent la surface du substrat [14].

Zone 2 : La deuxième zone, ($0,3 < T_s/T_f < 0,5$), est caractérisée par la croissance de colonnes cristallines uniformes en continu à partir de la surface du substrat. La taille des grains augmente et peut se développer dans toute l'épaisseur du film. Les extrémités des grains à la surface conduisent à une surface facettée. [31, 33]

Zone T : ($0,2 < T_s/T_f < 0,4$), une faible pression de gaz et des températures basses conduisent à une morphologie de transition. Elle se caractérise par une faible rugosité de surface et des grains fibreux denses. Ces films sont également amorphes ou nanocristallins et la diffusion des joints de grains sont fortement limitées, ce qui conduit à une croissance compétitive des grains et à des grains en forme de V avec une structure granulaire non homogène dans l'épaisseur du film. À des températures plus élevées, la diffusion en volume et la recristallisation conduisent à des films denses avec de gros grains.

Zone 3 : ($0,5 < T_s/T_f < 0,75$), Cette structure se distingue par des grains globulaires, ce qui est une indication claire que la croissance des cristaux a été bloquée périodiquement. Ces types de structures sont généralement attribués à la plage de température élevée du substrat. Pour $T_s/T_f \geq 0,75$, la cristallisation et la croissance des grains deviennent essentielles [31, 33].

Récemment, Anders a publié un modèle étendu (figure II.12) du modèle de Thornton [33, 34] qui a substitué le rapport T_s/T_f par la température généralisée T^* , qui intègre la température homologue et le décalage de température imposé par l'énergie potentielle des particules atteignant la surface. La pression linéaire a également été remplacée par un axe logarithmique représentant le flux d'énergie normalisé E^* , représentant les effets de déplacement et d'échauffement générés par l'énergie cinétique des particules. Enfin, il a remplacé l'axe z par l'épaisseur nette du film t^* qui peut être négative dans le cas de décapage ionique.

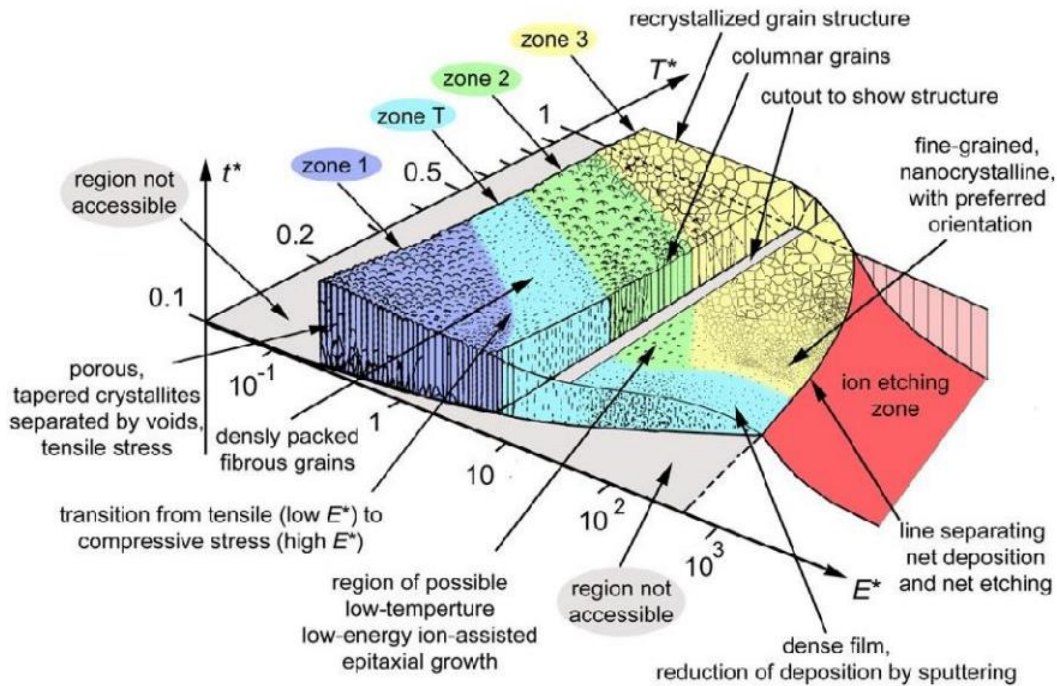


Fig. II. 13. Diagramme de zone de structure d'Anders [30]

II.3. Techniques de caractérisation des couches minces

La caractérisation est une étape importante dans le développement des matériaux de meilleure qualité. Les techniques de caractérisation structurale, mécanique et tribologique nous permettent également de mieux comprendre les propriétés des revêtements durs et aident en conséquence les chercheurs à mieux comprendre le domaine d'application correspondant en fonction des propriétés présentées par les couches minces.

Une variété de méthodes de techniques de caractérisation physico-chimique et structurale, telles que la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microanalyse des rayons X EDS, et WDS, le microscope à force atomique (AFM), (XPS) et la spectroscopie Raman ont été adoptées pour étudier la structure, la chimie et la cristallographie des revêtements en couches minces. Mouillage et énergie de surface déterminés à l'aide de la mesure de l'angle de contact. Les méthodes de nano-indentation, couramment utilisées pour évaluer les propriétés mécaniques des films minces, sont également incluses. Les contraintes résiduelles du film ont été déterminées à l'aide de la formule de Stoney [35]. De plus, les tests d'usure sont brièvement présentés. Dans la deuxième partie de cette section, les détails de ces méthodes de caractérisation utilisées dans cette thèse sont résumés.

Dans cette partie, nous introduisons les techniques utilisées disponibles pour la caractérisation de nos revêtements, consistant en une analyse de phase, une élucidation structurale, une caractérisation compositionnelle, une analyse de surface et microstructurale, qui ont une forte incidence sur les propriétés des matériaux, et enfin, mécanique et caractérisation tribologique.

II.3.1. Caractérisation structurale et physico-chimique

II.3.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est couramment appliquée pour l'analyse de la structure des matériaux. Cette technique est populaire car elle est à la fois non destructive et peut être appliquée quasiment à tous les échantillons solides sans aucune technique de préparation spéciale. Les données délivrées par XRD s'intéressent à la périodicité dans une structure. Chaque atome dans une structure périodique agit comme un point de diffusion pour les ondes. Ces ondes dispersées peuvent interférer de manière constructive pour former des pics d'intensité aigus. Les conditions d'interférence constructive sont illustrées par la loi de Bragg, comme présenté ci-dessous dans l'équation (II. 1) avec un modèle simplifié présenté dans la figure II. 13 :

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

Où ' θ ' est l'angle d'incidence, ' n ' est l'ordre de diffraction, ' λ ' est la longueur d'onde du faisceau et ' d ' est l'espacement entre les plans de diffraction. Il illustre la relation entre l'angle de diffusion, la longueur d'onde du rayonnement et l'espacement entre les plans des atomes. En effet, les distances entre les plans atomiques dépendent de la taille et de la distribution des atomes [36, 37].

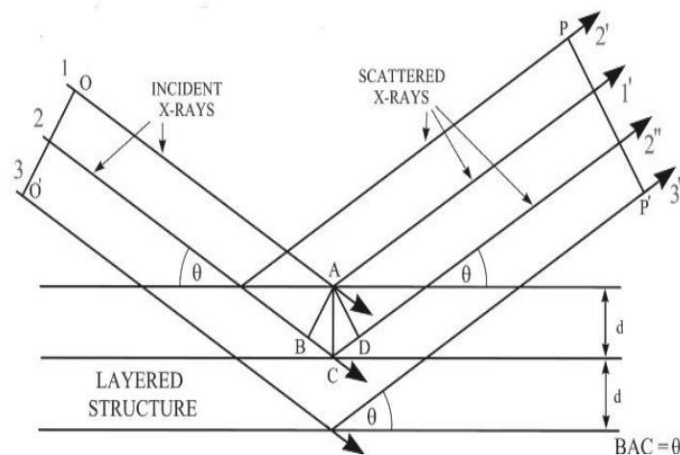


Fig . II. 14. Principe géométrique de la diffraction X.

XRD fournit des informations sur la structure cristalline puisque la périodicité et la symétrie sont des composants des structures cristallines ordonnées. Des distorsions ou des altérations de la structure périodique peuvent également être observées à travers des distorsions dans le diffractogramme des rayons X, ce qui fournit des informations sur la taille des grains, l'épitéxie et la texture. Dans notre travail, La structure cristalline du film a été obtenue par diffraction de rayons X (DRX) à l'aide d'un SIEMENS D500, avec une radiation Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), une source de rayons X de 40 kV/30 mA, une vitesse de balayage de 10°/min et une taille de pas de 0,02° dans la plage 2 θ de 20 à 80°. La taille moyenne des grains cristallins et la microcontrainte interne ont été déterminées par la méthode de Williamson-Hall. L'équation mathématique est la suivante :

$$\beta \times \cos \theta = \frac{0.9 \lambda}{D} + \varepsilon \times (4 \sin \theta) \quad (\text{II. 2})$$

Où 0,9 est un facteur de forme sans dimension, λ la longueur d'onde des rayons X (en rad), β le resserrement de la ligne à mi-intensité (full width half maximum), θ l'angle de Bragg et ε est la micro-contrainte interne moyenne.

Les paramètres de maille (a , \AA) ont été calculés à partir de diagrammes de diffraction des rayons X en utilisant la loi de Bragg.

II.3.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique polyvalente utilisée dans de nombreux laboratoires industriels, ainsi que pour la recherche et le développement. En raison de sa résolution latérale élevée, de sa grande profondeur de mise au point et de son installation pour la microanalyse des rayons X, MEB est souvent utilisée dans la science des matériaux pour élucider la structure microscopique ou pour différencier plusieurs phases les unes des autres. Dans le système MEB, les électrons interagissent avec les échantillons pour produire des électrons secondaires et rétrodiffusés, qui seront collectés pour générer des micrographies d'électrons à balayage (Fig. II. 14). Des électrons rétrodiffusés ont été formés lorsqu'un électron incident frappe l'échantillon et est rebondi de l'échantillon. Les éléments avec des nombres atomiques plus élevés absorbent plus d'électrons incidents permettant à moins d'être rétrodiffusés, ce qui entraîne un contraste plus élevé avec différents éléments. L'électron de l'échantillon avec un excès d'énergie sera éjecté par des atomes près de la surface de l'échantillon (10 nm) et sera fortement affecté par la topographie de l'échantillon. [38].

Dans nos travaux, les morphologies en coupe de surface et de film ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à balayage d'émission de champ (Jeol JSM-6400F, 10 kV).

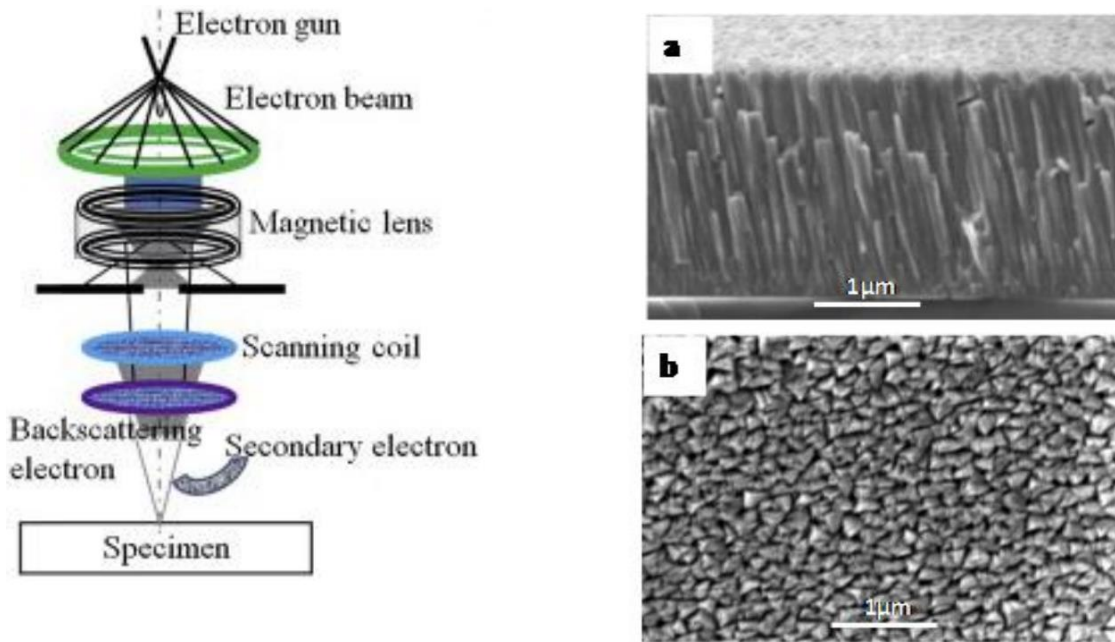


Fig. II. 15. Principe de fonctionnement d'une installation MEB : a) coupe transversale b) morphologie de surface des films minces [39]

II.3.1.3. Microanalyse des rayons X (EDX, WDS)

La qualification et la quantification de la composition chimique peut être réalisées avec la de l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) ou du WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Suite à leur ionisation par des électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X d'énergie spécifique et dont l'ordre de grandeur est le keV.

Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) : Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit tout le spectre des rayons X. Un analyseur multivoie classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon.

Spectroscopie dispersive en longueur d'onde (WDS) : Dans un spectromètre WDS, les rayons X de l'échantillon sont collectés sur un monochromateur à cristal. Selon l'angle entre le cristal et l'échantillon, le rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement [40].

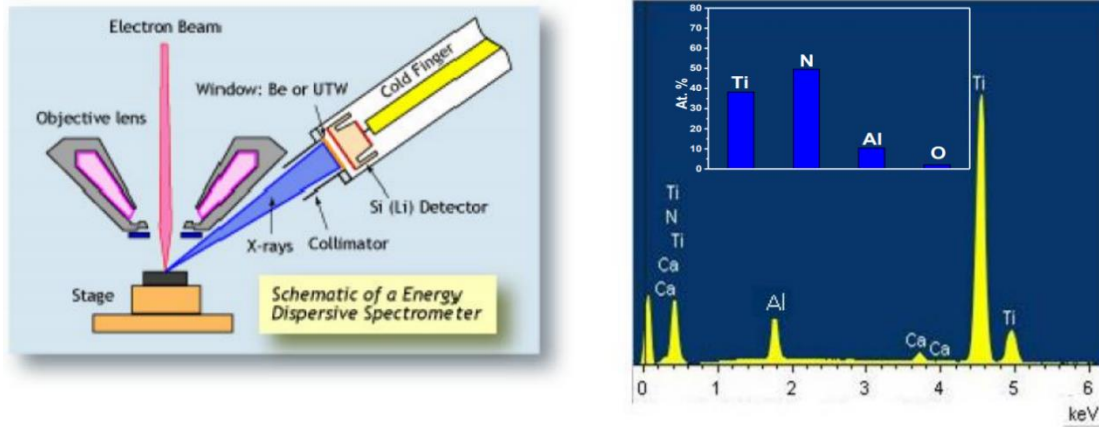


Fig. II. 16. a) Spectromètre à dispersion d'énergie schématique [41], b) Spectre d'énergie des rayons X (WDS) KeV [42]

II.3.1.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique largement utilisée pour imager la surface d'un échantillon. Il atteint des niveaux de très haute résolution pouvant atteindre le niveau atomique. Nous pouvons ainsi produire des images de surfaces à très haute résolution. La structure de base d'un microscope AFM est représentée schématiquement sur la figure II. 15. Lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon (à une distance de quelques dixièmes de nanomètre), des forces répulsives de Van der Waals entre les atomes de la pointe et ceux de la surface étudiée provoquent une déviation du faisceau qui dépend de la distance qui les sépare.

Un transducteur piézoélectrique est utilisé pour permettre le balayage de la surface de l'échantillon et la déviation du faisceau est généralement mesurée par la réflexion d'un faisceau laser. Le principal mode d'utilisation d'un microscope AFM est basé sur l'utilisation d'une boucle de rétroaction pour maintenir une distance constante entre la pointe et la surface analysée via un actionneur piézoélectrique. [43]

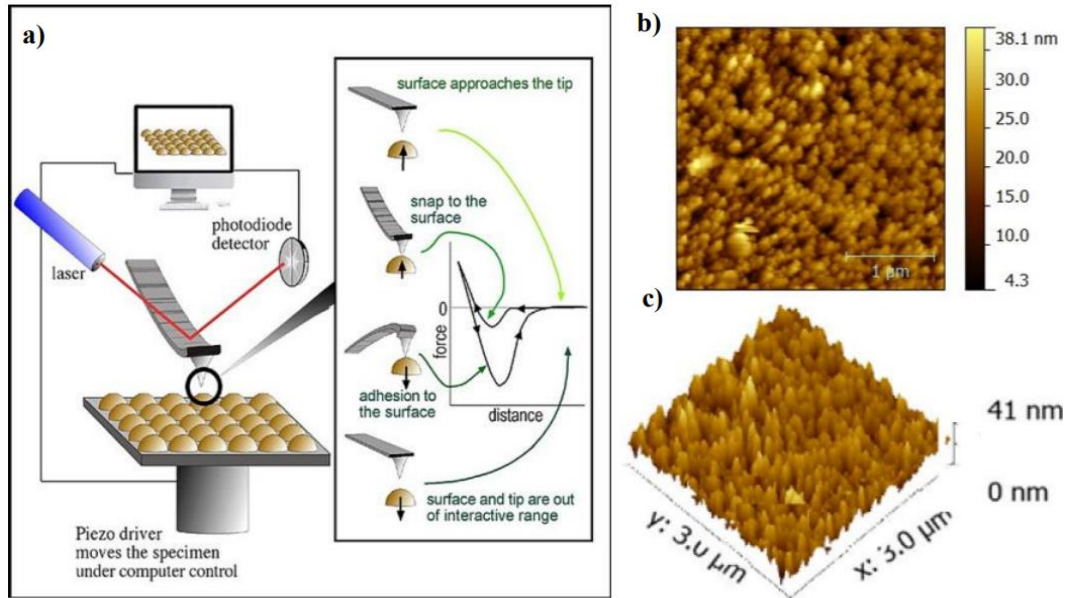


Fig. II. 17. a) Schéma de principe illustrant le principe du microscope à force atomique, b) 2D, c) 3D) Images AFM des couches minces [44]

II.3.1.5. Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) ou spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (ESCA) est une technologie remarquablement pratique pour analyser les couches superficielles minces. La technique est exprimée par Briggs and Seah. En XPS, le substrat est bombardé de rayons X avec une énergie bien définie. Les rayons X interagissent avec les électrons du noyau existant autour du noyau des différents atomes et, si ces électrons s'échappent de l'échantillon, sont émis à une énergie cinétique bien définie E_k , équation II. 3 :

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (\text{II. 3})$$

Où h est l'énergie des photons des rayons X, E_b est l'énergie de liaison des électrons et φ est le travail d'extraction qui est l'énergie nécessaire à l'électron pour se libérer de la surface.

L'énergie cinétique des photoélectrons provenant de différents types d'atomes et d'orbitales, et même du même type d'atome et d'orbitale dans divers états de liaison, a des énergies de liaison différentes. Par conséquent, en isolant les électrons avec une énergie cinétique différente dans un analyseur et en indiquant les résultats dans un spectre montrant l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie cinétique, les types d'atomes courants dans la couche de surface et leur abondance peuvent être déterminés.

Le XPS est sensible à la surface en raison du court libre parcours moyen inélastique (λ) des électrons dans les matériaux condensés. Les valeurs typiques sont de 1 à 2 nm pour les métaux, 1,5 à 4 nm pour les oxydes et jusqu'à 3 nm pour les matériaux organiques. Cela signifie que 63% du signal provient d'une région située à une distance inférieure à (λ) de la surface. La quantification des résultats ESCA peut être effectuée de diverses manières et à différents degrés de complexité. La manière la plus typique consiste à fournir les données en pourcentage atomique, dans lequel l'abondance relative des différents types d'atomes dans la couche de surface est déterminée en multipliant l'intensité des photoélectrons pour un élément spécifique par le facteur de sensibilité de l'élément. Une enquête plus approfondie peut être effectuée si la couche adsorbée contient un élément qui n'est pas présent dans le substrat [45].

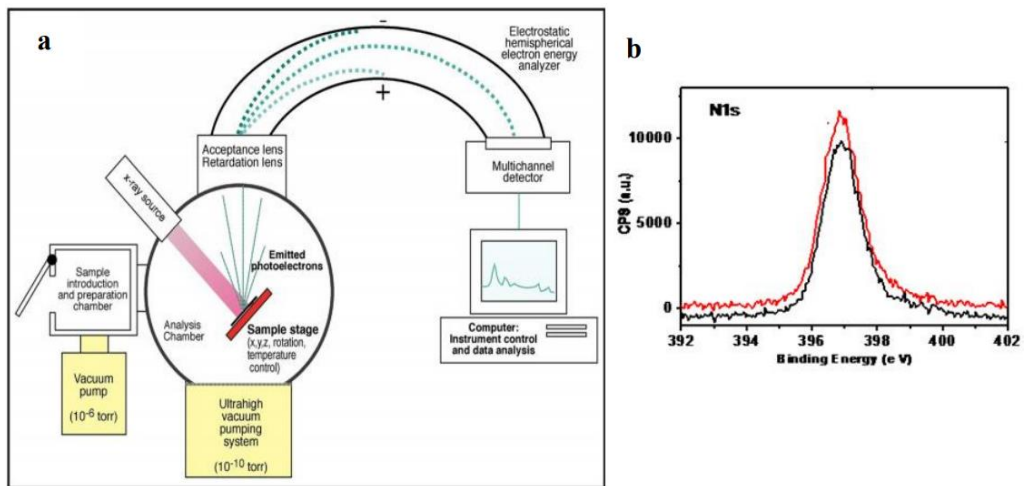


Fig. II. 18. a) Schéma de principe d'un instrument ESCA monochromatique [45] b) Énergie de liaison N1s XPS des couches de nitrure de titane [46]

La composition élémentaire et les liaisons chimiques de nos films ont été caractérisées par spectroscopie photoélectronique à rayons X (spectromètre SIA 100) en utilisant une source de rayons X non monochromatique $Al_{K\alpha}$ (1486,6 eV).

II.3.1.6. Technique de spectroscopie FTIR (Infra rouge à transformée de Fourier)

Les techniques spectroscopiques représentent des expériences très intéressantes de par les renseignements qu'elles peuvent apporter en complémentarité aux analyses par diffractions des rayons X. Par techniques spectroscopiques on entend des représentations schématiques qui reflètent les propriétés d'absorbance ou de transmittance de la matière vis-à-vis d'une excitation par le biais de photon, d'électrons, l'on parle d'interaction rayonnement-matière). L'exploitation de la réponse

émise par la matière renseigne sur ses propriétés, ses constituants, etc. Les analyses peuvent être effectuées sur des métaux, des oxydes, des céramiques, des polymères, des nanomatériaux, des poudres, des verres, des biomatériaux, des semi-conducteurs que ces matériaux soient cristallins ou amorphes.

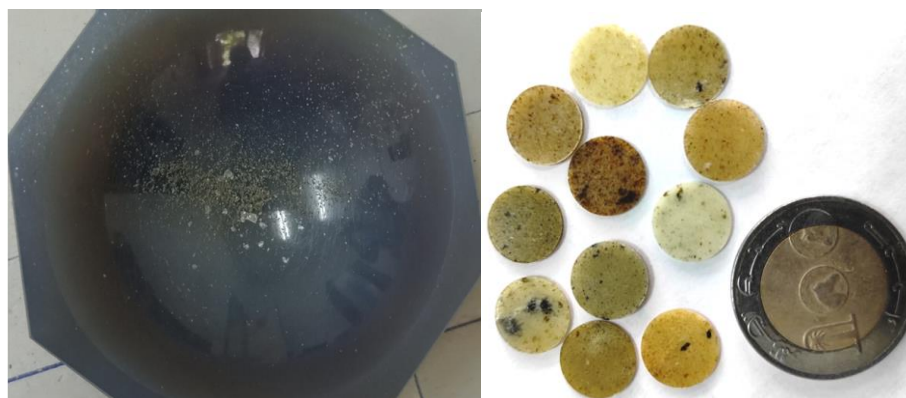


Fig. II. 19. Mortier en Agate, échantillons KBr mélangés aux produits à analyser

La spectrométrie infrarouge permet d'identifier les composés organiques et inorganiques, qu'ils soient cristallins ou amorphes. Elle saisit seulement les mouvements (vibrations par exemple) des atomes les uns par rapport aux autres. Elle connaît un regain d'intérêt avec l'apparition des spectromètres à transformée de Fourier. L'analyse des produits inorganiques peut se faire de manière très efficace, sur de faibles quantités par micro-prélèvement (~30 mg), à condition d'avoir des produits soigneusement broyés.

L'utilisation d'un support en bromure de césium (CsBr de l'ordre de 100mg) et d'un spectromètre allant dans l'infrarouge lointain jusqu'à 200 cm^{-1} , un support de bromure de potassium (KBr) peut aller vers 400 cm^{-1} . Ainsi on peut identifier la plupart des produits inorganiques, qu'ils soient amorphes, mal ou bien cristallisés. Le domaine de signature des matériaux (oxydes, carbonates, sulfates, ou autres) se situe entre ~1500 et 200 cm^{-1} , cette partie du spectre FTIR est nommée finger-print. Ce qui permet d'avoir des informations très utiles. Cette technique d'analyse complète ainsi les informations obtenues à partir des méthodes d'analyses dites classiques telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie électronique à balayage. La conjugaison de tous les résultats expérimentaux permet de voir, d'analyser et d'affiner au mieux la structure des matériaux.

- **Mode opératoire et accessoires de spectroscopie FTIR**

10-100 mg d'oxydes, hydroxyde, sulfure ou carbonate sont prélevés (poudre, ou oxyde grattée). La poudre est mélangée (pendant au moins une minute) dans un mortier en Agathe avec ~100 mg de KBr, Le mélange est introduit dans le moule avant pastillage, Le mélange a été ensuite comprimé-pastillé dans presse hydraulique (à une pression de 10 Tonnes), La pastille est ensuite extraite du moule pour être placée dans un porte échantillon, L'appareillage analyse préalablement un spectre background relatif à l'atmosphère qui règne dans la salle d'analyse, Une fois l'échantillon placé dans l'appareil.

Les spectres de transmission ont été obtenus, après une 20 de secondes. Tous les spectres infrarouges sont des rapports d'absorbance ($A = -\log \left(\frac{I}{I_{\text{zéro}}} \right)$) en fonction des nombres d'ondes incidentes.

II.3.2. Caractérisations mécaniques

L'intérêt pour les effets de propriétés mécaniques dans les films minces s'est traditionnellement concentré sur deux grandes questions. Le principal a été les effets nuisibles que le stress cause dans les films. Cela a suscité de nombreuses recherches pour déterminer le type, l'ampleur et l'origine des contraintes ainsi que les moyens de minimiser ou de contrôler c'est contraintes nuisibles. Un deuxième point central concerne l'amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure des revêtements. Des deux questions, la première a historiquement suscité plus d'attention scientifique.

D'autre part, les propriétés mécaniques des revêtements sont importantes sur le plan technologique et font l'objet d'une abondante littérature. Ce qu'il faut apprécier, c'est que des contraintes existent même si les films ne sont pas chargés de l'extérieur. De telles contraintes résiduelles ou internes affectent directement une variété de phénomènes comprenant l'adhésion, la génération de défauts cristallins. Puisque les caractérisations mécaniques ont tendance à augmenter avec l'épaisseur, elles favorisent le décollement du film et les contraintes sont une limitation principale à la croissance de films très épais. La déformation et la distorsion du substrat résultent également nécessairement des contraintes dans les films sus-jacents. Pour la plupart des applications, cela n'est pas gênant car les substrats sont généralement relativement massifs par rapport aux films [26].

II.3.2.1. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être décrites comme les contraintes, au sens mécanique du terme, présentes au sein d'un matériau lorsqu'il n'est pas soumis à une action de l'extérieur. Ils ne sont pas spécifiques aux couches minces ou aux matériaux de faible épaisseur ($< 10 \mu\text{m}$). Un matériau massif présente également, localement, des contraintes résiduelles importantes. Dans une structure mécano-soudée, par exemple, des contraintes se développent localement à proximité des soudures. Dans le cas des revêtements minces, les contraintes résiduelles sont représentées de manière prépondérante, impliquant parfois l'intégrité des microstructures [40]. Dans le cas des revêtements durs, l'origine des contraintes résiduelles est spécifiquement liée aux processus de dépôt revêtements et le mécanisme de croissance. L'existence de déformations et de contraintes résiduelles peut affecter les propriétés d'usage (physico-chimiques, mécaniques, etc.) des matériaux produits. [43]

Les contraintes résiduelles sont classées selon trois ordres. Les contraintes d'ordre I présentent la contrainte macroscopique. Pour un matériau poly-phasique, elles affectent plusieurs grains. Les contraintes d'ordre II sont les contraintes résiduelles présentes à l'échelle des grains, acquises à partir de la différence de constitution des grains, de leur orientation et de leur taille. Enfin, les contraintes d'ordre III sont les contraintes résiduelles microscopiques. Ils peuvent être dus à la présence d'éléments interstitiels, de lacunes ou d'autres défauts au sein du réseau cristallin. Dans le cas des couches minces, trois types de contraintes résiduelles sont considérées : les contraintes thermiques (négligeables dans notre cas), les contraintes intrinsèques et les contraintes structurales. La contrainte thermique provient principalement de la différence de coefficient de dilatation thermique entre matériaux réunis, exprimée par une déformation des différents éléments lors du refroidissement de la structure. Ces contraintes peuvent être classées dans l'ordre I des contraintes résiduelles puisqu'elles agissent globalement sur la structure. Les contraintes intrinsèques se développent progressivement lors du processus d'élaboration des revêtements, entraînant des contraintes résiduelles d'ordre I, II ou III. Dans les microsystèmes, chaque couche ou multicouche présente des contraintes intrinsèques qui pourraient provenir de contaminations, du problème de diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de la couche provoquant une expansion de volume, de la différence de taille des atomes de chaque composant, oxydation de la surface, taux de croissance, dislocations d'interfaces dans les monocristaux, tension de surface..etc.[40]

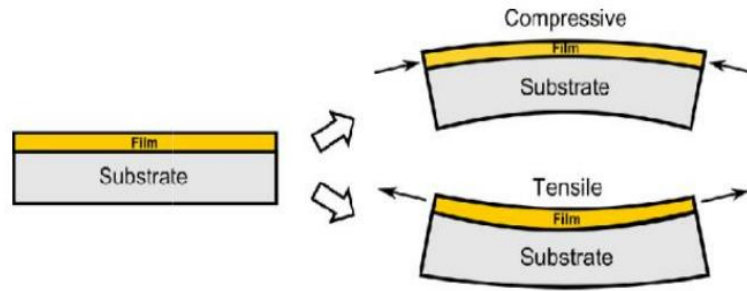


Fig. II. 20. Déformation de l'ensemble film/substrat selon le type de contrainte [52]

Les contraintes résiduelles générées dans les films pendant la procédure de dépôt ont été calculées à partir des rayons de courbure du substrat en acier de traction avant et après le dépôt mesurés par un profilomètre optique (VEECO, Wyko-NT 1100), obtenus en utilisant la formule de Stoney :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{II.8})$$

Où E_s (195 GPa) et ν_s (0,29) sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de Si (100). t_s et t_f sont l'épaisseur de la tranche de Si (100) et du film déposé, respectivement, tandis que R_0 et R sont respectivement le rayon de courbure avant et après dépôt [25].

II.3.2.2. NanoIndentation

Le test d'indentation est une méthode simple et efficace pour déterminer le comportement mécanique des matériaux qui ont été largement utilisés au XXe siècle. Les caractéristiques mécaniques des matériaux sont analysées en pressant un pénétrateur dans la surface du matériau, puis en analysant l'empreinte. Le test d'indentation a d'abord été utilisé pour la mesure de la dureté. Un objet dur avec une forme et une taille spécifiques est utilisé comme pénétrateur et enfoncé dans le matériau testé sous une force spécifique pendant une période avant d'être déchargé. Ensuite, la dureté du matériau testé peut être déterminée à partir de la relation entre la charge d'indentation totale et le déplacement ou la surface. Il existe de nombreuses méthodes traditionnelles de test de dureté basées sur le principe ci-dessus, telles que la méthode de dureté Vickers, la méthode de dureté Knoop et la méthode de dureté Rockwell.

Les caractéristiques des matériaux à l'échelle nanométrique sont devenues plus essentielles avec la montée des nanotechnologies. La méthode de nano-indentation, également connue sous le

nom de technique d'indentation par détection de profondeur, a d'abord été proposée et développée par Oliver et ses collègues. Cette technologie est fondée sur la théorie de l'élasto-mécanique de contact. Il existe en particulier deux formes d'indentation de choix dans la nano-indentation : Berkovich et le coin de cube. Le pénétrateur Berkovich est une pyramide à trois côtés avec un angle de face de $65,3$ par rapport à l'axe vertical de l'indentation, et son fonctionnement zone-profondeur est identique à celui d'un pénétrateur Vickers. Le coin de cube est aussi une pyramide à trois côtés qui est précisément le coin d'un cube. [53]

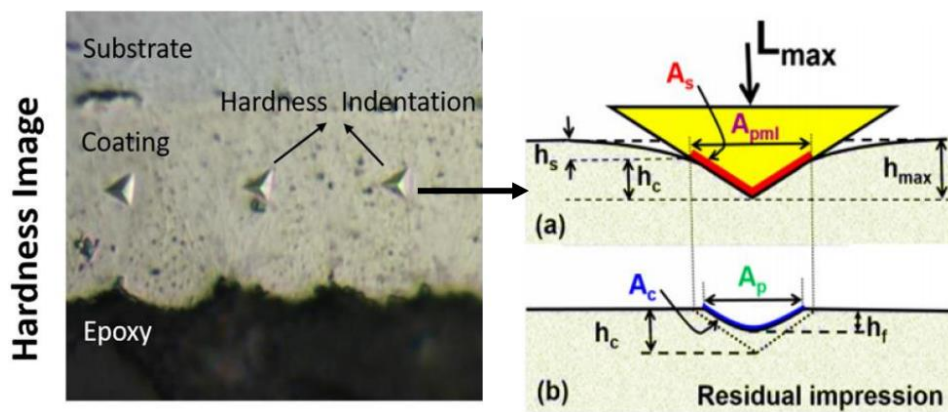


Fig. II. 21. a) Déformation élasto-plastique à la charge maximale appliquée L_{max} ; b) déformation plastique après relâchement de la charge

Grâce à l'analyse de la courbe de chargement-déchargement, non seulement la dureté et le module d'élasticité peuvent être obtenus, mais également des informations telles que la viscoélasticité, le fluage, la ténacité à la rupture, l'effet d'écrouissage, la contrainte résiduelle, la transition de phase et le mouvement de dislocation. Ces dernières années, avec le développement de la technique de nano-indentation, l'étude de la zone de contact réelle et de l'empilement de matériaux autour de l'empreinte de contact peut être réalisée en combinant l'application de la microscopie à force atomique. La technologie de simulation par éléments finis a également été appliquée dans les tests de nano-indentation, ce qui rend l'étude du comportement d'empilement beaucoup plus pratique [54]

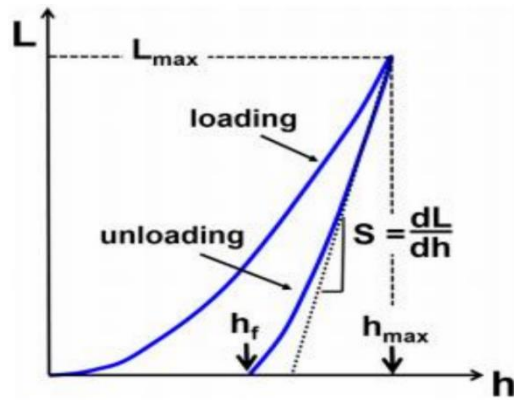


Fig. II. 22. Chargement-déchargement pendant la nano-indentation [55].

II.3.2.3. Caractérisation tribologique

La tribologie est définie comme la science et la technologie des surfaces en interaction en mouvement relatif et des sujets et les pratiques associés [56]. Elle traite le frottement, l'usure et la lubrification des surfaces en mouvement relatif sous une charge appliquée [57]. L'usure est le résultat du frottement, de l'abrasion, etc. Le frottement se produit lorsque deux corps sont déplacés l'un par rapport à l'autre, comme c'est le cas par exemple dans l'usinage. Ainsi, l'usure est décrite comme la rupture progressive de la matière de la surface d'un corps à la suite d'un mouvement relatif vers un autre corps en contact. En effet, le troisième corps est formé de particules séparées des deux premiers corps apparaît donc que le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux, mais qu'il dépend des caractéristiques mécaniques et structurelles des deux matériaux en conditions de contact et de contrainte. [40]

II.4. Références

- [1] I. Ouadha, H. Rached, A. Azzouz-Rached, A. Reggad, D. Rached, Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds (Zr_{1-x}Ti_x)₃AlC₂, *Computational Condensed Matter*, 23 (2020) e00468.
- [2] J.C. Slater, Atomic radii in crystals, *The Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 3199-3204.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Vienna University of Technology, Austria, 2001), Google Scholar There is no corresponding record for this reference, DOI (2002).
- [4] J. Perdew, JP Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 78 (1997) 1396.
- [5] S. Berri, D. Maouche, F. Zerarga, Y. Medkour, Ab initio study of the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu₂GdIn, Ag₂GdIn and Au₂GdIn, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 3328-3334.
- [6] W.L. Bragg, *The Crystalline State: The determination of crystal structures*, by H. Lipson and W. Cochran, Cornell University Press 1876.
- [7] H. Caliskan, P. Panjan, C. Kurbanoglu, Hard coatings on cutting tools and surface finish, DOI (2017).
- [8] A. Jilani, M.S. Abdel-Wahab, A.H.J.M.T.f.C.t.T.-f.S. Hammad, *Coatings, Advance deposition techniques for thin film and coating*, 2 (2017) 137-149.
- [9] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U.J.A.M.S. Ude, *Overview of thin film deposition techniques*, 6 (2019) 174.
- [10] K.J.H.o.S.T. Wasa, *Sputtering phenomena*, DOI (2012) 41-75.
- [11] A.H. Simon, *Sputter processing, Handbook of thin film deposition*, Elsevier 2018, pp. 195-230.
- [12] R. Bandorf, V. Sittinger, G. Bräuer, *High power impulse magnetron sputtering-HIPIMS, Comprehensive materials processing* 2014, pp. 75-99.
- [13] T. Tavsanoğlu, *Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations*, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2009.
- [14] E. Alfonso, J. Olaya, G.J.C.-S. Cubillos, *technology, Thin film growth through sputtering technique and its applications*, 23 (2012) 11-12.
- [15] R. Pessoa, M. Fraga, L. Santos, N. Galvão, H. Maciel, M. Massi, *Plasma-assisted techniques for growing hard nanostructured coatings: An overview, Anti-Abrasive Nanocoatings*, DOI (2015) 455- 479.

- [16] <http://www.semicore.com/images/resampled/diagram-sputtering-process-250.webp>
- [17] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [18] S. Swann, Magnetron sputtering, *Physics in technology*, 19 (1988) 67.
- [19] M.M. Waite, S.I. Shah, D.A. Glocker, Sputtering sources, *SVC Bulletin*, No. Spring, 2010 (2010) 42-50.
- [20] I. Luciu, RF plasma synthesis and characterization of thin films for transparent conductors, University of Trento, 2012.
- [21] M. Ohring, S. Zarrabian, A. Grogan, The materials science of thin films, *Applied Optics*, 31 (1992) 7162.
- [22] L. Liljeholm, Reactive sputter deposition of functional thin films, *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2012.
- [23] B.-S. Yau, C.-W. Chu, D. Lin, W. Lee, J.-G. Duh, C.-H. Lin, Tungsten doped chromium nitride coatings, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1877-1882.
- [24] D. Magnfält, Fundamental processes in thin film growth: The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages, Linköping University Electronic Press, 2014.
- [25] h.w.u.e.t.c.P.l.sputtertech.html., DOI.
- [26] M. Ohring, *Materials science of thin films*, Elsevier 2001.
- [27] R.F. Bunshah, C. Weissmantel, *Handbook of hard coatings*, Noyes publications Park Ridge, NJ 2001.
- [28] R. Aigner, Filter technologies for converged RF-frontend architectures: SAW, BAW and beyond, 2010 Topical Meeting on Silicon Monolithic Integrated Circuits in RF Systems (SiRF), IEEE, 2010, pp. 136-139.
- [29] P.H. Le, C.W. Luo, Thermoelectric and topological insulator bismuth chalcogenide thin films grown using pulsed laser deposition, *Applications of Laser Ablation—Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*, DOI (2016) 55-84.
- [30] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 4087-4090.
- [31] J.H. Cartwright, B. Escribano, C.I. Sainz-Díaz, Ice films follow structure zone model morphologies, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3422-3427.

- [32] B.A. Movchan, A. Demchishin, STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINUM OXIDES, AND ZIRCONIUM DIOXIDE IN VACUUM, *Fiz. Metal. Metalloved.* 28: 653-60 (Oct 1969). DOI (1969).
- [33] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual review of materials science*, 7 (1977) 239-260.
- [34] S. Djokic, *Electrodeposition, Structure*, NY Springer 2010.
- [35] M.R. Ardigo, M. Ahmed, A. Besnard, Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer, *Advanced Materials Research, Trans Tech Publ*, 2014, pp. 361-366.
- [36] J. Zhang, Z.-l. Wang, J. Liu, S. Chen, G.-y. Liu, *Self-assembled nanostructures*, Springer Science & Business Media 2003.
- [37] C.R. Brundle, C.A. Evans, L. Wilson, S. Wilson, G. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, Gulf Professional Publishing 1992.
- [38] G.H. Michler, *Scanning electron microscopy (SEM)*, Springer, 2008.
- [39] J.L. Liu, S. Bashir, *Advanced nanomaterials and their applications in renewable energy*, DOI (2015).
- [40] A. Zairi, *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques*, Paris, ENSAM, 2013.
- [41] B. Tlili, *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, Thèse de Doctorat N° 2010-59, Arts et Métiers Paris Tech, 2010.
- [42] J.A. Zapata Correa, J. Rodriguez-Viejo, *Epitaxial thin film growth and study of charge and mass transport properties of mixed ionic electronic conducting $GdBaCo_{2-x}O_{5+\delta}$ (GBCO)*, Universitat Autònoma de Barcelona 2016.
- [43] I. Rahil, *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron*, Paris, ENSAM, 2013.
- [44] B.D. Ratner, D.G. Castner, *Surface properties and surface characterization of biomaterials*, *Biomaterials science*, Elsevier 2020, pp. 53-75.
- [45] I. Johansson, P. Somasundaran, *Handbook for Cleaning/decontamination of Surfaces*, Elsevier 2007.

- [46] L. Aissani, A. Alhussein, A. Abdelhak, C. Nouveau, E. Zgheib, A. Belgroune, M. Zaabat, R. Barille, Relationship between structure, surface topography and tribo-mechanical behavior of Ti-N thin films elaborated at different N₂ flow rates, *Thin Solid Films*, 724 (2021) 138598.
- [47] M.T. Riosbaas, K.J. Loh, G. O'Bryan, B.R. Loyola, In situ phase change characterization of PVDF thin films using Raman spectroscopy, *Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2014*, International Society for Optics and Photonics, 2014, pp. 90610Z.
- [48] J. Álvarez- García, V. Izquierdo- Roca, P. Pistor, T. Schmid, A.J.A.C.T.f.T.F.S.C. Pérez-Rodríguez, Raman spectroscopy on thin films for solar cells, 2 (2016) 469-499.
- [49] H. Manasevit, W.J.J.o.t.E.S. Simpson, The Use of Metal- Organics in the Preparation of Semiconductor Materials: II. II–VI Compounds, 118 (1971) 644.
- [50] S.P. Fu, Investigation of the Wetting Behavior of Cerium Dioxide Coatings, University of Illinois at Chicago, 2016.
- [51] F. Rios, Hydrophobicity and its applications, New Mexico State University 2011.
- [52] L.AISSANI, Etudes des propriétés physico-chimiques de carbures de nitrures et Carbonitrures de chrome sur des substrats en aciers, Thèse de Doctorat, U. Jijel 2016
- [53] X. Huang, Mechanical characterization of thin film materials with nanoindentation measurement and finite element analysis, Rutgers The State University of New Jersey-New Brunswick 2005.
- [54] H. Wang, L. Zhu, B. Xu, Principle and Methods of Nanoindentation Test, Residual Stresses and Nanoindentation Testing of Films and Coatings, Springer 2018, pp. 21-36.
- [55] E.J.T.L. Broitman, Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale: a critical overview, 65 (2017) 1-18.
- [56] B. Bhushan, Principles and Applications to Tribology, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [57] P. Sahoo, Engineering Tribology. New Delhi: PHI learning private limited, 2005
F. Klimashin, H. Euchner, P. Mayrhofer, Computational and experimental studies on structure

Chapitre III

Propriétés structurelles et tribo- mécaniques des couches minces TiMoN

III.1. Introduction

L'adhérence, la dureté, les faibles coefficients de frottement, la longue durée de vie opérationnelle, les intervalles de maintenance accrus et les coûts d'exploitation minimes sont les principales propriétés demandées par l'industrie aujourd'hui [1]. La défaillance des métaux est principalement induite par l'usure dans les processus industriels. Les lubrifiants traditionnels ont donc réussi à réduire la friction et l'usure des pièces mécaniques. Toutefois, à des températures élevées, ces lubrifiants perdent de leur efficacité.

Récemment, des alternatives comme les revêtements durs de nitrures binaires et ternaires, CrN [2], TiN [3], TiCN [4], TiMoN [5]... etc., ont été signalées comme d'excellentes solutions pour réduire la friction et l'usure [6]. Le nitrure de titane (TiN) a été largement utilisé, généralement déposé sur des outils de formage et de coupe [7], des implants orthopédiques, des outils chirurgicaux [8], des composants aérospatiaux, automobiles [9] et des revêtements catalytiques décoratifs [10]. Non seulement en raison de leur capacité à prolonger la durée de vie opérationnelle des dispositifs mécaniques en améliorant leurs propriétés tribologiques et mécaniques [11], mais également les composés TiN ont prouvé d'excellente résistance à la corrosion et de leur point de fusion élevé [12], de leur biocompatibilité [13] et de leurs caractéristiques attrayantes couleur dorée [14].

Malgré cela, les revêtements binaires en nitrure métallique n'ont pas répondu aux demandes industrielles accompagnées d'avancées technologiques, notamment en matière de lubrification. Par conséquent (Si) [17], le zirconium (Zr) [18], molybdène (Mo) [19]... entre autres. Il a été découvert que l'addition d'un troisième élément améliore les propriétés structurales, tribologiques et mécaniques des systèmes binaires. Ces améliorations proviennent de la densification t, des revêtements ternaires en nitrure métallique ont été développés. Des revêtements ternaires à base de nitrure de titane (TiMeN) ont été réalisés en ajoutant un troisième composant (Me) comme le vanadium (V) [15], l'aluminium (Al) [16], le silicium structurelle et du renforcement des solutions solides [18].

Le molybdène (Mo) est utilisé dans des applications métallurgiques, notamment dans les alliages d'acier inoxydable et de fonte, où il s'est avéré améliorer la résistance thermique, et réduire le potentiel de corrosion de l'alliage [20]. Dans la production de couches minces dures, MoN a démontré de bonnes caractéristiques tribologiques avec un coefficient de frottement inférieur à celui des revêtements TiN [5]. Ceci a été expliqué par la formation de couches d'oxyde à l'interface MoN [21].

Par conséquent, de nombreuses études récentes se sont concentrées sur l'élaboration de films ternaires de TiMoN où de nombreuses techniques de dépôt PVD ont été exploitées, comme la pulvérisation magnétron déséquilibrée en champ fermé [22], l'évaporation par arc cathodique pulvérisation magnétron déséquilibrée en champ fermé [22] évaporation à arc cathodique [23] et pulvérisation magnétron réactive [24]. Cependant, des études limitées sur l'effet du molybdène sur les propriétés tribologiques et mécaniques des films minces de TiN ont été trouvées, en particulier celles déposées par pulvérisation magnétron [15, 20, 21].

Ces études disponibles limitées ont prouvé l'amélioration apportée par le TiMoN ternaire par rapport au système binaire TiN. En utilisant une pulvérisation magnétron réactive, Q. Yang et al. [24] ont préparé des revêtements TiMoN sur des substrats Ti 6Al 4 V en variant la concentration en Mo. Ils ont montré que l'alliage de Mo des revêtements TiN améliorait la résistance à l'usure avec un coefficient de frottement d'environ (0,4 à 0,5), soit seulement la moitié de celui du revêtement TiN (1,03). Avec diverses concentrations de Mo, J. Xu et al, [25] ont produit des films composites TiMoN en utilisant la pulvérisation magnétron réactive R.F et ont formé une solution solide de TiMoN lors de la dissolution du Ti dans le réseau Mo_2N . En outre, il a été confirmé que l'augmentation de la teneur en Mo entraînait un changement d'orientation préférentielle, un raffinement des grains, une augmentation de la dureté et une diminution du coefficient de frottement.

En utilisant le placage ionique par pulvérisation magnétron déséquilibrée en champ fermé, J. Jin et al. [19] ont étudié l'effet de divers courants cibles de Mo sur les propriétés du TiMoN déposé sur le substrat SS316L. Leurs résultats XRD ont montré que pour 2 A, l'apparition de phases TiN (111) et Mo_2N de films TiMoN, s'ajoutant à une phase faible Ti_2N avec une microstructure uniforme et relativement fine. Augmentation du courant cible Mo (4 A et 6 A), suivie de modifications de la structure de phase en TiN, où la morphologie des films de TiMoN deviendrait plus rugueuse, avec une épaisseur accrue. De plus, une augmentation remarquable des taux de dépôt a été observée. L'augmentation de la concentration en Mo a renforcé la solution de TiMoN. A 3 A, le revêtement TiMoN présentait le plus grand angle de contact avec l'eau et une résistance élevée à la corrosion par rapport aux autres revêtements. Dans cette étude, nous utilisons une approche ad hoc pour étudier l'effet de l'incorporation de Mo dans les films de TiN. Les propriétés mécaniques et tribologiques des films TiN et TiMoN ont été caractérisées à l'aide de techniques récentes de science des surfaces. Le système TiMoN s'est avéré offrir des performances tribologiques élevées pour les films minces durs et présente un grand potentiel pour les applications industrielles.

Puis, nous avons fixé le courant appliqué à la cible de Ti à 3A (900 V) et nous avons fait varier (de 0 jusqu'à 3 A) celle appliquée à la cible de Mo. Quatre différentes compositions des films de TiMoN ont été étudiées en plus de deux films de TiN et de MoN. Les conditions de dépôts sont présentées dans le tableau III.1. Les autres paramètres ont été fixés : pression de travail de 0.4 Pa, rapport N₂/Ar et la température du dépôt. Les substrats (Si(100), XC100) et les cibles se distinguent par un décapage ionique pendant 5 min à une tension de -700 V sous argon pur afin d'éliminer des oxydes formés sur ces surfaces pendant leur stockages.

Tableau. III. 1 : Conditions de dépôts des films de TiMoN.

Echant.	(Ar %, N ₂ %)	Pression de travail (Pa)	Tension. a. à la cible de V (V)	Tension. a. à la cible de V (V)	Courant Mo (A)	Courant Ti(A)	Temps de dépôt (mn)
TiN			0	900	0	3	90
TiMoN	(80, 20)	0.4	300	900	0.5	3	
			500	900	1	3	
			700	900	2	3	
			900	900	3	3	

III.2. Analyse Structural et morphologique

La figure III. 1 montre les spectres EDS obtenus après l'analyse des échantillons. Les spectres EDS montrent clairement la présence des éléments Ti, N et Mo. Nous observons la raie K α de l'azote à 0,392 keV, les raies L $\alpha_{1,2}$ du Ti à 0,575 keV et les raies K $\alpha_{1,2}$ du Mo à 2,186 keV, qui présente une forte intensité à 900 V.

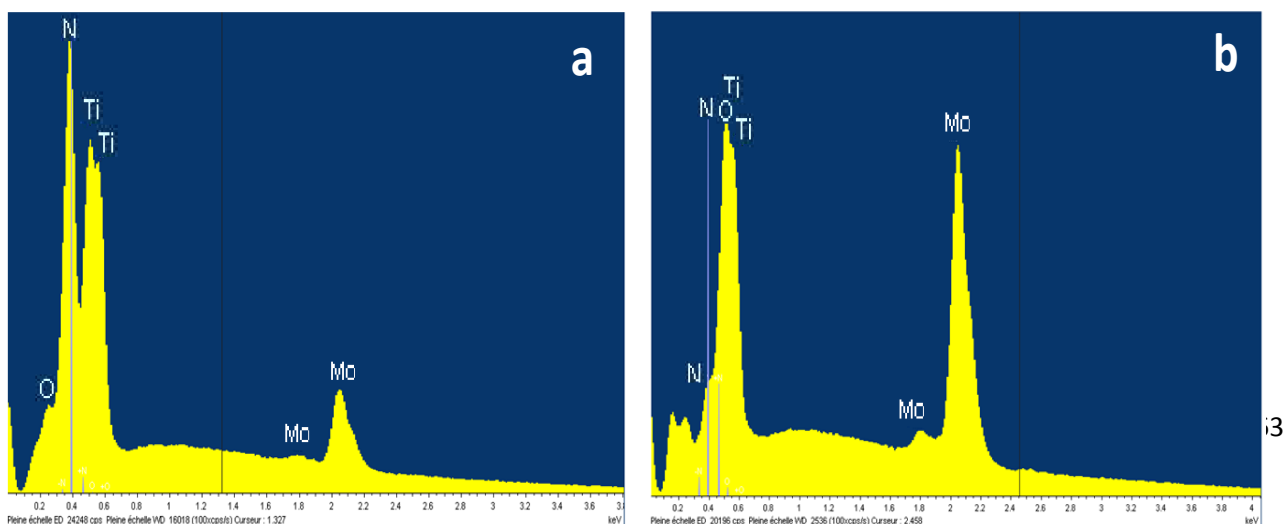
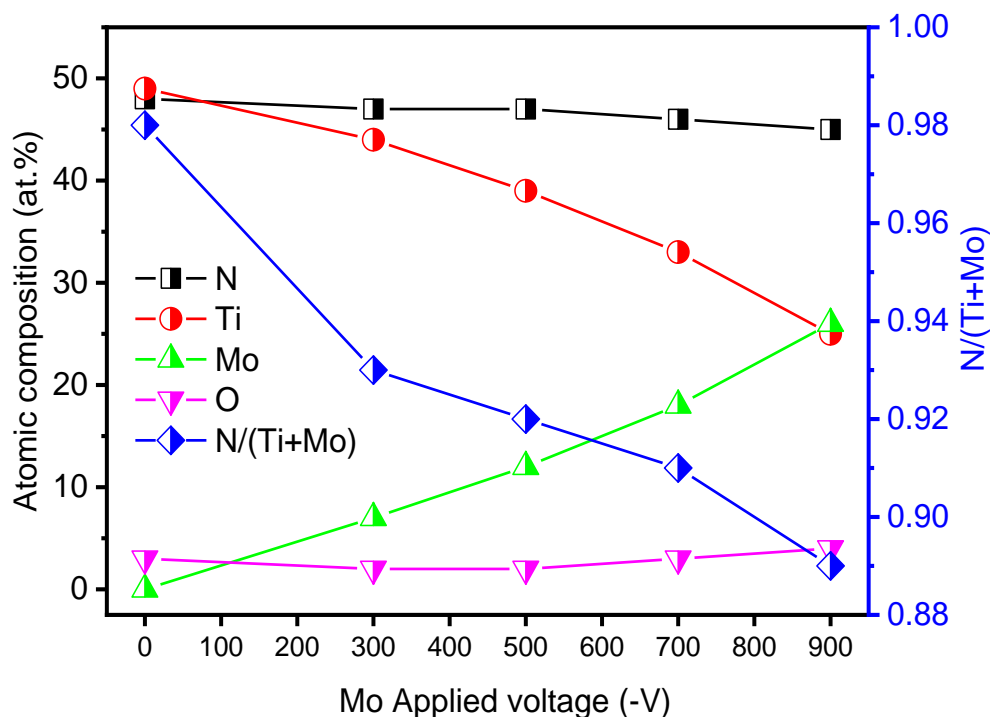


Fig. III. 1. Spectres EDS de films TiMoN déposés sous différentes tensions appliquées à la cible de Mo : (a) -500V et (b) -900V.

Pour examiner l'influence de l'énergie appliquée tension à la cible Mo sur la composition des films TiMoN, des analyses EDS ont été effectuées sur tous les échantillons comme le montre la figure III. 2. Selon la figure III. 2, l'analyse EDS du film TiN présente un rapport atomique N/Ti de 0,98, ce qui indique que le film déposé est stœchiométrique. Ces résultats sont conformes à nos travaux précédents [28]. En augmentant la tension appliquée sur la cible Mo, le nombre et l'énergie des ions argon ont augmenté. Par conséquent, la vitesse de pulvérisation de la cible a augmenté. Ainsi, le ratio de Mo dans le plasma et dans les films de TiMoN déposés a augmenté.

À - 900 V, augmentation notable de la teneur en Mo de 0 à environ ~26 at. % et une diminution de celle du Ti de 49 at. % jusqu'à 25 à. % observé. Des tendances similaires ont été observées par J. Xu et al. [25], où l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de Mo a montré une diminution de la fraction atomique de Ti dans les couches minces de TiMoN par rapport à celle de Mo. Cette augmentation a été concomitante à la puissance appliquée à la cible de Mo.

Revenons à notre cas, cela peut expliquer l'augmentation rapide du Mo par rapport au Ti. Nous avons également noté une légère diminution de la teneur en azote dans les films de TiMoN (de 48 at. % à 45 at. %), qui est devenue sous-stœchiométrique ($N/(Ti + Mo) = 0,89$), à une teneur en Mo plus élevée. Cela montre que l'excès de teneur en Mo peut défavoriser la stœchiométrie des films de TiN. N. Koutn'a et al. [29] ont rapporté qu'une carence élevée en Mo ou N conduisait à la formation d'une phase Mo_2N lors du dépôt de revêtements Mo – N. Tous les films de TiMoN contenaient une faible quantité d'oxygène de l'ordre de (2 à 4 at.%), ce qui est dû à l'oxygène résiduel dans la chambre de

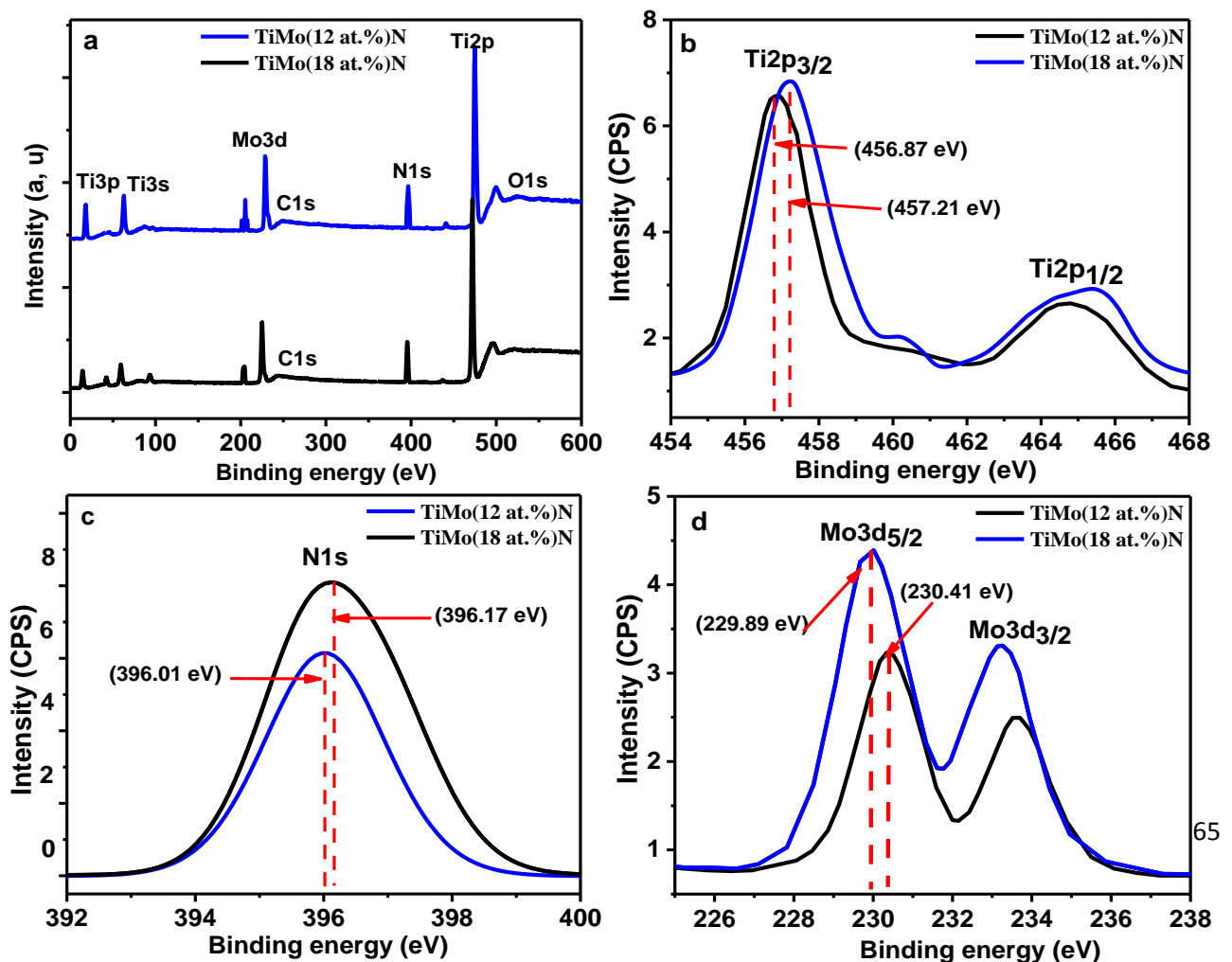


dépôt et aux différences d'affinité du Ti et du Mo pour l'oxygène.

Fig. III. 2. Pourcentage atomique de films TiMoN en fonction de la tension appliquée à la cible de Mo.

La figure III. 3 montre les spectres XPS de Ti2p, N1s et Mo3d de films TiMoN avec des profils à 12 et 18 at. % de Mo. Les résultats XPS ont été calibrés en utilisant le pic C1s à une énergie de liaison de 284,8 eV, comme le montre la figure III. 3a. On voit bien qu'à 12 at. % de Mo, les pics Ti2p (Fig. III. 3b) et N1s (Fig. III. 3c) ont des énergies de liaison de 456,87 et 396,01 eV, respectivement, correspondant aux nitrures de Ti [30]. Les énergies de liaison de Mo Mo3d_{5/2} sur la figure 3d étaient situées à 229,89 eV, ce qui pourrait être considéré comme des liaisons Mo-N (Mo₂N ou MoN) [31].

Comme indiqué précédemment, il est difficile de distinguer le Mo₂N ou le MoN à travers les spectres XPS du Mo car les énergies de liaison étaient similaires entre Mo₂N et MoN. Cependant, à 18 % de Mo, la courbe XPS du Mo3d se déplace vers une énergie de liaison plus élevée, ce qui indique la formation d'un plus grand nombre de liaisons nitrure Mo [32]. Ceci confirme également la formation d'énergie de liaison entre le Mo et l'azote et la formation de phases à base de nitrures de



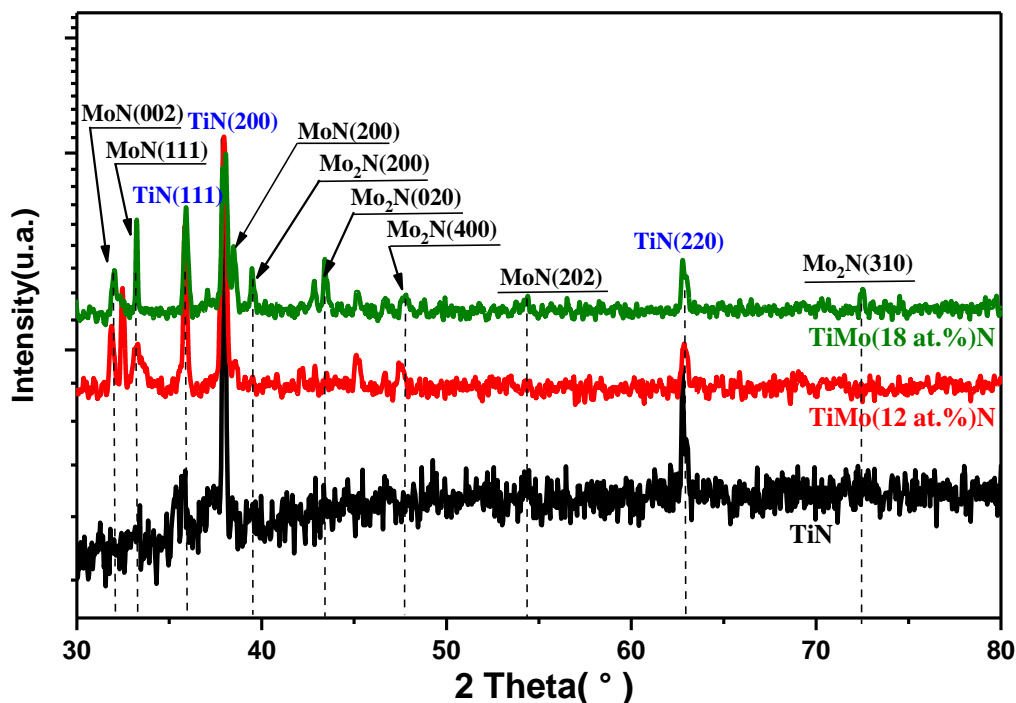
molybdène en parallèle avec la phase TiN comme cela sera confirmé ultérieurement par DRX (Fig. III. 4). De plus, le pic Ar2p identifié dans les spectres de la surface gravée est attribué à l'argon adsorbé lors du processus de gravure ou à l'incorporation d'espèces Ar dans les films lors de la croissance.

Fig. III. 3. Profils de Ti2p, N1s et Mo3d de films de TiMoN déposés à différentes teneurs en Mo.

La figure III. 4 montre les spectres de XRD de films de TiMoN déposés avec différentes teneurs en Mo. Nous avons observé un pic de TiN net (200) sur le motif XRD d'un film de TiN pur, ce qui suggère que le revêtement déposé est bien cristallisé. En ajoutant du contenu Mo, le pic (200) TiN apparaît plus net avec une augmentation progressive du pic (111) TiN, ce qui démontre que l'ajout de Mo améliore la cristallisation des films de TiN.

Comme indiqué précédemment [33], les atomes de Mo réduisaient la diffusivité de surface des adatoms, en raison de leur moindre mobilité par rapport au titane. Par conséquent, l'augmentation progressive de (111) TiN des films de TiMoN avec ajout de Mo peut limiter la diffusivité des adatoms sur les surfaces (200). Cela conduit à son tour à des temps de séjour des cations plus longs et, par conséquent, à des probabilités d'incorporation de cations plus élevées sur les grains orientés (200) par rapport à (111).

Avec l'ajout de gros atomes de Mo (le rayon atomique de Mo est de 2,01 Å) et la formation d'une solution solide contenant des phases de mélange Ti-N et Mo-N devient plus dense, ce qui favorise la formation de plans (111) et (200) compactés. Cependant, la croissance de plus de vacances diminue la densité du film et favorise la formation de Mo₂N qui a une faible affinité pour



l'azote lors du dépôt et change l'orientation préférentielle de (111) à (200).

Fig. III. 4. Spectres de DRX de films de TiMoN déposés à différentes teneurs en Mo

Selon N. Koutn'á et al. [29] l'existence de plus de lacunes dans le cristal de TiN avec MoN produit une structure sous-stoechiométrique et conduit à la formation d'une phase métastable de Mo₂N. En outre, nous avons observé une translation des pics de TiN vers des angles inférieurs, présentant une augmentation des paramètres de réseau (Fig. III. 5b) lors de l'incorporation de Mo dans le film de TiN et une modification de la microdéformation interne. Le bombardement d'Ar⁺ conduit à l'apparition de défauts dans les grains cristallins, ce qui provoque la contrainte résiduelle du film et le déplacement des pics XRD.

Une autre observation des modèles XRD est qu'avec l'augmentation de la teneur en Mo, les pics (200) et (111) se déplacent légèrement vers des angles inférieurs, ce qui implique une augmentation du paramètre de réseau. Il convient de noter que le paramètre de réseau du TiN non dopé le film est de 4,30 Å, ce qui est légèrement inférieur à celui du TiMoN contenant 18 at. % de Mo ($a = 4,32 \text{ \AA}$).

Le déplacement des pics peut s'expliquer par l'incorporation d'atomes de Mo [33]. Ceci est probablement attribué à la présence d'une contrainte de compression, qui serait de 0,5 GPa dans notre étude précédente [21,33]. Trois plans de diffraction (111), (200) et (220) du film déposé ont été utilisés pour calculer la microdéformation interne et la taille des cristallites à l'aide de la méthode Williamson Hall, comme le montre la figure III. 5. À mesure que la teneur en Mo augmente, la microdéformation augmente également. Cela peut être observé du fait que les atomes ou les ions sont éjectés de la source cible, ce qui entraîne une impulsion plus élevée en raison de l'augmentation des collisions ioniques. Lors du dépôt de films de TiMoN, l'incorporation de Mo via la formation de MoN entraîne une augmentation de la densité cristalline.

Par conséquent, il existe une légère augmentation de la microdéformation interne et de la distorsion du réseau [33-35]. Cependant selon Koutn'á et al. [29] l'incorporation de plus de Mo peut créer plus de postes vacants et favoriser la formation de Mo₂N. La taille des cristallites, calculée à partir de la pente de la figure III. 5a, avec l'augmentation de la teneur en Mo, la taille des cristallites a progressivement diminué en augmentant la teneur en Mo. Cela signifie que l'incorporation de Mo semble favorable pour obtenir un affinement du grain. Un comportement similaire à la différence de taille des cristallites entre les films de TiN et de TiMoN a été rapporté dans la littérature [25].

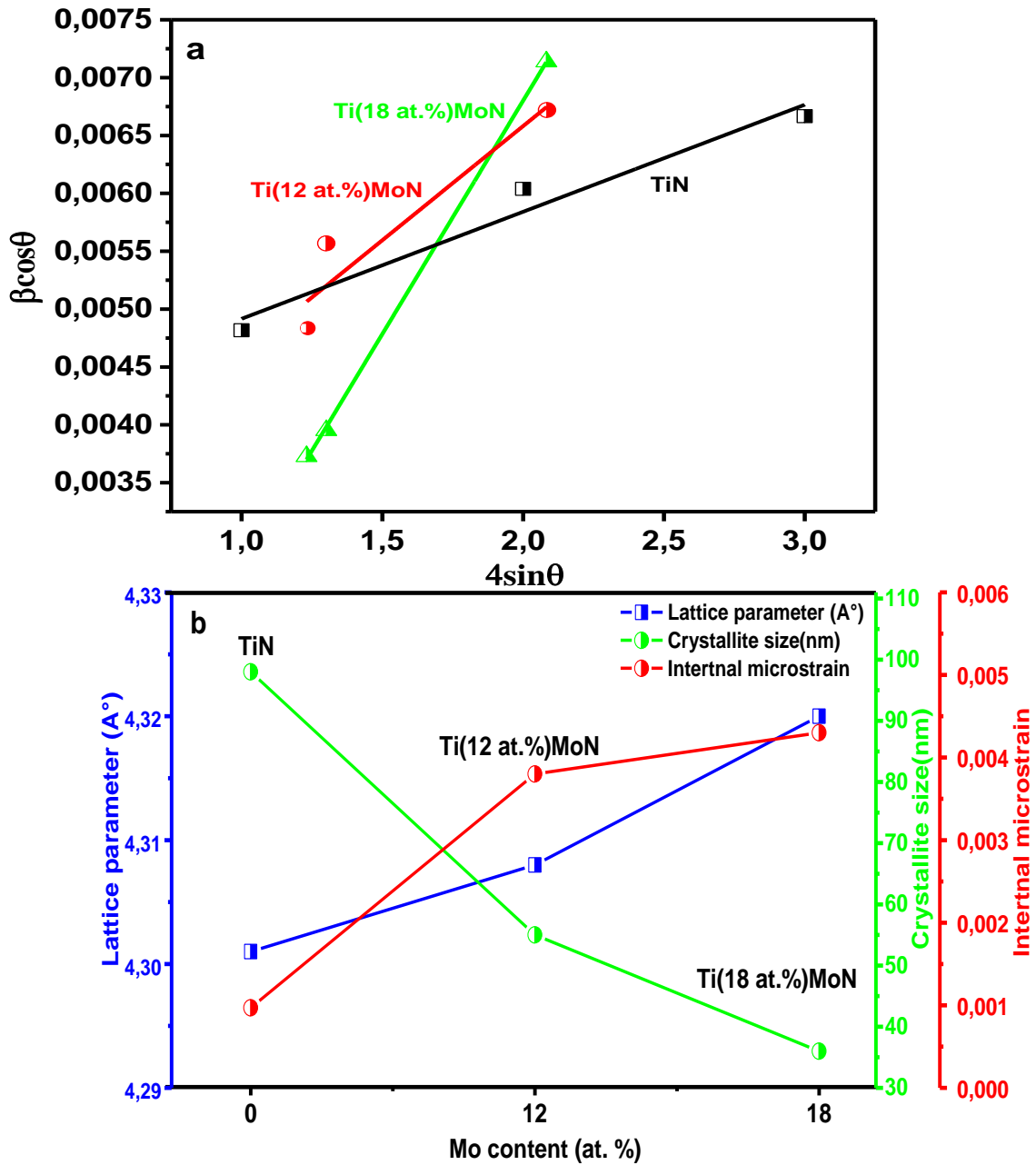
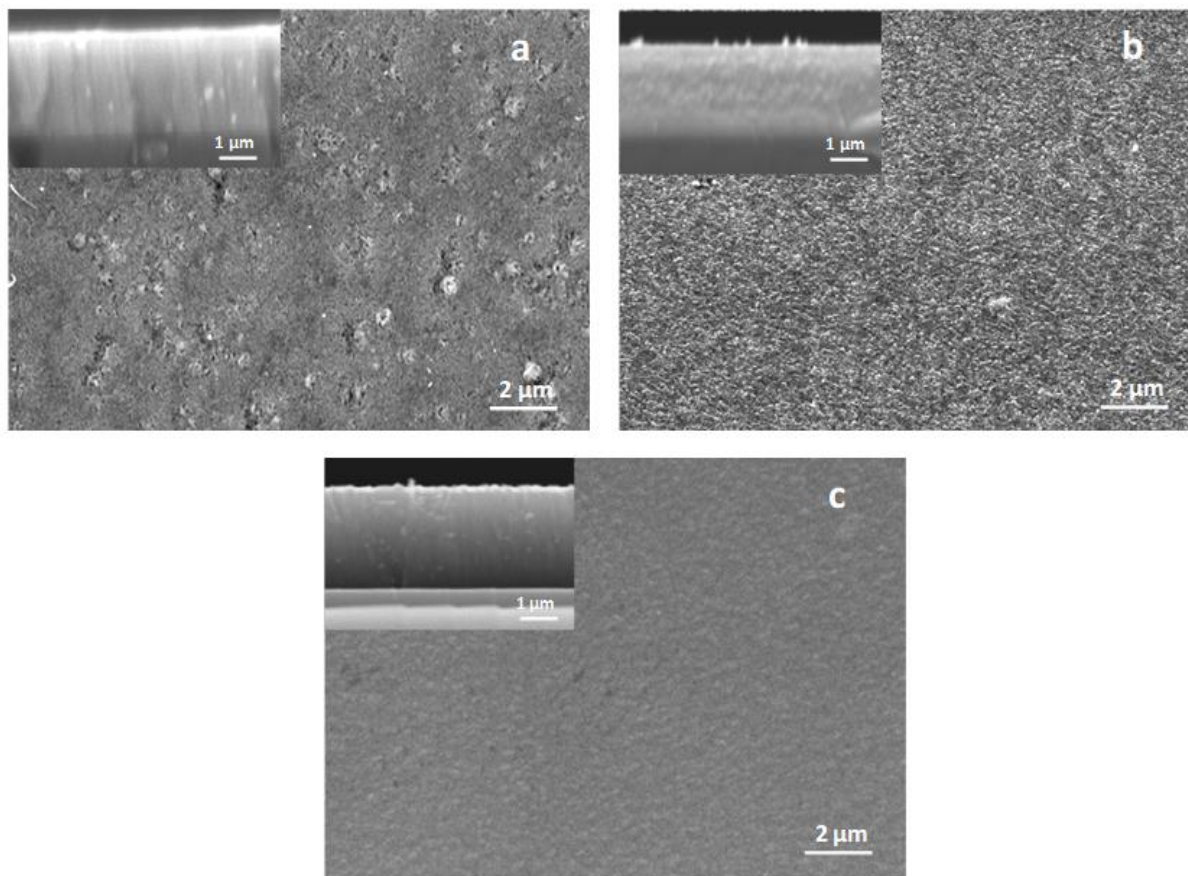


Figure III. 5. a) Présentation de Williamson Hall, b) Paramètre de réseau, taille des cristallites et microdéformation interne des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo.

La figure III. 6 montre que la section transversale de TiN a une morphologie en colonne, liée à la pression de travail (0,4 Pa) et à la faible température de dépôt [36-39]. Il est évident que le film de



TiN présentait une structure poreuse avec l'apparition de nombreuses agglomérations globulaires à la surface du film. Cela était dû à la croissance verticale du film de TiN avec une structure en colonnes contre le substrat (Fig. III. 6a). Grâce à l'ajout de 12 % atomiques de Mo, le raffinement des grains rend la structure colonnaire du film de TiMoN compacte, éliminant ainsi les pores et formant une structure dense (Fig. III. 6b). À 18 % atomique de Mo, la surface est devenue homogène, ce qui indique la diffusion de Mo dans le TiN et la formation de phases multi-(TiN, MoN et M_2N) (Fig. III 6c). Une morphologie similaire a été observée dans nos recherches précédentes sur les films TiZrN [18,37].

Fig. III. 6. Morphologie de la surface et en coupe transversale obtenue par FEG-MEB de : a) TiN, b) Ti (12 at. %) MoN, c) Ti (18 at. %) MoN.

III.3. Propriétés mécaniques des films de TiMoN

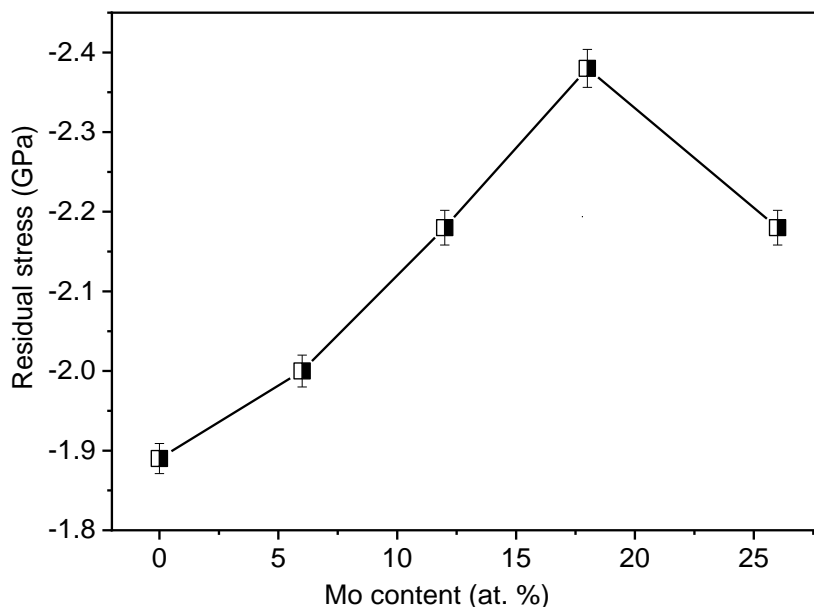
La figure III. 7 montre les contraintes de compression pour les films de TiMoN allant de 1,89 à 2,38 GPa, qui ont déjà été obtenues dans des études antérieures [40-42]. La contrainte résiduelle du

film TiN est de 1,89 GPa. Elle augmente proportionnellement à la teneur en Mo puis se stabilise. Les sections transversales SEM ont justifié la formation d'une structure en colonnes moins dense et moins contrainte que les structures compactes. L'incorporation de plus de Mo a conduit à une augmentation de la contrainte résiduelle jusqu'à 2,38 GPa, notamment avec l'augmentation de la concentration en Mo (ayant un rayon atomique plus grand).

Le changement de morphologie d'une structure colonnaire à une structure compacte peut également augmenter la contrainte résiduelle par l'ajout de Mo. De plus, l'augmentation de la contrainte résiduelle des films de TiMoN pulvérisés a été expliquée en termes de croissance initiale de TiN (111), suivie de cristaux orientés TiN (200) avec apparition de phases MoN et Mo₂N. Ainsi, l'orientation TiN (200) est une direction de canalisation plus ouverte pour l'impact des particules provenant d'un bombardement ionique que l'orientation (111). Sous effet thermique, la distorsion et/ou la dilatation des paramètres du réseau provoquent des contraintes de traction.

Cependant, dans notre cas, les pics XRD se sont déplacés vers un angle plus élevé et la distorsion du réseau a été modifiée en incorporant davantage d'atomes de Mo. Cela provoque une structure plus dense et la formation de contraintes résiduelles de compression. La formation de nitrures de molybdène et l'apparition de davantage d'interfaces augmentent la contrainte résiduelle de compression. L'augmentation de la puissance appliquée au Mo se traduit par une structure très compactée avec des contraintes de compression.

De plus, l'augmentation de la contrainte résiduelle du film de TiN est provoquée par le raffinement de la taille des grains et l'augmentation (111) de l'intensité du plan. Cela indique que les films TiMoN avec une granulométrie plus petite (36 nm) présentent une contrainte de compression plus élevée. Cela justifierait le stress élevé observé dans le film TiMoN. De même, il a été rapporté précédemment que les films de TiZrN pulvérisés présentaient des valeurs de contrainte de



compression élevées [18].

Fig. III. 7. Contrainte résiduelle de films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo.

La figure III. 8 présente la dureté (H) et le module d'Young (E) des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo, qui sont similaires à ceux de la courbe des contraintes résiduelles. La dureté du film de TiN pur était de $19,6 \pm 0,7$ GPa. Cette valeur est proche des valeurs rapportées dans la littérature (19,7 GPa) [36]. En ajoutant des atomes de Mo au film TiN, les films TiMoN ont augmenté la dureté et le module d'Young de ($19,6 \pm 0,7$) à ($26 \pm 0,8$) GPa et de (290 ± 11) à (312 ± 15) GPa, respectivement. De plus, les valeurs (H/E et H^3/E^2) ont augmenté. L'amélioration des propriétés mécaniques est due à l'incorporation de Mo conduisant à une distorsion du réseau TiN. Parallèlement, la dureté plus élevée est principalement affectée par les contraintes résiduelles, le renforcement des solutions solides (contenant un mélange de phases TiN, MoN et Mo₂N) et le renforcement des grains fins [35].

Lorsque la teneur en Mo est ≤ 12 at.%, l'amélioration de la contrainte résiduelle de compression, le renforcement de la solution solide et la diminution de la taille des grains contribuent tous à l'augmentation de la dureté. En outre, lorsque la teneur en Mo est de 18 at.%, une seconde phase Mo₂N apparaît dans les films de TiMoN et forme une interface cohérente avec TiN et MoN qui modifie les champs de contraintes et interagit avec les dislocations, entravant leur mouvement et conduisant à une amélioration de leur propriétés mécaniques. De même, P. Jia al. [40] ont montré que l'ajout de molybdène améliorait les propriétés mécaniques du TiN binaire.

Les deux valeurs de : H/E et H^3/E^2 ont atteint des maximums de 0,088 et 0,279 GPa lorsque le Mo est de 18 at. % (figure III. 7b). Cependant, une nouvelle augmentation de la teneur en Mo à 26 at. %, entraîne une légère diminution de la dureté et du module d'Young ($25 \pm 0,9$ GPa, 301 ± 15 GPa) et par conséquent une baisse des rapports (H/E et H^3/E^2). Dans ce cas, la tension appliquée plus élevée peut augmenter la quantité d'énergie fournie au film en croissance et l'énergie par particule incidente influence la croissance du film, ce qui diminue l'azote dans la phase gazeuse et le film devient sous-stoechiométrique comme cela a été observé sur la figure 2. Ceci a diminué la fraction des phases nitrures, ce qui a relâché la contrainte de compression et provoqué une diminution de la dureté [25].

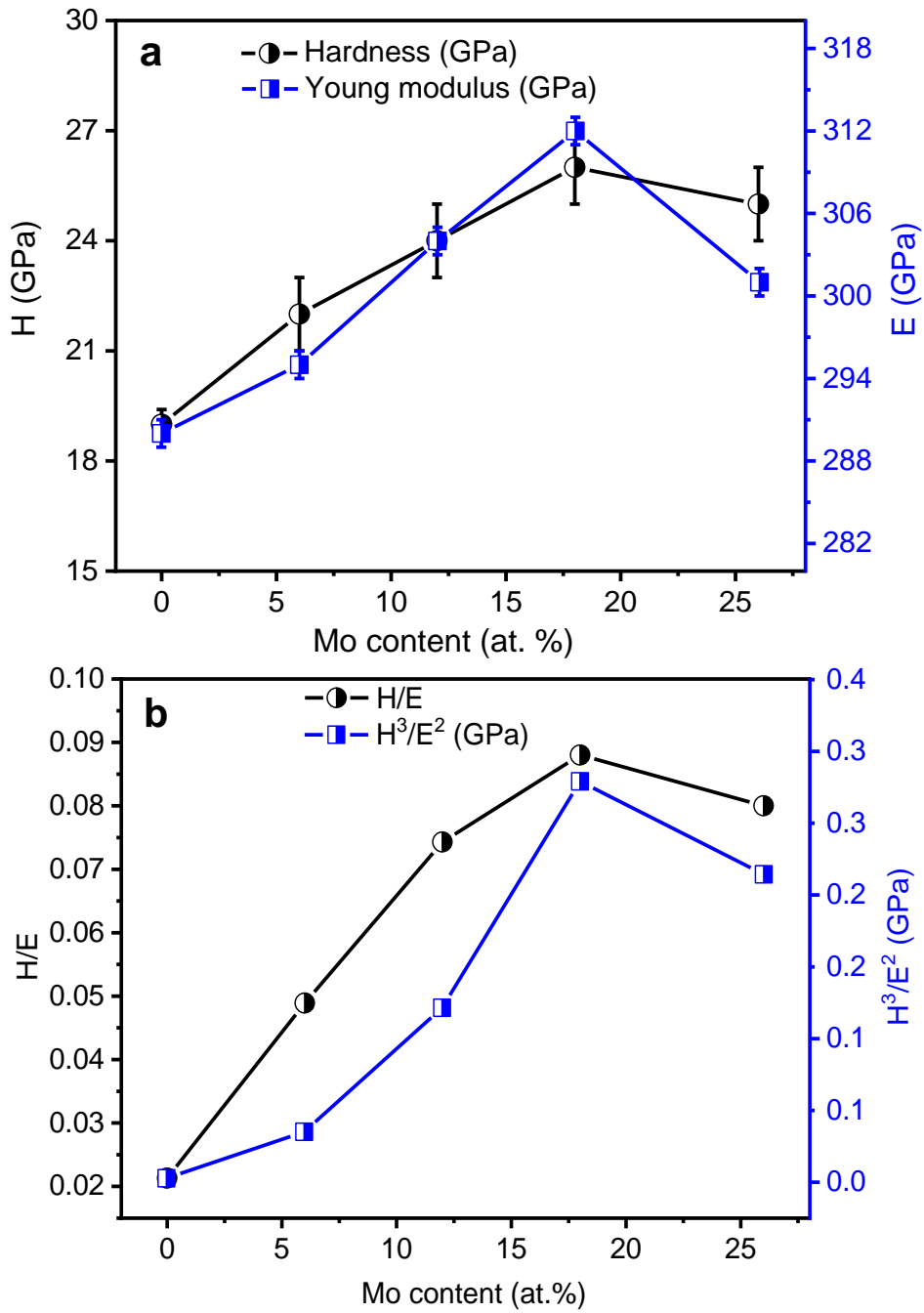


Fig. III. 8. Dureté, module d'Young, rapports H/E, H^3/E^2 des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo.

III.4. Performances tribologiques des films TiMoN

La figure III. 9 montre le coefficient de frottement moyen et le taux d'usure des films TiMoN à différentes teneurs en Mo. Le coefficient de frottement et le taux d'usure ont affiché une tendance à la baisse avec l'augmentation de la teneur en Mo. Le nitrure de MoN ayant un coefficient de frottement inférieur à celui du TiN [21], ainsi l'augmentation de la teneur en Mo s'est accompagnée d'une augmentation du taux de MoN dans les films de TiMoN, et par conséquent de l'amélioration de

la résistance à l'usure. Les films de TiMoN avec 18 at.% Mo présentait les valeurs de coefficient de frottement et de taux d'usure les plus faibles, respectivement de 0.41 et $6.34 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, correspondant aux rapports de dureté et d'élastoplastique les plus élevés, comme l'ont confirmé A. Leyland et al. [43].

Le coefficient de frottement est significativement affecté par la structure et la morphologie. La formation de phases de mélange avec des orientations préférentielles (200) permet de combiner les bonnes propriétés des nitrures de titane et de molybdène. De plus, la faible rugosité de surface et la dureté élevée jouent un rôle positif dans l'amélioration de la résistance à l'usure. Selon la relation de Hall-Petch, l'augmentation de la teneur en Mo pourrait être attribuée à la diminution des défauts dans les films provoqués par la formation d'un Mo_2N métastable [29, 30], qui a ensuite affiné le film et augmenté la dureté et a ensuite amélioré la résistance à l'usure [44].

Cependant, à 900 V appliqué aux deux cibles (Ti et Mo), nous avons noté que le coefficient de frottement et le taux d'usure augmentaient légèrement jusqu'à environ 0.65, $1.4 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ et suivant à nouveau la même tendance que les propriétés mécaniques où les valeurs H et H/E diminuent. La figure 10 montre les morphologies de surfaces usées et les spectres EDS correspondants de films TiN et TiMoN.

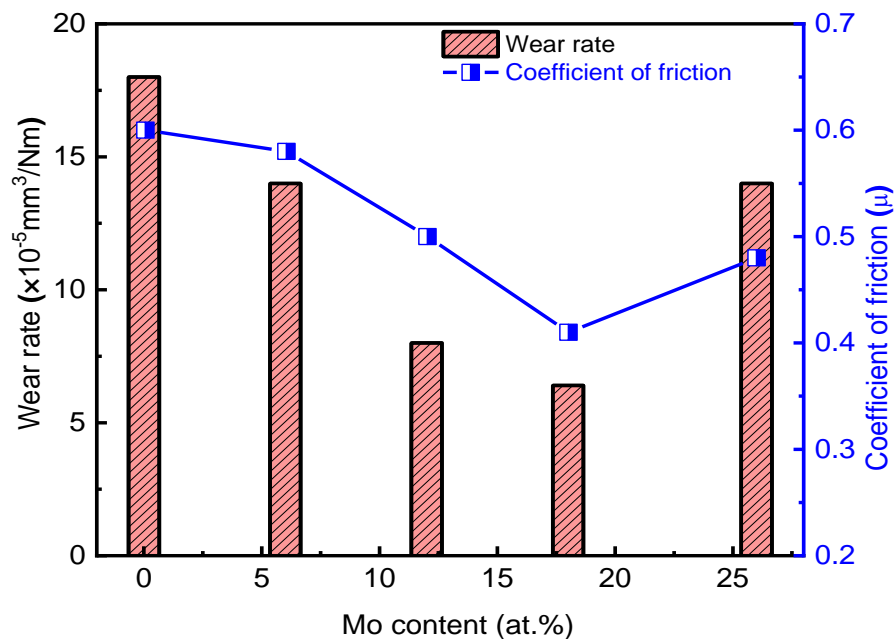


Fig. III. 9. Coefficient de frottement et taux d'usure des films de TiMoN en fonction de la teneur en Mo.

La figure III. 10a montre que les fissures d'usure fragiles avec de nombreuses rainures sont détectées au bord et au milieu de la piste d'usure avec une teneur élevée en oxygène (14 at. %) pour le film TiN. Cela indique que la défaillance provient de l'usure abrasive, qui présente un coefficient de frottement plus élevé et une dureté plus faible. Il est clairement observé que la résistance à l'usure du film de TiMoN est améliorée par l'ajout de Mo. A 700 V correspondants à 12 at.% de Mo, de faibles débris le long de la piste d'usure ont été observés, ce qui est peut-être dû à l'amélioration de la résistance à l'usure du film de TiMoN et la cohésion substrat-film par ajout de Mo (Fig. III. 10b).

Cependant, les traces d'usure du film contenant (18 % atomiques de Mo) MoN sont beaucoup étroites et peu profondes avec une augmentation des teneurs en Mo et Ti, comme le montre la figure III. 10c. De plus, aucune trace de décollement n'a été observée sur la surface du film, qui présente le coefficient de frottement et le taux d'usure les plus faibles. Ainsi, l'amélioration de la résistance à l'usure est liée aux bonnes propriétés mécaniques des films dues à l'incorporation de Mo et à la formation de la solution solide résistante. Généralement, les valeurs élevées de H/E et H^3/E^2 permettent au film d'augmenter la résistance aux déformations élastiques et plastiques [45]. Parallèlement, la structure compacte améliore la ténacité du film, ce qui améliore sa résistance à la rupture contre la bille 100Cr6 [46].

La figure III 10 montre également les compositions élémentaires montrant une augmentation de la concentration de Ti et Mo au niveau des pistes usées. De plus, on constate que les teneurs en Mo sont de l'ordre de (7 à 8 % at.) pour le TiMoN, ce qui indique que l'ajout de Mo évite la formation d'oxydes dans les films lors du test de glissement. Sur la base de l'analyse ci-dessus, un film TiMoN avec une structure compacte et une dureté plus élevée peut être obtenu en ajoutant 18 at. % de Mo conduisant à améliorer sa résistance à l'usure. Par rapport à ces travaux antérieurs, les valeurs du coefficient de frottement étaient de l'ordre de 0,4 dans le TiMoN [47]. Dans certains cas, le coefficient de frottement est même inférieur à celui des nitrures de Ti à base ternaire tels que les revêtements TiZrN et TiAlN en fonction de leurs propriétés structurales, morphologiques et cristallines [48-50].

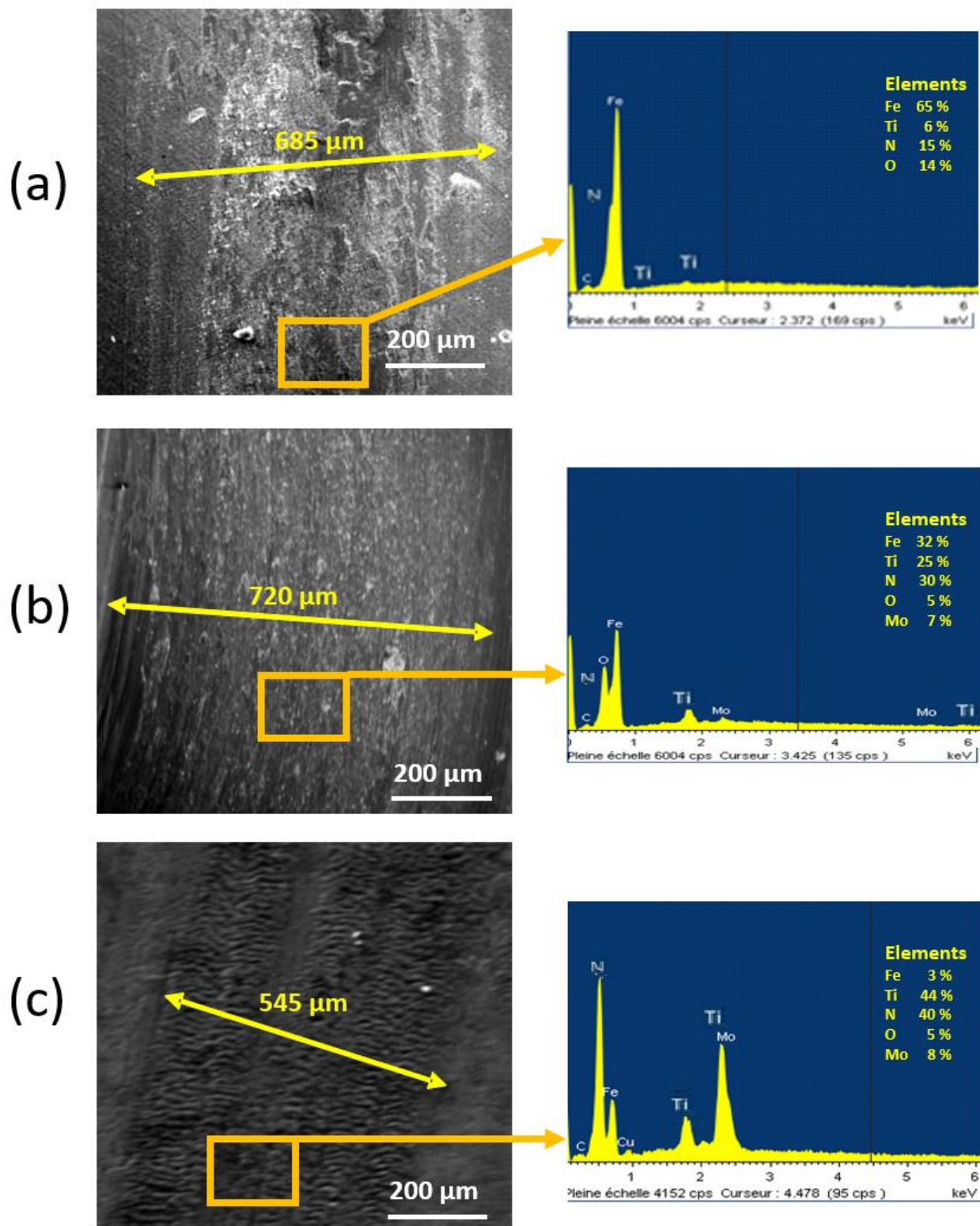


Fig. III. 10. Morphologies de surface usées, images MEB avec les spectres EDS correspondantes de films de TiMoN avec diverses teneurs en Mo : (a) TiN ; (b) Ti (12 at. %) MoN, et (c) Ti (18 at. %) MoN.

III.5. Conclusions

Dans cette étude, des films de TiMoN sont déposés par pulvérisation magnétron RF réactive en utilisant des cibles de Ti et Mo dans une atmosphère Ar/N₂. Grâce à l'addition de molybdène, le TiN passe d'une phase TiN unique à une solution solide d'un mélange multiphasique de TiN, MoN et Mo₂N avec un raffinement notable des grains.

Une dureté élevée (26 GPa) et un module d'Young (312 GPa) ont été obtenus pour le film de TiMoN présentant 18 % de Mo. Pendant ce temps, le film de Ti (18 at.%)MoN présente un taux d'usure plus faible ($6,34 \times 10^{-6}$ mm³/Nm) et des coefficients de frottement (0,41), fortement réduits par rapport aux films de TiN pur.

L'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques est directement liée à la formation de contraintes résiduelles et à des valeurs plus élevées (H/E, H³/E²). Ces revêtements constituent une avancée supplémentaire pour les applications industrielles réelles, en particulier à haute température où l'efficacité des lubrifiants est limitée.

III.6. References

- [1] K.V. Chauhan, S.K. Rawal, A review paper on tribological and mechanical properties of ternary nitride based coatings, *Procedia Technology*, 14 (2014) 430-437.
- [2] P. Sukwisute, R. Sakdanuphab, A. Sakulkalavek, Hardness and wear resistance improvement of ABS surface by CrN thin film, *Materials Today: Proceedings*, 4 (2017) 6553-6561.
- [3] J.H. Zimmerman, C.G. Guleryuz, J.E. Krzanowski, Fabrication and tribological properties of titanium nitride coatings incorporating solid lubricant microreservoirs, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2023-2032.
- [4] Q. Wang, F. Zhou, S. Gao, Z. Zhou, L.K.-Y. Li, J. Yan, Effect of counterparts on the tribological properties of TiCN coatings with low carbon concentration in water lubrication, *Wear*, 328 (2015) 356-362.
- [5] S. Zhou, W. Zhao, Z. Qiu, S. Lin, Z. Zheng, D. Zeng, Improved load-bearing capacity of Mo-doped Ti-N coatings: Effects of Mo alloying and GB plasticity, *Surface and Coatings Technology*, 424 (2021) 127630.
- [6] M. Ghufuran, G.M. Uddin, S.M. Arafat, M. Jawad, A. Rehman, Development and tribo-mechanical properties of functional ternary nitride coatings: applications-based comprehensive review, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 235 (2021) 196-232.
- [7] Z. Peng, H. Miao, L. Qi, S. Yang, C. Liu, Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma, *Acta Materialia*, 51 (2003) 3085-3094.
- [8] R. Pietra, E. Sabbioni, F. Brossa, M. Gallorini, G. Faruffini, E. Fumagalli, Titanium nitride as a coating for surgical instruments used to collect human tissue for trace metal analysis, *Analyst*, 115 (1990) 1025-1028.
- [9] M. Ali, E. Hamzah, M. Radzi Toff, Friction coefficient and surface roughness of TiN-coated HSS deposited using cathodic arc evaporation PVD technique, *Industrial Lubrication and Tribology*, 60 (2008) 121-130.
- [10] S. Borah, H. Bailung, J. Chutia, Decorative titanium nitride colored coatings on bell-metal by reactive cylindrical magnetron sputtering, DOI (2010).
- [11] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films, *Surface and Coatings Technology*, 125 (2000) 335-340.

- [12] J. Lou, Z. Gao, J. Zhang, H. He, X. Wang, Comparative investigation on corrosion resistance of stainless steels coated with titanium nitride, nitrogen titanium carbide and titanium-diamond-like carbon films, *Coatings*, 11 (2021) 1543.
- [13] G. Hyde, S. McCullen, S. Jeon, S. Stewart, H. Jeon, E. Lobo, G. Parsons, Atomic layer deposition and biocompatibility of titanium nitride nano-coatings on cellulose fiber substrates, *Biomedical materials*, 4 (2009) 025001.
- [14] S. Niyomsoan, W. Grant, D. Olson, Mishra, Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thin Solid Films*, 415 (2002) 187-194.
- [15] V. Anusha Thampi, U. Nithiyantham, A. Nanda Kumar, P. Martin, A. Bendavid, B. Subramanian, Fabrication of sputtered titanium vanadium nitride (TiVN) thin films for micro-supercapacitors, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29 (2018) 12457-12465.
- [16] P. Shum, W. Tam, K. Li, Z. Zhou, Y. Shen, Mechanical and tribological properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering, *Wear*, 257 (2004) 1030-1040.
- [17] F. Movassagh-Alanagh, A. Abdollah-zadeh, M. Asgari, M.A. Ghaffari, Influence of Si content on the wettability and corrosion resistance of nanocomposite TiSiN films deposited by pulsed-DC PACVD, *Journal of Alloys and Compounds*, 739 (2018) 780-792.
- [18] F. Salhi, L. Aissani, M. Fellah, A. Chadli, A. Cheriet, A. Belgroune, C. Nouveau, A. Obrosof, M.A. Samad, A. Alhussein, Experimental investigation of structural, wetting, mechanical and Tribological properties of TiZrN thin films deposited by magnetron sputtering, *Surfaces and Interfaces*, 27 (2021) 101519.
- [19] J. Jin, R. Cao, J. Zhang, Y. Tao, X. Tian, X. Kou, Study on Corrosion Resistance and Conductivity of TiMoN Coatings with Different Mo Contents under Simulated PEMFC Cathode Environment, *Materials*, 15 (2022) 3766.
- [20] D.G. Barceloux, D. Barceloux, Molybdenum, *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37 (1999) 231-237.
- [21] V. Beresnev, O. Bondar, B. Postolnyi, M. Lisovenko, G. Abadias, P. Chartier, D. Kolesnikov, V. Borisyuk, B. Mukushev, B. Zhollybekov, Comparison of tribological characteristics of nanostructured TiN, MoN, and TiN/MoN Arc-PVD coatings, *Journal of Friction and Wear*, 35 (2014) 374-382.
- [22] S. Yang, X. Li, K. Cooke, D. Teer, A study of TiMoN nano-multilayer coatings deposited by CFUBMSIP using DC and HIPIMS power, *Applied surface science*, 258 (2012) 2062-2067.
- [23] Q. Yang, Wear resistance and solid lubricity of molybdenum-containing nitride coatings deposited by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*, 332 (2017) 283-295.

- [24] Q. Yang, L. Zhao, P. Patnaik, X. Zeng, Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering, *Wear*, 261 (2006) 119-125.
- [25] J. Xu, Effects of Mo content on the microstructure and friction and wear properties of TiMoN films, *Acta Metall Sin*, 48 (2012) 1132-1138.
- [26] W.C. Oliver, G.M.J.J.o.m.r. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of materials research*, 7 (1992) 1564-1583.
- [27] A.J. Perry, A contribution to the study of poisson's ratios and elastic constants of TiN, ZrN and HfN, *Thin Solid Films*, 193-194 (1990) 463-471.
- [28] L. Aissani, A. Alhussein, A. Abdelhak, C. Nouveau, E. Zgheib, A. Belgroune, M. Zaabat, R. Barille, Relationship between structure, surface topography and tribo-mechanical behavior of Ti-N thin films elaborated at different N₂ flow rates, *Thin Solid Films*, 724 (2021) 138598.
- [29] N. Koutná, R. Hahn, J. Zálešák, M. Friák, M. Bartosik, J. Keckes, M. Šob, P.H. Mayrhofer, D. Holec, Point-defect engineering of MoN/TaN superlattice films: A first-principles and experimental study, *Mater. Des.* 186 (2020) 108211.
- [30] D.L. Qi, H. Lei, T.G. Wang, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, Mechanical, Microstructural and Tribological Properties of reactive magnetron sputtered Cr–Mo–N film, *J. Mater. Sci. Technol.*, 31 (1) (2015) 55.
- [31] T. Wang, G. Zhang, S. Ren, B. Jiang, Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of MoN_x coatings deposited by facing target sputtering, *J. Alloys Compd.* 701 (2017) 1–8
- [32] Ding, Ji Cheng; Zhang, Teng Fei; Wang, Qi Min; Song, Chang Weon; Wang, Tie-Gang; Kim, Kwang-Ho (2018). Microstructure and mechanical properties of the Cr–Mo–Si–N nanocomposite coatings prepared by a hybrid system of AIP and HiPIMS technologies. *Journal of Alloys and Compounds*, (2018) S09258388, 18300586.
- [33 cc] H. Li, J. Li, Z. Liu, J. Huang, J. Kong, D. Xiong, Mechanical and tribological properties of Hf_{1-x}Mo_xN_y thin films as a function of Mo contents. *Surface and Coatings Technology* 375 2019 589-599
- [34] A. Belgroune, L. Aissani, A. Alhussein, M. Zaabat, J. Kiwi, S. Rtimi, Bacterial inactivation on sputtered TiOMoN and TiOMoN-Ag thin films under solar simulated light. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 460, (2023), 141590.
- [35] S.Zhou, W.Zhao, Y.Wu, Z.Qiu, S.Lin, Z.Zheng, D. C. Zeng, Fabrication and characterization of high-performance Mo-doped TiN coatings. *Vacuum*, (2021)190, 110311.

- [36] R. Chen, J. Tu, D. Liu, Y. Mai, C. Gu, Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering, *Surface and coatings technology*, 205 (2011) 5228-5234.
- [37] O. Krysina, Y.F. Ivanov, N. Koval, N. Prokopenko, V. Shugurov, E. Petrikova, O. Tolkachev, Composition, structure and properties of Mo-N coatings formed by the method of vacuum-arc plasma-assisted deposition, *Surface and Coatings Technology*, 416 (2021) 127153.
- [38] H.C. Barshilia, K. Rajam, D.S. Rao, Characterization of low temperature deposited nanolayered TiN/NbN multilayer coatings by cross-sectional transmission electron microscopy, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4586-4593.
- [39] M.-J. Twu, C. Hu, D. Liu, C. Hsu, C.-G. Kuo, Effects of TiN, CrN and TiAlN coatings using reactive sputtering on the fatigue behaviour of AA2024 and medium carbon steel specimens, *Journal of Experimental Nanoscience*, 11 (2016) 581-592.
- [340] P. Martin, A. Bendavid, Properties of Ti_{1-x}Si_xNy films deposited by concurrent cathodic arc evaporation and magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 163 (2003) 245-250.
- [41] P. Jia, L. Yu, T. Shi, H. Ju, J. Xu, The effect of molybdenum content on microstructure, mechanical, tribological and corrosion behavior of Zr-Mo-N composite films *Materials Today Communications*, 2020.26, 101720.
- [42] F. Klimashin, H. Euchner, P. Mayrhofer, Computational and experimental studies on structure and mechanical properties of MoAlN, *Acta Materialia*, 107 (2016) 273-278.
- [43] R. Akhter, A. Bendavid, P. Munroe, Effect of Ni content on the microstructure and mechanical properties of TiNiN coatings, *Applied Surface Science*, 573 (2022) 151536.
- [44] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear*, 246 (2000) 1-11.
- [51] Y. Xi, Y. Bai, K. Gao, X. Pang, H. Yang, L. Yan, A.A. Volinsky, Residual stress and microstructure effects on mechanical, tribological and electrical properties of TiN coatings on 304 stainless steel, *Ceramics International* 44 (2018) 15851–15858.
- [46] Z. Liu, H. Li, J. Li, J. Huang, J. Kong, Q. Wu, D. Xiong, Microstructure, mechanical and tribological properties of Hf-Mo-Si-N films with different Si contents, *Surface and Coatings Technology*, 401 (2020) 126268.
- [47] A. Furlan, J. Lu, L. Hultman, U. Jansson, Control of crystallinity in sputtered CrTiC films, *Acta materialia*, 61 (2013) 6352-6361.
- [48] S. Gangopadhyay, R. Acharya, A.K. Chattopadhyay, S. Paul, Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings, *Vacuum* 84, 843–850 (2010).

- [49] F. Salhi, L. Aissani, M. Falah, A. Chadli, A. Belgroune, C. Nouveau, A. Obrosoy, M. Abdul Samad, A. Alhussein, Experimental investigation of structural, wetting, mechanical and Tribological properties of TiZrN thin films deposited by magnetron sputtering, *Surfaces and Interfaces* 27, 101519 (2021).
- [50] X. Liu, H. Li, C. Zhang, B. Jiang, J. Shi, S. Chang, R. Zhu; Tribological properties of (Ti, Al)N films with different Al/Ti atomic ratios deposited by magnetron sputtering *Mater. Res. Express* 9 (2022) 056402.

Conclusion générale

Des couches minces uniformes et homogènes avec une bonne adhérence à basse pression et à basse température sont obtenues par pulvérisation dual magnétron RF.

Concernant les résultats des chercheurs dans le domaine des dépôts des couches nano ternaires et binaires on peut citer les composés les plus utilisés pour leur dureté tel que le CrN, TiN, TiCN ; CrWN, AlTiN, ZrSiN, Ti-C-N et résistant à l'usure abrasive et à l'oxydation jusqu'à une température d'environ 800°C dont la résistance aux frottements est mieux que celui de TiN.

Les couches minces en composés de titane ont une très bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité à haute température ainsi que des couches épaisses sont nécessaires.

Les revêtements ternaires sujet de notre étude (TiMoN), composés qui restent non explorés à nos jours, cette étude était axée sur la structure et l'investigation profonde au niveau de la matière ainsi que les différentes caractérisations mécaniques et tribologiques

La caractérisation du système Ti-Mo-N, montre l'influence de la quantité d'azote sur la vitesse de dépôt et la nature des phases formées. La morphologie de la surface des couches issues des films déposés présente une structure colonnaire très dense, contaminée, et avec un état de nano-porosité, qui se traduit par une rugosité en dessous de la moyenne. La morphologie de cette phase présente une structure dense, homogène avec une croissance colonnaire et de faible rugosité.

Au cours de l'élaboration des dépôts de Ti-Mo-N, nous avons remarqué que l'addition de Mo aura pour conséquences de multi-phases constituées de nitrures binaires TiN, MoN et des phases Ti-Mo-N avec une structure en forme de prisme. L'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques est directement liée à la formation de contraintes résiduelles et à des valeurs plus élevées (H/E, H₃/E₂). Ces revêtements constituent une avancée supplémentaire pour les applications industrielles réelles, en particulier à haute température où l'efficacité des lubrifiants est limitée.

Perspectives

Les perspectives dans cette étude est de considérer des revêtements sous forme de multicouches (MoN/TiN) qui pourront apporter d'éventuelles améliorations de leurs propriétés notamment dans le domaine industriel et surtout pour la dureté des outils de coupe qui reste le souci

important. Les résultats obtenus seront une base et une référence c'est-à-dire comparables par rapport à d'autres composés tels que $ZrAlN$, $CrWN$ et $Cr-Zr-N$ et bien d'autres composés.

Résumé

Des couches minces ont été déposées sur des outils de coupe par une combinaison de matériaux, déposé par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron (PVD) sur des substrats de silicium et en acier (XC100). Leur procure une dureté et une rigidité pour résister aux différents efforts d'usinage ce travail a pour but de caractériser des revêtements de nitrure de titane, en ajoutant du molybdène sous différents pourcentages d'azote et potentiels des cibles dans le mélange de la pression du gaz utilisé. Cette étude illustre les propriétés et caractéristiques mécaniques (dureté, module de Young, contraintes résiduelles) et structurelle, à travers les techniques de caractérisations suivantes : MEB-DRX-EDS-XPS-WDS...nano-indentation, tribométrie alternative et le scratch test. Mettre en exergue aussi l'effet de quelques grandeurs et paramètres tel que (pourcentage des gaz, tensions de polarisation des cibles) sur les propriétés structurelles et mécaniques des revêtements.

Mots clés : couches minces, PVD, usure, TiMoN, dureté, module de Young.

Abstract

Thin layers were deposited on cutting tools by a combination of materials. They were deposited by using magnetron sputtering (PVD) method on silicon and steel substrates (XC100) giving them hardness and rigidity to withstand different machining efforts this work aims to characterize titanium nitride coatings, by adding molybdenum under different percentages of nitrogen and target potentials in the mixture of the gas pressure used. This study illustrates the mechanical properties and characteristics (hardness, Young's modulus and residual stresses) and structural, through the following characterization techniques: MEB-DRX-EDS-XPS-WDS...nano-indentation, alternative tribometry and the scratch test. Also, highlight the effect of some quantities and parameters such as (percentage of gases, target polarization voltages) on the structural and mechanical properties of the coatings.

Key words: Thin layers, PVD, wear, TiMoN, hardness, Young's modulus.

ملخص

يتم تغطية أدوات القطع بواسطة مجموعة من المواد، تم ترسيبها بواسطة طريقة رش المغنطرون (PVD) على ركائز السيليكون والفولاذ (XC100) مما يمنحها الصلابة لتحمل جهود التصنيع المختلفة. يهدف هذا العمل إلى توصيف طلاءات نيتريد التيتانيوم، من خلال إضافة الموليبدنوم تحت نسب مختلفة من النيتروجين والإمكانات المستهدفة في خليط ضغط الغاز المستخدم. توضح هذه الدراسة الخواص الميكانيكية (الصلابة، معامل يونج، الإجهادات المتبقية) والهيكلية، من خلال تقنيات التوصيف التالية: MEB-DRX-EDS-XPS-WDS... المسافة البادئة النانوية، قياس الاحتكاك البديل واختبار الخدش. كما تم تسليط الضوء على تأثير بعض الكميات والمتغيرات مثل (نسبة الغازات، جهود الاستقطاب المستهدفة) على الخواص الهيكلية والميكانيكية للطلاءات.

الكلمات المفتاحية: طبقات الرقيقة، PVD، التآكل، TiMoN، الصلابة، معامل يونج.