



**MINISTER DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE « Abbès LAGHROUR » KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**Département Sciences de la matière**

N° de série : .....

## **Mémoire de fin d'études**

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

**Spécialité : Physique**

**Option: Physique des matériaux**

# **Influence des paramètres de déposition sur les propriétés de nitrures de titane**

*Réalisé par : ABDI Imen*

*Dirigé par : Pr. AISSANI Linda*

*Membres de jury :*

*Pr. BOUZID Noureddine*

*Mr. BAAOUAGUE Khaled*

*Présenté le juin 2023*

## Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement

À **Dieu** tout puissant pour la volonté, la santé

Et la patience qu'il m'a donnée pour

Terminer ce mémoire.

Je remercie Madame **Pr. Aissani Linda**

Qui m'a fait l'honneur de m'encadrer.

Je tiens à remercier aussi à Monsieur **Bouزيد Nouredine**

Et **Baouague Kkhaled**

D'avoir accepté d'être président du jury.

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à

La réalisation de ce travail.

## Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres qui me sont les plus chers.

Mes chers parents...

**Ma mère et mon père.** Grâce à eux que je

Suis là, et grâce à eux que je serai loin. Vous

Restez toujours dans mon cœur.

A mon seul frère **Islam**, mes chères sœurs **Mélissa, Hiba**

Et **Wiam** qui je lui souhaite beaucoup de succès d'excellence  
au BAC.

À Toutes mes amis, particulièrement : **Lamia**

## Listes des Figures

### Chapitre I

<b>Figure I.1</b> Schéma d'une couche mince déposé sur un substrat	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b> (a) Mode de croissance multicouche, (b) Mode de croissance monocouche, (c) Mode de croissance multi-phase	<b>5</b>
<b>Figure I.3</b> les étapes du procédé de fabrication de couches minces	<b>6</b>
<b>Figure I.4</b> Les trois principaux modes de croissance des couches minces.	<b>9</b>
<b>Figure I.5</b> Les Domaines d'applications des couches minces	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b> Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.	<b>12</b>
<b>Figure I.7</b> Dispositifs de dépôt sol-gel, (a) dip-coating, (b) spin-coating	<b>14</b>
<b>Figure I.8</b> Schéma de dispositif spray pyrolyse	<b>15</b>
<b>Figure I.9</b> (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.	<b>17</b>
<b>Figure I.10</b> principe du dépôt de couches minces par ablation laser.	<b>17</b>
<b>Figure I.11</b> Schéma de principe de la pulvérisation cathodique Magnétron	<b>19</b>
<b>Figure I.12</b> Titane	<b>20</b>
<b>Figure I.13</b> diagramme de phases du titane	<b>22</b>
<b>Figure I.14</b> Transformation allotropique du titane pur	<b>22</b>
<b>Figure I.15</b> (a) La maille hexagonale du titane $\alpha$ (b) La maille cubique centré du titane $\beta$	<b>23</b>
<b>Figure I.16</b> Structure cristalline de type NaCl de TiN	<b>24</b>
<b>Figure I.17</b> Diagrammes de phases du système TiN	<b>25</b>

### Chapitre II

<b>Figure II.1</b> Microscopie électronique à balayage (MEB)	<b>33</b>
<b>Figure II.2</b> Diffraction des rayons X	<b>34</b>

<b>Figure II.3</b> Principe de la DRX	<b>35</b>
<b>Figure II.4</b> Le détecteur EDS	<b>36</b>
<b>Figure II.5</b> Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie	<b>37</b>
<b>Figure II.6</b> Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde	<b>38</b>
<b>Figure II.7</b> Schéma du système de nano-indentation	<b>39</b>
<b>Figure. II.8</b> Courbe charge/décharge après nano indentation	<b>41</b>
<b>Figure II.9</b> Section d'une indentation	<b>42</b>

### **Chapitre III**

<b>Figure III.1</b> Spectre EDS d'une couche de T-N : a) 20 %N2	<b>46</b>
<b>Figure III.2</b> Diffractogrammes de DRX obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de TiN	<b>48</b>
<b>Figure III.3</b> Images de MEB de la surface et coupe transversale des films de TiN déposés à : a) 10 % N2 et b) 20 %N2.	<b>49</b>
<b>Figure III.4</b> Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de TiN avec le pourcentage d'azote dans le plasma.	<b>50</b>
<b>Figure III.5</b> Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'Azote dans le plasma.	<b>51</b>

### **Chapitre I**

<b>Tableau I.1</b> Les application des couches minces	<b>10</b>
<b>Tableau I.2</b> Propriétés physiques et mécanique de titane	<b>21</b>
<b>Tableau I.3</b> Quelques propriétés de TiN	<b>24</b>

### **Chapitre III**

<b>Tableau III.1</b> Conditions opératoires des dépôts de TiN avec différents pourcentages d'azote	<b>45</b>
<b>Tableau III.2</b> Compositions et épaisseurs des films de TiN en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.	<b>46</b>

# Table des matières

**Dédicace**

**Remerciements**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction Générale**

## Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction	3
I.2. Définition des couches minces	3
I.3 Types de couches minces	4
I.4 Formation des couches minces	5
I.5 Mécanisme de croissance des couches minces	7
I.6 Application des technologies des couches minces	9
I.7 Les techniques de dépôts des couches minces	12
I.7.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	12
I.7.1.1 Sol-Gel	13
I.7.1.2 Technique de spray Pyrolyse	14
I.7.2 Dépôt physiques en phase vapeur (PVD)	15
I.7.2.1 L'évaporation sous vide	16
I.7.2.2 Ablation laser	17
I.7.2.3 Pulvérisation cathodique de type magnétron	18
I.8 Etude bibliographique sur Titane et ses nitrures	19
I.8.1 Nitrures	19
I.8.2 Titane	19
I.8.2.1 Définition de Titane	19
I.8.2.2 Les caractéristiques de Titane	20
I.8.2.3 Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane	21
I.8.2.4 Structure Cristallines et différentes phases de Titane	21
I.9 Le nitrure de titane TiN	23
I.9.1 Structure Cristalline de TiN	23
I.9.2 Diagramme de phase TiN	24

I.10 L'utilisation de TiN	25
I.11 Influences des paramètres de déposition sur les propriétés de TiN	26
I.11.1 Pression	26
I.11.2 Pourcentage d'azote	27
I.11.3 Température du substrat	27
I.11.4 Epaisseur du film	27
I.12 Conclusion	28

## **Chapitre II : Techniques de caractérisations**

II.1 Introduction	33
II.2 Le microscope électronique à balayage	33
II.3 Diffraction des rayons X (DRX)	34
II.4 Taille des Cristallite	35
II.5 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)	36
II.5.1 Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)	36
II.5.2 Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)	37
II.6 Dureté et module de Young	38
II.6.1 Micro dureté	40
II.6.2 Nano indentation	40

## **Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN**

III.1 Introduction	45
III.2 L'influence du pourcentage d'azote	45
III.3 Caractérisation structurale	45
III.3.1 Propriétés structurale de nitrure de titane	48
III.4 Caractérisation morphologique	48
III.4.1 La taille des grains et paramètre de maille	49
III.5 Caractérisations mécaniques	50
III.6 Conclusion	52
<b>Conclusion Générale</b>	<b>55</b>
<b>Résumé</b>	<b>56</b>

A red scroll graphic with a gradient from light to dark red, featuring a shadow and rolled-up ends. The text is centered on the scroll.

**Introduction**

**Générale**

# Introduction générale

## Introduction générale

Le traitement de surface par le dépôt des couches minces dures est la méthode la plus utilisée pour améliorer les performances et la durée de vie des pièces industrielles, tel que des outils de coupe, des pistons d'automobile, ainsi que pour différentes pièces de machines. Ces revêtements doivent allier une haute dureté mécanique, une bonne adhérence combinée à une stabilité thermique et chimique à haute température.

Les nitrures des métaux de transition possèdent des propriétés physiques intéressantes pour ce domaine, ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques. Les revêtements de types TiN ont attiré beaucoup l'attention ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques, résistantes à l'usure et aux chocs. En outre, ils sont largement utilisés dans l'optique et même utilisés comme des revêtements décoratifs.

Divers procédés permettent de produire ces revêtements. Parmi lesquels, la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus.

Notre travail entre dans le but d'élaborer et de caractériser ce type de couches minces dures pour des applications mécaniques élaborées par la pulvérisation cathodique magnétron.

**Dans le premier chapitre** de ce mémoire, nous avons présenté quelques notions générales sur les couches minces et les techniques de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition). Par la suite, nous présentons les propriétés structurales et mécaniques des revêtements Ti et TiN.

**Dans le deuxième chapitre**, nous avons présenté les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation des couches minces.

**Dans le troisième chapitre**, nous avons présentée les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des couches de nitrures de titane TiN obtenues par pulvérisation cathodique magnétron.



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

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.1. Introduction

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

## I.2. Définition des couches minces

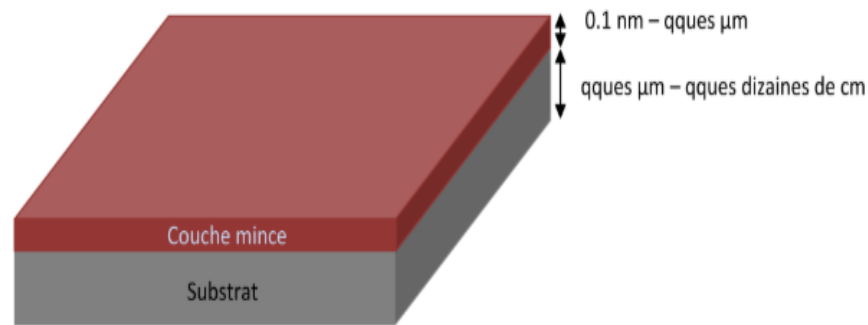
Une couche mince est un matériau déposé sur un « substrat » sous forme de film, dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelque dizaine nanomètres « nm » à quelque micromètre «  $\mu\text{m}$  » (typiquement ce sont des couches de 10 à 100 nanomètre d'épaisseur).

Le but de la couche mince est de donner des propriétés particulières à la surface de la pièce tout en bénéficiant des propriétés massives du substrat. [1]

On peut utiliser une couche mince pour leurs propriétés spécifiques ou pour changer les propriétés d'un matériau massif. Lorsqu'on fabrique une couche mince, on vise généralement à :

- Retrouver les propriétés massives d'un matériau mais à une échelle beaucoup plus réduite.
- Changer les propriétés d'un matériau massif (substrat) par l'intermédiaire de cette couche mince qui peut être composée du même matériau que celui du substrat ou d'un matériau complètement différent. [2]

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.1** schéma d'une couche mince déposée sur un substrat

## I.3 Types de couches minces

Les couches minces peuvent être classées de différentes manières selon le nombre des couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre des composés ou des phases (multiphases), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non

### I.3.1 Monocouche

Une monocouche appelée Frank-van der Merwe est un dépôt constituée d'une couche unique de composition bien définie et continue qui couvre la surface d'un matériau quelconque (métallique, polymère, verre) afin de l'obtention d'une homogénéisation parfaite.

### I.3.2 Multicouches

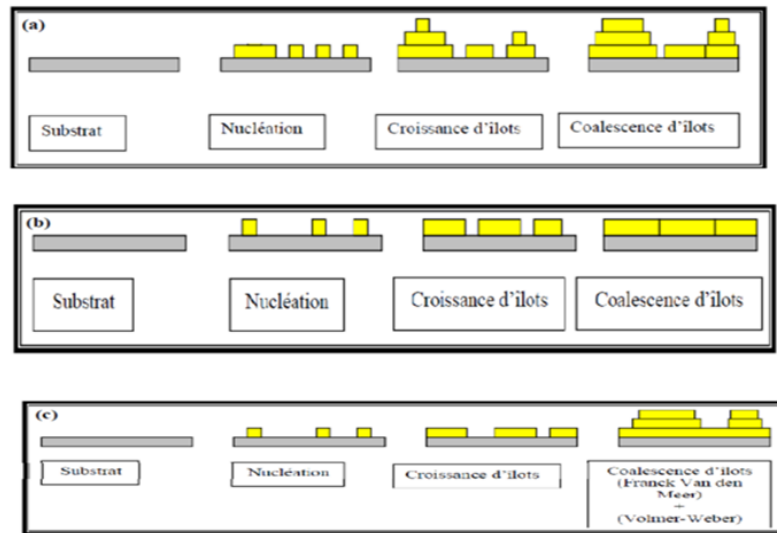
Les multicouches appelées Vollmer-Weber sont des empilements de deux matériaux (ou plus) de composition chimique différente répétés successivement selon l'axe de croissance. Le dépôt multicouche est une nouvelle structure mise en forme à partir des monocouches qui ont superposées et parallèles et qui combine les caractéristiques attractives de chaque monocouche, Elles permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.3.3 Multi-phases

Appelé Stranski-Krastanov dans le but de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, multi phases mélange plus ou moins intime de deux phases distinctes.

La figure I.2 présente les trois types de formation d'une couche mince :

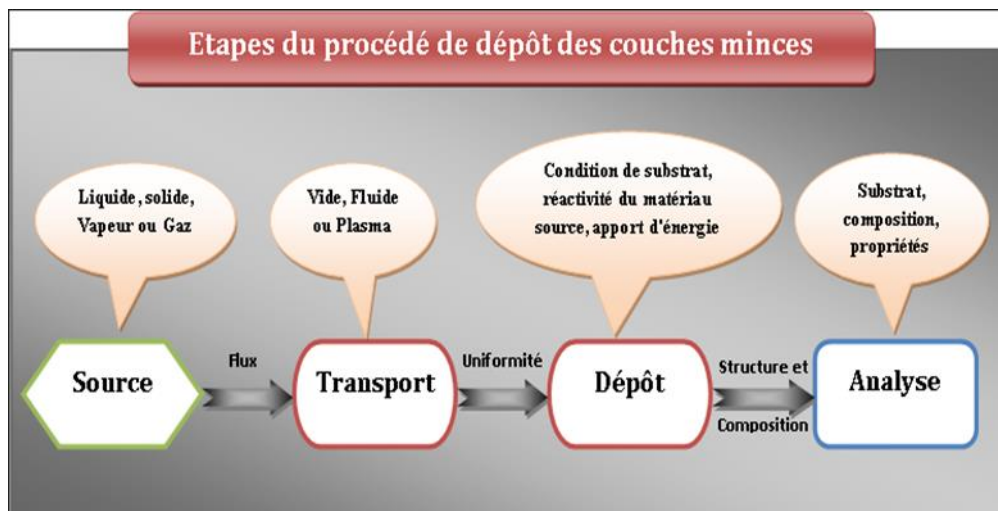


**Figure I.2** (a) Mode de croissance multicouche, (b) Mode de croissance monocouche, (c) Mode de croissance multi-phase

## I.4 Formation des couches minces

Tous les procédés de formation d'une couche mince contiennent quatre étapes successives, comme le montre la Figure I.3

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.3** les étapes du procédé de fabrication de couches minces

**La source :** Qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation", L'ensemble de ces méthodes est appelées dépôt physique en phase vapeur PVD " physical vapor deposition". Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent dans ce cas-là sont connues sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD " Chemical vapor déposition".

**Le transport :** Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu (un vide poussé ou fluide ou plasma) dans lequel s'effectue le transport, Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie de la réaction, tandis que dans un milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports, l'uniformité dans ce cas est déterminée par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

# Chapitre I : Etude bibliographique

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD. Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées.

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma. En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide

**Le dépôt :** La troisième étape est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence. Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat. Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " Température de substrat, Photons, Ions positifs".

**L'analyse :** La dernière étape dans le processus de fabrication est l'importance de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné.

[3]

## I.5 Mécanisme de croissance des couches minces

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus d'énucleation et de croissance. On peut résumer le processus de croissance d'une couche mince en disant que c'est une suite statistique de nucléation, puis une croissance par diffusion de surface et formation d'îlots, puis une

# Chapitre I : Etude bibliographique

formation d'îles de plus grandes dimensions, et enfin la formation d'une couche continue par remplissage des espaces entre ces îles. Selon les paramètres thermodynamiques du dépôt et de la surface du substrat.

Selon les paramètres thermodynamique du dépôt et de la surface du substrat, les modes de nucléation et de croissance d'îlots peuvent être décrits selon le mode d'assemblage de volumes élémentaires, comme étant :

- **De type îles (appelé Volmer-Weber):**

Pendant la croissance tridimensionnelle (3D), ou croissance Volmer-Weber des îlots se forment et c'est leur coalescence qui va former un film. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat.

- **De type couche (appelé Frank-Van der Merwe):**

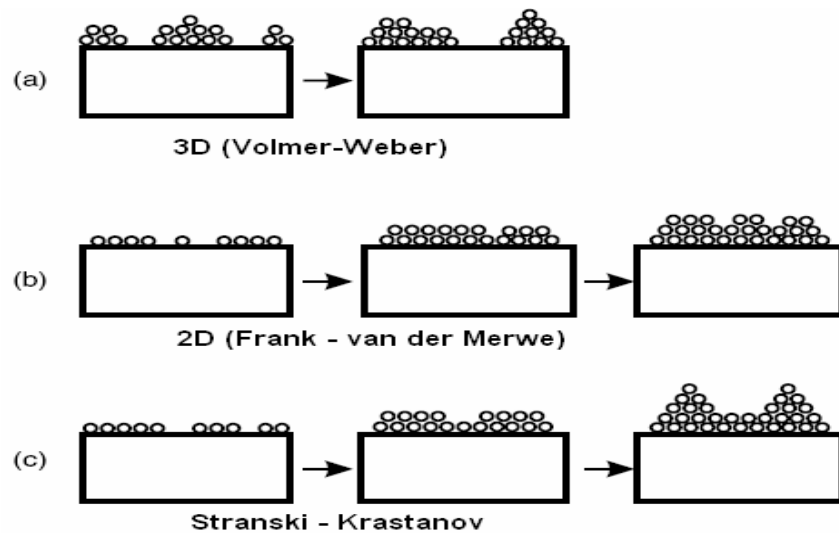
La croissance bidimensionnelle (2D), ou croissance Frank-Van der Merwe, est favorisée lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est inférieure ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Ainsi, les films se forment couche atomique par couche atomique.

- **De type mixte (appelé Stranski-Krastanov):**

Le troisième mode de croissance, nommé Stranski-Krastanov, est une combinaison des deux modes précédents : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable.

La figure I.4 présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. [4]

# Chapitre I : Etude bibliographique



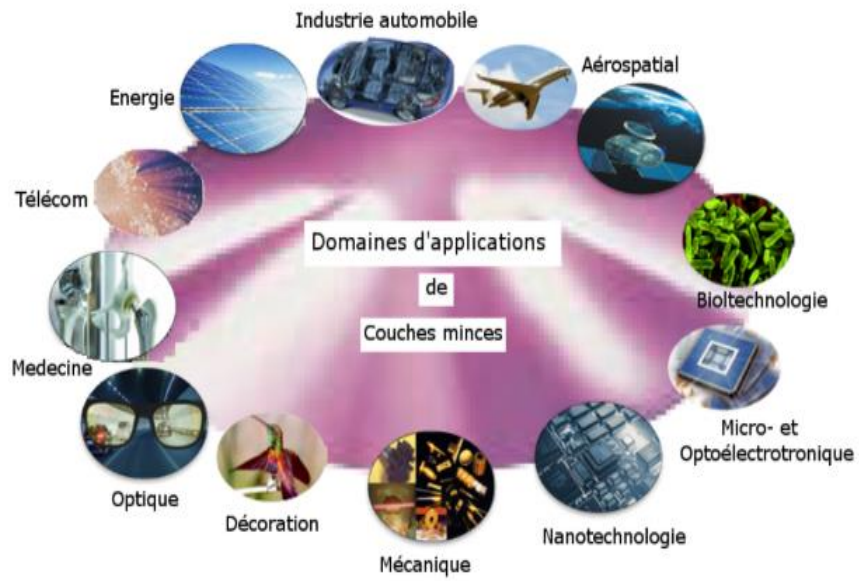
**Figure I.4** Les trois principaux modes de croissance des couches minces.

## I.6 Application des technologies des couches minces



Les couches minces sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de surface des solides: La transmission, la réflexion, l'absorption, la dureté, la résistance à l'usure, la corrosion....., le comportement électrique d'une surface de matériau massif peut être amélioré en utilisant une couche mince. La nanotechnologie est également basée sur la technologie des couches minces.

Les couches minces ont des applications dans de très nombreux domaines ([Figure II.5](#)), tels que l'automobile, l'aéronautique, l'ingénierie industrielle ou électrique, le sport, l'électronique, l'armement, etc., permettant l'amélioration de la qualité et des performances des pièces.

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.5** Les Domaines d'applications des couches minces

Domaines d'applications	Exemples
<p>Optiques</p> 	<p><b>Optique classique :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-optiques pour lasers (réflexion et transmission).</li> <li>-couches sur verres pour immeubles.</li> <li>-miroirs et antireflets.</li> </ul> <p><b>Optique intégrée :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-guide d'onde passif ou actif.</li> <li>-parois guidant de faible indice</li> </ul>
<p>Electroniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>-couches conductrices.</li> <li>-couches de contact en technologie microélectronique.</li> <li>-couches semi-conductrices dopées pour la fabrication de circuits intégrés.</li> <li>-couches diélectriques et isolantes.</li> </ul>

# Chapitre I : Etude bibliographique

<p>Mécaniques</p> 	<ul style="list-style-type: none"><li>-couches lubrifiantes antifriction.</li><li>-couches résistantes à l'érosion ou à l'usure</li></ul>
<p>Chimiques</p> 	<ul style="list-style-type: none"><li>-couches résistants à la corrosion</li><li>-dépôts sur pièces de motrices barrières à la diffusion</li></ul>
<p>Biomédicales</p> 	<ul style="list-style-type: none"><li>-protection d'implants dans le corps humain.</li></ul>
<p>Décoratives</p> 	<ul style="list-style-type: none"><li>-bijouterie</li><li>-lunetterie</li><li>-horlogerie</li></ul>
<p>Magnétisme</p> 	<ul style="list-style-type: none"><li>-disque dur</li><li>- mémoire vive RAM</li></ul>

**Tableau I.1** les applications des couches minces

# Chapitre I : Etude bibliographique

## I.7 Les techniques de dépôts des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes de dépôt physiques sont en général utilisées en recherche, alors que les méthodes chimiques sont également utilisées industriellement, à cause de leur meilleur rendement et la qualité des films obtenus. [3]

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.6 :

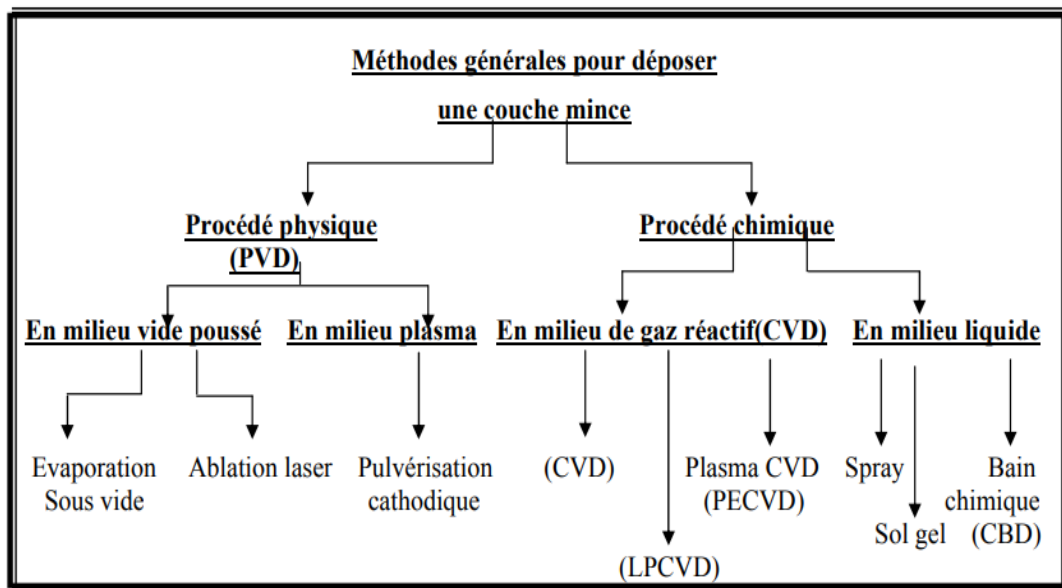


Figure I.6 Schéma de la classification des procédés de dépôt de couches minces.

### I.7.1 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Les méthodes par CVD permettent d'obtenir des couches minces à partir des atomes du matériau source à déposer sont transportés par un gaz vecteur jusqu'à la surface du substrat où il y a réaction entre le gaz et la surface. Cette technique utilise plusieurs sortes précurseurs tels que des organométalliques (MOCVD) pour (METAL-ORGANIQUE CVD) (soit à pression atmosphérique ou basse pression) ou encore un plasma (PECVD, pour « Plasma-Enhanced CVD »).

Ces dépôts restent assez peu coûteux puisqu'ils peuvent se faire à différents niveaux de vide et même jusqu'à pression atmosphérique (APCVD, pour « Atmosphère-Plasma CVD »). [5]

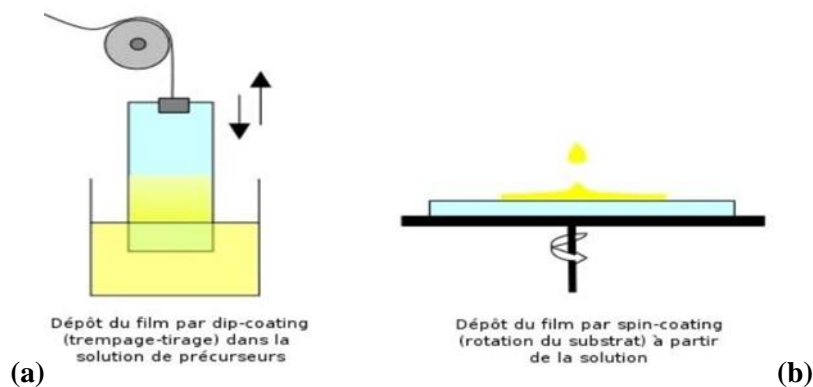
# Chapitre I : Etude bibliographique

Les dépôts en phase liquide (LPD, pour « Liquide Phase Deposition », ou CSD, pour « Chemical Solution Deposition » bien souvent moins coûteuses du fait de leurs dispositifs moindres. On trouvera des synthèses hydrothermales, les "spray-pyrolyses" et Le procédé sol-gel.

## I.7.1.1 Sol-Gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Il consiste en plusieurs étapes dont la première est la formation en milieu liquide et à basse température ( $<100^{\circ}\text{C}$ ), d'une fraction des liens chimiques qui constituent l'oxyde final (sol). La difficulté réside dans l'élaboration d'une solution de précurseurs homogène, transparent et stable dans le temps. Les films sont alors obtenus au laboratoire essentiellement par la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous. L'évaporation de solvants et la condensation se produisent simultanément lors de l'élaboration du film et entraînent la gélification du dépôt sur le substrat. Après évaporation des solvants, un traitement thermique est nécessaire à la densification du matériau déposé et à sa transformation en une phase purement inorganique. Par rapport aux autres méthodes de préparation, le procédé sol-gel présente plusieurs intérêts, en plus de celui de ne pas nécessiter l'utilisation de hautes températures : il offre la possibilité d'élaborer de nombreux types d'oxydes et d'obtenir des matériaux homogènes et purs. Le dopage par des ions actifs ou par des nanoparticules est facilité car il se fait en phase liquide dans la solution de précurseurs. Il permet en outre une mise en forme variée des matériaux, monolithes, poudres plus ou moins fines, fibres et films. [4]

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.7** Dispositifs de dépôt sol-gel, (a) dip-coating, (b) spin-coating.

## I.7.1.2 Technique de spray Pyrolyse

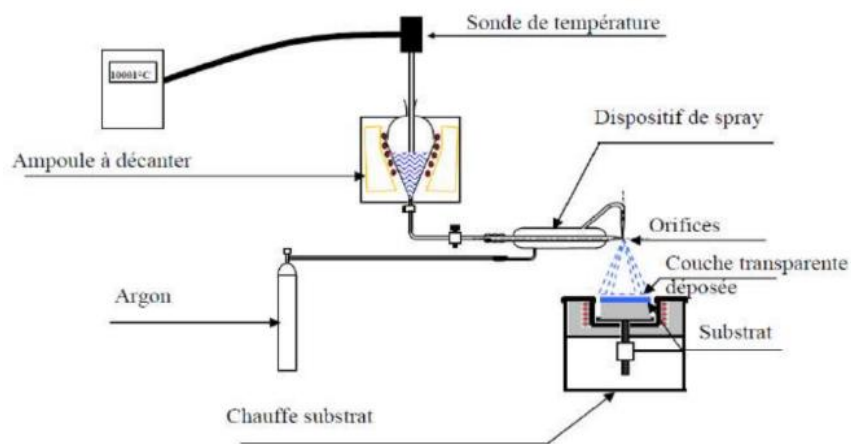
«Spray pyrolyse» est le nom le plus courant donné à cette technique. Il se compose de : spray et pyrolyse.

**Spray** : est un mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur.

**Pyrolyse** : on note qu'elle a diverses définitions. Celle qui intègre les différentes descriptions est : " la pyrolyse est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles". [6]

Le spray pyrolyse est une technique relativement simple qui utilise des moyens non coûteux et très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale.

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.8** Schéma de dispositif spray pyrolyse

La technique de spray pyrolyse est basée sur la vaporisation d'une solution et la projection sur un substrat chauffé à l'aide d'un atomiseur tel que la température du substrat est importante pour l'activation des réactions chimiques entre les composés. L'expérience peut être réalisée à l'air, et peut être préparée dans une enceinte (ou bien dans une chambre de réaction) sous un vide environ de 50 torr.

La formation de couche mince par la méthode spray pyrolyse est résumée comme suit [7] :

- Formation des gouttelettes à la sortie de bec et évaluation de leur taille moyenne
- Décomposition de la solution des précurseurs sur la surface du substrat.

## **I.7.2 Dépôt physiques en phase vapeur (PVD)**

Les procédés de dépôts physiques en phase vapeur regroupent différentes techniques (l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes). Toutes ces techniques reposent sur le même principe dont le processus comporte trois étapes fondamentales [8] :

- la vaporisation des espèces à déposer.
- le transport de ces espèces en phases vapeur de la source vers le substrat.
- la condensation de ces mêmes espèces à la surface du substrat et la croissance du film.

### **I.7.2.1 L'évaporation sous vide**

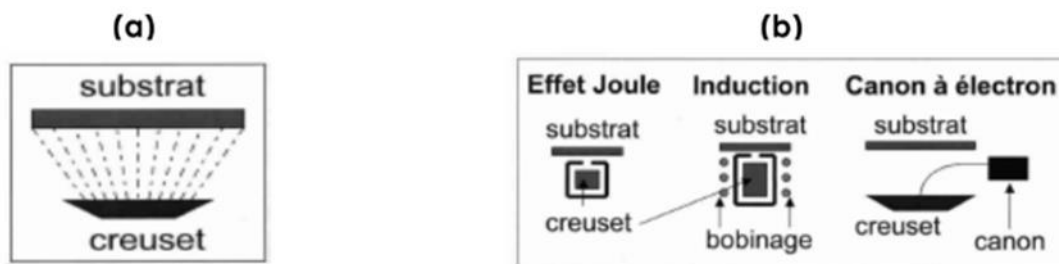
# Chapitre I : Etude bibliographique

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'une génératrice à haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) dans le but d'augmenter sa vitesse. Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- la dissociation des oxydes.
- la réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact.
- les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer.
- la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique. [9]



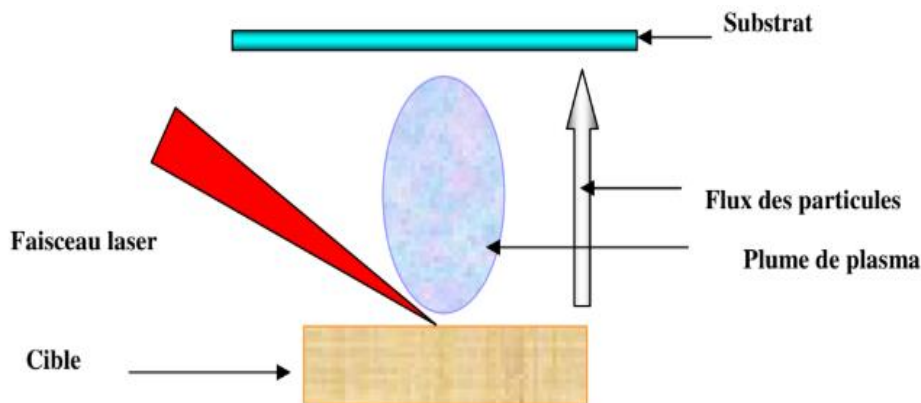
# Chapitre I : Etude bibliographique

**Figure I.9** (a) Schéma de principe de l'évaporation (b) les procédés de chauffage en évaporation sous vide.

## I.7.2.2 Ablation laser

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure I.10 est relativement simple. Il consiste à focaliser un faisceau laser impuissance sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis à vis pour former un revêtement. [10]



**Figure I.10** principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

## I.7.2.3 Pulvérisation cathodique de type magnétron

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux

# Chapitre I : Etude bibliographique

difficiles à évaporer. La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications. [8]

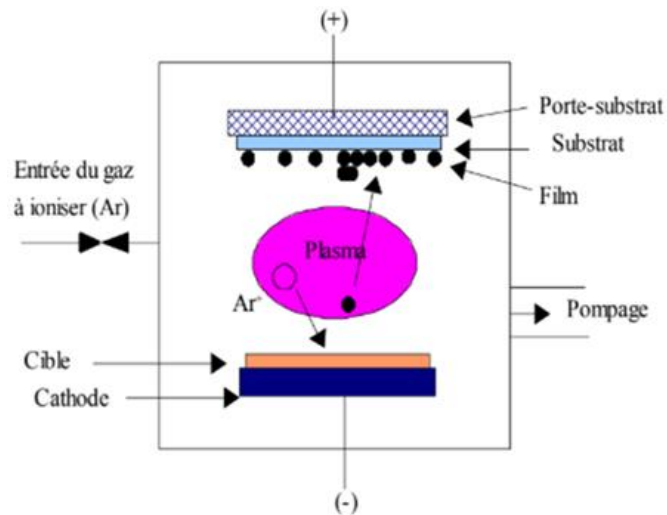
En général, la synthèse des revêtements par pulvérisation cathodique se déroule suivant trois grandes étapes :

- La création d'une vapeur métallique à partir d'une source solide (ou cible),
- Le transport de la vapeur vers le substrat à revêtir au sein d'une atmosphère raréfiée,
- La condensation de cette vapeur à la surface du substrat, aboutissant à la formation d'une couche par germination et croissance.

La technique dite de pulvérisation par magnétron consiste à confiner les électrons dans un champ magnétique près de la surface de la cible. Cette technique permet de multiplier les densités de courant, typiquement de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ , par un facteur supérieur à 10. Le confinement des électrons est obtenu par la combinaison du champ électrique et d'un champ magnétique parallèle à la surface de la cible. La force de Lorentz induite provoque un mouvement cycloïdal pour les électrons qui s'éloignent et se rapprochent de la cible jusqu'à percuter un atome d'argon. Toutes les collisions ne vont pas générer une ionisation, mais la densité d'ions est fortement augmentée avec un magnétron. La trajectoire des ions  $\text{Ar}^+$  est quasi rectiligne, étant donné que leur masse est grande devant celle d'un électron.

La limite basse de la pression est repoussée à  $0.1\text{Pa}$  pour le système utilisant un magnétron. A cette pression, les particules pulvérisées conservent la plupart de leur énergie cinétique jusqu'au substrat. La qualité de la structure du film déposé et la vitesse de dépôt s'en trouvent alors améliorées. Finalement, la plus grande efficacité des électrons à produire des ions permet de diminuer la tension à  $500\text{V}$  tout en maintenant le plasma à une densité donnée. [11]

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.11** Schéma de principe de la pulvérisation cathodique Magnétron

## I.8 Etude bibliographique sur Titane et ses nitrures

### I.8.1 Nitrures

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

[12]

### I.8.2 Titane

#### I.8.2.1 Définition de Titane

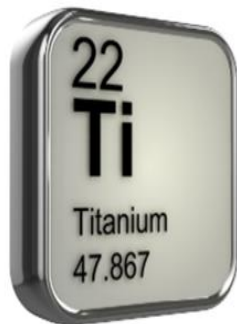
Le titane est un élément chimique métallique de symbole **Ti** et de numéro atomique **22**. C'est un métal de transition léger, résistant, d'un aspect blanc métallique, qui résiste à la corrosion.

# Chapitre I : Etude bibliographique

Le titane est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants, et son oxyde est utilisé comme pigment blanc. On trouve cet élément dans de nombreux minerais mais ses principales sources sont le rutile et l'ilménite.

Il appartient au groupe des Titane avec le Zirconium (Zr), Hafnium (Hf) et Rutherfordium (Rf).

[13]



**Figure I.12** Titane

Il est également très utilisé dans des mélanges de peinture, de matière plastique, de papier, de médicaments, mais aussi les montres. C'est un produit considéré comme économique et d'une haute qualité.

## I.8.2.2 Les caractéristiques de Titane

Symbole	Ti
Numéro atomique	22
Famille	Métal de transition
Groupe	4
Période	4
Bloc	D
Masse volumique	4,51 g / cm <sup>3</sup>

# Chapitre I : Etude bibliographique

Dureté	6
Couleur	Blanc argenté

## I.8.2.3 Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane

Le titane est un métal particulier offrant des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles telle que faible densité, excellente résistance à l'érosion et à la corrosion. Le tableau (I.2) résume certaines de ces propriétés :

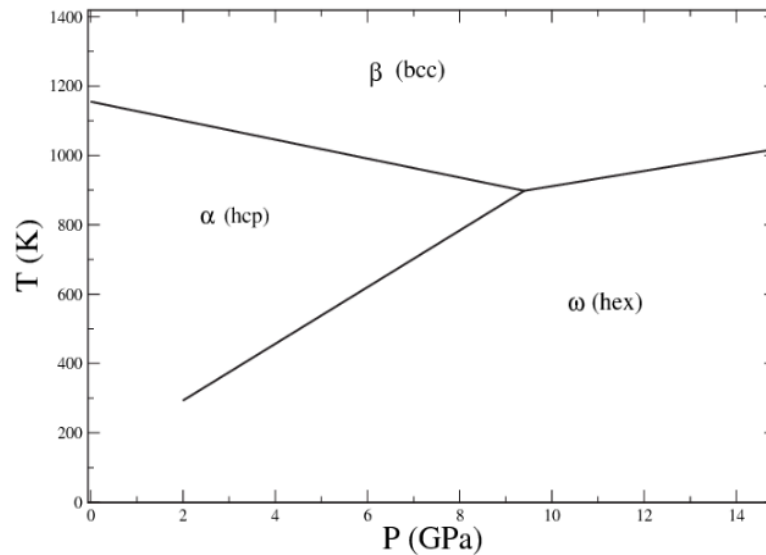
Propriété	Valeur
Numéro atomique	22
Poids atomique	47.90
Rayon covalent	1.32 Å
Potentiel d'ionisation	6,8282 V
Électronégativité	1.5
Module d'Young	120 GPa
Dureté	140 HV
Résistivité électrique (à 20 ° C)	420 nΩ · m

**Tableau I.2** Propriétés physiques et mécanique de titane

## I.8.2.4 Structure Cristallines et différentes phases de Titane

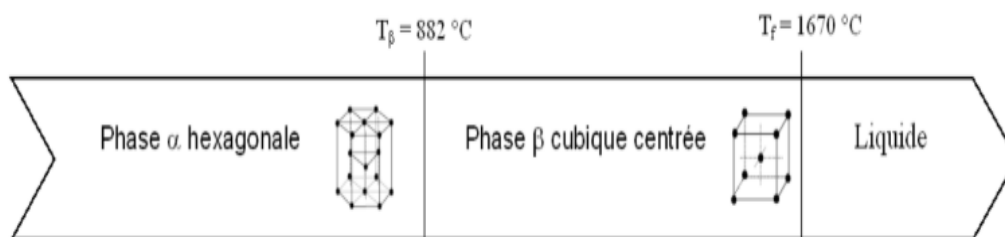
A la température de 882°C, la structure du titane pur subit une transformation de type martensitique, dite allotropique. **La phase  $\alpha$** , stable en dessous de cette température, et de **structure Hexagonale pseudo Compacte HpC**, se transforme en **une phase  $\beta$** , de **structure Cubique Centrée CC**. Cette température est appelée **transus bêta ( $T\beta$ )**.

# Chapitre I : Etude bibliographique



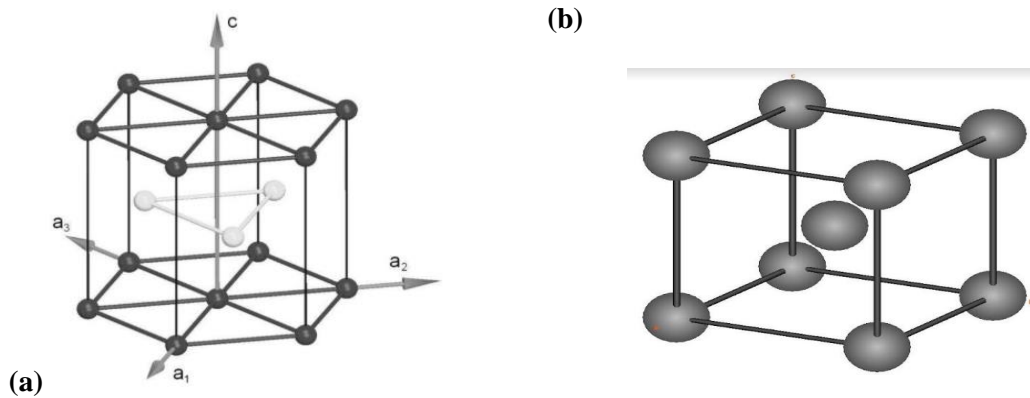
**Figure I.13** Diagramme de phases du titane

La phase hexagonale du titane présente, à la température ambiante, les paramètres de maille suivants :  $a = 0,295 \text{ nm}$  ;  $c = 0,468 \text{ nm}$  ;  $c/a = 1,587$ . Le ratio  $c/a$  réel du titane pur est inférieur au ratio idéal de 1,633 et on verra dans ce qui suit quels en sont les impacts sur les propriétés mécaniques. Pour la phase cubique, le paramètre de maille  $a$  vaut environ 0,332 nm et change avec la température et la composition de l'alliage. [14]



**Figure I.14** Transformation allotropique du titane pur

# Chapitre I : Etude bibliographique



**Figure I.15** (a) La maille hexagonale du titane  $\alpha$  (b) La maille cubique centrée du titane  $\beta$

## I.9 Le nitrure de titane TiN

Le nitrure de titane (TiN) est un matériau dur, réfractaire et d'une grande inertie chimique. Il présente en outre des conductibilités thermique et électrique élevées. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier. Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement de protection des outils de coupe. Ainsi que, l'ensemble de ses propriétés en fait un matériau de choix pour la conversion photo thermique de l'énergie solaire à haute température. Le composé TiN existe à l'état stable et hors stœchiométrie dans une large gamme de concentrations ( $0,5 < x < 1,1$ ). Dans cette gamme, les propriétés du composé varient d'une manière importante. [15]

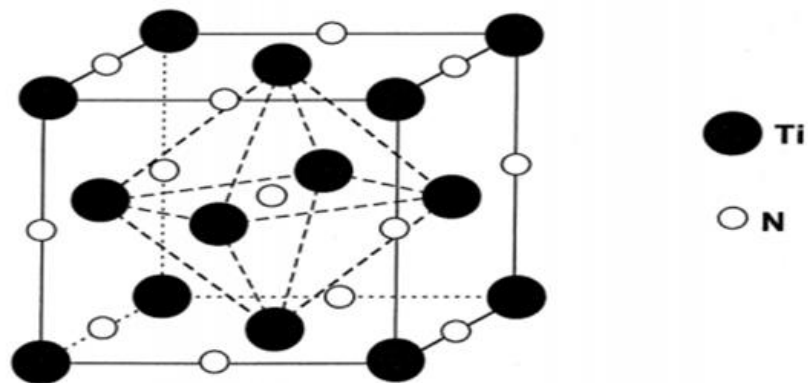
### I.9.1 Structure Cristalline de TiN

Les nitrures de titane TiN cristallisent dans un système cubique faces centrées (B1) de type NaCl avec un paramètre de réseau de 0,424 nm. Les principales caractéristiques de TiN massifs sont présentées dans le tableau ci-dessous. Dans la maille cubique de TiN, l'atome de Ti est entouré de 6 atomes de N, représentant les premiers voisins qui sont situés à une distance de 2,12 Å et formant un octaèdre, et par 12 atomes de Ti, représentant les seconds voisins qui sont situés à une distance de 3 Å. Comme les autres nitrures de métaux de transition, TiN présente une interaction métal-métal avec une conductivité électrique élevée. TiN est ainsi considéré comme une bonne céramique conductrice. [15]

# Chapitre I : Etude bibliographique

Caractéristiques	TiN
Structure cristallographique	CFC
Groupe d'espace	Fm-3m
Paramètre de maille (Å)	4,2417
Coordination	Octaédrique
Température de fusion (°C)	2950
Température d'oxydation (°C)	550
Conductivité thermique (W/m.C°)	19,2
Coefficient de dilatation thermique (1/K)	9,4. 10-6

**Tableau I.3** Quelques propriétés de TiN



**Figure I.16** Structure cristalline de type NaCl de TiN

## I.9.2 Diagramme de phase TiN

Le diagramme de phase du système TiN est montré dans la figure I.17 les solutions solides de titane, de basse température (Ti- $\alpha$  avec une structure hexagonale compacte) et de haute température (Ti- $\beta$  avec une structure cubique centré) présentent un large domaine de composition.

# Chapitre I : Etude bibliographique

La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine d'existence entre  $TiN_{0,6}$  et  $TiN_{1,1}$ . Sa couleur est liée à la teneur en azote  $TiN_x$ , la coloration pour  $x=1$  de la phase stœchiométrique est **doré**, **argenté** quand  $x<1$  et cuivrée quand  $x>1$ . [15]

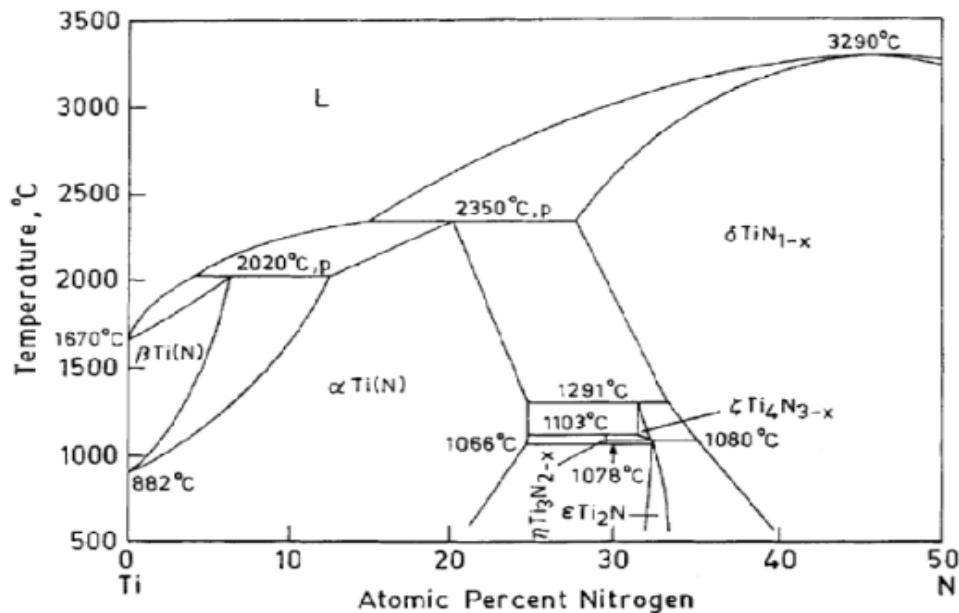


Figure I.17 Diagrammes de phases du système TiN

## I.10 L'utilisation de TiN

Le recours à des revêtements de nitrure de titane s'explique généralement par le besoin d'augmenter la durée de vie des outils et leur efficacité. Ces couches de revêtements d'aspect brillant sont d'ailleurs très fines : elles excèdent rarement 4  $\mu\text{m}$ , les films plus épais étant sujets aux griffures. Le métal revêtu doit être dur (c'est-à-dire présenter une résistance en compression élevée), afin qu'un poinçonnement ne puisse endommager le revêtement.

- Le nitrure de titane sert de film anti-usure pour les outils de coupe, surtout les aciers rapides et les armes. On protège ainsi les outils employés dans les Procédé de séparation des matériaux, comme les forêts, les poinçons et les fraiseuses.
- Sa dureté et sa résistance à l'usure, couplées à un pouvoir dissipatif important le désignent comme matériau de choix pour la fabrication des paliers dans les machines de précision et les rotors.

# Chapitre I : Etude bibliographique

- Ses propriétés anti-adhérentes justifient son emploi comme revêtement de protection à haute température.
- Le nitrure de titane est utilisé comme revêtement d'essieu dans les amortisseurs ainsi qu'en hydraulique industrielle en raison de son faible coefficient de frottement.
- Son excellente stabilité aux températures élevées permet le frittage en métallurgie des poudres.
- Grâce à sa biocompatibilité, on peut l'utiliser en génie médical et dans les instruments chirurgicaux, ainsi que dans les implants (par exemple pour les électrodes de stimulateur cardiaque).
- Le nitrure de titane possède un éclat doré ce qui explique qu'on l'utilise parfois comme placage décoratif d'objets de prestige et bijoux comme les montures de lunettes, montres et bracelets, ou encore les couverts de cuisine.
- Le nitrure de titane peut être employé comme additif afin d'accroître la conductivité électrique de céramiques dans les machines.
- Ce matériau est enfin utilisé dans la technique des semi-conducteurs comme barrière métallique, car non seulement il empêche le passage d'atomes métalliques dans le silicium, tout en maintenant une certaine conductivité électrique entre les substrats séparés. [17]

## **I.11 Influences des paramètres de déposition sur les propriétés de TiN**

Les propriétés physique structurales et mécanique des films déposés par la pulvérisation ont une forte corrélation avec les paramètres de dépôt, dans cette partie nous illustrerons l'effet de ces paramètres sur les propriétés des revêtements du nitrure de titane. [18]

### **I.11.1 La pression**

Dans ce cas, nous pouvons dire que la pression de pulvérisation a un grand effet sur les propriétés structurales et mécaniques des couches minces. S.Zhang et Al. [19] Préparés une couche mince de TiN sur des substrats en alliage de (TL084) et Si(100) par le système de pulvérisation magnétron. Ils utilisent une cible en titane de haute pureté (99,99%) avec la dimension de 300×100×8 mm<sup>3</sup>, dans une chambre de traitement avec moins de 150°C. Le débit total de gaz pulvérisateurs est de 16cm, qui

# Chapitre I : Etude bibliographique

maintient la pression de dépôt à 0,5Pa. Les différents gaz pulvérisateurs avec le rapport de volume de l'argon au réseau de 1:3, 1:2, 1:1 est appliqué. Les résultats ont montré que l'augmentation de la concentration d'argon dans les alliages de gaz favorise la croissance de TiN nanocristalline et diminuer leur rugosité de surface, coefficient de frottement et taux d'usure.

## I.11.2 Le pourcentage d'azote N<sub>2</sub>

J.H. Hung et al. [20] préparation de couches minces de TiN nanocristallin sur des tranches de Si(100) à l'aide d'un magnétron déséquilibré système de pulvérisation. Il a trouvé que Le rapport N/Ti augmenté (N / Ti = 0,4–1,1) tandis que le taux de dépôt diminuait avec l'augmentation du débit d'azote taux.

## I.11.3 La température du substrat

B. Subramanian et al. [21] ont préparé des couches minces de TiN sur de l'acier doux (MS) par (PVD) procédé à savoir la pulvérisation magnétron réactive à courant continu. Une diminution remarquable de (111) l'intensité maximale du plan a été détectée pour l'augmentation de la température du substrat, alors que l'intensité du plan (200) a montré une tendance à la hausse. Cela signifie que l'orientation cristallographique du film passe de (111) à (111) et (200) avec l'augmentation de la température de substrat T<sub>s</sub>.

## I.11.4 l'épaisseur du film

H. Liang et al. [22] préparé couches minces de nitrure de titane (TiN) avec pulvérisation magnétron réactive à courant continu (D.C) utilisant une cible de Ti pur dans une atmosphère mixte N<sub>2</sub> et Ar à 350 °C sur des substrats de Si (100). Résultats ont indiqué que tous les films étaient stœchiométriques. Au stade initial, la rugosité de surface diminué avec l'augmentation de l'épaisseur.

## I.12 Conclusion

# Chapitre I : Etude bibliographique

Dans ce chapitre nous avons présentés :

- Une description détaillée sur les couches minces, les méthodes de fabrication et leurs applications dans les différents domaines.
- Les propriétés structurales, physiques et mécaniques du Nitrure de Titane TiN.
- L'influence des paramètres (la température, la pression, le pourcentage d'azote, l'épaisseur) sur les propriétés structurales et mécaniques.

**Références**

# Chapitre I : Etude bibliographique

[1] : <https://www.techno-science.net/definition/4550.html>

[2] : J. Elghoul, « Elaboration des nanoparticules ZnO dopée vanadium », mémoire master, Université Tunis Elmanar, (2007).

[3] : SANA HARIECH, « élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique(CBD) », MEMOIRE PRESENTER POUR OBTENIRE LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE, UNIVERSITE MENTOURI- CONSTANTINE (2009)

[4] : GHALMI Leila, « Etude des différentes technique de caractérisation : par diffraction des rayons X, appliquées sue des cellules solaires élaborées à base des ZnO », MEMOIRE de MASTER (2017-2018), UNIVERSITE de TLEMCCEN

[5] : Belkacemi Hamida, « Dépôt et Caractérisations des Couches minces de ZnO Avec Différentes Sources de Zinc », diplôme de Magister en Physique. 2011, Université Mohamed kheider-Biskra

[6] : Allag Abdelkrim, « Optimisation des conditions d'élaboration des couches minces d'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> par spray (تحسين شروط تحضير شرائح رقيقة من اكسيد القصدير بواسطة الرش) (Optimization of elaboration conditions of tin oxide SnO<sub>2</sub> thin films by spray), diplôme de: Doctorat LMD. Université Mohamed kheider-Biskra

[7] : Makhdjoug Sihem, Anseur Hassiba, « Elaboration par «spray pyrolyse ultrasonique» et caractérisations optique et structurale de couches minces d'oxydes métalliques : oxydes de zinc et de fer utilisables en photo catalyse. », diplôme de Master 2019, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi.

[8] : Saâd RAHMANE, « ELABORATION ET CARACTERISATION DE COUCHES MINCES PAR SPRAY PYROLYSE ET PULVERISATION MAGNETRON », diplôme de Doctorat 2008, Université Mohamed Kheider - Biskra

[9] : HADJADJ Naima, « Etude microstructurale et optique des films minces nanostructures du SnO<sub>2</sub> dopé azote par spray pyrolyse ultrasonique » diplôme de Master (2018), Université Ibn Khaldoun-Tiaret

## Chapitre I : Etude bibliographique

[10] : Othmane Mohamed, « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique » diplôme de Magister (2010), Université Mohamed kheider-Biskra

[11] : Mlle BOUDRIFA OUASSILA « MECANISME DE FORMATION DE COUCHES MINCES DE FER-NICKEL OBTENUES PAR PVD » diplôme de MAGISTER (1-11-2010), Université Ferhat Abbas\_ SETIF

[12] : Nedjah Hiba - Belaghmas Chima, « Caractérisation de revêtements durs de

ZrON déposés par PVD : Propriétés structurales et mécaniques » diplôme de Master (L.M.D) en 2022, UNIVERSITE «Abbès LAGHROUR» DE KHENCHELA

[13] : [https://www.titane-services.eu/epages/230155.mobile/fr\\_FR/?ObjectPath=/Shops/230155/Categories/doc\\_titane&Locale=fr\\_FR#:~:text=Le%20titane%20est%20un%20%C3%A9l%C3%A9ment,est%20utilis%C3%A9%20comme%20pigment%20blanc](https://www.titane-services.eu/epages/230155.mobile/fr_FR/?ObjectPath=/Shops/230155/Categories/doc_titane&Locale=fr_FR#:~:text=Le%20titane%20est%20un%20%C3%A9l%C3%A9ment,est%20utilis%C3%A9%20comme%20pigment%20blanc)

[14] : Yannick BALCAEN, « Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental » DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE (Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), Le 24 septembre 2013

[15] : NEDJAR NASSIMA, « Dépôt de caractérisation de nitrure de titane par pulvérisation cathodique magnétron » diplôme de Master, université de Boumerdes

[16] : Ahmed EL MOUATASSIM « Étude micro structurale et mécanique de revêtements de nitrure de titane et d'aluminium déposés par pulvérisation magnétron réactive (mode pulsé ou continu) » THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

[17] : <https://b2b.partcommunity.com/community/knowledge/fr/detail/2681/Nitrure+de+titane>

[18] : Faiza SALHI, « Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de titane et de zirconium par pulvérisation magnétron » diplôme de doctorat LMD, UNIVERSITE ABBES LAGROUR KHENCHELA

## Chapitre I : Etude bibliographique

[19]: 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.


[20]: J.-H. Huang, K.-W. Lau, G.-P. Yu, Effect of nitrogen flow rate on structure and properties of nanocrystalline TiN thin films produced by unbalanced magnetron sputtering,

*Surface and Coating Technology*, 191 (2005) 17-24.

[21]: B. Subramanian, K. Ashok, M. Jayachandran, Effect of substrate temperature on the structural properties of magnetron sputtered titanium nitride thin films with brush plated nickel interlayer on mild steel, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 2133-2138.

[22]: H. Liang, J. Xu, D. Zhou, X. Sun, S. Chu, Y. Bai, Thickness dependent microstructural and electrical properties of TiN thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering,

*Ceramics International*, 42 (2016) 2642-2647.

A decorative red scroll graphic with a gradient from light to dark red, featuring curled ends on the left and right sides. The text is centered on the scroll.

## Chapitre II

### Techniques de caractérisations

# Chapitre II : Techniques de caractérisations

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons essentiellement présenter les différentes techniques de caractérisation, la spectroscopie d'émission optique pour la caractérisation du plasma et les différentes méthodes de détermination du comportement des couches étudiées tel que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à Balayage (MEB) et la microanalyse (EDS, WDS) ...

## II.2 Le microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui balayer l'échantillon par un faisceau d'électrons est capable de produire des images de la surface d'un échantillon et pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.



**Figure II.1** Microscopie électronique à balayage (MEB)

- 1) Des électrons produits par l'émission thermique d'un filament chauffant, en tungstène puis les électrons seront accélérés sous l'effet d'une haute tension allant jusqu'à 40KV
- 2) Les électrons traversent le canal du vide du microscope et est focalisé par un ensemble des lentilles électromagnétiques pour contrôler la direction des électrons
- 3) les trous sur la longueur du canal pour but de contrôler la largeur de faisceau des électrons

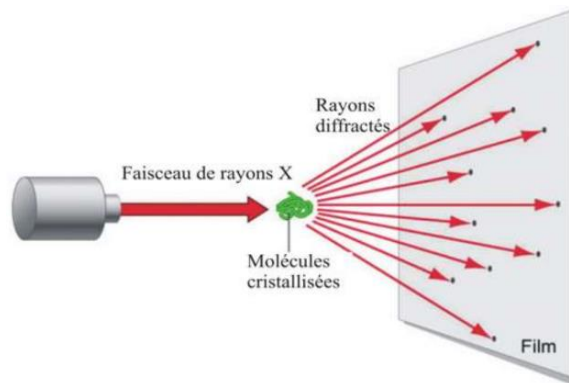
## Chapitre II : Techniques de caractérisations

4) à l'intérieur de la chambre de MEB sous vide les électrons vont subir des collisions avec la surface de l'échantillon conduisant à l'émission des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés et ce afin de donner une image de la surface d'un trois dimension et aussi les rayons X, qui ont un rôle important dans l'analyse qualitatif et quantitatif

5) chaque signal sera détecté par un détecteur qui sera analysé et traité, et l'apparence de l'image pour les deux signaux (électrons secondaires et de diffusion des électrons) ou d'une spectrale avec les rayons x. [1]

### II.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). Pour un échantillon sous forme de poudre on considère un nombre très grand de cristallites ayant des orientations aléatoires [2].



**Figure II.2** Diffraction des rayons X

En 1912, W.L. Bragg a établi une formule extrêmement simple exprimant les conditions de diffraction des rayons X sur laquelle repose toute la radiocristallographie. Cette formule est connue sous le nom de « Loi de Bragg » et a la forme suivante :

## Chapitre II : Techniques de caractérisations

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

$d_{hkl}$  : est la distance inter réticulaire.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X

$\theta$  : représente l'angle de diffraction inter réticulaire

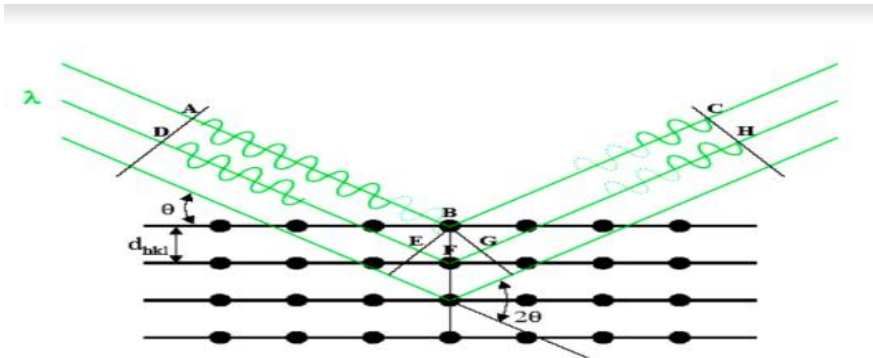


Figure II.3 Principe de la DRX

### II.4 Taille des Cristallite

La taille de grains des différents échantillons a été déterminée tout d'abord à partir des images MEB prises sur ces films. Afin de s'assurer de ces valeurs de taille de grains de nos films, nous avons utilisé la relation de Sherrer : [5]

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\cos \theta \Delta \theta_{hkl}} \quad \text{II.2}$$

D : est la taille des grains

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayon X

$\theta$  : est l'angle de diffraction

$\Delta \theta_{hkl}$  : est la largeur à mi-hauteur (FWHM).

## Chapitre II : Techniques de caractérisations

### II.5 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

Ces techniques ont été utilisées pour la qualification et la quantification de la composition chimique. Suite à leur ionisation par des électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X ayant une énergie spécifique et dont l'ordre de grandeur est le keV.

#### II.5.1 Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique couplée avec différentes applications, dont la microscopie électronique à balayage.

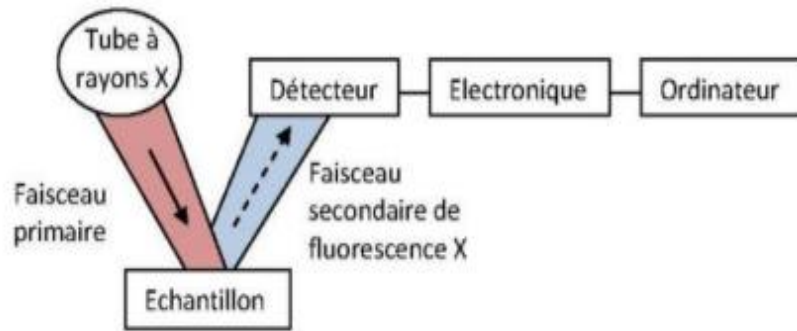
Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon. [3]



**Figure II.4** Le détecteur EDS

L'analyse EDS repose également sur les interactions d'un faisceau d'électrons à la surface d'un échantillon produisant des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents. Elle permet entre autres la détermination de la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. [4]

## Chapitre II : Techniques de caractérisations



**Figure II.5** Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie

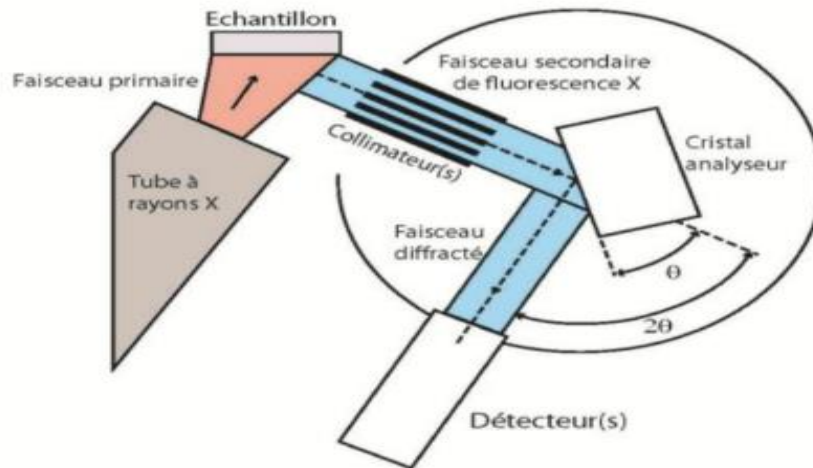
### II.5.2 Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)

La spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde ou « Wavelength Dispersive spectroscopy » (WDS) permet une analyse élémentaire et chimique d'un échantillon à l'intérieur d'un microscope électronique (MEB, MET...) ou d'une microsonde. [5]

Dans ce type d'appareillage, pour identifier les différents rayons X émis par l'échantillon est intercalé sur leur trajet un cristal analyseur. Le dispositif utilise la propriété des solides cristallins de pouvoir diffracter des rayons X dans certaines conditions.

Dans un WDS, le rayonnement de fluorescence X émis par les atomes constituant l'échantillon est d'abord collimaté par un système de fentes appelées fentes de Soler ou collimateur en un faisceau de rayons parallèles (pour concentrer le rayonnement) vers un cristal analyseur (figure II.5). Le cristal analyseur est placé sur un goniomètre, ainsi l'angle qu'il présente aux rayonnements de fluorescence X peut varier. Un rayonnement caractéristique d'un atome ne sera détecté pour une position donnée du cristal que si sa longueur d'onde répond au critère de Bragg. Ainsi pour une position donnée du cristal, une seule raie caractéristique de longueur d'onde  $\lambda$  sera diffractée. L'analyse se fait donc de façon séquentielle.

## Chapitre II : Techniques de caractérisations



**Figure II.6** Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde

Le faisceau diffracté est alors dirigé vers un système de détection placé tel que lorsque le cristal varie d'un angle  $\theta$ , le système de détection varie d'un angle  $2\theta$ . Il est toujours bien placé pour recevoir les rayons diffractés par le cristal. Le système de détection, constitué d'un détecteur à flux gazeux et d'un compteur à scintillation montés souvent l'un derrière l'autre et utilisables en tandem, convertit le signal reçu en une impulsion électrique de magnitude proportionnelle à l'énergie du photon.

Ainsi, en faisant varier l'angle  $\theta$ , et en utilisant successivement plusieurs cristaux (donc avec des valeurs de  $d$  différentes), il est possible d'identifier tous les atomes constituant l'échantillon (analyse qualitative) et la mesure de l'intensité des raies diffractées permettra de déterminer la concentration massique de chaque élément chimique contenu dans l'échantillon (analyse quantitative).

[6]

### II.6 Dureté et module de Young

La dureté est définie comme la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage....

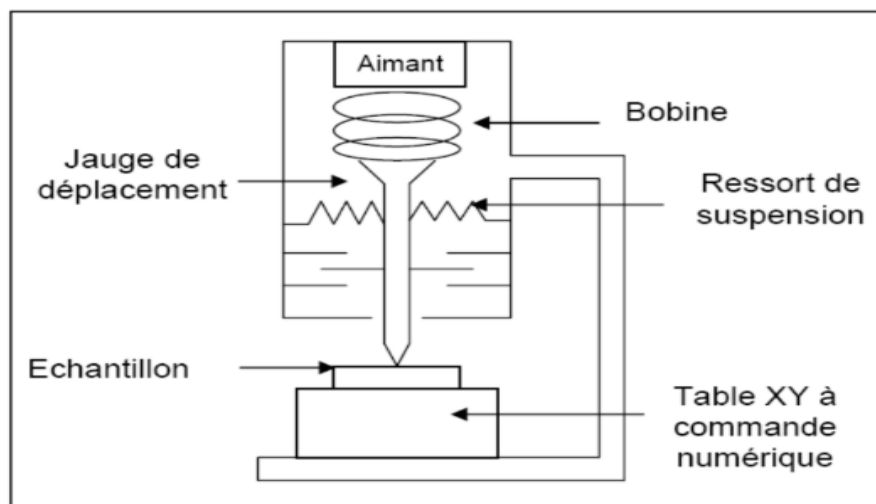
## Chapitre II : Techniques de caractérisations

De manière synthétique, la dureté **H** d'un matériau se définit comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante [3] :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{II.3}$$

Où : **P<sub>max</sub>** : force maximale appliquée par l'indenteur.

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



**Figure II.7** Schéma du système de nano-indentation.

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois types d'essais : essai Rockwell 'HRC', Brinell 'HB' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie des indenteur induit une déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs [7].

### II.6.1 Micro dureté

## Chapitre II : Techniques de caractérisations

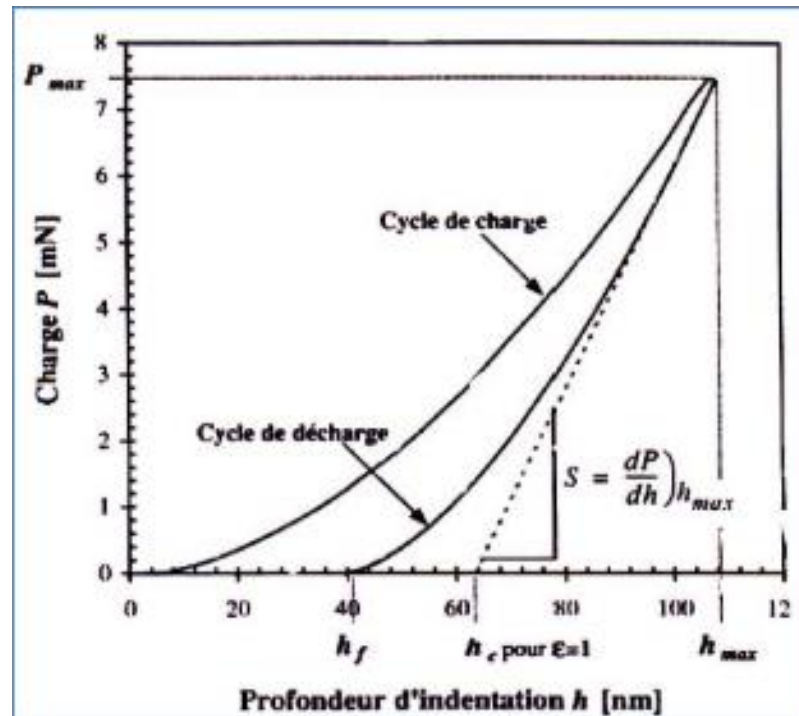
La mesure de la micro dureté, à la différence de la mesure de la dureté, intéresse un domaine très réduit de la matière (quelques microns) et sous de faibles charges. Elle permet donc d'obtenir des informations intéressantes en ce qui concerne en particulier :

- Les petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces),
- Les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),
- Les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,
- Les divers constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène, en fonction de la diffusion des éléments ou de celle des différentes phases précipitées. [7]

### II.6.2 Nano indentation

Cette deuxième catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$ N, on parle ainsi de nano dureté ou bien encore de nano indentation. L'indentation est une méthode ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux. Il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge (Figure II.7) localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique [7].

## Chapitre II : Techniques de caractérisations



**Figure. II.8** Courbe charge/décharge après nano indentation

La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique, la nano indentation, permet, grâce à une méthode développée par Oliver et al [8] la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau. Après un cycle charge/décharge (Figure II.7), la déformation plastique résiduelle a une profondeur. La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur  $S$  du matériau.

Le module élastique réduit s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_r = \frac{s \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad \text{II.4}$$

De plus,  $E_r$  est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson  $E$  et  $\nu$  de l'échantillon et  $E_i$  et  $\nu_i$  de ceux de l'indenteur selon la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{II.5}$$

La surface de contact projetée  $A$  est déterminée à partir de la profondeur  $c h$  et de la géométrie de l'indenteur.  $h_c$  est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est

## Chapitre II : Techniques de caractérisations

exprimée comme  $h_c = h_{max} - h_s$  où  $h_s$  est la contribution de la déformation élastique.  $h_s$  varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad \text{II.6}$$

Où  $\varepsilon$  est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique. Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact  $h_c$  déterminée à l'aide de la raideur  $S$ .

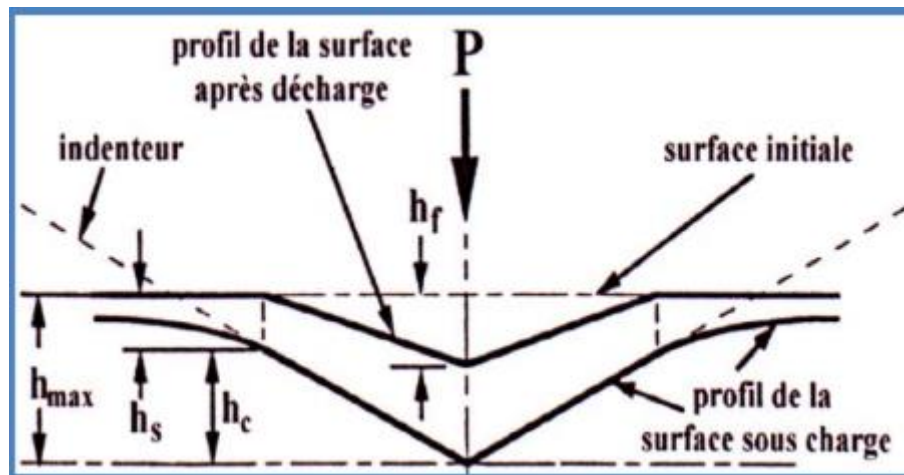


Figure II.9 Section d'une indentation

## Chapitre II : Techniques de caractérisations

### Références

[1] : MECHERI Fatima « préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO<sub>2</sub> Effet des conditions préparatoires » Mémoire MASTER ACADIMIQUE, Université KASDI MERBAH OUARGLA

[2] : Ilham CHADLI « synthèse et caractérisation des sels précurseurs par la méthode sol-gel ». Diplôme de Doctorat en Sciences, Université Mohamed Khider \_ Biskra

[3] : Amel ZAÏRI « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques ». Thèse de Doctorat, l'Ecole Supérieure d'Arts et Métiers.


[4] : <https://www.usherbrooke.ca/pram/>

[5] : <https://nano.oxinst.com/library/fr/blog/quest-ce-que-le-wds-introduction>

[6] : Valérie V. Thirion-Merle « Spectrométrie de fluorescence X », Université de Lyon, 7, rue Raulin  
Lyon, France

[7] : H.Aknouche «Etude et modélisation de l'usure des outils de coupe dans le domaine de l'usinage du bois», Thèse de doctorat U. Boumerdes 2009

[8]: W. C. Olivier, G. M. Pharr, «Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments», Journal of Materials Research 7(6), 1564-1580, 1992.

A decorative red scroll graphic with a gradient from light to dark red, featuring curled ends on the left and right sides. The text is centered on the scroll.

**Chapitre III**  
**Elaboration Caractérisation des**  
**revêtements TiN**

# Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

## III.1 Introduction

Cette partie de l'étude présente les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques des couches de nitrures de titane TiN obtenues par pulvérisation cathodique magnétron en faisant varier la quantité de gaz réactif N<sub>2</sub>. Premièrement nous présentons la procédure et les conditions d'élaborations des couches TiN. En suit on va se baser sur l'interprétation des résultats des différentes techniques de caractérisations de nos revêtements.

## III.2 L'influence du pourcentage d'azote

Pour déterminer les concentrations précises d'obtention des deux phases de nitrures de titane, nous avons réalisé une série de dépôts de TiN sur (Si). En faisant changer le pourcentage d'azote dans la mixture du gaz (Argon/ Azote) utilisé dans le plasma : (0, 10, 15, 20 et 25 % N<sub>2</sub>). Les autres paramètres de dépôts ont été fixés et ils sont résumés dans le Tableau III.1

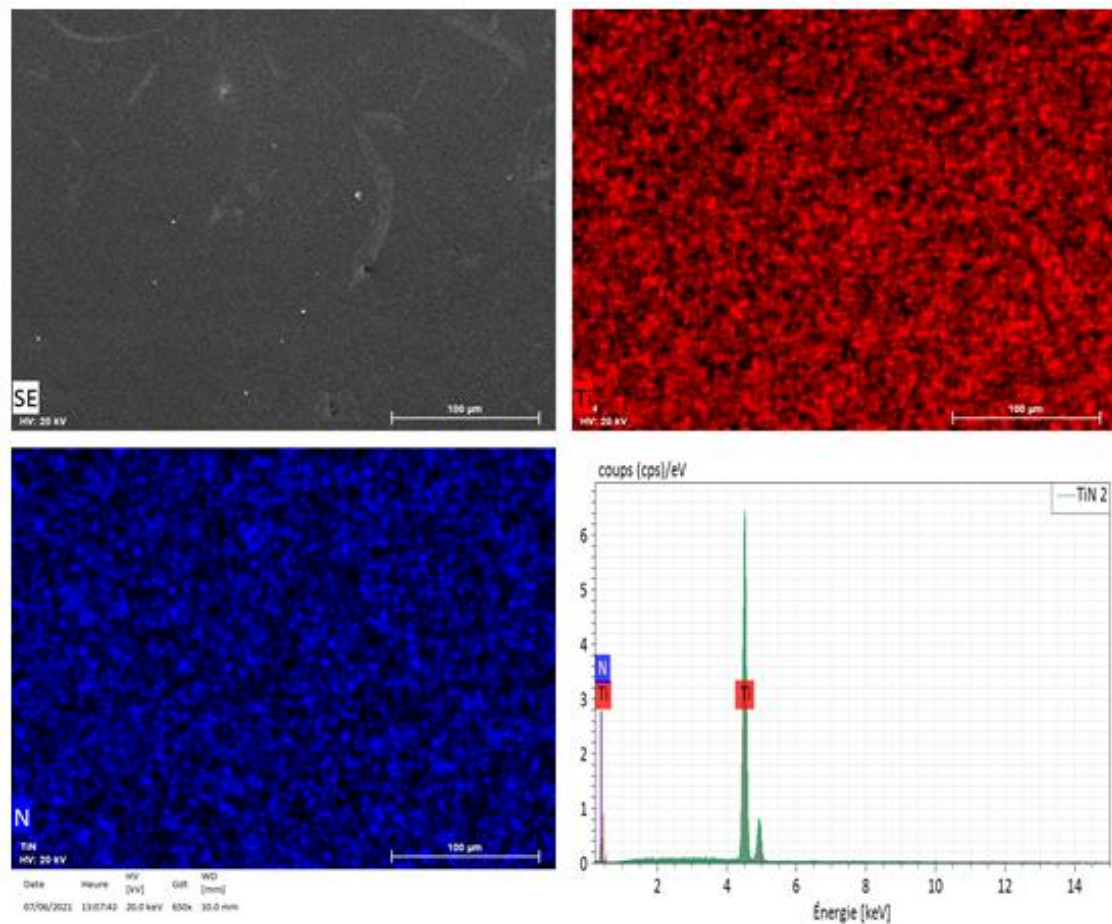
<b>Pourcentage (Ar, N<sub>2</sub>)</b>	(75 %, 25 %), (80 %, 20 %), (85 %, 15 %), (90 %, 10 %), (100 %, 0 %).
<b>Courant appliquée à de la cible de Ti</b>	2 A
<b>Distance cible-substrat</b>	10 Cm
<b>Puissance appliquée à la cible de V</b>	580 W
<b>Temps de dépôt</b>	120 mn.
<b>Pression de travail</b>	0.4 Pa.
<b>Substrats</b>	Si <100>, XC100.
<b>Décapage cible et substrat (Si, XC100)</b>	5mn

**Tableau III.1** Conditions opératoires des dépôts de TiN avec différents pourcentages d'azote

## III.3 Caractérisation structurale

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

Sur la Figure III.1, nous avons présenté les spectres de l'analyse surfacique par (EDS) des échantillons de TiN déposés à 20 % N<sub>2</sub> pur. Nous constatons la présence des éléments (Ti, N) et ce pour les différents pourcentages d'azote. En effet, les pics du titane se situent à 450 et 95 eV caractéristiques de (L1, 2), le pic correspondant à l'azote se situe à 90 eV caractéristique de K $\alpha$ 1. Les rapports (N/Ti), les épaisseurs, et la nature des phases (obtenues par DRX) des couches TiN à différents pourcentages d'azote sont regroupées dans le Tableau III.2



**Figure III.1** Spectre EDS d'une couche de T-N : a) 20 %N<sub>2</sub>.

L'aire de ces pics va nous permettre de calculer la composition de ces films (Tableau III. 2).

% N <sub>2</sub> dans le plasma	Epaisseur (µm)	% at. N	% at. Ti	N/Ti
0	1,5	0	100	0

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

5	1,35	14	86	0,16
10	1,24	26	74	0,35
15	1,15	42	68	0,61
20	0,96	48	52	0,92
25	0,90	52	48	1,08

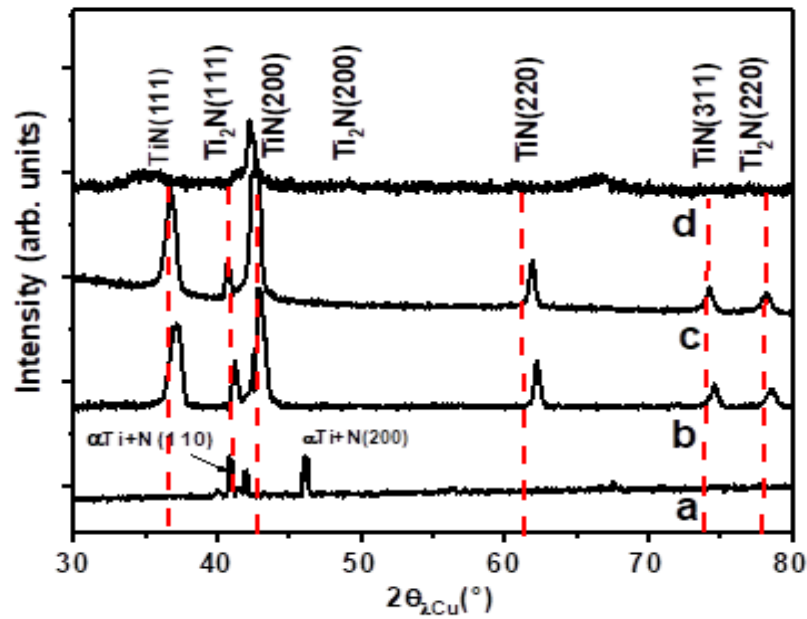
**Tableau III.2** Compositions et épaisseurs des films de TiN en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le revêtement TiN et d'une diminution de la teneur en titane. Et nous obtenons un rapport de  $(0.49 \approx 0.5)$  pour 10 % d'azote dans le plasma qui correspond à la phase hexagonale  $Ti_2N$  et une stœchiométrie  $(N/Ti = 0.98 \approx 1)$  à partir de 20 %  $N_2$  de la phase cubique de TiN. Ces résultats confirment ceux trouvés dans la littérature de *N. Arshi, J. Lu, Y.K. Joo, C.G. Lee, J.H. Yoon, F. Ahmed.* [1]

### III.3.1 Propriétés structurale de nitrure de titane

Afin de mettre en évidence l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur la structure cristalline, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des films de TiN (Figure. III. 2). L'analyse des spectres de diffraction X, révèle dans le cas de film de Titane déposées à 5 %  $N_2$ , l'existence des pics (110) et (200) de  $(Ti + \alpha)$  pur à  $32.8^\circ$  et  $42^\circ$ . Lorsque nous introduisons de l'azote entre 10 et 15 % dans le plasma, nous obtenons alors les pics (111), (200) et (220) de la phase hexagonale  $Ti_2N$  accompagnés du pic (111), (200) et (220) de la phase Dans le cas de 20 %  $N_2$ , nous obtenons une cristallisation de la phase TiN selon les orientations (111) à  $42.8^\circ$  et (200) à  $49.8^\circ$ . A partir de 25 %  $N_2$ , nous obtenons des films de TiN légèrement sur-stœchiométriques avec des rapports N/Ti (1.05 pour 25 %  $N_2$  ; et 1.26 pour 25 %  $N_2$ ). Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma conduit à une chute de l'épaisseur de ces couches, ce qui affecte alors la vitesse de déposition des films. Ces résultats sont obtenus aussi par *S. Berg et al.* [2] et *Y. Lyu et al.* [3].

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

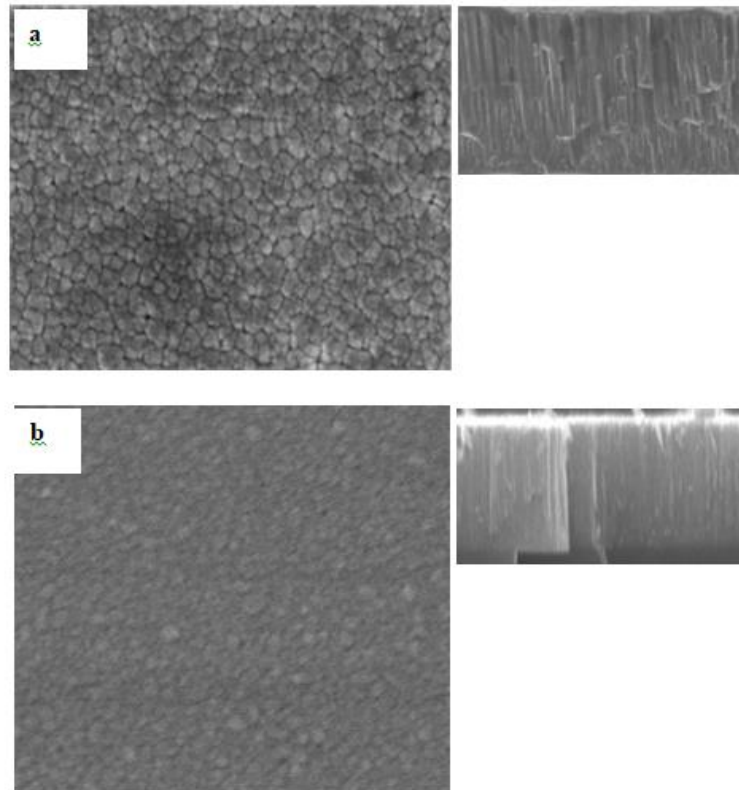


**Figure III.2** Diffractogrammes de DRX obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de TiN

### III.4 Caractérisation morphologique

Une étude morphologique par microscopie à balayage des surfaces et des coupes transversales (MEB) des couches de TiN à 10 % N<sub>2</sub>) et à 20 % N<sub>2</sub> (Figure. III. 3). Nous observons la présence de quelques microparticules dans le cas de la couche TiN. Lorsque nous avons augmenté la quantité d'azote dans le plasma à 20 %, l'état de surface devient lisse caractérisé par des grains fins. Ces résultats ont été également observés par et ont expliqué l'augmentation de la rugosité par la présence de ces particules en surface. Cette morphologie est obtenue aussi par W. Zhou et al. [4]

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN



**Figure III.3** Images de MEB de la surface et coupe transversale des films de TiN déposés à :

a) 10 % N<sub>2</sub> et b) 20 % N<sub>2</sub>.

### III.4.1 La taille des grains et paramètre de maille

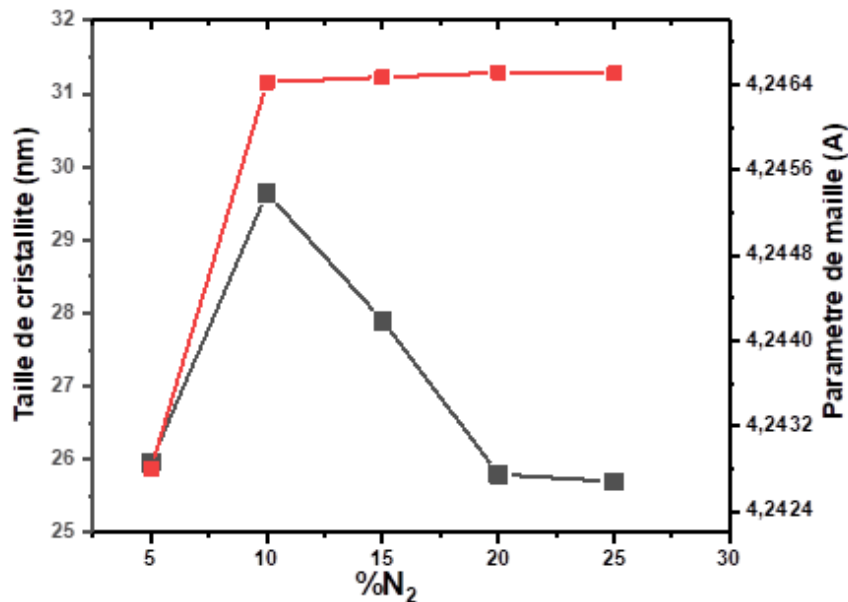
Nous avons ensuite calculé la taille des cristallites et le paramètre de maille en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (Figure III. 4) à partir de la position angulaire de la raie (200) de la phase cubique TiN.

Nous constatons d'après cette figure que la taille des grains des revêtements croit d'abord progressivement de 26.25 nm à 29.5 nm quand le pourcentage d'azote dans le plasma passe de 5 à 10 %N<sub>2</sub>. Puis elle décroît jusqu'à la valeur de 26 nm à 20 %N<sub>2</sub>. [1] observe aussi que la taille des colonnes formant les couches de CrN devient plus grosse et plus larges et l'état de surface est trouvé moins rugueux avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma sur des films de TiN déposées par pulvérisation magnétron. Cette diminution de la taille des grains peut s'expliquer par la cristallisation

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

de film de TiN suivant l'orientation (200) et aussi par la diminution du taux de pulvérisation des atomes de Ti avec l'augmentation de la pression d'azote dans le plasma.

Comme, nous constatons aussi une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma, cette augmentation peut s'expliquer par l'insertion des atomes d'azote dans le de réseau de titane. Ce paramètre de maille est plus grand que celui de Ti massif ( $a=4,24 \text{ \AA}$ ) [5]. Le même résultat est obtenu sur des couches de CrN déposées par pulvérisation cathodique R.F [6].



**Figure III.4** Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de TiN avec le pourcentage d'azote dans le plasma.

### III.5 Caractérisations mécaniques

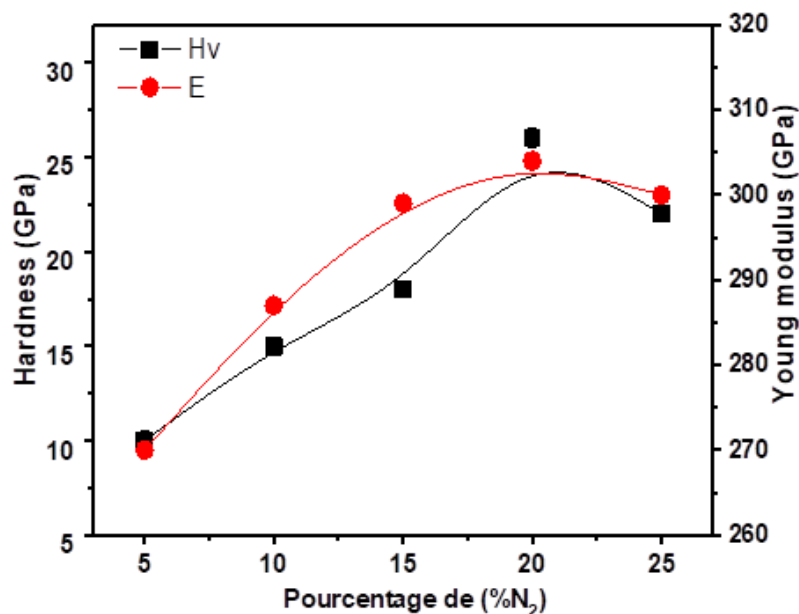
Les mesures de la dureté et du module de Young en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (ayant un effet direct sur la composition chimique des couches) sont présentées sur la Figure III. 5.

## Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

Sur la Figure III. 5, nous avons présenté l'évolution de la dureté et du module de Young des films de nitrures de titane vanadium en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. D'après les mesures de la nano-indentation, on trouve que la dureté et le module de Young du titane pur sont (9.2 et 267 GPa), respectivement. Nous constatons d'après cette figure, que la dureté augmente sur l'intervalle (5 à 10 %N<sub>2</sub>) et passe de 10 à 15 GPa ; par contre le module de Young reste invariable sur cet intervalle et présente une valeur de l'ordre de 250 GPa, à cause de l'incorporation rapide de l'azote dans le vanadium.

Dans le cas d'un pourcentage d'azote (15 %N<sub>2</sub>), nous assistons à une augmentation ion de la dureté et du module de Young (22 GPa et 304 GPa). A partir de 20 %N<sub>2</sub>, nous remarquons une légère augmentation de la dureté (26 GPa) avec la formation de TiN. Cette valeur de dureté a été également obtenue (cas des revêtements de TiN) déposés par pulvérisation diode par arc. Cependant la valeur du module de Young de TiN est inférieure à celle obtenue dans la littérature [7], la faible élasticité des couches de TiN peut être expliqué par la rugosité de surface, ce qui influe sur les mesures par nano indentation.

**Figure III.5** Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'Azote dans le plasma.



# Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

## III. 6 Conclusion

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

La phase  $Ti_2N$  de rapport  $N/Ti = 0.62$  pour 15 %  $N_2$ , est moins cristallisée. A 15 % d'azote dans le plasma la présence du mélange ( $Ti_2N$  et TiN) avec une contamination des revêtements.

- Les couches de TiN ont une structure colonnaire avec une surface rugueuse et moins dense.
- Les mesures par nano indentation montrent que les couches de TiN déposées à 20 % d'azote présentent des meilleures propriétés mécaniques.

# Chapitre III : Elaboration Caractérisation des revêtements TiN

## References

- [1]: N. Arshi, J. Lu, Y.K. Joo, C.G. Lee, J.H. Yoon, F. Ahmed, Study on structural, morphological and electrical properties of sputtered titanium nitride films under different argon gas flow, *Materials Chemistry and Physics*, 134 (2012) 839-844.
- [2]: S. Berg, T. Larsson, H.O. Blom, The use of nitrogen flow as a deposition rate control in reactive sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4 (1986) 594-597.
- [3]: Yanhong Lyu, Qiaoyu Zhang, Yang Liu, Xinrong Deng, Huilian Sun and Min Mo, Effect of Microstructure of TiN /TiCN Layer on the Structural, Mechanical and Tribological Properties of the Ti/TiN/TiCN Films, *Lubricants* 2023
- [4]: W. Zhou, J. Liang, F. Zhang, J. Mu, H. Zhao, A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates, *Applied surface science*, 313 (2014) 10-18.
- [5]: S. Yu, Q. Zeng, A.R. Oganov, G. Frapper, L. Zhang, Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: a first-principles study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 11763-11769.
- [6]: Amel Zairi, « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: propriétés mécaniques et tribologiques », Doctoral dissertation, Ph. D, Thesis, Paris, ENSAM, 2013.
- [7] J.-W. Lee, Y.C. Kuo, C.-J. Wang, L.-C. Chang, K.-T. Liu, Effects of substrate bias frequencies on the characteristics of chromium nitride coatings deposited by pulsed DC reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) 721-725.

A decorative red scroll graphic with a gradient from light to dark red, featuring rounded corners and a shadow. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text "Conclusion Générale" is centered on the scroll.

## *Conclusion Générale*

# Conclusion Générale

## Conclusion Générale

Dans cette étude, on s'est intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des dépôts des couches minces à base de nitrure de titane réalisés par la pulvérisation cathodique magnétron.

L'objectif a été de réaliser des couches avec des nouvelles propriétés les rendant aptes pour des applications de protection sur des pièces mécaniques. Les revêtements de nitrure de titane ont été sélectionnés en tenant compte de leurs propriétés mécaniques telles que rapportées dans la littérature.

En premiers lieu, une caractérisation de plasma, et des couches de TiN ont été étudiées en fonction des conditions de dépôts. On a étudié l'influence de l'azote dans le plasma sur les propriétés mécanique, structurales et morphologiques.

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

La phase  $Ti_2N$  de rapport  $N/Ti = 0.62$  pour 15 %  $N_2$ , est moins cristallisée. A 15 % d'azote dans le plasma la présence du mélange ( $Ti_2N$  et TiN) avec une contamination des revêtements.

- Les couches de TiN ont une structure colonnaire avec une surface rugueuse et moins dense.
- Les mesures par nano indentation montrent que les couches de TiN déposées à 20 % d'azote présentent des meilleures propriétés mécaniques.

## Résumé

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications : Dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur, les capteurs de radiation, les capteurs de pression, capteurs de puissance électrique, les thermocouples). Cette vaste utilisation est due que les couches minces donnent des nombreuses avantages par rapport aux corps massifs.

Ce travail a pour but de présenter la caractérisation structurale et mécanique (contrainte résiduelles, dureté, et adhérence) des revêtements TiN, avec différente quantités d'azote et différent épaisseurs étant déposés sur des substrats en silicium et en acier de type XC100 par la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive par radiofréquence.

**Mots clés:** Couches minces, TiN, PVD, Dureté, module de Young.

---

## **Abstract**

The technology of thin films has experienced an accelerated development of their application: in the electronic microphone, protection against oxidation and corrosion, cutting tools, solar cells, thermal insulation. Thermoelectric thin films are used in several applications (as heat flux sensors, radiation sensors, pressure sensors, electric power sensors, thermocouples). This extensive use is due to the thin layers giving many advantages over massive bodies.

This work aims to present the structural and mechanical characterization (residual strain, hardness and adhesion) of coatings TiN, with different amount thicknesses being deposited on Silicon and XC100 Steel substrates by radio frequency reactive magnetron cathodique spraying technique.

**Key Words:** thin films, TiN, PVD, hardness, Young's modulus.

---

## ملخص

شهدت تكنولوجيا الأغشية الرقيقة تطورا متسارعا في تطبيقاتها: منها الإلكترونيات الدقيقة و الحماية من الأوكسدة و التآكل, أدوات القطع, الخلايا الشمسية و العمل الحراري. تستخدم الطبقات الرقيقة الكهروحرارية في عدة تطبيقات (مثل أجهزة استشعار تدفق الحرارة, أجهزة استشعار الإشعاع, أجهزة استشعار الضغط, أجهزة استشعار الطاقة الكهربائية و الإزدواج الحراري). يعود هذا الإستخدام المكثف إلى الطبقات الرقيقة التي تمنح العديد من المزايا الاجسام الكتلية

يهدف هذا العمل إلى تحديد الخصائص البنيوية و الميكانيكية (الإجهاد الترفيه, الضلالة و التماسك) لطلاءات نتريد التيتانيوم بكميات مختلفة من النتروجين و سمك مختلف يترسب على ركائز السيليكون و الفولاذ بواسطة تقنية الرش الكاثودي المغناطيسي التفاعلي للتردد اللاسلكي