

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Batna-2-
Faculté de Technologie
Département de Génie mécanique



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de
DOCTORAT en SCIENCES
Spécialité: Mécanique
Option: Sciences des matériaux

Par

Abdelaziz ABBOUDI

Thème

**Etude des propriétés mécaniques et structurales des
couches ternaires de MoZrN déposées sur substrat XC100
par pulvérisation cathodique à magnétron**

Soutenue publiquement le 16 /11/2017, devant le jury composé de:

Rachid BENBOUTA	Professeur, Université de Batna 2	Président
Hamid DJEBAILI	Professeur, Université de Khenchela	Rapporteur
Mourad BRIOUA	Professeur, Université de Batna 2	Co-rapporteur
Hamma ZEDIRA	Professeur, Université de Khenchela	Examineur
Mosbah ZIDANI	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Rabah MANAA	Maitre de conférences, Université de Batna 2	Examineur

Remerciements

Il faut remercier dieu le tout puissant qui nous a guidé à faire tout ca et sans lui on n'aurait pu rien faire.

Une étude de préparation d'une thèse de doctorat n'est jamais des efforts qui se réduisent à un travail personnel d'un individu ou d'une personne doctorante, tout au contraire c'est le groupe qui fait et crée cette dynamique et formidable ambiance dans cette belle aventure scientifique en quête à la recherche du savoir de l'inédit et du nouveau.

Le travail que j'ai fait était partagé entre la France à Dijon, Lyon, Lille d'un coté et de l'autre en Algérie au niveau des différents laboratoires des universités de Biskra, Oum el bouaghi, Bejaïa, Constantine etc.

*Alors tout d'abord je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse le professeur **Hamid DJEBAILI** qui m'a accompagné tout au long de ce très long chemin qui a d'ailleurs débuté dès l'aurore de mes premières recherches, ses directives sa patience ses interventions humaines et scientifiques et ses encouragements m'ont permis de ne pas se décourager et d'aller de l'avant toujours.*

*Mon Co-encadreur le professeur **Mourad BRIOUA** je lui dois aussi sa contribution son aide il est à remercier vivement.*

*Comme J'adresse mes remerciements au professeur **Hamma ZEDIRA** pour l'aide qu'il m'a toujours fournie sans condition que ce soit à mon égards ou à tous les autres doctorants et aussi d'avoir accepté de participer au jury proposé pour l'évaluation de mon travail.*

*Je remercie le professeur **Rachid BENBOUTA** de l'université El hej Lakhadar de Batna qui a accepté de présider le jury de cette Soutenance.*

*Mes remerciements vont également au professeur **Mosbah ZIDANI** de l'université de Biskra qui a accepté de participer et d'évaluer mon travail.*

*Je remercie également le docteur **Rabah MANAA** de l'université Batna2, qui a accepté de se joindre au jury pour l'évaluation de mon travail.*

Enfin j'adresse mes remerciements à tous les amis et collègues qui ont aidé de près ou de loin et qui ont œuvré afin que ce travail soit accompli.

Abdelaziz ABOUDI

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : <i>Cahier des charges d'un revêtement</i>	12
Figure. I.2 : <i>Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons</i>	17
Figure. I.3 : <i>Principe de la pulvérisation cathodique</i>	19
Figure. I.4 : <i>Trajectoires électroniques dans le système diode et magnétron</i>	20
Figure. I.5 : <i>Modèle structural proposé par Thornton</i>	21
Figure I.6 : <i>Croissance des couches suivant le modèle de Rickerby et Hones</i>	22
Figure .I.7 : <i>Modèle de zone de structure de Mahieu</i>	23
Figure.I.8: <i>Représentation schématique de la structure ZrN</i>	29
Figure.I.9: <i>Représentation schématique de la structure MoN</i>	30

Chapitre II

Figure II.1 : <i>Principe de la pulvérisation cathodique</i>	37
Figure II.2 : <i>La pulvérisation cathodique magnétron RF</i>	39
Figure II.3 : <i>Schéma de principe d'un nettoyage ionique</i>	41
Figure II.4 : <i>Principe de la diffraction des rayons X</i>	42
Figure II.5 : <i>Configuration Bragg-Brentano</i>	43
Figure. II.6 : <i>Représentation schématique du principe de l'interférométrie</i>	45
Figure II.7 : <i>(a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100, (b) Franges d'interférences</i>	46
Figure. II.8 : <i>(A) Le microscope électronique Jeol JSM-5900 LV ; (B) Principe du MEB</i>	47
Figure II.9 : <i>Principe du dispositif de l'AFM</i>	48
Figure II.10 : <i>Schéma de la contribution des contraintes thermique et intrinsèque</i>	49
Figure II.11 : <i>Dispositif des anneaux de Newton</i>	52
Figure II.12 : <i>Déformation film/substrat en fonction du type de contrainte</i>	53
Figure. II.13 : <i>Courbe charge/décharge après nanoindentation</i>	55
Figure II.14 : <i>Section d'une indentation</i>	56
Figure II.15 : <i>Tribomètre configuration Pion/Plan CER Arts et Métiers ParisTech</i>	57

Chapitre III

Figure III.1: <i>Imagerie du substrat XC100</i>	62
Figure III.2: <i>Morphologie obtenues aux MEB et au AFM d'une couche de ZrN déposée à 20 % N₂</i>	63
Figure III.3 : <i>Spectre EDS des couches de Zr-N: a) 10 %N₂• b) 20 %N₂ (5KV)</i>	64
Figure III.4 : <i>Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZrNy en fonction</i>	

<i>de la composition chimique</i>	66
Figure III.5: <i>Contraintes résiduelles compressive de couches minces de ZrN: en fonction de l'épaisseur</i>	67
Figure. III.6: <i>Épaisseur des films selon le temps de dépôt</i>	68
Figure III.7 : <i>Contraintes résiduelles compressives des couches minces de ZrN en fonction de la polarisation du substrat</i>	69
Figure III.8: <i>présente la contrainte résiduelle des couches minces de ZrN_x en fonction de la composition chimique</i>	70
Figure III.9a): <i>Nanodureté des couches minces de ZrN en fonction de la composition chimique</i>	71
Figure III.9b): <i>module de Young des couches minces de ZrN en fonction de la composition chimique</i>	71
Figure III.10: <i>Evolution de coefficient de flottement des films de MoN, Zr et ZrN en fonction de la distance de glissement</i>	72
Figure III.11: <i>spectre EDS des couches de :a) MoN (48,3% N₂), b) Mo₂N (35,3% N₂)</i>	73
Figure III.12: <i>Image MEB pour les surfaces et les sections transversales des échantillons : a)0.75µm b) 1.25 µm c) 2.75 µm</i>	75
Figure III.13: <i>Énergie des liaisons par XPS</i>	76
Figures III.14 : <i>Diffractogramme de rayons X de couches de MoN et Mo₂N pour différents épaisseurs (0.75 µm et 2.75 µm)</i>	77
Figure III.15 : <i>Des images MEB et AFM des films MoN</i>	78
Figure III.16 : <i>Croissance des couches de nitrure de Molybdène par pulvérisation</i>	79
Figure III.17: <i>Contrainte résiduelles compressive de couches mince de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma</i>	80
Figure III.18: <i>a) Dureté des couches minces de Mo_xN_y b) module de Young des couches minces de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma</i>	81
Figure III.19: <i>Evolution de coefficient de flottement du film MoN en fonction de la distance(m)</i>	81

Chapitre IV

Figure. IV.1 : <i>EDS de MoZrN, pic de Mo, Zr,N</i>	88
Figure IV.2.: <i>Énergie des liaisons par XPS des éléments: a) N1s, b) Mo3p, c) Zr2p présents dans les films de Mo-Zr-N</i>	91

Figure IV.3 : <i>Diffractogramme de rayons X en incidence rasante des films de ZrN, Mo Zr (10 % at.)-N, Mo Zr (34 % at.)-N, MoZr (45 % at.)-N, MoN obtenus sur Si</i>	93
Figure IV.4 a : <i>Les images de MEB en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : I) Mo N, II) MoZr (10 %N₂)-N, III) Mo Zr (34 %N₂)-N.</i>	94
Figure IV.4b : <i>Les images de MEB en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : IV) Mo Zr (30 %N₂) N, V) ZrN. VI) MoZrN</i>	95
Figure IV.5 : <i>Rugosité (RMS) de la surface des films de Mo-Zr-N obtenus sur l'acier XC100 en fonction de la teneur en Zr.</i>	96
Figure IV.6 . <i>Épaisseur en fonction du temps.</i>	96
Figure. IV.7 : <i>NanoDureté de MoZrN en fonction de %.at. Zr</i>	97
Figure IV.8 : <i>Module de Young de MoZrN en fonction de %.at.Zr</i>	98
Figure IV.9 : <i>Contraintes résiduelles des films de ZrN, MoN et Mo-Zr-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en Zr</i>	100
Figure. IV.10 : <i>Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.</i>	100
Figure IV.11 : <i>Coefficient de frottement ~ des films de Mo-Zr-N obtenus sur des substrats en acier XC 100 en fonction de la teneur en Zr.</i>	103
Fig. IV.12 : <i>Coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur.</i>	103
Figure IV.13 : <i>Charges critiques L_{CI} et L_{C2} relatives aux revêtements de ZrN, Mo- Zr (10 % at.)-N, Mo- Zr (34 % at.)-N, Mo- Zr (45 % at.)-N et MoN obtenus sur XC100</i>	105
Figure IV.14 : <i>Micrographie du scratch test des zones d'endommagement (L_{CI}) et d'arrachement de ces revêtements (L_{C2}) des films de I) MoN, de Mo-Zr-N à: II) 10 at. % Zr, III) 20 at. % Zr, IV) 42 at. %Zr, et de V) ZrN.</i>	106
<u>Chapitre V</u>	
Figure V.1 : <i>modèle géométrique du système pion-disque.</i>	112
Figure V.2 : <i>Les types de maillage généré automatiquement par le logiciel COMSOL.</i>	115
Figure V.3 : <i>Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps t=1s pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).</i>	116
Figure V.4 : <i>Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps t=0.5s pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).</i>	116
Figure V.5 : <i>Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps t=0.1s pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).</i>	117
Figure V.6 : <i>Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps t=0.7s pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).</i>	117

Figure V.7 : *Distribution de la température en fonction du rayon du disque pour un intervalle de temps $t = [0, 1]$ s avec un pas de 0.1s.* 118

Figure V.8 : *Simulation numérique du comportement thermique lors du frottement pion-disque pour un intervalle de temps $[0, 1]$ s.* 119

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.I : *Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée.* 58

Chapitre III

Tableau III.1: *Composition chimique de l'acier XC100.* 62

Tableau III.2: *Conditions opératoires de dépôt de Zr_xN_y obtenus par pulvérisation magnétron R.F.* 64

Tableau III.3: *Rapport N/Zr et épaisseur des couches de Zr-N réalisées à différents pourcentages d'azote.* 65

Tableau III.4 : *Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.* 74

Chapitre IV

Tableau .IV.I : *Les conditions de dépôts.* 88

Tableau IV.2 : *Paramètre et taille des revêtements MoN, Mo-Zr-N et ZrN; Pourcentage atomique.* 89

Chapitre V

Tableau V.1 : *Caractéristiques thermiques et mécaniques du système pion-disque.* 113

Glossaire

AlN:	Nitrure d'aluminium
AFM :	Microscope à force atomique Ar: Argon
at. % :	Pourcentage atomique
B:	Bore
BC :	Carbure de bore
C :	Carbone
Cr:	Chrome
Cr-N :	La liaison Chrome- Azote
CH4 :	Méthane
Cr_xO_y :	oxyde de chrome
CrMoN :	Nitrure de Chrome et de Molybdène
CrSiN:	Chrome-Silicium-Azote
CrZrN :	Nitrure de chrome et de zirconium
CVD :	Dépôt chimique en phase vapeur
DRX :	Diffraction des rayons X
DC :	Courant continu (direct Curent)
dhkl (nm) :	Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs
EDS :	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
ESCA:	Spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments
ECAM :	Ecole Catholique d'arts et Métiers
Ef (GPa):	Module Young du film
Es (GPa) :	Module Young du substrat
es (mm) :	Epaisseur du substrat
ef (mm) :	Epaisseur du film
eV:	Electronvolt
FexOy :	Oxyde de fer
GPa :	Giga Pascale
hkl :	Indices de Miller
H :	(GPa) Dureté
Hv :	Dureté Vickers
ICB :	Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
L_{c1} :	Charge critique adhésive
L_{c2} :	Charge critique cohésive

LaBoMaP :	Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
LMMP :	Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés
MSMP :	Mechanics, Surfaces and Materials Processing
mTorr:	Millitorr
mm:	Millimètres
mn:	Minutes
Mn :	Manganèse
ms:	Millisecondes
MEB :	Microscope Electronique à balayage
MEB-HR :	Microscope Electronique à balayage-Haute Résolution
MOCVD :	Dépôt chimique organométallique en phase vapeur
MoN :	Nitride de Molybdène
MoZrN :	Nitride de Molybdène et Zirconium
MZS :	Modèle de zones des structures
μ:	Coefficient de frottement
N:	Azote
O:	Oxygène
Pa:	Pascal
PVD :	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
PEPVD :	Dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma
PACVD :	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
Pmax(N) :	Force maximale appliquée par l'indenteur
RF:	Radio Fréquence (Radio Frequency)
R :	Rayon de courbure après dépôt
R₀ :	Rayon de courbure avant dépôt
SiC:	Carbure de silicium
TiC:	Carbure de titane
TiN:	Nitride de titane
T :	Température
Td :	Température du dépôt
T₀ :	Température du substrat
TC_t:	Thermocouple
V:	Volts

V:	Vanadium
V_xO_y :	Oxyde de vanadium
WDS :	Spectroscopie de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
WAIN :	Nitride d'aluminium et tungstène
XPS :	Spectroscopie de photo électrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ZrN :	Nitride de zirconium
Θ (°) :	Angle que forment les rayons X
n :	Nombre entier appelé ordre de réflexion
λμ(nm):	Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX
Kα:	Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K
Lα:	Transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L
σ_m (GPa) :	Contrainte résiduelle mesurée
σ_{int} (GPa) :	Contrainte résiduelle intrinsèque
σ_{th} (GPa) :	Contrainte résiduelle thermique
σ_c (GPa) :	Contrainte résiduelle de croissance des phases
σ_φ (GPa) :	Contrainte résiduelle de changement de phase
ν_f :	Coefficient de Poisson du film
ν_s :	Coefficient de Poisson du substrat
σ:	(GPa) Contrainte résiduelle mesurée

Table des matières

Introduction générale	02
Références introduction;	07
Chapitre I : Couches minces et techniques de dépôt	
I.1 Introduction	11
I.2 Définition et utilisation des couches minces	11
1.2.1 Conditions sur les propriétés du système substrat –revêtements	11
I.3. Formation des films sous vide	12
I.3.1. Le plasma	13
I.3.2. Le dépôt ionique	13
I.3.3. Les dépôts chimique et physique en phase vapeur (PVD et CVD)	14
I.3.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	16
I.3.3.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	16
I.3.4. Evaporation sous vide	17
I.3.5. Pulvérisation cathodique	18
I.3.6. Pulvérisation cathodique de type magnétron	19
I.3.7. Evaporation thermique	20
I.4 .Principe de croissance des couches	20
I.4.1. La croissance	20
I.5. La structure des revêtements PVD	21
I.5.1. Modèles de zone de structure (MSZ)	21
I.5.2. Modèle de <i>Thornton</i>	21
I.5.3 .Modèles de <i>Rickerby et Hones</i>	22
I.5.4 .Modèle de <i>Mahieu</i>	22
I.6. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film	23
I.6.1. Les paramètre de dépôt	23
I.6.2 .les textures	24
I.6.3 .La dureté et les forces interatomiques	24
I.6.4 .La relation entre la microstructure et la dureté des revêtements	25
I.6.5. La taille des grains et la structure du joint de grain	25
I.7 .Les revêtements durs en couches minces	26
I.7.1. les revêtements monocouches	27
I.7.2. Les Revêtements durs à deux composés (binaires)	28
I.8. Morphologie et structure cristalline du Zirconium	28
I.9. Morphologie et structure cristalline du Molybdène	29

I.10. Les nitrures	30
I. 10.1. Nitrure (de Molybdène et de Zirconium)	31
I.11. Conclusion partielle	31
Références bibliographiques	32
Chapitre II : Techniques expérimentales	
II.1 Introduction	37
II.2. La pulvérisation cathodique	37
II.2.1. La pulvérisation cathodique magnétron	38
II.2.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron RF	38
II.2.2. Procèdes d'élaboration des couches minces	39
II.2.2.1. Le système de pompage	39
II.2.2.2. L'enceinte de dépôt	39
II.2.2.3. Armoire électrique de contrôle	40
II.3. Nettoyage des substrats	40
II.3.1 .Nettoyage mécanique	40
II.3.2 .Nettoyage chimique	40
II.3.3 .Nettoyage ionique	40
II.3.4. Nettoyage de la Cible de pulvérisation	41
II.4 .Pré pulvérisation de la cible	41
II.5 .Méthodes de caractérisation	41
II.5.1. Caractérisations physicochimique	41
II.5.1.1. Diffraction des rayons X	41
II.5.1.2 .Spectrométrie X (EDS) et (WDS)	43
II.5.1.3. La spectroscopie des photoélectrons XPS	44
II.5.2. Caractérisation morphologique	45
II.5.2.1 Le profilomètre optique	45
II.5.2.2. Microscope électronique à balayage (MEB)	46
II.5.2.3. Microscope à force atomique (AFM)	47
II.5.3. Mesure de l'épaisseur	48
II.5.4. Caractérisation mécanique	49
II.5.4.1 Contraintes résiduelles	49
II.5.4.2 Dureté et module de Young	53
II.5.5 .Caractérisation tribologique	56
II.5.5.1 Détermination de l'adhérence des couches	56

II.5.5.2 Essai de frottement	57
II.6. Conclusion partielle	58
Références bibliographiques	59
Chapitre III : Etude du comportement structural, mécanique et tribologique	
III.1. Introduction	62
III.2. Etude et caractérisation des nitrures de Zirconium	63
III.3. Formation des nitrures de zirconium	63
III.3.1. Caractérisation structurales des nitrures de zirconium	63
III.3.1.1. Analyse par DRX	65
III.3.2. Etude mécanique et tribologique	67
III.3.3. Comportement tribologique	72
III.4. Formation des revêtements de nitrures de Molybdène (MoN)	72
III.4.1. Caractérisations structurales	73
III.4.1.1. Analyse par XPS	76
III.4.1.2. L'influence de l'épaisseur des couches	76
III.4.2. Caractérisations mécaniques	78
III.4.3. Comportement tribologique	81
III.5. Conclusion partielle	82
Références bibliographiques	83
Chapitre IV Etude de l'influence de zirconium sur les propriétés des nitrures de molybdène	
IV.I. Introduction	86
IV.2. Formation des couches de MoZrN	87
IV.2.1. Caractérisations structurales	88
IV.2.1.1. Analyse par XPS	90
IV.2.1.2. Analyse par DRX	92
IV.3. Caractérisations mécaniques du système Mo-Zr-N	96
IV.3.1. Epaisseurs des films en fonction du temps	96
IV.3.2. Nano dureté	97
IV.3.3. Module de Young	98
IV.3.4. Contraintes résiduelles	99
IV.3.5. Comportement tribologique	101
IV.4. Conclusion partielle	107
Références bibliographiques	108

Chapitre V : Simulation Numérique	
V.1 Introduction	111
V.2 Modèle thermomécanique	111
V.2.1. Conditions initiales et conditions aux limites	114
V.2.2 Choix du maillage	114
V.3. Résultats et discussion	118
V.4. Conclusion partielle	120
Références bibliographiques	121
Conclusion générale	123

Introduction générale

Introduction générale

Les besoins de l'industrie en outils de coupes dotés d'une dureté et une excellente résistance à l'usure, ont conduit, depuis plusieurs années au développement de couches minces de nitrures de métaux de transition (TiN, CrN, MoN...) déposées par procédés physiques en phase vapeur (PVD) Ces techniques permettent de déposer une couche superficielle qui apporte des améliorations remarquables dans la tenue en service des pièces mécaniques, particulièrement les outils de coupe, Ces technologies sont liées au vide, on les appelle aussi les nanotechnologies. Ces dernières constituent les traitements de surface par application des revêtements en couches minces «10 μm d'épaisseur) [1].

Une attention considérable dans plusieurs laboratoires a été concentrée juste pour étudier ces revêtements avec la vision de préparer un matériau plus dur que le diamant, Par conséquent, la limite physique pour le maximum de l'augmentation de la dureté dans les revêtements nano composites reste une question ouverte, qui est intensivement étudiée dans beaucoup de laboratoires [2].

La texture est fortement influencée par les conditions de dépôts (procédé d'élaboration, température, pression des gaz, tension de polarisation, [3]

La dureté et les propriétés tribologiques optimisées sont la plupart du temps les premières à considérer en raison de l'application potentielle de ces couches dans le domaine de l'usinage.

Les pièces revêtues de matériaux à base de molybdène ne sont pas assez étudiées durant ces dernières décennies. Malgré leurs bonnes propriétés mécaniques, ces revêtements n'ont pas trouvés d'applications dans l'industrie. En effet, comparé au nitrure de chrome ils présentent un coefficient de frottement assez faible, et caractérisé par une dureté élevée, une faible solubilité dans les alliages non ferreux [4]. La formation des oxydes de Mo à haute température permet de réduire le frottement [5-6-7]. De plus, Cr, Mo 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 [8] et une bonne adhérence aux substrats en acier en raison de la solubilité du Mo dans les alliages ferreux [9-6]. Par conséquent, l'association de ces éléments peut donner naissance à un nouveau revêtement ternaire Cr-Mo-N présentant de meilleures propriétés anti-usure pour des applications à haute température [10-11-12].

Egalement, Su et *al.* [13] avaient signalé que Ti-C-N est résistant à l'usure abrasive et à l'oxydation jusqu'à une température d'environ 800°C. Shan et *al.* [14] ont démontré en effet que la résistance au frottement de ces films contre une bille en acier était meilleure que celle du film de TiN, à cause de sa dureté plus élevée et à la présence du Carbone.

Les nitrures (TiN, CrN, ZrN...) ont été largement étudiés au cours de ces dernières années et ont trouvé de nombreuses applications industrielles grâce à leur température de fusion élevée, à leur haute valeur de dureté et à leur grande résistance à l'usure.

Les propriétés mécaniques des revêtements ZrN sont presque proches de celles de TiN [15-16]. La dureté du revêtement ZrN qui est de l'ordre de 38GPa, extrêmement élevée comparée aux valeurs rapportées habituellement dans la littérature [17]. Quant à la taille des grains varie entre 10 et 20 nm en fonction de la concentration de silicium.

Pilloud et *al.* [18] ont constaté que l'addition de Si au ZrN fait diminuer seulement la dureté mesurée, légèrement pour des faibles concentrations Si (<3,5%), puis en grande partie avec l'addition davantage de Si. En effet, si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera dans la direction <111> [19-20].

Les couches ZrN ont gagnés beaucoup d'attention récemment dans différents secteurs, tels qu'en microélectronique, comme barrières de diffusion dans les circuits intégrés [21-22], grâce à leur faible résistivité électrique [23] en comparaison avec TiN et pour des applications des revêtements durs grâce à une grande résistance à la corrosion [24-25] une grande dureté [26-27], un faible coefficient de frottement [28], une bonne adhérence avec le support et une conductivité électrique et thermique très importante [29-30].

Les raisons d'une orientation privilégiée et du type de texture est restée inexplicquée jusqu'à ce que Pelleget *al.* [31] ont expliqué l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une relation entre l'énergie de surface et les contraintes résiduelles. Nose et *al.* [32] ont montré que les films Zr-Si-N pulvérisés par Rf avec de faible concentration en Si (<13.% at) sur des substrats non chauffés maintenus à un potentiel flottant (floating potentiel) présentant une dureté plus élevée (35GPa) ne contiennent que 3,1 % at. Cette augmentation de la dureté peut être attribuée à l'effet de durcissement par solution solide.

Hibbs et *al.* [33] ont signalé que la dureté des couches de TiN diminue avec la concentration des interstices au niveau des joints de grains et donc sont facilement

déformables .La dureté des couches de TiN est entre 2000 et 3000Kg/mm², cependant la porosité et les microfissures jouent un rôle important sur la diminution de la dureté [34].Les composés binaires formés de CrN ont un faible coefficient de frottement et résistent efficacement à l'oxydation [35]. la vitesse d'usure de CrN comparée à celles de (TiN,ZrN,TiCN et AlTiN) demeure plus faible avec des essais d'une bille en acier 100Cr6 d'après Rodriguez et al[36]. Les dépôts en ZrN sont utilisés pour la coupe des matériaux non ferreux [37]. Les études antérieures ont montré aussi que le CrVN présente un coefficient de frottement plus faible avec un faible volume d'usure comparé a celui de CrN et CrAlN[38]. Les composés comme CrWN, MoCrN ; TiCrN, CrN, bN, présentent une bonne conduite à l'oxydation et une grande dureté par rapport aux autres films de MoN ou CrN d'après Hones et al [39].

Les propriétés tribologiques de CrN d'après Sue et al [40] comparées aux revêtements de TiN,TiCN sont meilleures. En effet, ce type de revêtements présente non seulement une résistance accrue à l'usure mais aussi un coefficient de frottement suffisamment faible qui permettra de travailler sans lubrification. [1] Sur la base de ce concept, les textures <111>, souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts [41].

Par introduction du vanadium dans le CrN les auteurs Weng et al ont pu élaborer des films de CrVN [42]. Ouyang et al ont obtenu un coefficient de frottement de TiVN contre une bille en alumine entre 0.68 et 1.08 [43]. D'après Latella et al la dureté et le module de Young augmentent avec le pourcentage de vanadium [44] de 0.2 et de 0.57 sans lubrification et de 1.24 avec lubrification [43].

Il ressort de ces études que les films des nitrures peuvent améliorer considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact, la protection contre la corrosion, etc.

Cependant, les couches de carbures sont moins étudiées relativement à celles des nitrures à cause du fait que les procédés de dépositions relatives, dans le cas des carbures sont plus complexes. Ce qui rend difficile l'obtention reproductible de ces films avec une haute qualité.

L'avantage principal d'obtention de couches minces dures avec la pulvérisation cathodique suivie des traitements thermiques relativement aux procédés de déposition avec introduction de gaz réactifs (CH₄, N₂,...) dans l'enceinte réside dans la qualité de

l'adhérence des couches au substrat. En effet, la faible adhésion du film à son support, l'inhomogénéité de la composition et la présence de gaz explosif (toxique) sont les principaux problèmes posés lors de la déposition directe de nitrure de métaux de transition par PVD ou CVD.

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser d'une part, des couches minces de nitrure de Molybdène, et d'autre part, des couches minces de Molybdène en mélange avec le Zirconium déposées par la méthode de pulvérisation cathodique sur des substrats en acier contenant 1% (en masse) de carbone sous différent pourcentage d'azote dans la mixture de la pression du gaz utilisé. Il se forme donc des nitrures de Molybdène et des nitrures de Zirconium. On s'attend à une nette amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

L'intérêt de l'étude du comportement structural et mécanique de ces couches minces (MoN, ZrN, et MoZrN) est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenue dans ce domaine sont très importantes. En ce qui concerne, les dépôts du Molybdène et du Zirconium sur l'acier XC100, la dureté obtenue dans le domaine inter-critique est aussi importante que celle obtenue en phase austénitique. En effet, dans ce domaine de température l'évolution de la proportion des phases en présence conduit à une transformation de phase qui provoque une augmentation de la dureté.

L'étude présentée contribue à une meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires (vide, température, temps, Pression) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de MoZrN déposées sur le substrat XC100.

Cette étude contribue à une meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires (vide, température, temps, Pression) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de MoZrN déposées sur le substrat XC100.

Le présent travail s'articule autour de trois axes :

Partie bibliographique

Le premier chapitre est consacré aux couches minces et les techniques de dépôt, 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 de molybdène et les couches ternaires de molybdène.

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

Partie expérimentale

Le troisième chapitre a été consacré aux films binaires prélude à l'étude du ternaire MoZrN, donc il s'est avéré indispensable de connaître tous les résultats concernant le MoN et ZrN pour faire la comparaison ensuite avec Mo-Zr-N.

Le quatrième chapitre consiste à l'étude des propriétés mécaniques et comportement tribologique des nitrures de zirconium dans le système Mo-Zr-N, l'effet du zirconium sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des couches de molybdène a été étudié. Ensuite nous avons déterminé la morphologie et la nature des nitrures de zirconium

Partie de simulation numérique

La détermination expérimentale de la température de contact est difficile à considérer et nécessite la mise en place d'installations de test majeures. En fait, il est impossible de se rapprocher de l'interface de contact. Cela nous a permis d'utiliser un logiciel de simulation numérique, basé sur un certain nombre de constantes qui caractérisent les propriétés mécaniques des matériaux en contact, afin de déterminer la répartition du champ de température dans le champ géométrique complet et en particulier au point de contact. Les résultats numériques montrent un bon accord avec ceux obtenus expérimentalement à l'aide d'un tribomètre de type pin-disk et la précision de la répartition du champ de température dans la zone géométrique. Donc on a vu qu'il est nécessaire de conclure nos essais par un travail simulé numériquement pour appuyer notre expérimentation.

Et enfin, nous avons terminé notre travail avec une conclusion générale et les perspectives.

REFERENCES INTRODUCTION;

- [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] 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.
- [3] Y. Benlatreche, Thèse de doctorat d'ENSAM- 0014. (2011).
''Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour L'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe ''
- [4] Kezai thèse de doctorat p5 (Caractérisations des réactions interfaciales dans les couches minces métalliques binaires et multiples 2007.)
- [5] J.C. Chuang, S.L. Tu, M.C. Chen, Sputter-deposited Mo and reactively sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion, *Thin Solid Films*. 346 (1999) 299-306.
- [6] Jones M.I, McColl I.R, Grant D.M., *Surf. Coat. Technol.* 132(2000) 143-151
- [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] K. Frisk, A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems, *Calphad*. 15 (1991) 79-106.
- [9] Korhonen A.S., *Vacuum* 45 (1994) 1031-1034
- [10] L.W. Lyo, H.S. Ahn, D.S. Lim, Microstructure and tribological properties of plasma-sprayed chromium oxide molybdenum oxide composite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 163-164 (2003) 413-421.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] P. Hones, R. Sanjinés, F. Lévy, Sputter deposited chromium nitride based ternary

- compounds for hard coatings, *Thin Solid Films*. 332 (1998) 240-246.
- [14] J.H. Yun, S.J. Heo, K.R. Kim, K.H. Kim, Synthesis and mechanical properties of CrMoCxN 1-x coatings deposited by a hybrid coating system, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 26 (2008) 146-150.
- [15] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, *Surf. Coat. Technol.* 66 (1994) 318.
- [16] U.-K. Wiiala, I.-M. Penttinen, A.-S. Korhonen, *Surf. Coat. Technol.* 41 (1990) 191.
- [17] L. van Leaven, M.-N. Alias, R. Brown, *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992) 25.
- [18] P. Panjan, B. Navinsek, A. Zabkar, D. Mandrino, J. Fiser, *Thin Solid Films* 228(1993) 233.
- [19] B.A. Latella, B.K. Gan, K.E. Davies, D.R. McKenzie, D.G. McCulloch, "Titanium Nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion Characteristics", *Surf. Coat. Technol.* 200 (11), 3605-3611, (2006).
- [20] J.H. Ouyang, S. Sasaki, "Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plate (V,Ti) N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions", *Surf. Coat. Technol.* 187(2-3), 343-357, (2004).
- [21] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu, Comparison of tribological behavior of three films - TiN, TiCN and CrN - Grown by physical vapor deposition, *Wear*. 213 (1997) 165-174.
- [22] L. Shan, Y. Wang, J. Li, H. Li, X. Wu, J. Chen, Tribological behaviors of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater, *Surface and Coatings Technology*. 226 (2013) 40-50.
- [23] W.D. Sproul, *Thin Solid Films* 107 (1983) 141.
- [24] P.C. Johnson, H. Randhawa, *Surf. Coat. Technol.* 33 (1987) 53.
- [25] J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, G.-P. Yu, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 14.
- [26] D. Pilloud, J.F. Pierson, A.P. Marques, A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.* 180 (2004) 352.
- [27] Musil J., *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 322-330
- [28] Oden M, Almer J, Hakansson G, Olsson M., *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 407-412
- [29] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, C.Y. Ting, J.-J. Cuomo, *Thin Solid Films* 104 (1983) 81.
- [30] M.-B. Takeyama, T. Itoi, E. Aoyagi, A. Noya, *Appl. Surf. Sci.* 190 (2002) 450.

- [31] K-W. Weng, T-N.Lin, D-Y .Wang, "Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions ".Thin Solid Films 516(6), 1012-1019, (2008).
- [32] E. Kelesoglu, C. Mitterer, M.-K.Kazmanli, M. Urgan, Surf.Coat. Technol. 116/119(1999) 133. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, Vacuum 67 (3-4) 26 (2002)559.
- [33] R.-J. Rodríguez, J.-A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, Vacuum 67 (3-4) 26 (2002)559.
- [34] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, Surf. Coat.Technol. 66 (1994) 318.
- [35] W.-J. Chou, G.-P.Yu, J.-H.Huang, Thin Solid Films 405 (2002) 162.
- [36] Pelleg J, Zevin L.Z, Lungo S, Croitoru N., *Thin Solid Films* 197 (1991)117-128
- [37] M. Nose, W.A. Chiou, M. Zhou, T. Mae, M. Meshii, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf.Films 20 (3) (2002) 823.
- [38] M.K. Hibbs, B.O.Johansson, J.E.Sundgren, Thin Solid Films 122, 115 (1984).
- [39] A.Pan and J.E. Greene, Thin Solid Films 78, 25 (1981).
- [40] S.Labdi, PH. Houdy, P.Psyllaki, M Jeandin, Thin Solid Films 275-213 (1996).
- [41] M. Uchida, N,Nihira, A. Mitsuo, K .Toyoda , K.Kubota, T.Aizawa, " Friction and wear Properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc plating method ". Surf.Coat.Technol. 177-178.627-630 (2004).
- [42] R.J. Rodriguez. GareiaJ.A.MedranoA.Rico M. Sanchez R, Martinez R, Labrugère C .Lahaye M, GuetteA.Vacuum 67(26) 559. (2002).
- [43] Y.L. Su, S.H.Yao, Z.L. Leu, C.S,Wei,Wu.C.T,Wear 213 165-174. (1997).
- [44] V.G.Ivanchenko and T.V.Mel' nicehnko "Phase equilibria and thermodynamics of chromium-nitrogen system ". Metallofizika 13(2) 23-30. (1991).

chapitre I
Couches minces et
techniques de dépôt

I.1 Introduction

Nous avons étudié dans ce chapitre qui traite les couches minces et les techniques de dépôts, les revêtements durs, ainsi que les matériaux utilisés pour leur fabrication. Des films binaires et ternaire de MoN, ZrN et MoZrN ont été déposés sur Substrats par pulvérisation en radiofréquence (RF) dual magnétron (PVD). L'utilisation pour des applications en industrie et en usinage de ces revêtements requiert et exige des améliorations importantes des propriétés (structurale, mécanique et tribologique) des systèmes Mo-N, Zr-N et Mo-Zr-N car ces dernières permettent de prolonger la durée de vie des outils coupants grâce à un faible coefficient de frottement. Par ailleurs, les revêtements des nitrures de molybdène sont caractérisés par une dureté élevée, une faible solubilité dans les alliages non ferreux, et une bonne adhérence aux substrats en acier en raison de la solubilité du Mo dans les alliages ferreux. La formation des oxydes de Mo à haute température permet de réduire le frottement.

I.2 Définition et utilisation des couches minces

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. Les couches minces sont actuellement utilisées dans de nombreux domaines tels que l'optique (couches antireflets...), l'électronique (transistors, capteurs solaires...), la mécanique (couches résistant à l'érosion ou à l'usure...), la chimie (couches anticorrosion...) et la décoration (bijouterie, lunetterie...). L'application des couches minces dures aux outils d'usinage des matériaux (métalliques et plastiques) a connu un succès important en permettant d'augmenter considérablement la performance et la durée de vie de l'outil de coupe [1].

1.2.1 Conditions sur les propriétés du système substrat -revêtements

Les revêtements doivent répondre à certaines exigences qui vont satisfaire un cahier de charge (figure I.1) de plus en plus exigeant dont les caractéristiques suivantes ;

- Une ténacité élevée,
- Une parfaite adhésion sur le substrat,
- Une grande résistance à la formation et à la progression des fissures,
- Une dureté élevée,

- Une inertie chimique élevée,
- Une faible conductivité et diffusivité thermique,
- Une haute résistance à l'oxydation,
- Une épaisseur adéquate,

Alors, il est possible d'attendre de ces revêtements des fonctions préalablement attribuées qui se traduisent par des objectifs opérationnels tels que : rendre le processus de dégradation en dépouille dominant dans le but de rendre la technique d'usinage bien contournée et déterminer et aussi sauvegarder les caractéristiques mécaniques du matériaux en s'opposant à la transmission de chaleur jusqu'au cœur de l'outil.

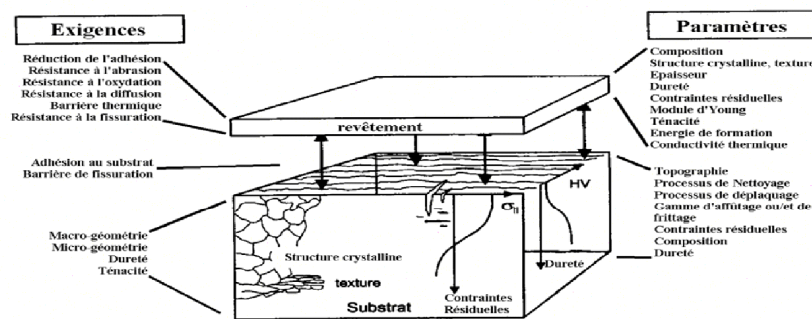


Figure I.1 : Cahier des charges d'un revêtement [2].

I.3. Formation des films sous vide

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

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques, céramiques, optiques sous vide. Les plus importantes sont : l'émersion dans un métal liquide, l'électrodéposition, l'implantation ionique, la projection plasma et les dépôts physique et chimique en phase vapeur (PVD et CVD). Généralement, le choix d'une technique de dépôt

n'est donc pas facile et doit être bien étudiée. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte de :

- La vitesse de dépôt désirée ;
- Les limites imposées par le substrat (température,...) ;
- L'adhérence du dépôt sur le substrat ;
- La géométrie des substrats (de forme complexe ou non) ;
- La pureté du matériau choisi ;
- La préservation de l'environnement ;
- La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [3]

I.3.1. Le plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [4-5]. A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser, par collisions, l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma.

Cette transition n'est pas une phase de transition dans le sens thermodynamique car elle se fait graduellement avec l'augmentation de la température du plasma [1].

I.3.2. Le dépôt ionique

Le procédé de dépôts ioniques est une sorte de technique hybride entre l'évaporation et la pulvérisation. Il consiste à évaporer le matériau dans une enceinte dans laquelle on entretient une pression résiduelle de 13 à 1,3 Pa en introduisant de l'argon par exemple.

Pendant le dépôt, on provoque et on entretient une décharge électrique luminescente de manière à ioniser partiellement les vapeurs du matériau à déposer. Cette décharge est obtenue généralement en appliquant une tension négative de quelques kV au porte-substrats, ce qui a pour effet d'attirer les ions sur ce dernier.

La pression de gaz résiduel élevée diminuant considérablement le libre parcours moyen des atomes évaporés, ceux-ci s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment un nuage diffus autour du substrat qui uniformise le flux de particules et, par conséquent, améliore l'uniformité de l'épaisseur. Par ailleurs, le bombardement ionique du substrat améliore l'adhérence de la couche. Ce procédé n'a d'intérêt que si la vitesse d'évaporation est grande.

Ce qui nous oblige à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique mais, celles-ci ne peuvent fonctionner qu'en-dessous de $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa.

Dans la pratique, l'enceinte comprend deux parties :

- la partie inférieure pompée à $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa ou en-dessous, et qui est occupée par le canon à électrons,
- la partie supérieure où l'on entretient une pression de 13 à 1,3 Pa et qui est occupée par le substrat.
- La paroi qui sépare ces deux parties comporte :
- L'orifice de passage du faisceau d'électrons,
- L'orifice d'échappement des vapeurs du creuset,
- Un orifice de pompage généralement de faible diamètre pour ne pas perturber le fonctionnement du canon à électrons.

D'utilisation relativement compliquée, cette technique est surtout considérée comme un procédé de revêtement permettant de recouvrir des pièces de forme compliquée avec des couches épaisses. De ce fait, il entre en concurrence avec les procédés chimiques et électrolytiques [1].

I.3.3. Les dépôts chimique et physique en phase vapeur (PVD et CVD)

Durant les dernières décennies, les revêtements durs en couches minces ($< 10\mu\text{m}$) déposés par méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) puis un peu plus tard par méthodes PVD (dépôt physique en phase vapeur) n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels tels que l'outillage pour l'usinage des matériaux métalliques et plastiques et dans d'autres secteurs métallurgiques tels que le moulage, le matriçage, l'estampage et le

poinçonnage afin de palier aux problèmes d'usure et de dégradation de surface des composants métalliques sollicités.

Si l'on prend l'exemple de l'UGV (Usinage Grande Vitesse), l'augmentation de la vitesse de coupe génère une augmentation de la chaleur dissipée vers l'outil ce qui peut provoquer soit la dissolution du matériau de l'outil soit une usure chimique et par conséquent la rupture de l'outil. L'augmentation de la vitesse d'avance provoque d'importantes contraintes mécaniques qui causent au niveau de l'outil une déformation plastique avec pour conséquence l'apparition d'ébréchures et donc l'endommagement de l'arête de coupe.

Par ailleurs, la faible conductivité thermique des revêtements durs génère une barrière thermique sur la surface de l'outil diminuant le transfert de chaleur au cœur de l'outil et favorisant sa dissipation et son évacuation à la surface de coupe avec le copeau produit [6].

Les composants métalliques tels que les moules, les matrices ou d'autres pièces travaillant en usure peuvent être sujets à des dégradations intensives lors du traitement de matériaux métalliques [7], composites ou plastiques qui libèrent du S, F ou Cl lors de l'opération de formage. Cet endommagement est attribué à de l'usure combinée, corrosive et abrasive. Il réduit considérablement la durée de vie de ces composants et a une incidence directe sur la productivité et la qualité du produit [8]. L'application de revêtements durs en couches minces a prouvé son efficacité contre ces phénomènes [7-9].

En général, les revêtements durs se subdivisent en deux groupes : les revêtements possédant une dureté < 40 GPa et les revêtements super durs avec des duretés > 40 GPa. Comparés à un grand nombre de revêtements, ils ne sont que quelques-uns à présenter ces propriétés de « super dureté » : le nitrure de bore cubique (c-BN), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe (a-CN_x) et le diamant polycristallin (PCD).

Cependant ces revêtements super durs sont instables thermodynamiquement et connaissent une limitation d'utilisation dans plusieurs applications. Pour l'instant, du fait de la haute affinité que possède le carbone pour le fer, l'application des outils de coupe revêtus diamant est limitée à l'usinage de l'aluminium et de ses alliages et à l'usinage du bois.

L'application des revêtements c-BN trouve des problèmes similaires lors de l'usinage des aciers dus à la dissolution chimique du bore dans le fer [10].

Aussi, ces propriétés de dureté sont en étroite relation avec les conditions d'élaborations. Les méthodes de dépôts en font partie, d'où l'intérêt de les décrire.

I.3.3.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxydes métalliques. Dans le cas de l'oxyde d'étain, un gaz inerte (tel que l'azote ou l'argon) entraîne un précurseur réactif organométallique (tétraméthyl étain). Afin d'obtenir la formation d'un oxyde, un second flux d'oxygène est parallèlement introduit dans l'enceinte du réacteur. Le mélange gazeux est dirigé vers le substrat qui est maintenu à une température élevée, lieu où ce produit l'ensemble des réactions de décomposition des gaz et de formation de l'oxyde désiré.

Le procédé consiste à réaliser un dépôt sur un substrat (quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseurs) à partir de composés volatils. Ces composés volatils contiennent un ou plusieurs éléments nécessaires à la formation du revêtement. Ainsi, le mélange de ces gaz appelés précurseurs peut se faire dans l'enceinte réactionnelle même ou bien être réalisé avant d'être injecté dans cette même enceinte. [11]

I.3.3.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Les dépôts PVD sont basés sur l'évaporation ou la pulvérisation de matériaux non réfractaires et leur bombardement par des ions énergétiques. Ces méthodes de dépôts peuvent être schématiquement décomposées en trois étapes :

- mise en phase vapeur des espèces à déposer, cette phase pouvant être créée soit par pulvérisation, soit par évaporation,
- transport des espèces, sous une forme neutre ou ionisée, jusqu'au substrat,
- interaction et thermalisation des espèces sur le substrat.

Il existe de nombreux types de techniques PVD: elles diffèrent principalement par le type de sources utilisé et sur la façon dont les éléments de celle-ci sont transportés jusqu'au substrat [11];

- Dépôt par ablation laser assistée ;

- Dépôt ionique (Ion Plating) ;
- Pulvérisation.

I.3.4. Evaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau [1].

Il existe plusieurs techniques d'évaporation sous vide :

- **Evaporation par bombardement électronique :**

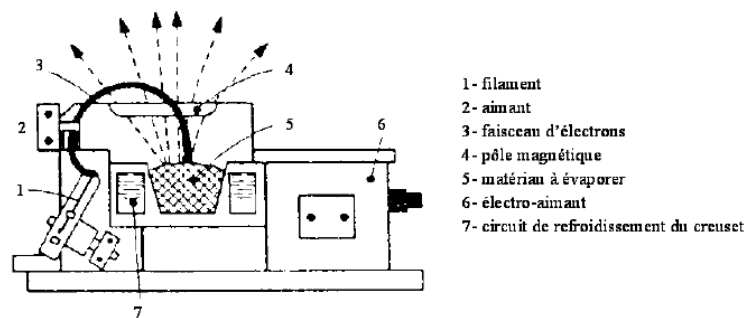


Figure. I.2 : Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [11]

Ici, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV.

Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament de tungstène chauffé à haute température (de 2500 à 2800°C) et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créé par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset [1].

- **Evaporation par effet Joule (ou par résistance) :**

L'élément chauffant peut être : un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué.

Une variante de ce procédé est l'évaporation Flash. Ici, l'élément chauffant est constitué d'une plaque (creuset ou nacelle) de tantale ou de tungstène chauffée à haute température par effet Joule. Le matériau est déposé sur la plaque chaude sous forme de grains fins de sorte que la totalité du matériau ainsi déposé sur la plaque s'évapore presque instantanément [1].

- **Evaporation par induction :**

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement [1].

I.3.5. Pulvérisation cathodique

Ce n'est qu'en 1852 que **Grove**, et plus tard **Plucker**, montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression résiduelle de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des films minces.

La pulvérisation est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétique.

Le principe de cette technique est relativement simple (figure I.3). Deux électrodes planes sont placées dans une enceinte en acier où règne une pression de quelques μbar . L'une des électrodes (la cathode) est constituée du matériau que l'on veut déposer (la cible). Cette dernière est portée à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est déposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte-substrats. Elle est également maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

Le champ électrique crée entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (de l'argon par exemple). Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact ionique. [12]

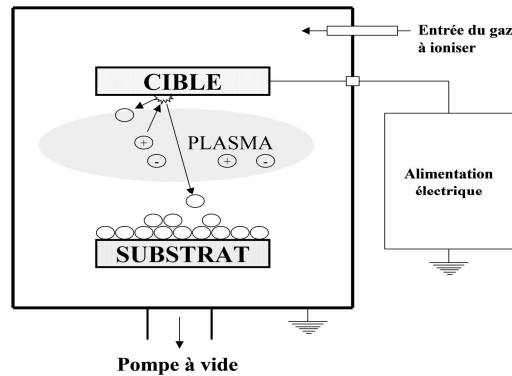


Figure. I.3 : Principe de la pulvérisation cathodique [13]

I.3.6. Pulvérisation cathodique de type magnétron

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, donc l'augmentation de la vitesse de dépôt, parce qu'elle consiste à augmenter la densité du plasma par confinement électromagnétique. Elle présente aussi une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité.

L'effet magnétron consiste en une décharge diode DC ou RF, entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode pour être capturés par l'anode.

Si l'on superpose au champ électrique E un champ magnétique B perpendiculaire à celui-ci (figure I.4), c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante du gaz contenu dans l'enceinte. Il en résulte :

- Une augmentation de la vitesse de dépôt,
- Un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

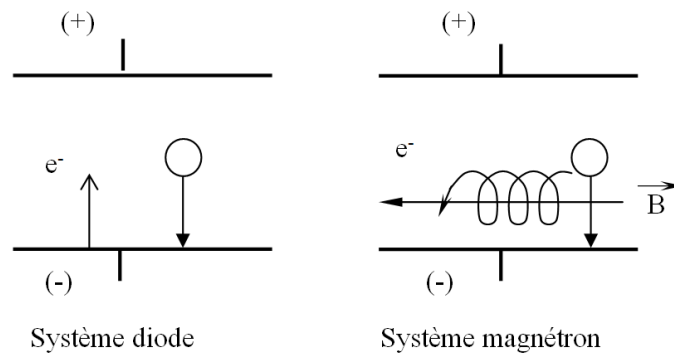


Figure. I.4 : Trajectoires électroniques dans le système diode et magnétron [13]

I.3.7. Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur le substrat. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset [14].

I.4 .Principe de croissance des couches

I.4.1. La croissance

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [14].

I.5. La structure des revêtements PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements atomistiques obtenus par procédé PVD se caractérise par des grains en forme de colonne. Cette morphologie a été observée dans plusieurs films [15].

I.5.1 Modèles de zone de structure (MSZ)

Des analyses antérieures ont permis de créer plusieurs modèles de zones de structures (MSZ) [16,17], parmi ces modèles nous pouvons citer :

- Modèle de *Thornton*
- *Modèle de Rickerby et de Hones*
- Modèle de *Mahieu* (modèle plus précis de modèle *Thornton* avec Zone **1a**, **1b**, **1c**)
- Modèle de *Messier*
- Modèle de *Movchan et Demchishin*

I.5.2. Modèle de *Thornton*

Thornton propose un modèle qui complète le modèle de *Movchan et Demchishin* en prenant en compte la pression d'argon dans la pulvérisation cathodique. Son modèle met en évidence une zone de transition, appelée zone T, entre les zones 1 et 2 (figure I.5). Dans cette zone, les grains ont une forme fibreuse sans microporosités [18].

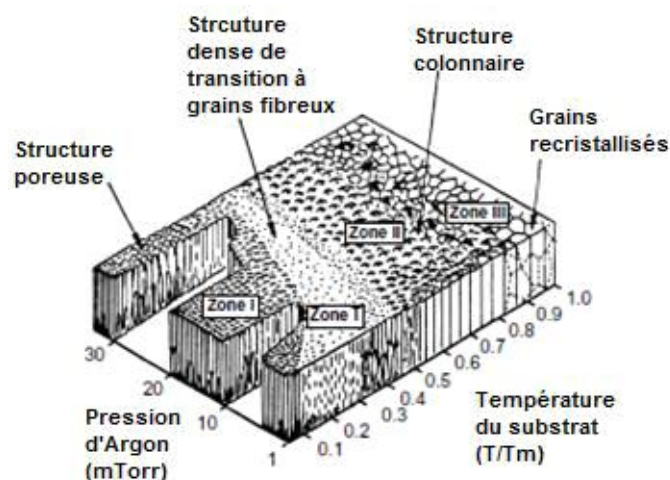


Figure. I.5 : *Modèle structural proposé par Thornton* [19].

I.5.3 .Modèles de *Rickerby* et *Hones*

Au cours de cette étape, une densification des couches et une augmentation des contraintes sont observées qui se traduit par la germination de cristallites de petite taille qui n'apparaît qu'au delà de couche de plus de 10 nm d'épaisseur.

Lorsque les couches atteignent des épaisseurs de l'ordre de plus de 200 nm, nous observons un changement de mode de croissance de ces couches. Il y a naissance de fortes contraintes qui se manifestent par une densification très importante et des espaces vides inexistantes, la croissance va être poursuivie d'une manière colonnaire sous forme coniques tel que décrit par le modèle de *Hones* [20]. Cette nouvelle croissance va privilégier les colonnes préalablement les plus développées et régies par ces colonnes plus développées vont créer effets d'ombre qui vont induire de nouveaux espaces inter colonnaires ce qui laisse des réseaux moins contraints. Une fois les 400 nm d'épaisseur dépassée, la contrainte et la densité des couches n'avancent plus. Le bombardement ionique et la densification des couches est complétement par le vide créer entre les colonnes.

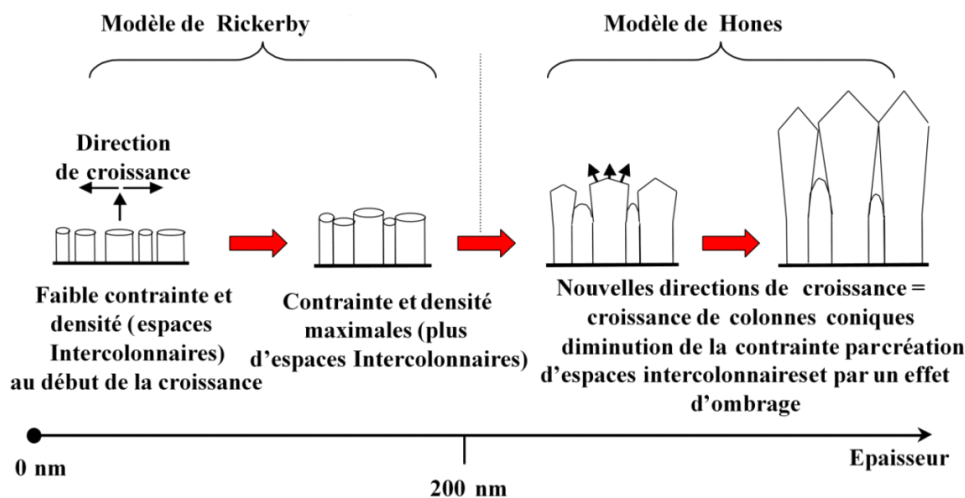


Figure I.6 : Croissance des couches suivant le modèle de Rickerby et Hones.[20].

I.5.4 .Modèle de *Mahieu*

Le modèle de Mahieu est encore plus précis. Il a subdivisé la zone I en trois zones Ia, Ib et Ic selon la densité et la présence de pores dans la microstructure du film. Une couche présentant une zone de microstructure Ia (zone I selon Thornton) est quasi amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle. Une couche appartenant à une zone Ib (zone T selon Thornton) est constituée de colonnes séparées par des joints de grains. La microstructure est plus dense

grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat. Une nouvelle zone Ic a été introduite dans ce modèle. Un film de zone Ic est caractérisé par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle. La zone T selon Mahieu (zone II selon *Thornton*) est dense grâce à la grande mobilité des adatoms, polycristalline, et caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée. La microstructure de la zone II est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que la zone T dont les colonnes sont bien droites [21].

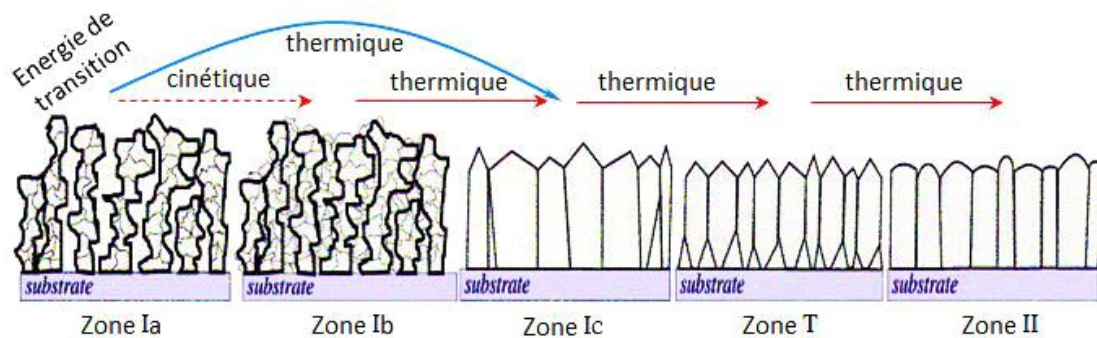


Figure .I.7 : *Modèle de zone de structure de Mahieu* [21]

I.6. Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film

I.6.1. Les paramètres de dépôt

Les paramètres de déposition, tel que, la vitesse de déposition, la pression, et le bombardement ionique, peuvent entraîner des changements considérables dans la microstructure, spécialement les grandes vitesses et les hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints des grains, résultant des faibles duretés dans les composés réfractaires. [22]

D'après les études de *Münz* et *Hessberger* [23], sur des revêtements de TiN déposés par pulvérisation cathodique, trouvent que la dureté croît de 1300 Kg/mm² à 3500 Kg/mm² en changeant la température de substrat de 100 à 600°C. *Hibbs* et leur collaborateur [24], observent même résultat pour les revêtements de TiN déposés avec pulvérisation cathodique sur des substrats d'acier inoxydables. Dans ce cas la taille des grains déterminée par diffraction des rayons X croît de 300 à 600 nm suivant l'augmentation de la température de substrat de 200 à 650°C *Raghuram et Bunshah* [25], montrent que pour les films de TiC la dureté et la taille des grains croît rapidement aux températures de substrats au-dessus de

700°C (0.3 de température de fusion de TiC). L'argument le plus communément utilisé pour expliquer l'accroissement de la dureté avec la température de substrat pour les composés réfractaires qui possèdent généralement une incomplète homogénéité structurale et une certaine déviation de la stœchiométrie, est la diminution des défauts de structure. En plus l'augmentation de la température de substrat active le processus de diffusion, après l'agitation thermique les atomes atteignent leurs dans le réseau cristallin des positions d'équilibre.

I.6.2 .les textures

Généralement les films déposés par les techniques de PVD ou CVD croissent suivant des orientations préférentielles. Les plans les plus denses croissent parallèlement aux surfaces de substrat. Ces textures sont fortement dépendent des paramètres de déposition ou de croissance, en plus d'influence de la vitesse de croissance, pression de gaz et de la structure de la surface de substrat. La température de substrat est probablement le plus important paramètre. Les changements dans la texture des films peuvent résulter des variations dans les valeurs de la dureté spécialement dans les composés réfractaires.

Le mono-cristal hexagonal α -SiC à une dureté égale à 2500 Kg/mm² suivant le plan (0001) et 3000 Kg/mm² pour le plan (1100) [26]. Tandis que pour le carbure WC la dureté est 2100 Kg/mm² suivant le plan (0001), cependant elle est 1060 Kg/mm² sur le plan (1101) [27].

I.6.3 .La dureté et les forces interatomiques

Les matériaux ayant une haute dureté caractéristique, généralement sont caractérisés par une haute énergie de liaison, faibles longueur de liaison, et une haute degré de liaison de valence [28]. Le diamant est le plus dur matériau connu, a purement une liaison de valence. Cependant, dans le cas de nitrure de bore cubique (c-BN), qui est le deuxième matériau dans la dureté, la liaison de valence est prédominante, avec une faible contribution de liaison ionique [29]. La dureté intrinsèque d'un matériau est définie par le degré de contribution des liaisons ionique ou métallique relativement à celle de la liaison de valence. Ceci peut être expliqué par le cas des trois composés TiC, TiN, et TiO qui ont la même structure cristalline (B1-NaCl) et des paramètres de réseau similaires [29], mais le degré de covalence diminue quand l'élément non métallique change de C à N à O. Par conséquent la dureté décroît de 3000 Kg/mm² pour TiC à 2000 Kg/mm² pour TiN et à 1000Kg/mm² pour TiO[30].

La diminution de contribution de liaison de valence, ce n'est pas la seule cause dans la diminution de la dureté, mais aussi le nombre d'électrons de valence des éléments d'insertion carbone, azote, oxygène qui croît respectivement, par conséquent la densité des orbitales occupées dans les anti bandes croît aussi, qui a leur influence sur la valeur de la dureté. En plus l'énergie de cohésion, l'enthalpie de formation, l'énergie de surface, l'entropie de vibration ont leur influence sur la dureté. [31-34]

I.6.4 .La relation entre la microstructure et la dureté des revêtements

Les forces interatomiques ne sont pas le seul important paramètre dans l'identification de la dureté, mais aussi la structure des dislocations et leurs interactions avec les autres caractéristiques microstructurales. La microstructure des couches minces est contrôlée par les paramètres de déposition, comme la température de substrat et les particules énergétiques de bombardement. Pour les multicouches, la microstructure dépend aussi d'une façon critique de la composition des films qui peut être affecté par la géométrie de la chambre de déposition et les vitesses des flux des gaz [22].

I.6.5. La taille des grains et la structure du joint de grain

La plus importante caractéristique observée dans la microstructure des films minces est la faible taille des grains (< 1 µm). La taille des grains est souvent inférieure à 100 nm et dans certains cas, elle est assez petite de 5 à 10 nm pour les composés réfractaires, puisque ils sont habituellement déposés à des températures des substrats T_s très faibles par rapport à leur température de fusion T_f . Dans les films minces de métaux ou d'alliage, les grains fins provoquent un durcissement du matériau, suivant la relation de *Hall-Petch* [35,36]

$$H = H_0 + kd^{1/2} \quad (I.1)$$

H : La dureté.

H_0 : La dureté intrinsèque pour un monocristal.

d : La taille de grain.

K : Une constante de matériau.

La relation montre clairement la proportionnalité inverse entre la taille des grains et la dureté. Des études trouvent que la relation de Hall-Petch est valide pour les films monophasés de taille de grain inférieure à 20 nm [37-38].

Pour les composés réfractaires monophasés, la dureté superficielle est légèrement supérieure à celle de volume, comme exemple la dureté des films TiN sociométriques est de l'ordre de 2000 à 3000 Kg/mm², cependant la valeur massive mesurée pour un échantillon polycristallin est de l'ordre de 2000 Kg/mm² [33]. *Hibbs* et leur collaborateurs [24], et *Jacobsson, Nimmagadda*, et *Bunshah* [39] trouvent que la dureté des films de TiN décroît avec les concentrations des vides dans les joints des grains. Les matériaux avec des grains fins et faibles joints des grains contenant des vides sont facilement à déformer. La porosité et les microfissures, dans les composés réfractaires abaissent considérablement la dureté [33].

I.7 .Les revêtements durs en couches minces

Les revêtements monocouches à base de nitrures ont été appliqués avec succès comme revêtements résistants à l'usure au cours des trente dernières années et ont fait preuve de leur efficacité notamment pour des applications telles que la protection des matériaux pour outils au cours de l'usinage à sec à grande vitesse [40-41].

Au cours de ces dernières années, des revêtements multicouches ont également été développés afin de compenser les lacunes des propriétés des couches minces individuelles pour des applications spécifiques. On peut citer comme exemple l'utilisation des multicouches fondées sur CrN, TiN et VN ; elle a conduit à des revêtements de surface « super-durs », très efficaces pour résister à l'abrasion de surface, mais qui présentent également des propriétés tribologiques leur permettant d'avoir un comportement très acceptable vis-à-vis du frottement [42-43]. Cette technologie a été appliquée aux substrats γ -TiAl dans un effort pour introduire l'alliage dans des environnements actuellement exclus en raison d'oxydation et de son comportement tribologique. Un nouveau système basé sur une structure multicouche CrAlYN/CrN a été développé et appliqué aux substrats γ -TiAl [44]. Ces revêtements ont été trouvés pour offrir une amélioration significative dans la protection de l'oxydation à des températures jusqu'à 750 C° [45].

Jusqu'à présent une large diversité de revêtements durs est disponible commercialement. La grande majorité des dépôts appliqués sont basés sur TiN, TiC, TiCN, TiAlN, CrAlN, CrN, Al₂O₃, etc. et leurs combinaisons ainsi que quelques revêtements avec des propriétés de

lubrification comme des films de MoS₂ (Hauert et al. [46]). Indépendamment du caractère structural du revêtement, trois principales zones peuvent être mises en évidence (Burakowski et al. [47]) :

- **Couche externe** : responsable à l'intérieur de l'aire de contact de l'interaction avec l'environnement (matériau antagoniste, lubrifiant, atmosphère environnante)
- **Couche intermédiaire** : assure les propriétés comme la dureté, solidité et résistance à la fissuration
- **Couche interne** : elle est responsable de l'interaction à l'interface substrat/revêtement.

Les dépôts peuvent être classés de différentes façons en tenant compte: **(a)** du nombre de composés ou de phases, **(b)** de la composition (uniforme ou non) des composés et des phases, **(c)** du nombre de couches simples qui les constituent.

I.7.1. les revêtements monocouches

Parmi les différents types de revêtements monocouches qui peuvent être élaborés et qui sont cités dans la littérature, on trouve les revêtements suivants :

- **Simple** : ils se composent d'une seule phase. Il peut s'agir d'un métal, d'un composé d'insertion (solution solide) ou d'un composé défini [48,49].
- **Multiphasés**: mélange plus ou moins intime de deux phases distinctes (par exemple TiN/Ti₂N). Les composites constituent un cas particulier de ce type de revêtement.
- **Composites** : variante du revêtement multiphasés. Différents résultats seront obtenus en fonction de la distribution des phases qui n'est plus aléatoire mais plus ou moins régulière
- **Superréseaux**: ce type de revêtement est composé de couches successives de deux matériaux, par exemple TiN et NbN. La période λ est définie comme étant l'épaisseur de chaque couche. Ces dépôts sont caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à 5 nanomètres, ils doivent avoir des paramètres de maille proches mais des modules d'Young très différents et présentent généralement de très bonnes propriétés mécaniques et tribologiques [50].

- *A gradient de fonctionnalité*: dans ces revêtements un gradient de propriétés particulières du matériau est réalisé par un changement continu de composition chimique [46] (exemple TiN/Ti(C, N)/TiC).

I.7.2. Les Revêtements durs à deux composés (binaires)

Les revêtements à base de nitrures des métaux de transition (Mo, Ti, Cr, V, Zr, etc.) élaborés par PVD sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par ces traitements. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 25 GPa pour le TiN [51-52] plus que le CrN qui est plus « tendre » avec une dureté variant entre 18 et 23 GPa, selon les conditions de dépôts [53-54]. Directement liée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration. Le nitrure de titane TiN est le plus ancien des revêtements PVD [55]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils de coupe [55,56], dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion [57] et comme substitut de l'or dans la joaillerie. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il présente 90% du marché des revêtements [58].

Lors d'une étude comparative menée par Rodrigue et al. [58] il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même technique. De par sa haute dureté, le TiN est un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe et des composantes sollicitées en usure. Les résultats obtenus par un test de pion sur plan, qui consiste à faire tourner, sur une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue, montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [51].

I.8. Morphologie et structure cristalline du Zirconium

A pression atmosphérique, le Zirconium peut exister sous deux variétés allotropiques : En dessous de 863°C, il est de structure hexagonale compacte (variété α) ; au-dessus de cette température, sa structure est cubique centrée (Zirconium β) [59].

De formule chimique ZrN sa structure CFC et de paramètres de maille 4.56 Angstrom [60]. Sa masse molaire $M=105.23\text{g}$ sa densité 7.09g/cm^3 ; sa température de fusion est très élevée $T_f=2980\pm 50^\circ\text{C}$; c'est un composé très stable ; car l'énergie de liaison est très importante Zr-N $135\pm 5\text{ kcal/mol}$ [61]

Numéro atomique $Zr=40$, rayon atomique ; $R_{at}=1,55\text{angstrom}$

Masse atomique $M=91.20\text{g}$

Mode de réseau a inf. à 863°C hexagonal compact et sup a 863°C cfc

Température de fusion $T_f=1863\pm 2^\circ\text{C}$

Température d'ébullition $T_{ebb}=4377^\circ\text{C}$

Densité $d=6.5\text{g/cm}^3$

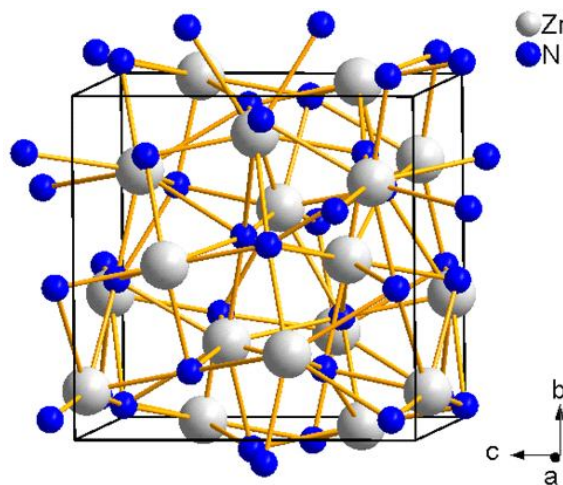


Figure.I.8: Représentation schématique de la structure ZrN. [61].

I.9. Morphologie et structure cristalline du Molybdène

- **Le Molybdène ($Z=42$)**

Dans les aciers à outils, cet élément possède un comportement analogue à celui du tungstène, il est très carburigène et se substitue au tungstène dans la proportion massique de 1,6 à 2 % de tungstène pour 1 % de molybdène. La vitesse de diffusion de cet élément dans le fer est quatre fois supérieure à celle du tungstène, ce qui entraîne une moins grande sensibilité de cet élément au phénomène de ségrégation. Les aciers au molybdène présentent, par rapport aux aciers au tungstène, un certain nombre d'avantages et d'inconvénients :

- **Avantages** : meilleure ductilité et densité plus faible ; mise en solution plus facile des carbures de molybdène ;
- **Inconvénients** : plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation catastrophique pour les maintiens entre 1000 et 1100 °C, plus grande

sensibilité au phénomène de surchauffe, d'où réduction de la fourchette de température de trempe.

Par la présence de carbures primaires, formés lors de la solidification, cet élément s'oppose au grossissement du grain lors de la trempe. Il augmente de plus la trempabilité, mais à condition que la température de trempe soit suffisante pour assurer la dissolution partielle ou totale des carbures.

Lors du revenu, il a une action trois fois plus énergique que celle du tungstène vis-à-vis du durcissement secondaire. Il offre d'autre part l'avantage de moins stabiliser l'austénite résiduelle, d'où des temps de revenu plus courts ou une réduction du nombre de revenus par rapport aux nuances au tungstène [59].

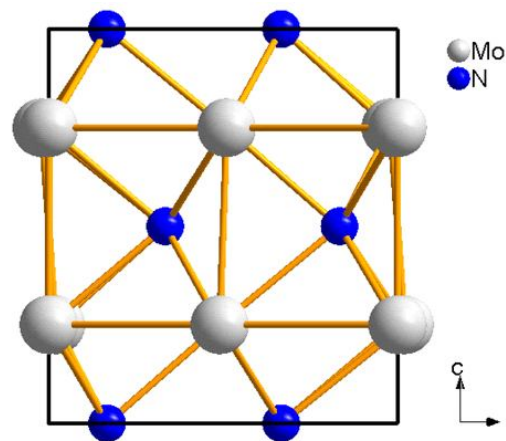


Figure. I.9: Représentation schématique de la structure MoN [61]

I.10. Les nitrures

Les nitrures des éléments de transition présentent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, leur conductivité, électrique, est voisine de celle des matériaux purs. Leur température de fusion est supérieure à 3000°K, ce qui permet de les classer parmi les matériaux réfractaires. A la température ambiante, ces composés ont une parfaite stabilité chimique et une grande résistance à la corrosion. Par ailleurs, leur dureté est parmi la plus élevée après celle du diamant. Cette propriété permet l'utilisation industrielle du carbure des éléments de transition comme revêtement pour les outils de coupe, en plus il est utilisé dans les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure. Quelques nitrures de ces éléments sont largement utilisés dans la technologie des semi-conducteurs comme barrière de diffusion, cette propriété est typiquement identique pour les cristaux covalents. Cependant la plupart de

ces carbures présentent une structure de liaison ionique du type NaCl. Cette combinaison de propriétés a rendu ces carbures importants dans une large variété d'applications technologiques. Le poids léger de TiC l'a rendu particulièrement attirant dans les applications aérospatiales [22].

I. 10.1.Nitrure (de Molybdène et de Zirconium)

Le revêtement MoN est caractérisé par une dureté élevée, une faible solubilité dans les alliages non ferreux, et une bonne adhérence aux substrats en acier en raison de la solubilité du Mo dans les alliages ferreux. La formation des oxydes de Mo à haute température permet de réduire le frottement. De plus, Zr, Mo 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. Par conséquent, l'association de ces éléments peut donner naissance à un nouveau revêtement ternaire Mo-Zr-N présentant de meilleures propriétés tribologiques. [62,63]

I.11. Conclusion partielle

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions des couches minces les plus courantes dans l'industrie (monocouche, couche ternaire,...etc.). La formation et la microstructure de ces couches ont été abordées, et mène à conclure que l'obtention des couches est un phénomène complexe qui tient compte des phénomènes physiques et du type de méthode utilisé pour synthétiser un dépôt. Le choix de la méthode de dépôt est alors primordial, ce choix peut être un paramètre déterminant quant aux propriétés mécaniques et tribologiques des futures couches. Pour cette raison on a présenté une synthèse à la fin du chapitre qui montre les caractéristiques de chacune des méthodes de dépôt ainsi que leurs avantages et inconvénients.

REFERENCES CHAPITRE I;

- [1] C. Nouveau, « *Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations* », Thèse de Doctorat, N° 2001-21, Paris Tech, 2001.
- [2] E.M. TRENT, Metal Cutting, Butterworth Heinemann, ISBN 0-7506-1068-9, 1991, p.256-266
- [3] I.H. Hutchinson, « *Principals of plasma diagnostics* ».Cambridge University Press (1987)
- [4] J.A. Bittencourt, « *Fundamentals of plasma physics* ». ISBN 1-8155-1857-2 (1995) pp. 156-166
- [5] D.W Hoffman, J.A Tabock, « *internal stress in Cr, Mo, Ta and Pt films deposited by Sputtering from a planer magnetron source* ».J.Vac.Sci. Technol, 20 355 (1982)
- [6] WIJNGAARD J. H., Communication Balzers, http://www.balzers.fr/docs/Pdf/Metz_
- [7] SCHULZ A., STOCK H –R., MAYR P., STAEVES J., SCHMOECKEL D., «*Surface and Coatings Technology*». 94-95 (1997) 446-
- [8] CUNHA L., ANDRITSCHKY M., REBOUTA L., SILVA R., Thin Solid Films 317 (1998) 351-
- [9] ZENG X. T., ZHANG S., MURAMATSU T., Surface and Coatings Technology 127 (2000) 38.
- [10] LEE Y., JEON G., BAEG H., YANG H., THIN SOLID FILMS 420-421 (2002) 414-
- [11] « *Cours d'obtention des couches minces* », Volume 3 – SFV (Société Française du Vide)
- [12] Y. Benlatreche, « *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN,CrVN) et modification de l'arête de coupe* », Thèse n°2011-ENAM-0014
- [13] A. Richard, Durand A.M., Edition In Fine ISBN 2-84046-038-6, pp 145-150. (1995)
- [14] A.Mahjoub. « *Techniques d'élaboration des couches minces* ». Cours 2ième année Master Univ. d'O.E.B 2010/2011
- [15] L.AISSANI « *Etudes des propriétés physico-chimiques de carbures de nitrures et carbonitrures de chrome sur des substrats en aciers à outils* », Mémoire de Doctorat 2016
- [16] I.RAHIL, « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron* », thèse de doctorat-ENAM-0051. (2013)
- [17] C. Labidi, « *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface*», Thèse de doctorat, n°2006-ENAM-0058

- [18] B. Borer, A. Sonnenfeld, Ph. Rudolf von Rohr, *Surface and Coatings Technology*» 201 (2006) 1757-1762.
- [19] StojanS.Djokic, «*Electrodeposition, Structure*», NY Springer 2010.
- [20] P. Hones, These de doctorat N°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2000).
- [21] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*. 515 (2006) 1229–1249.
- [22] R.Gheriani, « *influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers* », thèse de doctorat, U. Constantine (2005)
- [23] W. D. Münz and G. Hessberger, *Vak. Tech.* 30, 78 (1981).
- [24] M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, *Thin Solid Films* 122, 115 (1984).
- [25] A. C. Raghuram and R. F. Bunshah, *J. VAC. Sci. Technol.* 9, 1289 (1972).
- [26] G. R. Sawyer, P. M. Sargent, and T. F. Page, *J. Mater; Sci.* 15, 1001 (1980).
- [27] T. Takahashi and E. J. Freise, *Philos. Mag.* 12, 1 (1965).
- [28] E. A. Almond, *Vacuum* 34, 835 (1984).
- [29] C. A. Brookes, in *Science of Hard Materials*, IOP Conference Series No. 75, edited by E. A. Almond(IOP, Bristaol, 1986), p. 207.
- [30] J. E. Sundgren, unpublished thin films results.
- [31] J. N. Plendle and P. J. Gielisse, *Phys. Rev. B* 125, 828 (1962).
- [32] J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* 41, 1664 (1970).
- [33] L. E. Murr, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys* (Addison Wesley, Reading, (1975), p. 285.
- [34] G. Grimvall and M. Thiessen, in Ref. 18, p. 61.
- [35] P. Hansen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [36] R. W. Armstrong, I. Codd, *Philos. Mag.* 7, 45 (1962).
- [37] S. Komiya, S. Ono, and N. Umezu, *Thin Solid Films* 45, 473 (1977).
- [38] P. E. Wierenger, A. G. Dirks, *Thin Solid Films* 119, 375 (1984).
- [39]. D. E. Jacobsson, R. F. Bunshah, and R. Nimmagadda, *Thin Solid Films* 63, 333 (1979).
- [40] Harris S.G, Doyle E.D, Vlasveld A.C, Audy J, Quick D., *Wear* 254 (2003) 723-734
- [41] Huber P, Manov A D, Mändl S, Rauschenbach B., *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1243- 1247
- [42] Youn J. Kim_, Tae J. Byun, Jeon G. Han., *Surf. Coat. Technol.* 112 (1999) 123-128

- [43] Wuhrer R, Yeung W.Y., Scripta Mater. 50 (2004) 1461-1466
- [44] Walker J.C, Ross I.M, Reinhard C, Rainforth W.M, Hovsepian P.Eh., Wear 267 (2009) 965-975
- [45] Hovsepian P.Eh, Ehiasarian A.P, Braun R, Walker J, Du. H., Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2702-2708
- [46] Hauert R, Patscheidder J., Advanced Engineering Materials 5 (2000) 247-259
- [47] Burakowski T, Wierzcho T., Engineering of metal surface, WNT, Warsaw, (1995) (in Polish)
- [48] Yongfeng Li, Ping Liu, Xiangdong W, Haiyun J., Jianfeng Y, GuanJun Qiao , Scripta Materialia 63 (2010) 185-188
- [49] Jian-Feng J, Hai-Shun Wu_, Haijun J., Physica B 381 (2006) 90-98
- [50] Musil J., Surf. Coat. Tech. 125 (2000) 322
- [51] M. Nordine, M. Larosson, S. Hogmark, Surface and Coatings Technology, 106, 234- (1998).
- [52] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hraby, J. Musil, J. Vleck, Surface and Coatings Technology, 112 162 (1999).
- [53] R. Gahlin, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, G. Hakosson, Surface and Coatings Technology, 76-77 (1995) 174-
- [54] A. Lousa, J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, F. Montala, L. Carreras, Surface and Coatings Technology 146-147, 268 (2001).
- [55] Schulz A., Stock H-R., Mayr P., Staeves J., Schmoeckel D., Surface and Coatings Technology 94-95, 446 (1997).
- [56] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, R. Silva, Thin Solid Films 317, 351 (1998).
- [57] R. Manory, Surface Engineering 3, 233 (1987)
- [58] R. J. Rodríguez, J. A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sanchez, R. Martinez, C. Labrugere, M. Lahaye , A. Guette, Vacuum 67(26), 559 (2002)
- [59] I. Moussaoui « *étude théorique de quelques combinaisons chimiques dans les matériaux métalliques* » Thèse doctorat U. Constantine 2010.
- [60] Fiche jcpds N° 00-002-0956.
- [61] Handbook of chemistry and physics Editor Robert C. East, Ph.D. 58th Edition 1977-1978

[62] J.C. Chuang, S.L. Tu, M.C. Chen, Sputter-deposited Mo and reactively Sputter-deposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion, *Thin Solid Films*. 346 (1999) 299–306.

[63] 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.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre présente les différentes techniques d'élaboration des couches pour cette étude, nous sommes intéressés à la formation puis à la caractérisation de couches minces. Nous allons alors décrire les méthodes que nous avons utilisées ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

II.2. La pulvérisation cathodique

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est l'une des techniques de dépôt les plus couramment utilisées en industrie pour obtenir des revêtements de type métallique ou céramique où les éléments entrant dans la composition des dépôts sont introduits sous forme solide dans l'enceinte de dépôt. Ils sont ensuite mis en phase vapeur avant de se déposer sur substrats placés en face de la cible. C'est une technique très avantageuse en ce sens qu'elle est simple, permet des dépôts denses et adhérents à température relativement basse par rapport à ceux obtenus avec le mode CVD. Elle consiste à pulvériser la cible polarisée cathodiquement vers le substrat polarisé anodiquement (Figure II.1). Le champ électrique crée entre les deux électrodes (cible et substrat) provoque l'ionisation du gaz inerte (argon le plus souvent). Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes pulvérisés de la cible, déposée sur le substrat sous l'effet de l'impact ionique. Les atomes pulvérisés sont généralement neutres [1].

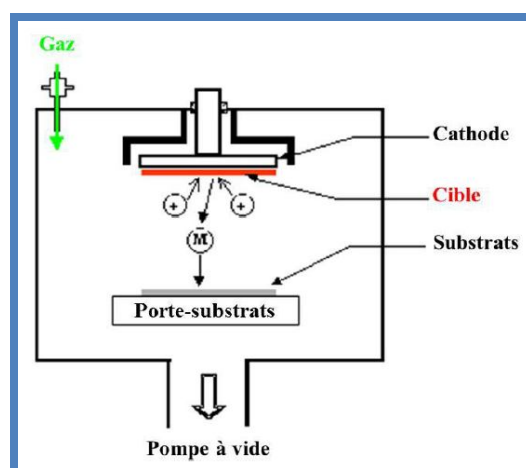


Figure II.1 : Principe de la pulvérisation cathodique [1].

II.2.1. La pulvérisation cathodique magnétron :

Le principe de la pulvérisation cathodique en courant continu peut être décrit brièvement comme suit : une cible, à partir de laquelle un film sera synthétisé, est placée dans une enceinte à vide, où un substrat est fixé sur le porte échantillon qui fait face à la cible et un gaz, généralement de l'argon, est introduit dans l'enceinte. Quand une différence de potentiel suffisante est appliquée entre la cible et le substrat, les électrons libres présents dans l'enceinte sont accélérés et ionisent par collisions avec les molécules rencontrées. Ces ions positifs sont attirés par la cathode (cible) où ils expulsent des atomes et des électrons qui sont accélérés à leur tour et produisent de nouvelles ionisations. Si la pression répond aux conditions de déclenchement du plasma (1-10 Pa), le phénomène s'amplifie jusqu'à un état d'équilibre dans lequel les neutralisations compensent les ionisations. Durant la décharge, les ions positifs issus du gaz ionisé éjectent les atomes de la cible qui vont migrer dans toutes les directions de l'enceinte à vide jusqu'à ce qu'ils rencontrent une surface où ils peuvent s'y condenser. [1]

II.2.1.1. La pulvérisation cathodique magnétron RF:

Ce type de procédé consiste une amélioration à la pulvérisation classique, nous avons vu qu'un plasma est composé, entre autre, de cations et d'électrons. La pulvérisation cathodique classique. Elle permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus importantes qu'en pulvérisation cathodique simple. Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode du champ électrique. L'intensité du champ magnétique de ces aimants, au voisinage de la cible est parallèlement à sa surface, est de quelques centaines *Gausse* (Figure II.2) [1,2]. Il permet de confiner les électrons autour de la cathode et la croître de taux d'ionisation du gaz, qui peut augmenter fortement la vitesse de dépôt.

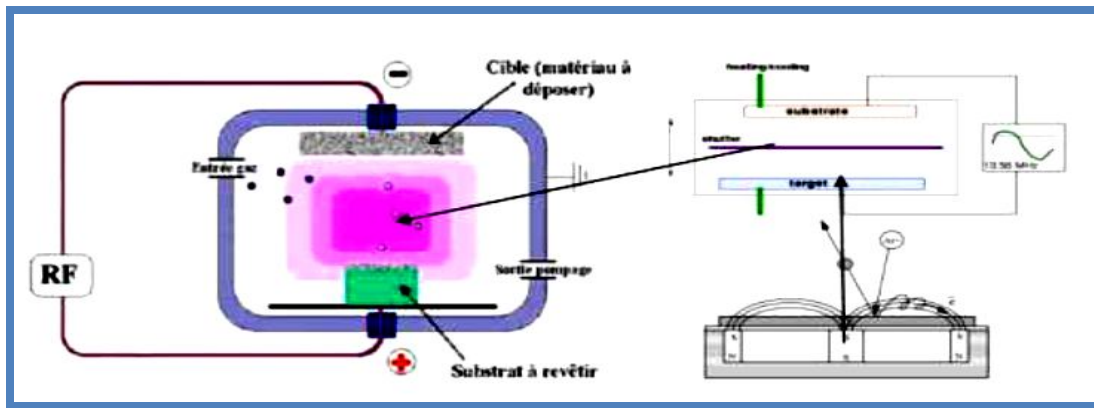


Figure II.2 : La pulvérisation cathodique magnétron RF [1]

II.2.2. Procèdes d'élaboration des couches minces

La machine qui est support de notre étude se compose de trois parties ; le milieu du dépôt (formation du plasma), un système de pompage et une armoire électrique

II.2.2.1. Le système de pompage :

Le pompage s'étale à vingt-quatre heure pour créer un vide résiduel satisfaisant ($1-2 \times 10^{-4}$ Pa), le système en lui-même est constitué deux pompes '1' qui peut atteindre un vide de 10^{-5} Pa. Un vide secondaire est obtenu grâce à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique

II.2.2.2. L'enceinte de dépôt

Le vide dans l'enceinte et le flux (100 sccm max) d'introduction des gaz sont commandés respectivement par des jauges de *Pirani* et *Penning* et des débitmètres massiques. Avant toute élaboration de films nous avons nettoyé la cible et les substrats par décapage ionique par introduction de l'Argon pur dans l'enceinte milieu en acier inox refroidie par de l'eau qui circule au niveau des parois, un générateur R.F (13,56 MHz) de puissance variable de 0 à 1250 W et Un aimant permanent sont placés et relia à la cible pour améliorer le rendement. Les pertes en puissance réfléchi ont été maintenues en dessous de 10% de la puissance fournie, Un cache en inox placé pour arrêter le transport et l'émission des atomes lorsque s'avère nécessaire permet d'une part de l'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en ouvrant le cache une fois que le régime permanent sur la cible est atteint.

II.2.2.3. Armoire électrique de contrôle

Le contrôle de l'ensemble, début ou arrêt du pompage, l'ouverture des vannes d'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enclume et dans la gorge de la pompe secondaire et aussi la température de cette dernière se font à l'interface par un automatisme bien adapté.

II.3. Nettoyage des substrats

II.3.1 .Nettoyage mécanique

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

II.3.2 .Nettoyage chimique :

Quelques soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film. Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante:

- Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Ethanol (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau dés ionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation. [3]

II.3.3 .Nettoyage ionique :

La figure II.4, décrit un dispositif de décharge à courant continu (décharge DC) dans lequel le substrat est placé au niveau de la cathode, dans le but d'attirer les ions positifs Ar⁺ du plasma créé dans l'espace inter-électrodes.

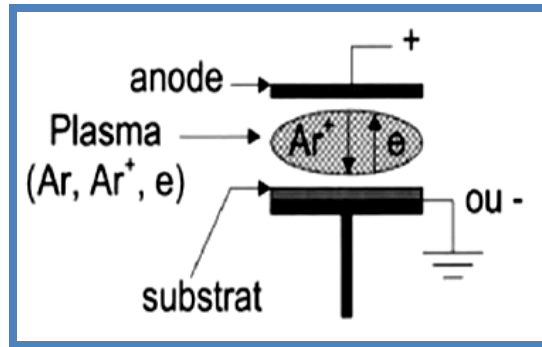


Figure II.3 : Schéma de principe d'un nettoyage ionique [4].

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat *in situ* par des ions argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats. L'argon (gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais par accélération de ses ions vers la surface du substrat, on transfère une quantité de mouvement à la surface à décaper par interactions ions-surface. Ainsi, grâce au bombardement ionique, les couches indésirables, adsorbées à la surface des substrats, sont adsorbées par pulvérisation. [4].

II.3.4. Nettoyage de la Cible de pulvérisation :

Le nettoyage des cibles par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches nitrurées formées lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés après l'ouverture de l'enceinte.

II.4 .Pré pulvérisation de la cible :

Il est indispensable de nitrurer la cible avant chaque dépôt, un état transitoire pendant lequel la pulvérisation est effectuée le matériau est déposé sans apport en azote alors une pré-pulvérisation consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt pendant un temps de 5 à 10 minutes par ailleurs une composition non homogène de la couche obtenue.

II.5 .Méthodes de caractérisation

II.5.1. Caractérisations physicochimique

II.5.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées

dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes résiduelles [1].

➤ **Principe :**

Dans un réseau cristallin, l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est appelée distance inter réticulaire (Figure II.5). Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffracté par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté.

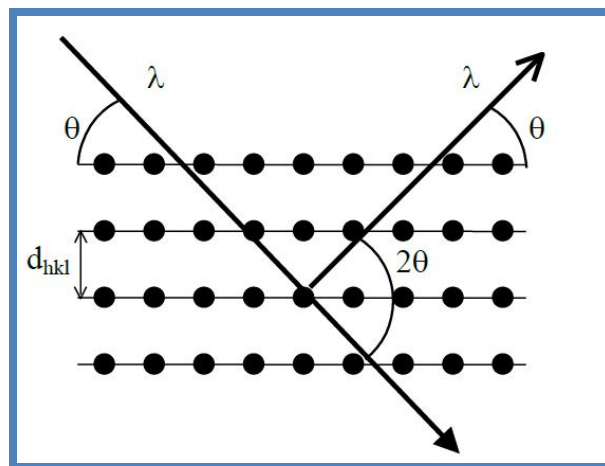


Figure II.4 : *Principe de la diffraction des rayons X [1].*

La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg :

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

Où :

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

θ : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion,

λ : longueur d'onde du faisceau incident de rayons X.

➤ **Configuration Bragg-Brentano:**

En diffraction X, la configuration Bragg-Brentano (Figure II.6), appelée aussi $\theta/2\theta$ est la plus utilisée. L'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double $\omega' = 2\omega$. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible, et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence [5].

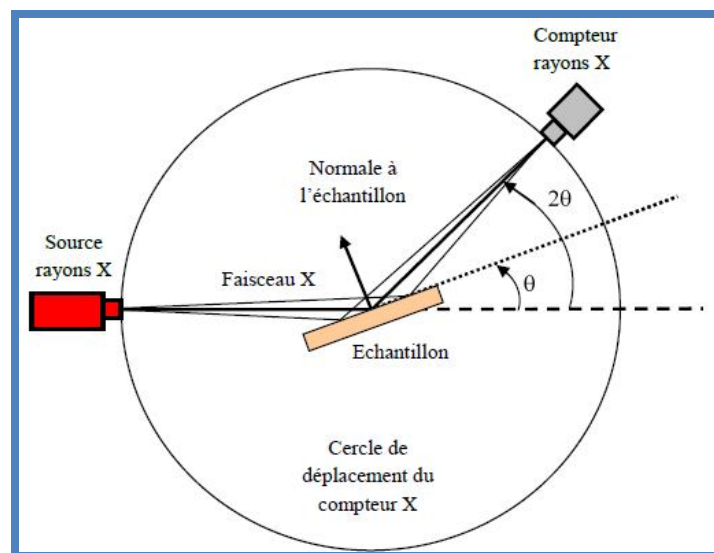


Figure II.5 : Configuration Bragg-Brentano [5].

II.5.1.2 .Spectrométrie X (EDS) et (WDS)

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons peut être analysé grâce à deux techniques: la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) et la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Couplés au MEB, les détecteurs EDS et WDS permettent de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec

une pénétration d'environ quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié.

Le détecteur EDS se présente sous forme d'un monocristal de silicium dopé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement.

Pour les deux techniques WDS et EDS, chaque raie d'émission est une réponse de l'élément excité. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments détectés. Ainsi avec cette analyse, la composition des films peut être calculée. Nos travaux ont été réalisés avec une tension de 5 kV afin de localiser le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt (environ 300 nm dans une couche de nitrure de chrome) ; ces conditions permettent d'avoir une bonne résolution mais nécessitent de travailler sur les raies de basse énergie [5].

II.5.1.3. La spectroscopie des photoélectrons XPS

L'intérêt de cette technique réside dans la variation des énergies de liaison des électrons. C'est une technique qui permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau sur une profondeur de quelques dizaines de nm. Depuis deux décennies, cette méthode s'est imposée comme l'un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs: l'analyse quantitative et l'information sur la nature chimique des éléments. Afin d'identifier les composés chimiques formés lors de l'élaboration des films, une analyse complémentaire à la diffraction de rayons X a été utilisée : la Spectroscopie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopie for Chemical Analysis) Ainsi, nous pouvons vérifier si la surface est oxydée, mais aussi la nature et la proportion des éléments chimiques qu'elle contient ainsi que leur état moléculaire initial. Avec cette méthode, tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium.

II.5.2. Caractérisation morphologique

II.5.2.1 Le profilomètre optique

Le profilomètre optique fonctionne selon le principe de l'interféromètre de Michelson (figure II.7). Un faisceau lumineux passe par un objectif qui le focalise sur la surface de l'échantillon. Au sein de l'objectif, il est séparé par une lame semi-réfléchissante. D'un côté, le faisceau de référence se réfléchit sur un miroir de référence fixe ; de l'autre côté, le faisceau de mesure se réfléchit sur l'échantillon observé. Celui-ci se translate suivant l'axe d'incidence du faisceau de mesure. Ainsi chaque hauteur de l'échantillon passe dans le plan focal de l'objectif. La recombinaison des deux faisceaux crée des franges d'interférence lumineuses, claires là où les deux faisceaux sont en phase, et sombres dans le cas contraire [6].

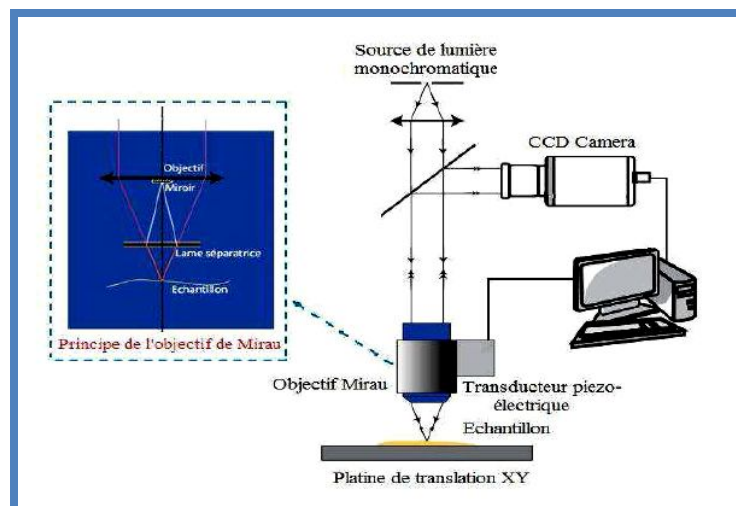


Figure. II.6 : Représentation schématique du principe de l'interférométrie [6].

L'écart de hauteur sur la surface de l'échantillon entre deux franges claires vaut le quart de la longueur d'onde du faisceau lumineux. Un logiciel fait la corrélation entre le glissement des franges lors du déplacement de la table porte-échantillons et la hauteur connue de cette table porte-échantillons. Le résultat est un relevé topographique de la surface de l'échantillon.

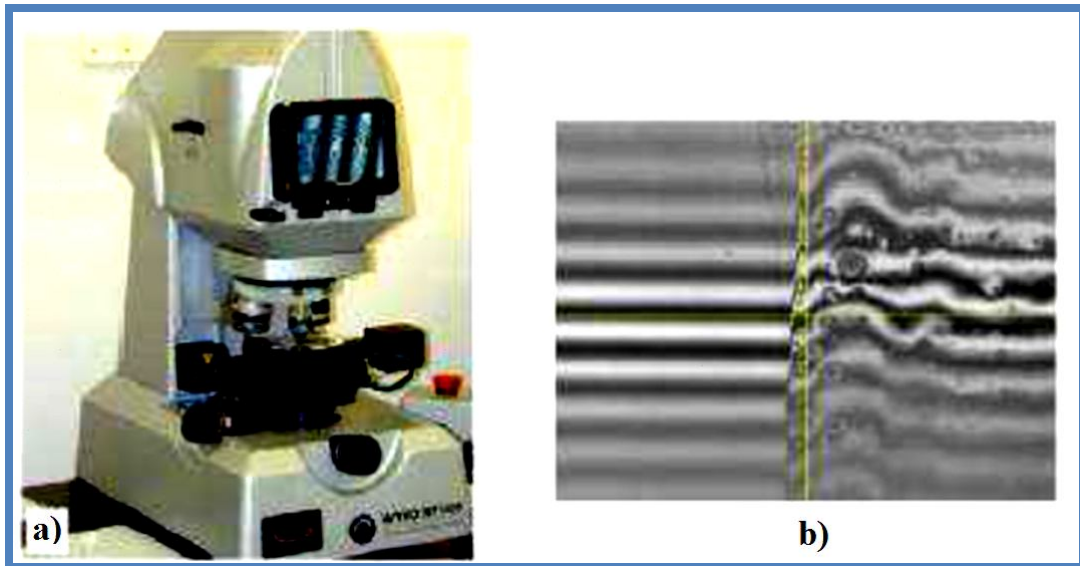


Figure II.7 :(a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100,
(b) Franges d'interférences. [6].

Cette technique permet de cartographier la topologie de surface en 3D, de déterminer la rugosité de surface et d'estimer le volume d'usure après des essais de tribométrie en exploitant les cartographies 3D des traces de frottement.

II.5.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

En Microscopie Électronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \times 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Fig. II.9.A). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

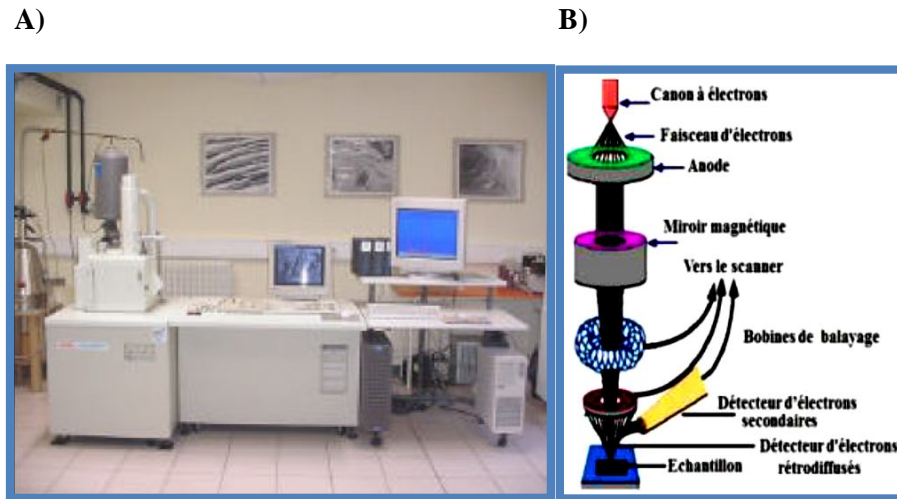


Figure. II.8 :(A) *Le microscope électronique Jeol JSM-5900 LV ;*

(B) *Principe du MEB [7].*

La Microscopie Électronique à Balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenue après clivage du substrat de silicium) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ. Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV (Figure II.9.B). Outre la vérification de l'épaisseur des couches et leur morphologie, cette technique nous a permis d'observer l'arête de coupe des couteaux avant et après l'usinage ainsi que le recul des dépôts [7].

II.5.2.3. Microscope à force atomique (AFM) :

Le microscope à force atomique (AFM) est couramment employé pour caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. Son principe est relativement simple. Une pointe très fine (20-30 nm de rayon), montée à l'extrémité d'une lame élastique appelée « cantilever » est mise en contact ou maintenue à quelques nanomètres de la surface à inspecter. La détection des forces inter atomiques entre la pointe et l'échantillon modifie l'inclinaison du cantilever suivant les dénivellations de la surface. Pour quantifier ces variations, un faisceau laser est envoyé à la surface de la lame.

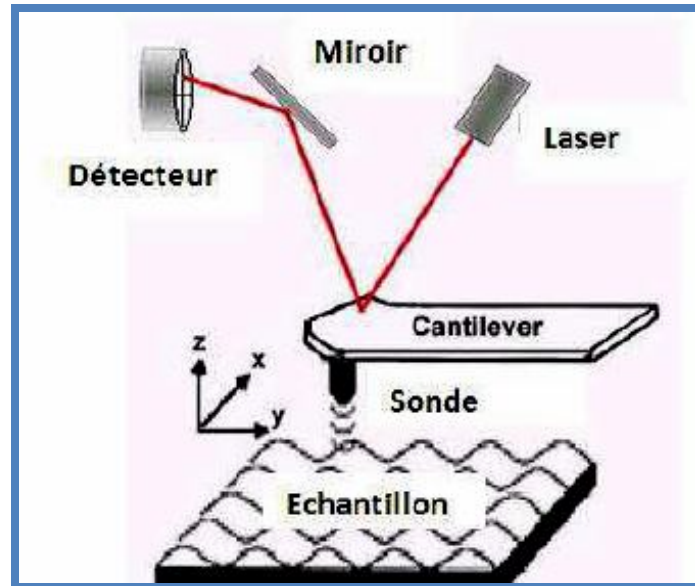


Figure II.9 : Principe du dispositif de l'AFM [8].

La position du faisceau réfléchi sur une barrette de cellules photo électriques est directement reliée à l'inclinaison du cantilever. L'enregistrement des déplacements successifs de la lame donne une cartographie de la surface étudiée. La figure II.10 présente le schéma de principe de l'AFM (Atomic Force Microscopy). L'AFM trouve tout son intérêt dans l'analyse des couches minces ou des revêtements. Elle permet d'analyser des matériaux isolants comme conducteurs dans l'air, dans une atmosphère contrôlée ou encore dans une solution. L'appareil utilisé pour ce travail est un Digital Instrument Nano-scope multimodes. Ses caractéristiques sont:

- Balayage (x, y) de quelques nm jusqu'à 140 μm et jusqu'à 3 μm en z,
- Résolution atomique et résolution en z de l'ordre de la fraction de nm,
- Analyse multi modes : mode contact et mode résonant [8]

II.5.3. Mesure de l'épaisseur :

Il existe deux méthodes de mesures de l'épaisseur des revêtements qui se traduisent par d'une part la technique du MEB par le clivage des échantillons et d'autre part par le profilomètre optique (Wyko) logiciel qui permet d'avoir l'épaisseur des films déposés.

II.5.4. Caractérisation mécanique

II.5.4.1 Contraintes résiduelles

a- Origine des contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtements de protection ou bien en mécanique. En effet, les états de contraintes constituent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [9].

Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l'élaboration des couches minces, la mise en forme, l'usinage, l'assemblage ou par sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques [10].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont constituées globalement de deux parties (Figure II.11) ; les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par:

$$\sigma_m = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (II.2)$$

Où : σ_m , σ_{int} et σ_{th} sont respectivement la contrainte moyenne mesurée, la contrainte intrinsèque et la contrainte thermique.

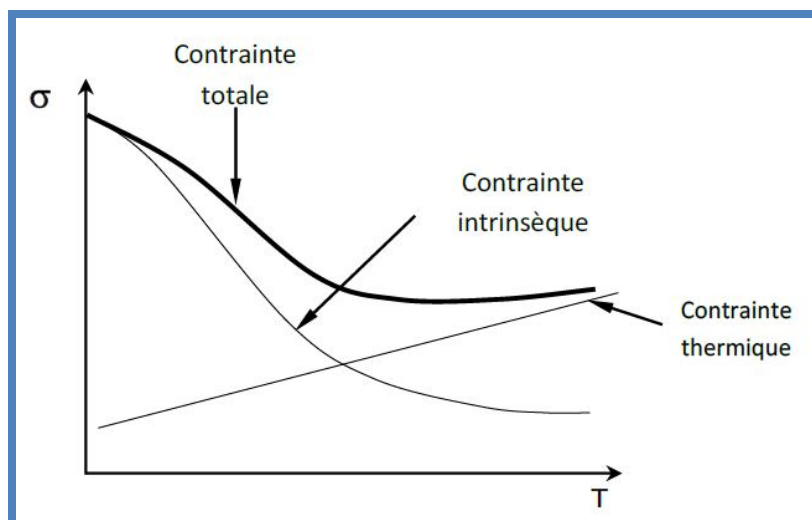


Figure II.10 : Schéma de la contribution des contraintes thermique et intrinsèque [5].

La contrainte intrinsèque résulte de la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase. Par conséquent on peut écrire la contrainte résiduelle sous la forme suivante [11] :

$$\sigma_m = \sigma_{th} + \sigma_c + \sigma_\phi \quad (II.3)$$

Où : σ_c , σ_ϕ sont respectivement la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase

- **Contrainte de croissance** : on distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoque une contrainte en tension, et la contrainte en volume où la couche en croissance est bombardée par des espèces de la pulvérisation cathodique (c'est le martèlement ionique). Les modèles de *Windischmann* [12] et *Davis* [13] donnent une bonne approximation de la contrainte des couches obtenue sous bombardement ionique.
- **Contrainte de changement de phase** : la précipitation ou le changement de phase dans un film provoquent une variation de volume et une contrainte résiduelle.
- **Contrainte thermique** : elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement de dépôt. La contrainte thermique est donnée par la relation suivante:

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha_s - \alpha_f}{T_d - T_0} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (II.4)$$

Avec: α_s et α_f les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film, T_d et T_0 la température de dépôt et la température ambiante, E_f et ν_f le module d'Young et le coefficient de Poisson du film. [9].

b- Détermination des contraintes résiduelles par interférométrie :

«Méthode des Anneaux de Newton »

Dans les ouvrages d'optique actuels l'expérience des anneaux de Newton est brièvement citée en raison de son caractère historique. Un schéma, quelques lignes de texte et de calcul suffisent pour décrire l'expérience. Isaac Newton (1642-1727) a utilisé une lentille plane

convexe posée sur une lame plane. Il observe les anneaux en lumière blanche, mais également en lumière monochromatique, isolée à l'aide d'un diaphragme placé dans un faisceau de lumière solaire dispersée par un prisme. Les anneaux sont plus nombreux, les rayons de ceux-ci croissent comme la racine carrée de leur numéro d'ordre. En lumière jaune, les anneaux sombres se situent dans des zones où l'épaisseur de lame d'air est un multiple d'une valeur donnée (1/89000 de pouces ou 285 nm). Il remarque également que lorsque les anneaux sont observés par réflexion, la tache centrale est sombre. Par transmission, les anneaux sont moins contrastés et la tache centrale est claire [14].

c- Dispositif d'observation des anneaux de Newton

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R , que la composante σ_z du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par la formule suivante [15] :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (II.5)$$

Où :

E_s : Module d'Young du substrat,

ν_s : Coefficient de Poisson du substrat

e_s : Epaisseur du substrat,

e_f : Epaisseur du film,

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt,

R : Rayon de courbure après dépôt.

Le dispositif des anneaux de Newton (Figure II.12) est un simple appareil optique composé de:

- Une source à vapeur de sodium ($\lambda = 583.9 \text{ nm}$) ;

- Une lame semi-transparente ;
- Un porte-échantillons ;
- Des lentilles de focalisation et de projection [15].

On forme entre la surface courbe de la lentille et le miroir plan, une lame d'air dont l'épaisseur augmente du centre vers la périphérie, c'est le coin d'air. L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente, un appareil photo numérique nous facilite la transmission de cette image à un ordinateur afin de mesurer les diamètres des différents anneaux en utilisant un logiciel d'acquisition « Analysis ». Les mesures des diamètres des anneaux nous permettent de calculer le rayon de courbure de l'échantillon en utilisant la relation suivante :

$$d^2 = 4R\lambda m \quad (II.6)$$

Avec :

d : Le diamètre de l'anneau,

R : Le rayon de courbure de l'échantillon,

λ : La longueur d'onde de la source à vapeur de sodium ($\lambda=589,3\text{nm}$)

m : Numéro de l'anneau.

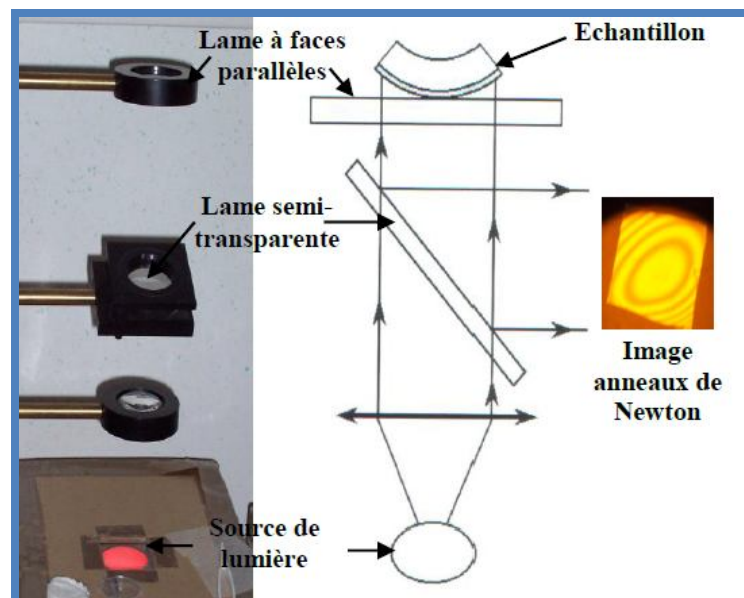


Figure II.11 : Dispositif des anneaux de Newton [7].

La fonction $d^2 = f(m)$ est linéaire, le calcul de la pente de cette fonction nous permet de calculer le rayon de courbure de l'échantillon. On peut alors écrire :

$$R = \frac{\Delta d^2}{4\lambda\Delta m} \quad (II.7)$$

Le remplacement de la valeur du rayon de courbure dans la relation de Stoney permet de déterminer la contrainte résiduelle dans le film.

Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension (Figure II.13). Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative [7].

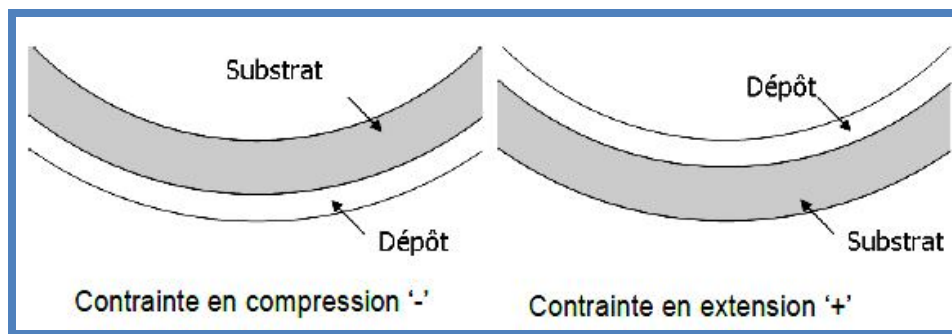


Figure II.12 : Déformation film/substrat en fonction du type de contrainte [7].

II.5.4.2 Dureté et module de Young

La dureté est définie comme étant 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,....

D'une façon synthétique, la dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (II.8)$$

Où :

P_{Max} : Force maximale appliquée par l'indenteur,

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

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 indenteurs 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 [16].

➤ **Microdureté**

La mesure de la microdureté, 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 [16].

➤ **Nanoindentation**

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 nanoindentation.

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.14) localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique [16].

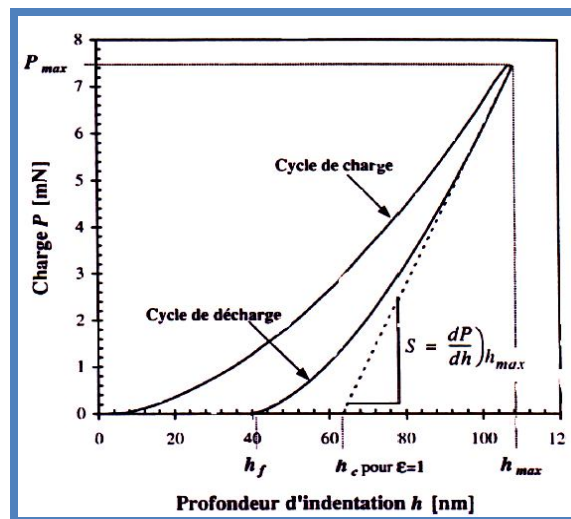


Figure. II.13 : Courbe charge/décharge après nanoindentation [17].

La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique, la nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée par Oliver et al [17] la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau.

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

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (II.9)$$

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

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (II.10)$$

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 exprimée comme $h_c = h_{max} - h_s$ où h_s est la contribution de la déformation élastique (figure II.15). h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S} \quad (II.11)$$

Où ε 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 .

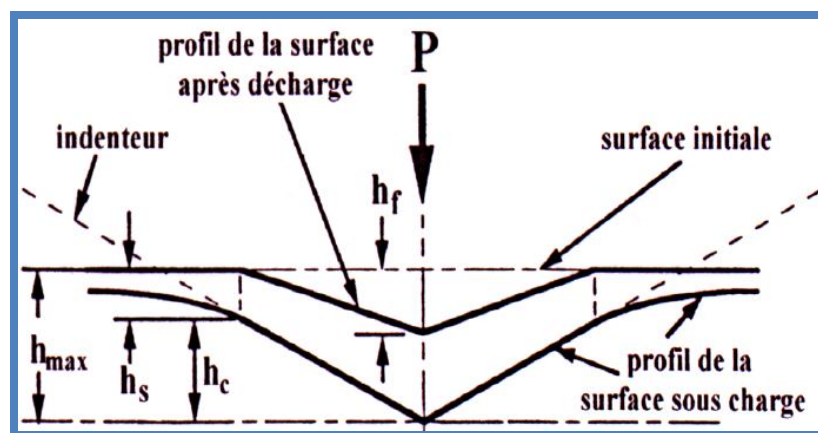


Figure II.14 : Section d'une indentation [17].

II.5.5 .Caractérisation tribologique

II.5.5.1 Détermination de l'adhérence des couches : essai de scratch-test :

Après dépôt et selon leur structure, leurs propriétés mécaniques intrinsèques et l'état de la surface sur laquelle ils sont réalisés, les films obtenus n'auront pas le même accrochage mécanique sur les substrats. C'est là qu'intervient la notion d'adhérence du film. Cette notion est plus que capitale si l'on veut statuer sur le comportement à l'usure des pièces

mécaniques. Si l'adhérence du film élaboré est faible, il est évident que le revêtement ne jouera pratiquement aucun rôle de protection contre les agressions mécaniques [7].

II.5.5.2 Essai de frottement

Le coefficient de frottement et la perte de masse sont des caractéristiques essentielles pour caractériser le comportement tribologique des matériaux. Dans la littérature, les résultats rapportés ont été obtenus grâce à des dispositifs souvent différents et dans des conditions expérimentales diverses tel que la pression, la vitesse... ainsi que des frotteurs de différentes natures. De ce fait, pour étudier la résistance à l'usure des revêtements dont le métal constituant la base est le molybdène, le tribomètre par essai de frottement alterné à grand débattement pour l'étude de l'usure des revêtements développés [7].

➤ Principe de la technique :

Le tribomètre utilisé pour les essais a été effectués sur un tribomètre « Tribomètre CSEM Instrument » (figure II.16). En configuration pion-plan. Les paramètres retenus pour les essais sont une vitesse de glissement de 0.5 m/s et une charge normale de 5N correspondant à l'application industrielle recherchée. L'ensemble des essais a été effectué sans lubrification, dans l'air du laboratoire, pour une durée nominale de frottement est de 10 minutes ce qui correspond à une distance linéaire de 0.3 m. le pion est une bille en acier faiblement allié (100Cr6) de diamètre 5000 μm et le plan est animé d'un mouvement alternatif. Cette configuration entraine une expulsion des débris d'usure en dehors de la zone de frottement. La charge appliquée au contact est de 5 N avec un frottement alternatif. Toutes les 8 secondes et un diamètre de la trace sera 4.5 ou 7 mm [7].



Figure II.15 : Tribomètre configuration Pion/Plan CER Arts et Métiers Paris Tech [7].

II.6. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, nous avons présenté la pulvérisation cathodique magnétron RF, puis la technique de dépôt des couches minces déposées. Les différentes techniques expérimentales, de caractérisations structurales, morphologiques, mécaniques et tribologiques. Le tableau II.1 résume les techniques de caractérisation utilisées pour caractériser et déterminer les propriétés des revêtements.

Tableau II.I : *Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée*

Propriétés	Technique
Disposition des films	Pulvérisation cathodique Magnétron RF
Phases+Structures cristallins+taille de grain	DRX
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS
Morphologie des couches	MEB
Topographie de surface et rugosité	AFM
Epaisseurs des couches	Profilomètre optique, MEB
Contraintes	Les anneaux de Newton
Dureté et module de Young	Nanoindentation
Adhérence et mode d'arrachement des couches	Scratch-test
Coefficient de frottement et résistance à l'usure	Test d'usure, contact en mouvement alternatif

REFERENCES CHAPITRE II ;

- [1] Y. Benlatreche, « *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe* », Thèse n°2011-ENAM-0014
- [2] J.Tranchant « *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contrainte – cas de MoCr et de nano-canaux de carbone* ». These de doctorat.
- [3] W. Kern, D. A. Puo-Tinen, « *Cleaning solution based on hydrogen for use in silicon semiconductor technology*», R.C.A. Review 31 (2), 187-206, 1970.
- [4] A.SIAD «*Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive*», Thèse n°2016-ENAM-0024
- [5] 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.
- [6] A. Anders, Thin Solid Films, 518 (2010) 4087.
- [7] 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
- [8] P.M. Martin, « *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*», Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd ed., William Andrew, 2009.
- [9] R. O. E. Vinjgen, J. H. Dautzenberg, « *Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films*», Thin Solid Films 270 (1-2), 264-269, 1995.
- [10] M. A. Djouadi, « *Effets collisionnels et la contrainte interne et la structure de Bore déposé sous assistance ionique* », Thèse de Doctorat n°2369-1993 Université Paris-Sud Centre d'Orsay, 1993.
- [11] A. Bosse boeuf, Thèse de Doctorat n°2223-1989, « *Caractérisation de nitrures diélectriques déposés par pulvérisation ionique réactive : Applications en microélectronique* », Université Paris-Sud Centre d'Orsay, 1989.
- [12] H. Windischmann, «*An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering*», Journal of Applied Physics 62 (5), 1800-1807, 1987.
- [13] C. A. Davis, «*A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment*», Thin Solid Films 226 (1), 30-34, 1993.
- [14] Hayat BERKANE «*élaboration et caractérisation de revêtements durs Ti-Al, Ti-Al-N et Al-Cr-N*», Mémoire de magistère U. Constantine 2012

[15] G. G. Stoney, Proc. R. Soc. (London) A82, 172, 1909.

[16] 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

[17] 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.

Chapitre III
Etude du comportement structural,
mécanique et
tribologique des couches minces
de MoN,ZrN

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une étude comparative des propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques des couches binaires de ZrN et MoN en faisant varier plusieurs paramètres tels que : La composition chimique, le taux en azote, le temps de dépôt...etc., et comparer ensuite les propriétés de ces films binaires, ce sera une étude qui précède celle des dépôts ternaires de MoZrN dans le chapitre qui suit pour avoir en fin de parcours toutes les caractéristiques techniques des composés de ZrN, MoN et MoZrN pour pouvoir ainsi tirer les conclusions adéquates. Le substrat en acier XC100 (AFNOR-10027) est composé (en % mass.) de : 97.8 % de fer, 1.17 % de Carbone, 0.16 % de Chrome, 0.13 % de Mn et de 0.21 % de Ni en plus de traces de Mo, P, S, Si et V. (tableau III.1).

Tableau III.1: *Composition chimique de l'acier XC100 [1]*

Eléments	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	S	P
C % (masse)	1.17	0.16	0.13	/	0.21	/	/	/

Cet acier est découpé, bien façonné et tronçonné en petits échantillons en forme de disques de diamètre (12.5 mm) et d'épaisseur (2 à 3 mm) pour empêcher les effets d'ombre. Ces échantillons ont été aussi utilisés pour : l'analyse des couches minces par diffraction des rayons X- mesure de la composition chimique.- étude de la stabilité thermique des films- mesure de la nano-dureté- et des tests tribologiques.

Sur (la figure III.1), nous constatons que le substrat présente une structure d'un mélange de ferrite et perlite fine et d'une absence des joints.

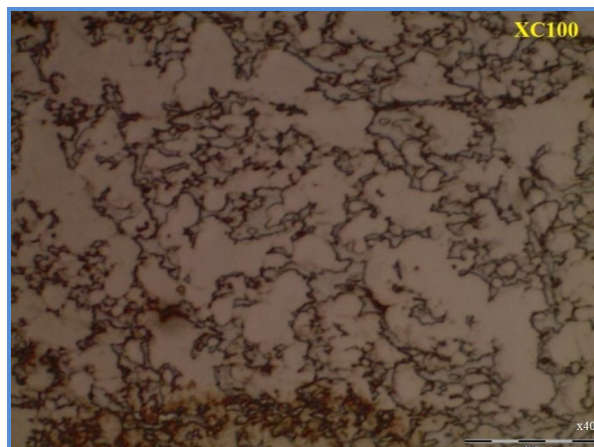


Figure III.1: *Imagerie du substrat XC100*

III.2. Etude et caractérisation des nitrures de Zirconium

Dans cette partie de ce chapitre III, nous présentons une étude des propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des films de ZrN. L'attitude tribologique n'est pas une propriété interne qui est liée aux matériaux, mais qu'elle dépend des caractéristiques mécaniques et structurales des deux matériaux en liaison et des conditions d'essai. Nous expliquerons au fur et à mesure les comportements tribologiques de nos revêtements.

III.3. Formation des nitrures de zirconium

III.3.1. Caractérisation structurales des nitrures de zirconium

Des observations (au M.E.B et A.F.M) de la surface du film de ZrN (à 20 %N₂) sont présentées sur la figure III.2. D'après cette figure, la surface rugueuse (RMS = 49 nm) poreuse et compacte (de ce film) présente une structure colonnaire en coupe; cette structure est constituée par des agglomérations aigues de différentes tailles.

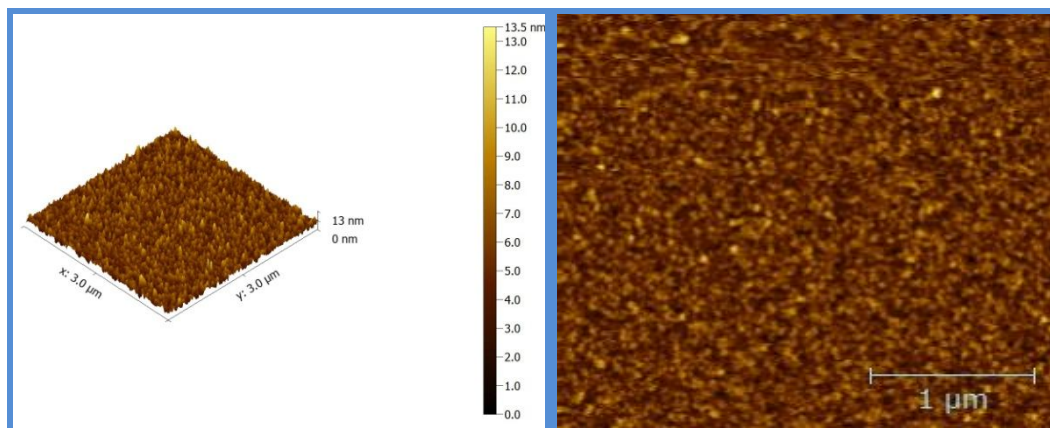


Figure III.2: *Morphologie obtenues aux MEB et au AFM d'une couche de ZrN déposée à 20 % N₂.*

Sur la figure III.3, nous avons présenté les spectres d'analyse surfacique par (EDS) des échantillons de Zr-N déposés à 10 et 20 %N₂ pur. Nous constatons la présence des éléments (Zr, N, et O). En effet, les pics du zirconium se situent à 460 et 485 eV caractéristiques de (L_{1, 2}), le pic correspondant à l'azote se situe à 380 eV caractéristique de K_{α1}, et celui de l'oxygène à 515 eV (de faible teneur dans le cas des couches de Zr-N déposées à 10% N₂).

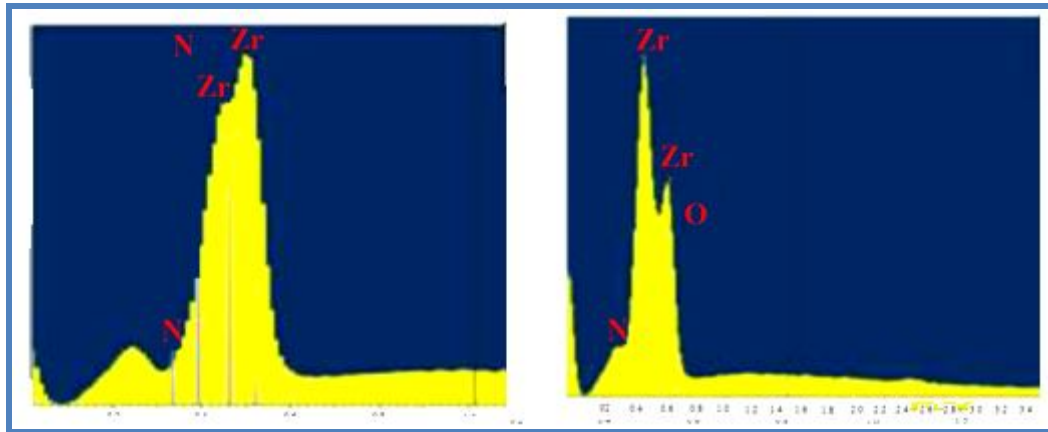


Figure III.3 : Spectre EDS des couches de Zr-N: a) 10 %N₂ • b) 20 %N₂ (5KV).

A fin de déterminer les conditions d'obtention des deux phases Zr₂N et ZrN, nous avons préparé une série d'échantillons obtenus à différents pourcentages d'azote dans le plasma (5%, 10%, 15%, 20% et 25 %N₂). Quant aux paramètres de dépôt, nous les avons fixés et représentés sur le tableau III.2.

Tableau III.2: Conditions opératoires de dépôt de Zr_xN_z obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

Pourcentage (Ar, N ₂)	(95%, 5%), (90%, 10%), (85%, 15%) (80%, 20 %), (75%, 25 %)
Tension appliquée à la cible de Zr	-900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Puissance appliquée à la cible de Zr	550W
Temps de dépôt	20mn
Pression de travail	0.4 Pa
Décapage cible et substrat: Si <100>, XC100	5 à 7 mn

Les épaisseurs, les phases, les teneurs en azote et teneurs en zirconium sont reporté dans le tableau III.3. En réalité le nitrure Zr₂N est obtenu à partir du pourcentage d'azote dans le plasma (15% N₂, 24.5% en Zr), le nitrure de zirconium n'a pas été détecté par la DRX à 19.6% de Zr et 10% N₂. A 20% N₂ et 21.8% Zr il y a formation de phases (Zr₂N et ZrN). La stœchiométrie est difficile à atteindre entre l'azote et le zirconium. [2,3, 4, 5].

Tableau III.3: Rapport N/Zr et épaisseur des couches de Zr-N réalisées à différents pourcentages d'azote.

%N ₂	%Zr	N/Zr	Temps (mn)	Epaisseur	Phases
5	23.4	0.213	20	980	Zr
10	19.6	0.518	20	960	Zr + oxyde
15	24.5	0.621	20	950	Zr ₂ N+ oxyde
20	21.80	1.010	20	935	Zr ₂ N+ Zr N+ oxyde
25	18.62	1.171	20	915	Zr N+ oxyde

III.3.1.1. Analyse par DRX

Le nitrure de zirconium est un matériau céramique dur similaire au nitrure de titane et est un matériau réfractaire de type ciment. Ainsi, il est utilisé dans les réfractaires, les cermets et les creusets de laboratoire. Lorsqu'il est appliqué à l'aide du dépôt physique en phase vapeur procédé de revêtement, il est couramment utilisé pour le revêtement de dispositifs médicaux, des pièces industrielles (en particulier des trépan de forage), des composants automobiles et aéronautiques et d'autres pièces sujettes à l'usure élevée et des environnements corrosifs. [19]

Le nitrure de zirconium a également été suggéré comme doublure de réservoir de carburant de peroxyde d'hydrogène pour les fusées et les avions.

L'analyse par les rayons X pour différentes compositions de Zr_xN_z révèle l'existence de structures cubiques. Alors que pour différentes valeurs de concentrations d'azote le diagramme de diffraction des rayons X prend une autre allure. Dès que x augmente l'intensité du pic (200) diminue avec une ouverture de ce dernier, et nous revoyons la réapparition du pic (111), ceci indique que des changements de structure ($z \geq 1.29$) pour les CFC apparaissent (même constatation) pour Johansson et al. [6,7]. Au delà de cette valeur de nouvelles structures voient le jour comme : (320) et (042), comme les composés (Zr_xN_z) avec x=3, z=4 orthorhombique [8,9] et la naissance de la phase ZrN (CFC) à 800°C. Sur la figure III.4, pour des taux dont $z \leq 1$ et $z \geq 0.78$, nous constatons l'existence de l'orientation (111), tandis que pour les valeurs de $z \geq 1.02$ nous observons l'orientation (200). Le changement de la texture ZrN de (111) à (200) est opéré alors par une variation de température.

La polarisation du substrat tend à rectifier et modifier les propriétés des revêtements de ZrN ainsi la dureté augmente, l'adhérence diminue avec des dépôts plus dense.

Quand nous augmentons la polarisation du substrat (du silicium) à partir de la valeur ; 0, -25,-50,-75, jusqu'à -100, l'orientation cristalline des couches minces de ZrN change progressivement de (200) à (111).

D'après *Pilloud et al.* [11] l'orientation cristalline se fait de (200) à (111), pour les dépôts de ZrN par PVD. Cependant *Zhitomirsky et al* [10] pour des cas de dépôt par évaporation par arc affirment qu'il n'y a pas de changement d'orientation cristalline de (200) vers (111)

Nous avons présenté la figure III.4 Les spectres de diffraction des rayons X des nitrures de zirconium obtenus pour différents pourcentages d'azote dans le plasma. D'après la figure, nous constatons :

Pour ZrN_z ($z=0.79$) il y a présence de la phase d'orientation (111), et à moindre intensité la phase (200), quant à la phase (220) elle est presque indétectable. Pour ($z=0.90$) on constate les mêmes remarques. Alors que pour ($z=0.95$, $z=1.00$) le pic de phase (200) est évident et aussi unique.

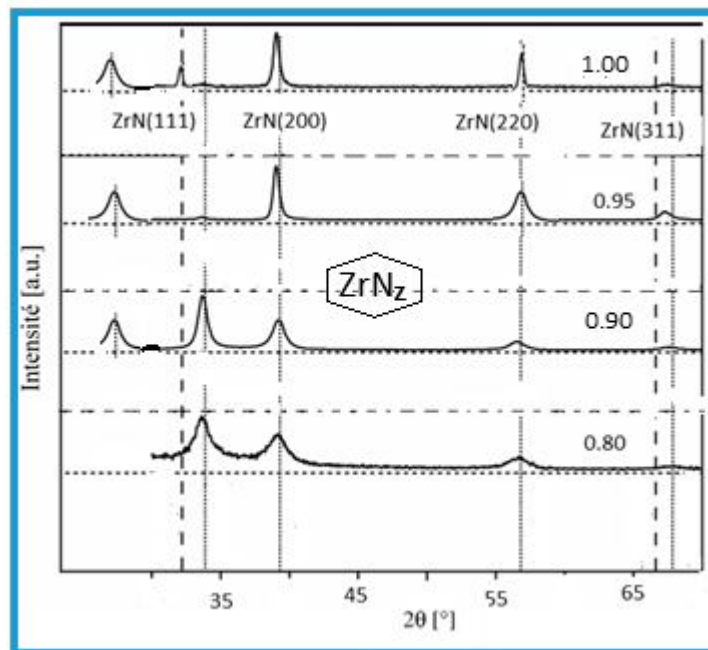


Figure III.4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de couches minces de ZrN_z en fonction de la composition chimique.

L'orientation des couches (200) et (220) pour une faible épaisseur de 40 nm est observée, et lorsque l'épaisseur augmente, les cristaux changent de structure pour l'orientation (111) à partir d'une épaisseur de 550 nm, comme les dépôts de Huang [13] observent une orientation pour (111) au delà de 540 nm. Par ailleurs, le rapport de la composition chimique z semble quasiment constant avec l'épaisseur; Chou et al. [14] ont montré la même chose sur les dépôts de TiN déposée par PVD.

La composition chimique des couches minces de ZrN_z est comprise entre $z = 0.78$ et $z = 1.34$. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X montrent l'existence de deux phases avec une structure cristalline distincte.

Les sommets de ZrN présentent une certaine morphologie qui ressemble beaucoup plus à des pyramides qu'à des cônes. Cette zone est caractérisée par des colonnes qui présentent des faces multi-cristallines, existence de micropores, les grains de tailles grandes germent plus vite que les petits ce qui laisse des zones d'ombres selon le modèle de zone de structure de Mahieu [15], elle peut être confondue avec la zone Ic.

Une structure ZrN (cubique à face centrée) se forme dans une large gamme de composition de $z = 0.78$ à $z = 1.29$ et une phase orthorhombique isolante $Zr_{x=3}N_{z=4}$, pour $1.29 < z \leq 1.34$.

III.3.2. Etude mécanique et tribologique

➤ Contraintes résiduelles

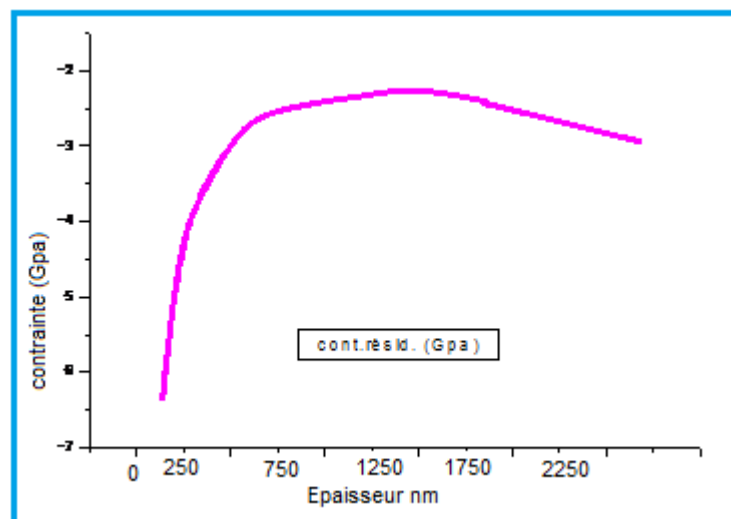


Figure III.5: Contraintes résiduelles compressives de couches minces de ZrN: en fonction de l'épaisseur.

En augmentant l'épaisseur des couches, un changement de structure est mis en évidence par l'apparition de l'orientation (111) qui s'accompagne d'une diminution de la contrainte comme le montre la figure III.5. Pour une épaisseur de 125 nm, la contrainte est de -6.5 GPa. Quand l'épaisseur augmente jusqu'à 1250 nm, la contrainte décroît et atteint -2.5 GPa. Au-delà de cette épaisseur, la contrainte reste quasi constante. Cela signifie qu'il existe à l'interface couche-substrat, une contrainte beaucoup plus grande. En augmentant l'épaisseur, la couche se relaxe en surface, comme il a été constaté par Inoue et al. [16,18] sur ZrN.

La contrainte résiduelle est liée à la morphologie des couches minces [16]. La contrainte d'une couche à structure dense est plus grande. Et au contraire les couches sous une faible contrainte ont une structure colonnaire espacée. Hones [17] a décrit le processus de croissance de colonnes de différents diamètres, accompagnée d'un effet d'ombre responsable de la création d'espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche accroit. (Voir figure III 6.).

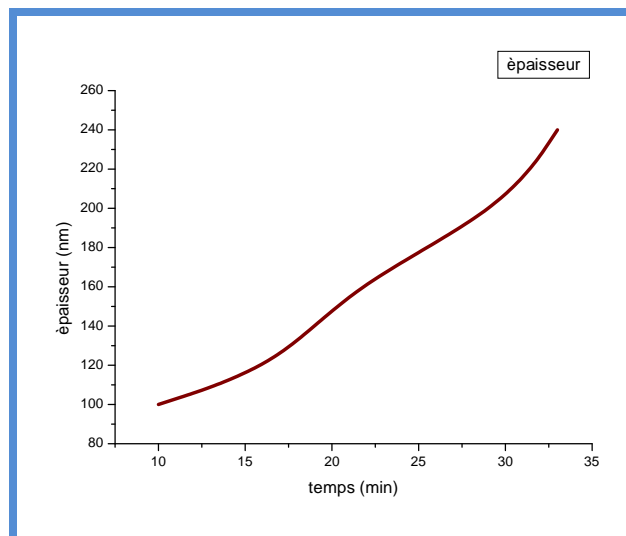


Figure. III.6: *Épaisseur des films selon le temps de dépôt.*

Ceci explique que pour de faible épaisseur, les colonnes restent identiques avec peu d'espaces vides. Les couches sont relativement denses et les contraintes très élevées. Pour des grandes épaisseurs, la poussée des colonnes en tête de cônes, induit des espaces vides de plus en plus grands entre les colonnes. Les couches seraient alors moins denses et sous plus faibles contraintes. La polarisation du substrat excite et fait augmenter les contraintes des revêtements de ZrN (figure III.7). Donc le fait de polariser le substrat attire les ions des

cibles ainsi la densification et l'orientation cristalline des couches est le résultat du bombardement ionique.

Toutefois la valeur maximale de la contrainte (correspondant à MoN), est supérieure à celle de ZrN (4.6GPa à 100 nm) et à celle du zirconium pur (5 GPa à 100 nm). Cette diminution peut s'expliquer, soit par la différence entre la morphologie des couches de ZrN (présentant une structure moins dense, poreuse et rugueuse) et les couches de MoN (présentant une structure homogène et plus dense), soit par l'attaque par l'oxygène des couches de ZrN qui a un rôle de retarder l'amélioration des propriétés mécaniques de ces films, et notamment la relaxation des contraintes internes.

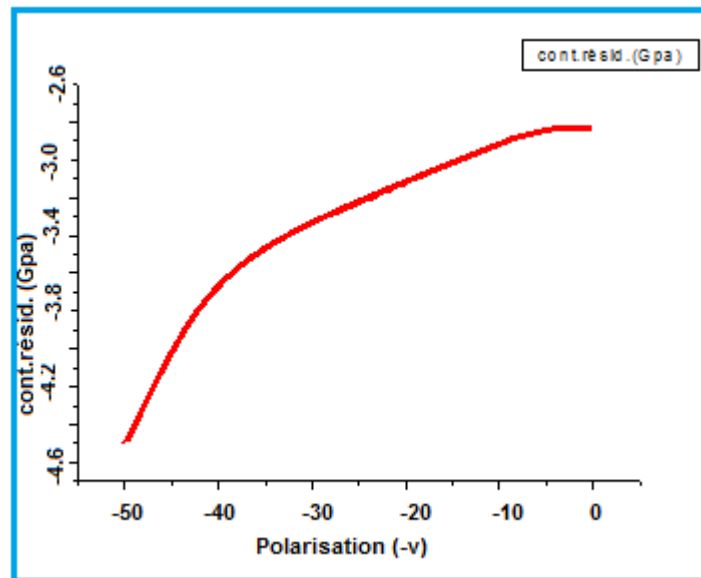


Figure III.7: *Contraintes résiduelles compressives des couches minces de ZrN en fonction de la polarisation du substrat.*

Sur la figure III.8, la contrainte est compressive, et varie avec la composition chimique, et passe par maximum pour z proche de la composition stœchiométrique ($z = 1$), de l'ordre de -3.5 GPa, puis diminue jusqu'à -1 GPa pour $z = 1.34$. De tels résultats ont déjà été observés par Inoue et al. [16,18].

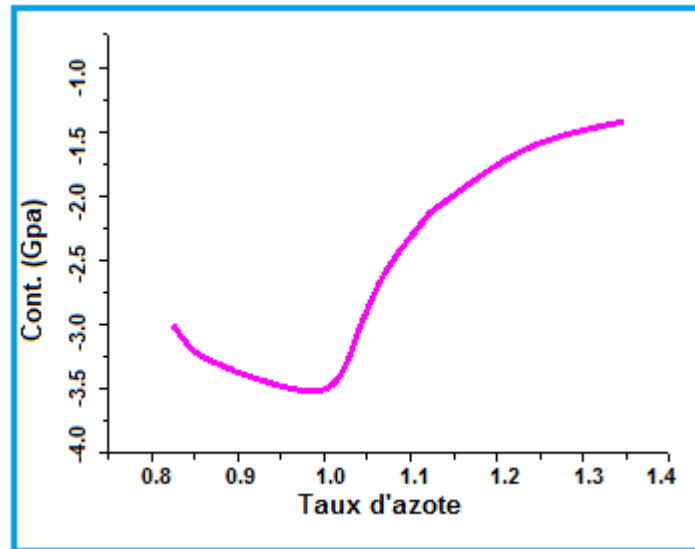


Figure III.8: *Contrainte résiduelle des couches minces de ZrNz en fonction de la composition chimique*

➤ Nanodureté et module de Young

Un maximum de $H=30$ GPa et $E=300$ GPa est atteint pour $z = 1.01$ pour la mesure de la nanodureté et du module de Young d'après certaines études [3,11]. Lorsque $z > 1.01$, ils décroissent rapidement. La figure III.9 permet de montrer que la nanodureté et le module de Young des couches minces de ZrNz sont sensibles à la composition chimique. Pour des couches de ZrNz avec une composition proche de la stœchiométrie, Les valeurs de dureté sont comparables à celles reprises en littérature. Elles varient entre 18 et 30 GPa selon les conditions de croissance. Cependant, ces valeurs sont toutes plus grandes que celles de films massives, qui ont typiquement une dureté de l'ordre de 16 GPa [24].

La composition stœchiométrique, observé dans cette étude, a aussi été annoncée par quelques auteurs pour des couches minces de TiN [19-20] déposées par pulvérisation magnétron. Par ailleurs, on observe que la taille des grains suit la même allure que la nanodureté et le module de Young et pour une concentration près de la stœchiométrie elle est max et c'est tout à fait dans l'ordre d'explication car ca exprime l'opposition et la résistance.

Sur la figure III.9 (a) et (b), nous constatons que la dureté augmente sur l'intervalle (0.8 à 1.020 N2) et passe de 26 à 29 GPa ; le module de Young augmente aussi de 230 jusqu'à 290 GPa, à cause de l'insertion rapide de l'azote dans le zirconium. Dans le cas d'un

pourcentage d'azote (≥ 1.01), nous assistons à une diminution de la nanodureté et du module de Young (de 290 à 210 Gpa). Cependant la valeur du module de Young de ZrN est inférieure à celle obtenue dans la littérature [21], la faible élasticité des couches de ZrN peut-être expliquée par la rugosité de surface, ce qui influe sur les mesures par Nanoindentation.

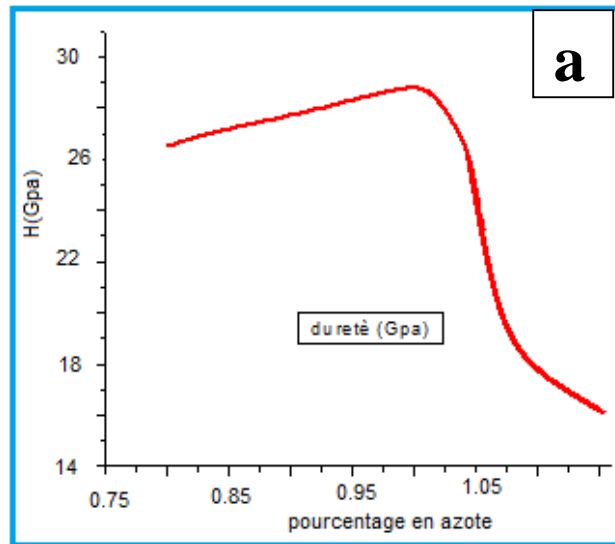


Figure III.9 a): Nanodureté des couches minces de ZrN en fonction de la composition chimique.

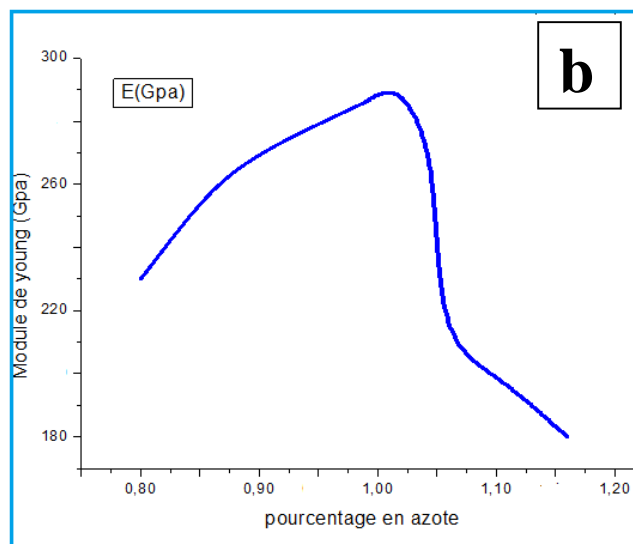


Figure III.9 b): module de Young des couches minces de ZrN en fonction de la composition chimique.

III.3.3. Comportement tribologique

Nous avons présenté sur la figure III.10, l'évolution du coefficient de frottement des revêtements ZrN en fonction de la distance parcourue.

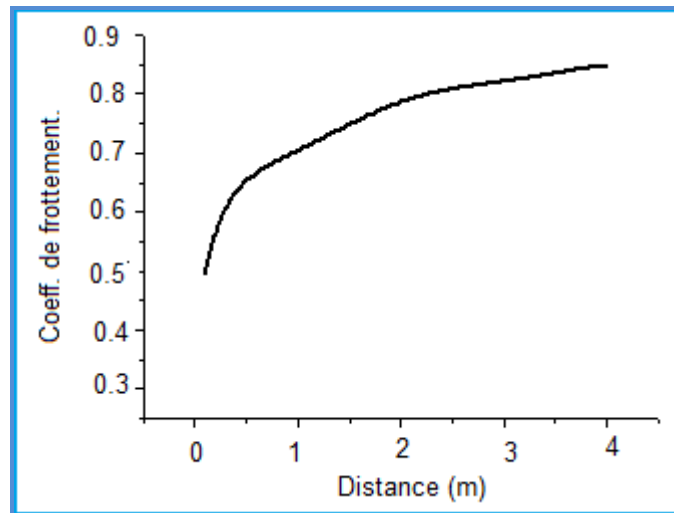


Figure III.10 : Evolution de coefficient de frottement des dépôts de ZrN en fonction de la distance de glissement

Les couches minces de ZrN présentent un coefficient de frottement qui avoisine les 0.48, ensuite durant le parcours il prend de l'ampleur. Quand les oxydes sont chassés et la surface a une tendance à s'homogénéiser à ce moment la le du coefficient de frottement diminue considérablement.

La bille que nous avons utilisé tourne avec une grande vitesse en créant un bruit intense le frottement ainsi obtenu est de 0.59 l'usure est important à cause des défauts dans le film du nitrure de zirconium.

III.4. Formation des revêtements de nitrures de Molybdène (MoN)

Les revêtements de nitrures de type MoN et Mo₂N sont des phases cristallisées du système Mo-N. Chacune des deux phases a un son domaine d'utilisation, dans la tribologie c'est Mo₂N qui offre le plus de garantie alors qu'on rigidité c'est le cas de MoN qui est privilégié sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et fait l'objet de très nombreux travaux [1]. Dans cette partie du chapitre III, nous avons considéré les caractérisations structurales, mécaniques et tribologiques sur des couches minces de Mo_xN_y.

III.4.1. Caractérisations structurales

Sur la figure. III.11. nous avons représenté les spectres EDS d'une couche de MoN (à 48,3 %N₂) et d'une couche de Mo₂N (à 35,3%N₂). Nous observons la présence des éléments : Mo, N et O avec les raies K α de l'azote à 0.430 KeV, d'oxygène à 0.52 KeV, et ceux du molybdène (L $\alpha_{1,2}$) à 0.470 et 2.500 KeV. Pour déterminer les conditions d'obtention des nitrures de molybdène (MoN, Mo₂N), nous avons réalisé une série des dépôts en faisant varier le pourcentage d'azote à cause de son rôle important dans l'obtention de ces nitrures de molybdène.

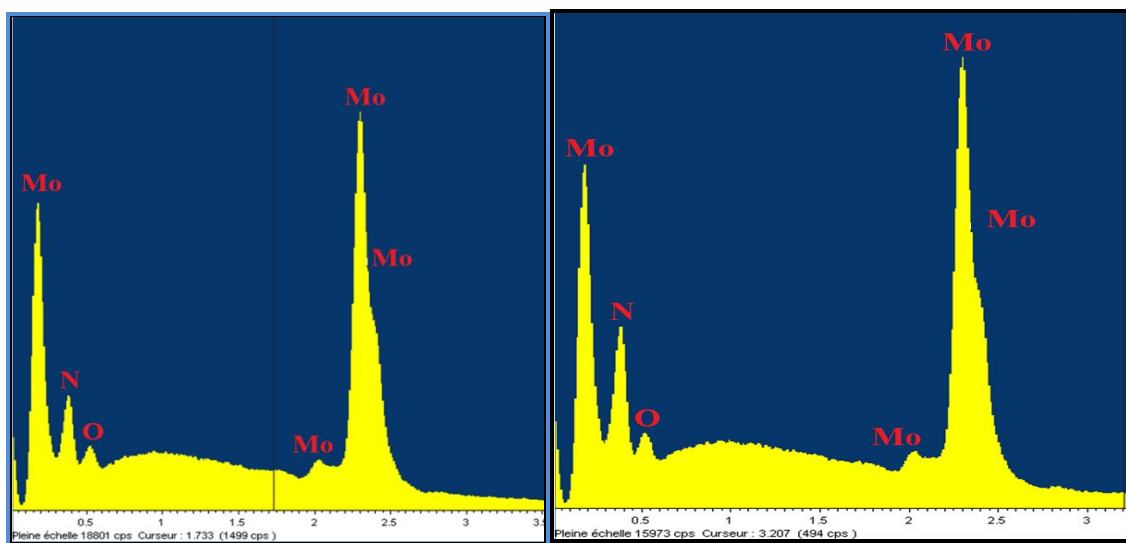


Figure III.11: *spectre EDS des couches de :a) MoN (48,3% N₂), b) Mo₂N (35,3% N₂)*

D'après le tableau III.4, les analyses montrent que le taux d'oxygène est de l'ordre de 12% at., Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le revêtement Mo_xN_y et d'une diminution de la teneur en molybdène. Et nous obtenons un rapport de (0.49) pour l'épaisseur de 1.8 μ m qui correspond à la phase cubique Mo₂N et une stœchiométrie (N/ Mo = 0.97 \approx 1) pour l'épaisseur de 1.5 μ m de la phase hexagonale de MoN.

Tableau III.4 : Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Epaisseur (μm)	% at. N	%at. Mo	% at. O	N/ Mo	Total %
2.75	9,1	79,1	11,7	0.12	100
2.45	9,2	79,1	11,7	0.12	100
1.8	35.3	71.0	4.7	0.49	100
1.6	42.0	65.3	2.7	0.64	100
1.5	48.3	49.7	2.0	0.97	100
1	50.0	47.7	2.3	1.05	100
0.8	54.1	42.7	2.2	1.26	100
0.75	57.2	39.2	3.6	1.45	100

Des observations micrographiques (M.E.B) de la coupe transversale (après clivage) des revêtements déposés sur des substrats en silicium permettent de vérifier les épaisseurs des couches indiquées sur la figure III.12, ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie.

Nous remarquons d'après ces micrographies que les couches de nitrures de molybdène présentent une structure colonnaire similaire à celle décrite comme *zone I* dans le modèle de Mahieu [22] pour des films élaborés à faible température et pression d'argon. Sur la figure III.12. a, b, les micrographies montrent une morphologie caractéristique de surface de ces films qui sont composés de grains colonnaires allongés selon la direction de croissance, présentant des aspérités et des fissurations inter-granulaires dues à un relâchement des contraintes à cause de leur faible densification [1], Dès que l'épaisseur du film accroît les fissures commencent à s'atténuer pour disparaître où la surface devient plus compacte et plus homogène à 2.75 μm d'épaisseur.

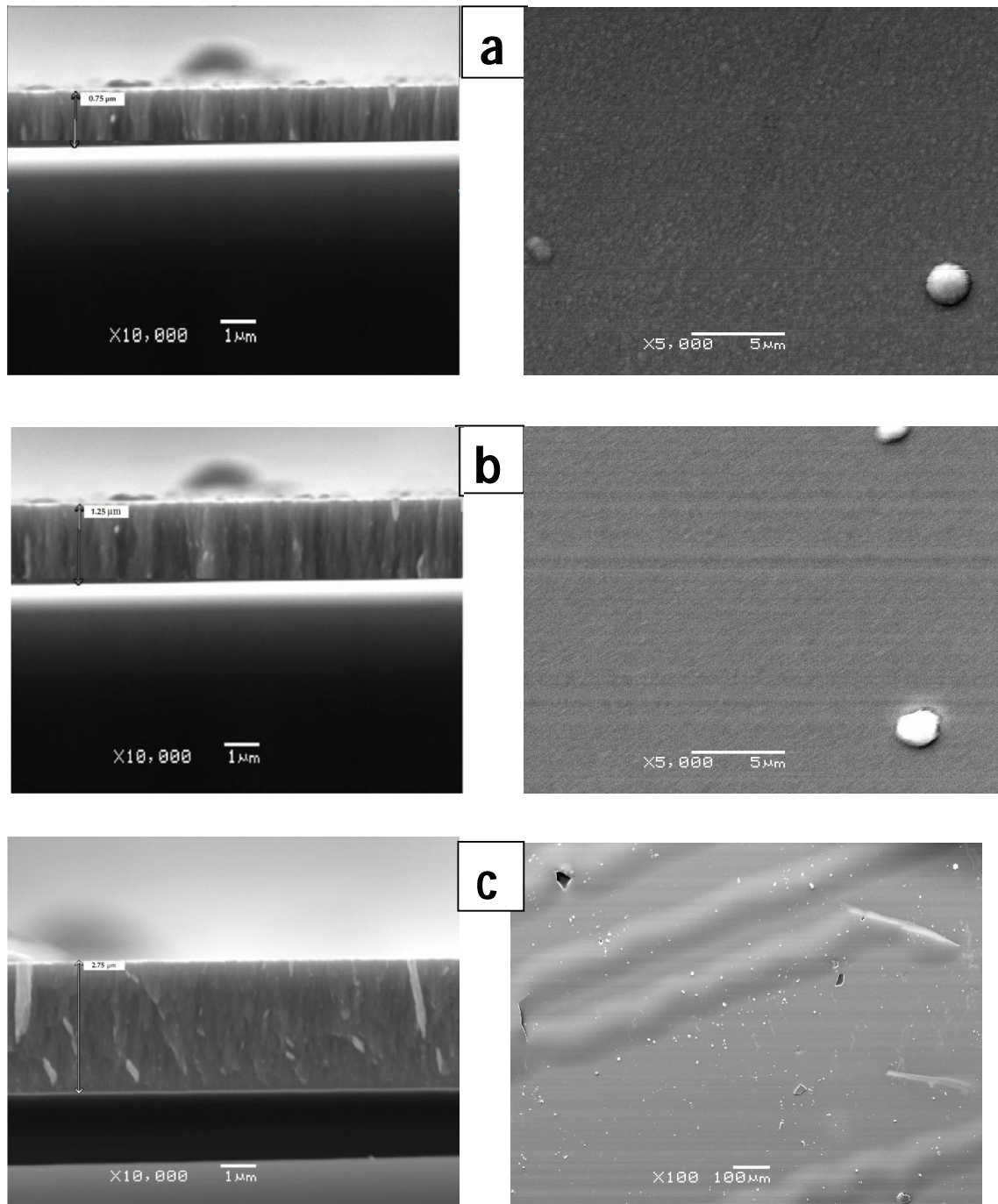


Figure III.12 : Image MEB pour les surfaces et les sections transversales des échantillons :
a) $0.75 \mu\text{m}$ b) $1.25 \mu\text{m}$ c) $2.75 \mu\text{m}$

III.4.1.1. Analyse par XPS

En faisant varier le taux d'azote (20, 25, et 34%) nous constatons que la phase MoN est dominante avec la formation de la liaison Mo-N (figure III.13). Les énergies de liaisons des deux pics de Mo3d sont obtenues respectivement : À 227.9 eV (pour la raie Mo3d1/2), et à 231.8 eV (pour la raie Mo3d3/2) Ces deux pics pouvant être attribués à la liaison Mo-N [1].

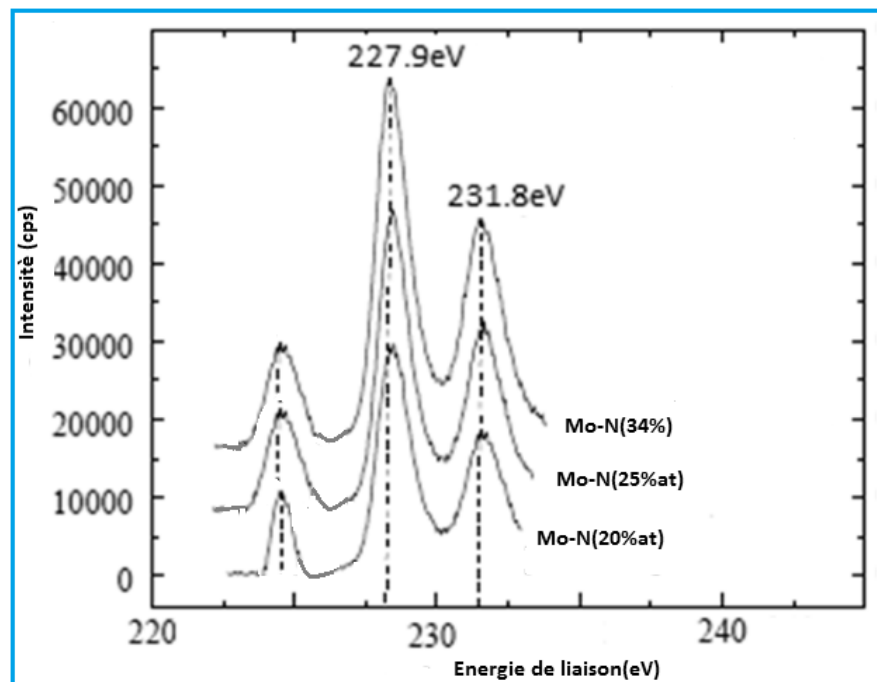


Figure III.13: Énergie des liaisons par XPS

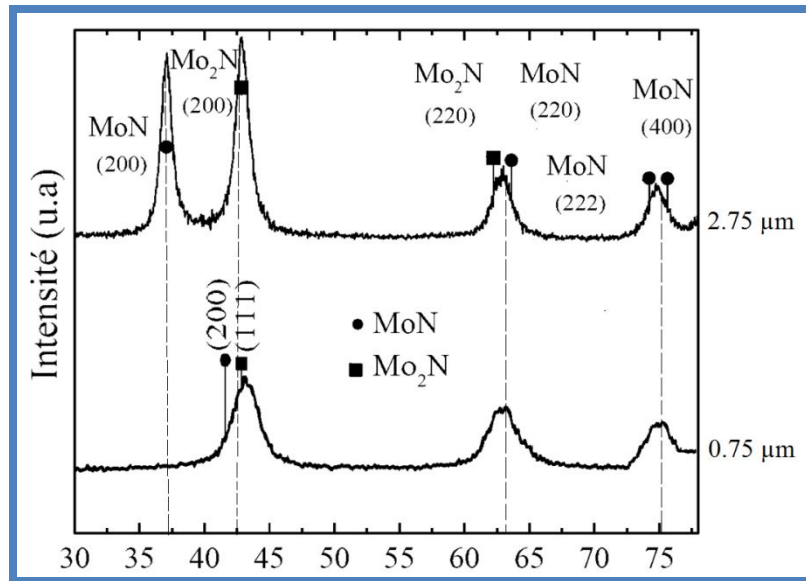
III.4.1.2. L'influence de l'épaisseur des couches

Afin d'effectuer une étude cristallographique des couches minces, les échantillons sont analysés en diffraction de rayons X.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- angle 2θ initial : 30° .
- angle 2θ final : 80° .
- temps de comptage : 2 s.

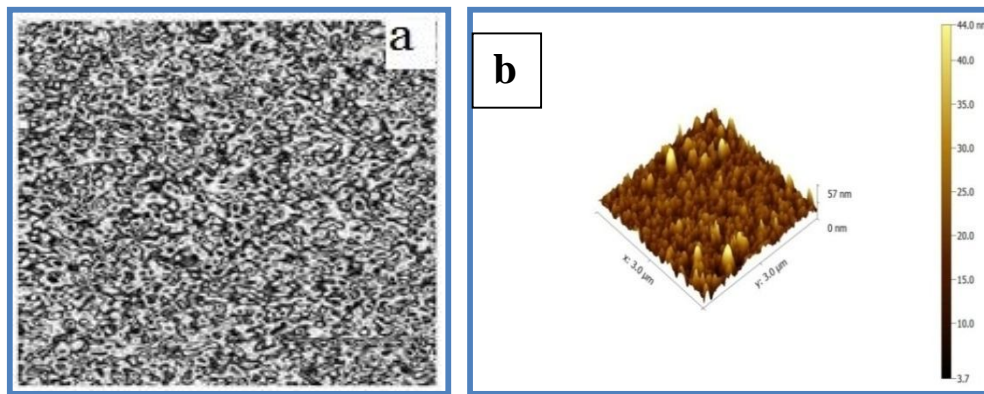
On étudie l'influence de l'épaisseur sur la structure des couches (Figures III.14).



Figures III.14 : *Diffractogrammes de rayons X de couches de MoN et Mo₂N pour différents épaisseurs (0.75 μm et 2.75 μm)*

D'après la figure III.14, nous remarquons le changement d'orientation cristalline des couches de MoN et Mo₂N en fonction des épaisseurs quelle que soit le taux d'azote, il existe plusieurs pics correspondant à la structure de la phase MoN à des angles de diffraction de 37.2° (200), 42.3° (220), 63.5° (222) et 76° pour l'orientation (400). Et pour la structure de la phase Mo₂N des orientations (111), (200) et (220), les phases MoN et Mo₂N sont plus cristallisées.

Des observations morphologiques par (A.F.M) et (M.E.B) des couches de MoN sont présentées sur la figure III.15 ; nous remarquons sur cette figure la présence des microparticules dans la couche de MoN qui augmentent la rugosité de la surface en révélant un état de surface rugueux (Ra = 57 nm) avec un début des têtes de grains coniques.



a) image MEB

b) image AFM

Figure III.15 : Des images MEB et AFM des films MoN

III.4.2. Caractérisations mécaniques

➤ Contraintes résiduelles

Nous avons remarqué d'après la figure III.16, que la contrainte résiduelle des couches de MoN en fonction de l'épaisseur n'est pas régulière. Elle passe par un maximum pour une épaisseur de $0.375 \mu\text{m}$ ensuite diminue jusqu'à $1.250 \mu\text{m}$.

Le pic de contrainte peut notamment s'expliquer par le changement de structure en cours de croissance de la couche

Afin de comprendre ce pic de contraintes et de l'expliquer, nous avons analysé la structure des couches en fonction de leur épaisseur :

a) pour des couches de MoN de l'ordre de (0.75 à $2 \mu\text{m}$) :

Pour de faibles épaisseurs on a en présence l'orientation (200) seule, puis apparition des pics (111) en même temps que l'épaisseur des couches augmente à la place du pic (200) nous avons observé que la couche de $0.75 \mu\text{m}$ présente une surface dense constituée de colonnes de 5 à 10 nm de diamètre. Les films peu épais d'orientation cristalline (200) ont une faible rugosité (0,6 nm) en accord avec leur structure.

b) pour des couches de MoN de l'ordre de (2 à $2.75 \mu\text{m}$):

Lorsque l'épaisseur des couches augmente un nouveau mode de croissance conduisant à la formation de sommets de colonnes agglomérés et orientés a lieu, quand l'épaisseur dépasse les $2 \mu\text{m}$ d'orientation cristalline (220) et (400), la taille des colonnes augmente et une structure en forme de colonne apparait.

La figure III.16 présente des résultats qui coïncident avec le modèle de croissance de *Rickerby* [23], lorsque le diamètre des colonnes augmente on remarque que ceci est arrivée à cause de l'accroissement de l'épaisseur du dépôt, la morphologie coïncide avec celle de *Hones* [17], pour lequel la croissance de colonnes coniques conduit a une diminution de la contrainte des couches.

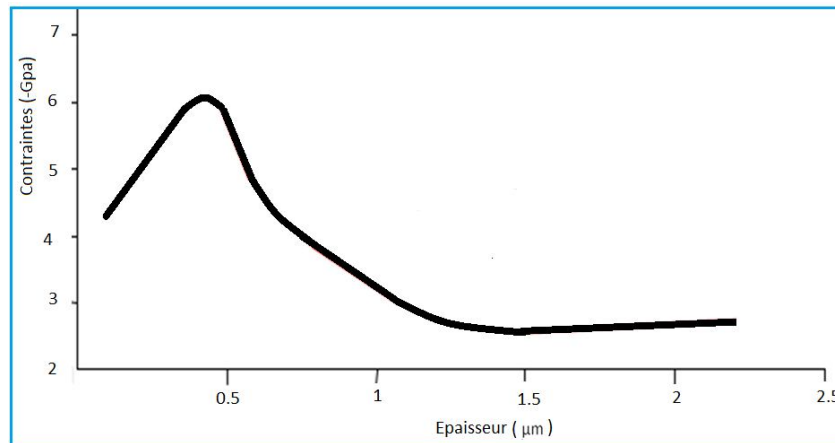


Figure III.16 : *Croissance des couches de nitrure de Molybdène par pulvérisation Cathodique.*

Les propriétés mécaniques (contraintes, dureté et module de Young) varient en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma en relation directe avec les phases en présence dans les couches déposées et leur morphologie.

Nous sommes intéressés à vérifier l'influence du pourcentage d'azote sur les contraintes des couches (figure III.17). Nous avons deux phases cristalline MoN et Mo₂N pour chaque pourcentage d'azote. On constate, malgré la fluctuation dans l'allure de l'évolution de la contrainte en fonction du pourcentage d'azote que les couches de MoN présentent des contraintes qui augmentent avec le pourcentage d'azote car les couches sont probablement au dessus de la stœchiométrie en azote.

Nous avons présenté sur la figure III.17, l'évolution des contraintes résiduelles compressives des couches déposées en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. Nous observons que ces couches ont des contraintes compressives de tension (- 2GPa). L'introduction d'azote de 5 à 15 % à des couches très riches en Mo nous laisse remarquer une augmentation des contraintes résiduelles qui passent de -0.5 à -1GPa. Par contre, entre 20 et 30 %N₂ où la phase MoN se stabilise. A 50 % N₂ où les phases MoN et Mo₂N présentes nous observons des contraintes résiduelles de l'ordre de -2GPa.

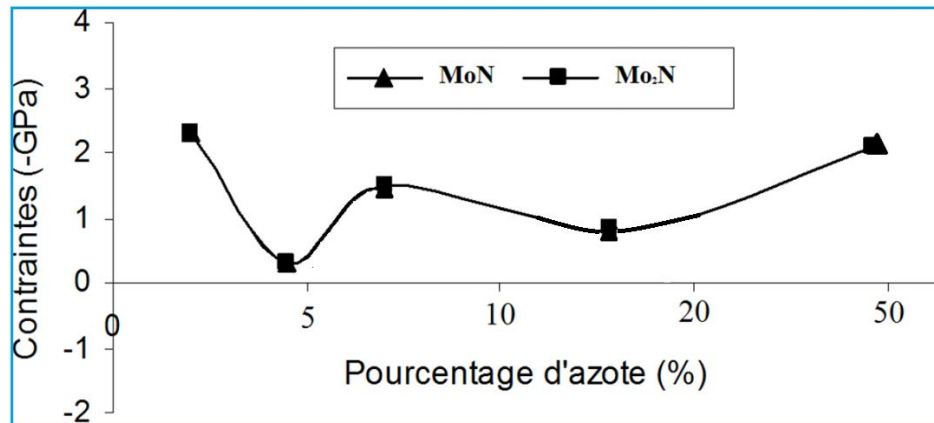


Figure III.17 : *Contrainte résiduelles compressive de couches mince de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma*

➤ Nanodureté et module d'Young

La nanodureté du dépôt est un des paramètres les plus importants de la qualité de couches minces, 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.18. Les valeurs de la dureté des nitrures de molybdène déduit par les mesures de la nanoindentation, ces valeurs dépendent du mode de préparation, de la technique de mesure, du rapport N/Mo, de la taille de grains, des contraintes résiduelles des échantillons.

Nous remarquons que module de Young prend une valeur de 295GPa après l'addition de 10 %N₂ d'azote. A 20 %N₂ où une solution solide de composition proche de la phase cubique Mo₂N (avec un rapport de N/Mo = 0.5), la dureté atteint une valeur de l'ordre de 30GPa avec un module de Young de 320GPa. Par contre, lorsque nous ajoutons de l'azote (30 % à 40%), la dureté et le module de Young de la couche de Mo_xN_y prennent respectivement les valeurs (15 et 310 GPa ; 10 et 260 GPa). suite à la transformation graduelle de la phase amorphe (MoN, Mo₂N) à la phase hexagonale MoN. Et enfin à 50 %N₂, la dureté décroît à cause de la faible densification des couches et atteint la valeur de 10GPa avec un module de Young égal à 260GPa.

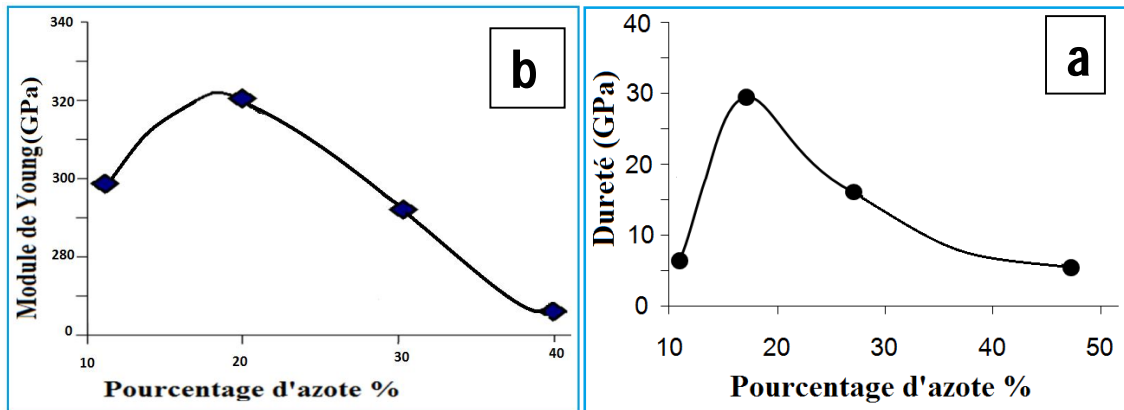


Figure III.18: a) Dureté des couches minces de Mo_xN_y b) module de Young des couche minces de Mo_xN_y en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma

III.4.3. Comportement tribologique

Nous avons présenté sur la figure III.19, l'évolution du coefficient de frottement des revêtements MoN en fonction de la distance parcourue lors de l'essai, nous constatons que le coefficient de frottement instantané évolue en fonction de la longueur de la trace.

Les couches minces de MoN présentent un coefficient de frottement qui avoisine les 0.3, ensuite durant le parcours il prend des valeurs entre 0.55 et 0.6 avec des tests contre une bille en Si_3N_4 .

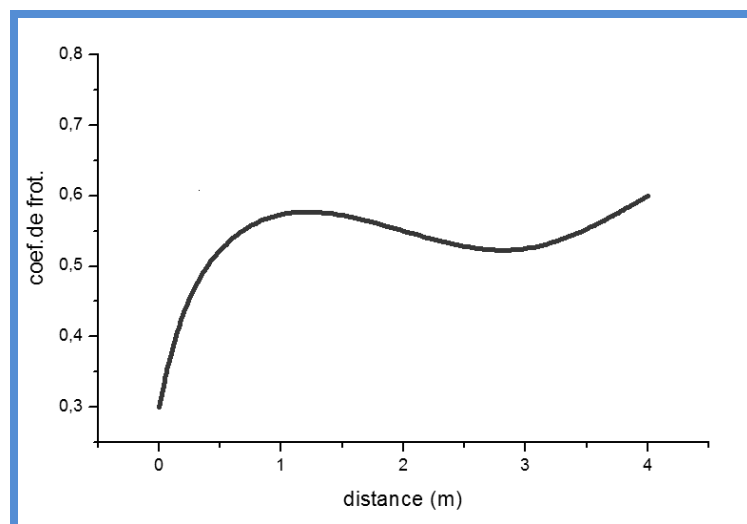


Figure III.19: Evolution de coefficient de frottement du film MoN en fonction de la distance

III.5. Conclusion partielle

Nous avons montré que la formation de la phase cubique ZrN correspond à $N/Zr = 1$ pour 20% d'azote dans le plasma; ces couches sont cristallisées suivant la raie (111) ZrN et présentent des contraintes compressives de l'ordre de -1.07GPa.

Les couches de ZrN ont une structure colonnaire avec une surface rugueuse et moins dense. Les couches minces de ZrN_z sont déposées par pulvérisation magnétron, à une température de 100 °C. Le rapport stœchiométrique est compris entre $z = 0.79$ et 1.29 . La morphologie, les propriétés mécaniques de ZrN_z sont interprétées en relation avec la composition chimique, le paramètre de maille, et la taille des grains. Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent l'existence de deux phases de structures différentes : une structure correspondant à ZrN (cfc) se forme dans une large gamme de composition comprise entre $z = 0.78$ et $z = 1.29$; une phase orthorhombique $Zr_{x=3}N_{z=4}$ qui n'est pas stable, se forme pour $1.28 < z \leq 1.34$. Pour une composition chimique proche de la stœchiométrie, la microstructure dense et la contrainte compressive entraînent une grande dureté de 32 GPa, qui est significative en comparaison avec celle du ZrN massif qui vaut 16 GPa.

Une relation existe entre le temps de relaxation et la taille des grains en fonction de la composition chimique. Les mesures par nano indentation et essai de frottement montrent que les couches de ZrN présentent des propriétés mécaniques et tribologiques faibles par rapport à celles des couches de MoN.

Une caractérisation du système Mo-N montre que le nitrure de molybdène Mo_2N est obtenu pour 30% d'azote dans le plasma, il représente des contraintes de l'ordre de -1.5GPa et un rapport N/Mo proche de 0.5. Le nitrure de molybdène MoN est obtenu pour 20 % d'azote dans le plasma, il présente des contraintes de l'ordre de -1 GPa. Les mesures des propriétés mécaniques et tribologiques montrent que les couches de Mo_2N sont plus dures mais moins adhérent que les couches de MoN.

REFERENCES CHAPITRE III ;

- [1] I.RAHIL, « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron* », thèse de doctorat-ENAM-0051. (2013)
- [2] R.-Y. Fillit, A.-J. Perry, C. Strindberg, *Thin Solid Films* 197 (1-2) (1991) 47.
- [3] C.-S. Chen, C.-P. Liu, C.-Y.A. Tsao, H.-G. Yang, *Scripta Materialia* 51 (7) (2004) 715.
- [4] H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 2661.
- [5] J.-E. Sundgren, H.-T.G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (5) (1986) 2259.
- [6] B.-O. Johansson, H.-T.G. Hentzell, J.-M.E. Harper, J.-J. Cuomo, *J. Mater. Res.* 1 (3) (1986) 442.
- [7] E.-O. Ristolainen, J.-M. Molarius, A.-S. Korhonen, V.-K. Lindroos, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (4) (1987) 2184.
- [8] R. Juza, H. Rabenau, I. Nitschke, *Z. Anorg. Z. Anorg. Allg. Chem.* 332 (1964)
- [9] R. Juza, A. Godel, H. Rabenau, W. Close, *ibid.* 329 (1964) 136.
- [10] V.-N. Zhitomirsky, I. Grimberg, R.-L. Boxman, N.-A. Travitzky, S. Goldsmith, B.-Z. Weiss, *Surf. Coat. Technol.* 94/95 (1997) 207.
- [11] D. Pilloud, A.-S. Dehlinger, J.-F. Pierson, A. Roman, L. Pichon, *Surf. Coat. Technol.* 174/175 (2003) 338.
- [12] J. Musil, S. Kadlec, J. Vyskocil, V. Poulek, *Surf. Coat. Technol.* 39/40 (1989) 301.
- [13] J.-H. Huang, H.-C. Yang, X.-J. Guo, G.-P. Yu, *Surf. Coat. Technol.* (2004)
- [14] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 149 (2002) 7.
- [15] S. Mahieu, P. Ghekierre, D. Depla, R. De Gryse, « *Biaxial alignment in sputter deposited thin films* », *Thin solid films.* 515(2006) 1229- 1249.
- [16] P. Jin, S. Maruno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 30 (1991) 1463.
- [17] P. Hones, These de doctorat N°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (2000).
- [18] S. Inoue, K. Tominaga, R.-P. Howson, K. Kusaka, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13(6) (1995) 2808.
- [19] Wikipédia ; https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_nitride
- [20] K.-I. Portnoi, A.-A. Mukaseev, V.-N. Gribkov, Yu.-V. Levinskii, *Soviet Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. Transl.)* 65 (5) (1968) 406.

[21] A.-J. Perry, Thin Solid Films 193/194 (1-2) (1990) 463.

[22] S.Mahieu, P. Ghekierre, D. Depla, R. De Gryse, « *Biaxial alignment in sputter deposited thin films* »,Thin solid films. 515(2006) 1229- 1249.

[23] D.S. RICKERBY, A.M. JONES, B.A. BELLAMY, Surface and Coatings Technology 37 (1989) 111-137

[24] H. Oechsner, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (3) (1998) 1956.

Chapitre IV
Etude de
l'influence de zirconium sur les
propriétés des nitrures de molybdène

IV.I. Introduction

L'étude des Propriétés structurelles, mécaniques et tribologiques des revêtements métalliques de molybdène à montrer l'effet directe lorsque nous ajoutons des éléments d'addition tel que le zirconium sur les nitrures de molybdène la vitesse de dépôts de Mo-Zr-N, apparait très importante pour la suite de notre travail expérimental, nous ajoutons un gaz en quantité suffisamment pour pouvoir pulvériser la cible métallique et obtenir un plasma intense. Le ratio des gaz, éléments inéluçtables et la pression du travail pour ne pas freiner le dépôt par une densité très importante de gaz et ne pas atténuer le libre parcours moyen des atomes-cibles et abaisser ainsi la vitesse de dépôt ou bloquer le pompage en action [1].

Nous avons pris en considération trois différentes compositions des films de Mo-Zr-N base de notre étude avec un taux en zirconium à 10%, 34%, et 45% ; les dépôts qui présentent un délaminage (défaut i.e. décollage de la couche) ne sont pas pris en compte et ont été automatiquement éliminés, les épaisseurs des couches déposées varient de 1 à 2.5 μm .

Nous avons choisi le zirconium qui forme des films passifs pour s'opposer à certaines formes d'attaques tel que la corrosion, car c'est un élément d'addition qui permet le durcissement des alliages métalliques comme l'azote et le molybdène. L'addition du zirconium dans la maille de MoN modifie ses caractéristiques grâce à ses propriétés intéressantes c'est un matériau réfractaire (température de fusion de 1863 °C, rayon atomique 1,55 Angstrom).

La température du dépôt était de l'ordre de 250 °C, l'épaisseur des couches était de quelques microns sous contrôlé par la tension d'auto-polarisation de la cible de Zr (polarisation comprise entre 0 et -900 V). Dans le but de modifier la teneur en Zirconium dans les revêtements Mo-Zr-N, nous avons fixé la tension de polarisation de la cible de Mo à -900 V, par la suite nous avons également étudié l'effet de la tension appliquée à la cible de Mo en fixant celle de la cible de Zr. L'Azote est introduit pour déposer les couches de nitrure par la décomposition des molécules de N₂ et le dépôt des atomes de N sur les substrats.

IV.2. Formation des couches de MoZrN

Dans ce chapitre, nous avons axé et orienter notre étude sur les propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques des films MoZrN dans le but de mettre en évidence et faire valoir l'influence de l'addition du zirconium sur les propriétés du système binaire MoN, et de les comparer avec celles des films binaires de MoN et de ZrN étudié dans le chapitre précédent.

Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique à magnétron pour réaliser le dépôt de MoZrN. Le principe a pour but d'éliminer complètement l'air et de créer un vide de 10^{-4} Pa.

Après avoir réglé la polarisation désirée avec la fixation d'argon et l'augmentation progressive de la pression d'azote, l'acier XC100 a été utilisé comme matériau de substrat il est poli à une rugosité de surface de 0,09 mm, l'échantillon a été nettoyé dans un bain de nettoyage alcalin chaud pendant cinq minutes. Les cibles, composées de matériaux à pulvériser, sont reliées à une puissance de générateur RF (13,56 MHz) et d'une puissance variable (de 0 à 1250 W), l'azote est un gaz réactif, Les sources de Zr et de Mo ont été installées de chaque côté en arrière de la paroi de la chambre et face au substrat, la distance entre le substrat et les cibles a été fixée autour de huit cm.

Les substrats que nous avons utilisés sont respectivement des disques en XC 100 bien préparé au labo polissage (à 400,800 ensuite à 1200 attaque chimique et rinçage) et des plaques en silicium miroir poli deux faces , côté cibles nos disques sont en zirconium et molybdène pur à 99.99% le revêtement effectué est obtenu à partir des deux cibles précédents alors c'est du MoZrN dont les paramètres de réglages extérieures permettent le contrôle donc nous avons opéré de la manière qui suit ;varier les tensions appliquées aux cibles pour changer leurs teneurs dans les revêtements MoZrN et par conséquent la composition chimique des films déposés, d'abord fixé la tension appliquée à la cible de Mo à -900V et on change (de 0 jusqu'au -900V) celle appliquée à la cible de Zr (tension maximale pouvant être atteinte). Le temps de dépôt est aussi variable de 30 min à 100 min. Puis, nous avons fixé la tension appliquée à la cible de Zr à -900V et nous avons fait varier (de 0 jusqu'à -900V) celle appliquée à la cible de Mo. Cinq différentes compositions des films de MoZrN ont été étudiées (10%,14%,20%,34% et 45%). Les conditions de dépôts sont présentées dans le tableau IV.1. Les autres paramètres ont été fixés: pression de travail de 0.4 Pa, rapport N₂/Ar et la température du dépôt. Les substrats (Si, XC100) et les cibles se distinguent par un décapage ionique pendant 5 min à une tension de -700V sous argon pur afin d'éliminer des oxydes formés sur ces surfaces pendant leur stockages.

Tableau .IV.I : Les conditions de dépôts

Film	U _{Zr} (-V)	U _{Mo} (-V)	N ₂ /Ar (%)	Pu(w) de Zr	Pu(w) de Mo
ZrN	900	0	20/80	550	0
MoN	0	900		0	650
Mo-Zr-N	900	900	40/60	260	650
		700		400	650
		500		550	650
		300		650	500
		100		550	0
	760	780		350	600

IV.2.1. Caractérisations structurales

Les résultats des analyses figure. IV.1 sur le film de MoZrN montrent la présence des raies $K\alpha_1$ à 0,2 KeV, $K\alpha_2$ à 2,0KeV du Zr, et des raies $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ de Mo à 0,2 et 2.2KeV, en effet, nous notons la présence du Mo, Zr, N et O dans les films.

Notons, que l'intensité de raies de Mo et Zr présentes dans les films déposés sur substrat de Si sont clairement dépendant de la tension appliquée aux cibles (Mo, Zr), ce qui signifie que la composition chimiques des couches de MoZrN dépend essentiellement du taux de pulvérisation du Mo et Zr. La concentration atomique des éléments Mo,Zr, N et O obtenus par EDS et les rapports stœchiométriques et l'épaisseur des films sont regroupés dans le tableau IV.2. La concentration d'oxygène dans les films, mesurée par EDS est comprise entre 3 et 9 at. %, donc le zirconium aide à oxyder des films.

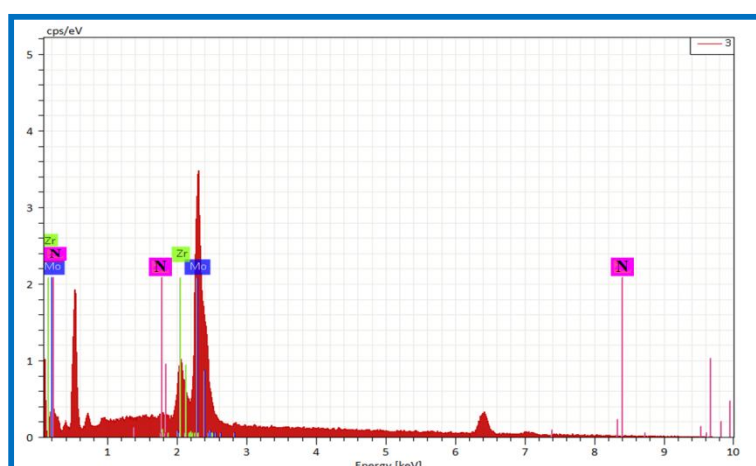


Figure. IV.1 EDS de MoZrN, pic de Mo, Zr,N.

Chapitre IV Etude de l'influence de zirconium sur les propriétés des nitrures de Molybdène

Tableau IV.2 : Paramètre et taille des revêtements MoN, Mo-Zr-N et ZrN; Pourcentage atomique.

Dépôt		MoN	Mo _{0.39} Zr _{0.10} N _{0.48}	Mo _{0.14} Zr _{0.34} N _{0.48}	Mo _{0.06} Zr _{0.45} N _{0.48}	ZrN
gaz	Ar/N ₂	60/40				
Mo	P _{Mo} (W)	640	640	650	350	-
	U _{Mo} (-V)	900	850	850	500	-
Zr	P _{Zr} (W)	-	300	650	650	650
	U _{Zr} (-V)	-	550	900	800	900
N		48.9	48.4	48.5	47.5	47.4
Mo		49.0	39.6	14	05.5	-
O		2.1	2.0	3.5	2.0	4.6
Zr		-	10	34.0	45.0	48.8
N/ (Mo+Zr)		0.997	0.97	1.01	0.94	0.97
e (µm)		1.36	1.42	1.64	2.2	1.3

Le tableau ci-dessus résume les données avec les résultats correspondants. Le potentiel de Mo et Zr varie avec la puissance du plasma dans les proportions stœchiométriques d'Ar / N₂, N / (Zr + Mo) et l'épaisseur (e) augmente lorsque Zr est ajouté. Quand il n'y a plus de Mo, l'épaisseur diminue considérablement.

Les valeurs du dépôt des paramètres tel que le potentiel des cibles, la puissance, la stœchiométrie atteinte du revêtement et l'épaisseur du dépôt e (µm) sont regroupées dans le Tab.IV2.

Pour densifier les couches un ratio de 40/60 a été choisi donc une teneur en azote plus grande que Mo et Zr dans MoZrN, le faible rayon des atomes d'azote permet une facile insertion dans le réseau cristallin les propriétés mécaniques et tribologiques de ces couches seraient surement meilleurs.

Alors que la microstructure des dépôts de Mo-Zr-N est de moindre qualité avec des pores et des fissures dont le ratio est de N₂/Ar égal à 20/80.

Les films de MoZrN nous indiquent une diminution de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en Zr : car le zirconium réagit avec l'azote. De plus la concentration de Mo diminuée avec l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de Zr, *J.H. Ouyang et al*, [2] à trouver les mêmes résultats, sur des films de (V, Ti) N.

Les films binaires de MoN (déposés à 0 Watt appliquée à la cible de Zr) et ZrN (déposés à 0 W appliquée à la cible de Mo) montrent des rapports stœchiométriques N/Mo et N/Zr proche de 1 (Tableau. IV.2). Ce qui signifie la présence du nitrure de molybdène dans le film de MoN et le nitrure de zirconium dans le film de ZrN. Cependant l'analyse des films de MoZrN (Tableau IV.2) donne un rapport N/ (Mo+Zr) inférieur à 1, ce qui signifie, que ces couches peuvent contenir du Mo₂N, Zr₂N où le Mo est remplacé par les atomes de Zr substitution.

IV.2.1.1. Analyse par XPS

Les analyses par XPS ont confirmé la présence des éléments Mo, N, Zr. Du fait de la variation de l'épaisseur des couches en fonction de la teneur en Zr, on note, dans le cas du film MoZrN (à 10 % at. Zr), le substrat (Si) est couvert d'une épaisseur de 1.42 nm (tabIV.2). Par contre, dans le cas du film MoZrN(à 34.% at. Zr) le substrat est couvert d'une épaisseur de 1.75 nm.

Les courbes d'énergie de liaison (par XPS) des éléments Mo3p, Zr3d, N1s présents dans les films: MoN, Mo-Zr (10 % at.)-N, Mo-Zr (34 % at.)-N, Mo-Zr (45 % at.)-N et ZrN, réalisé par des analyses par XPS à travers la quantification des énergies de liaison de Mo, Zr et N pour identifier les phases présentes dans les films de MoN,MoZrN,ZrN figureIV.2.

Le pic de N1s est situé à une énergie de liaison de l'ordre de 396.9 eV avec une intensité plus élevée, pour le film de MoN pur ce résultat montre que la phase MoN est dominante dans ce film avec la formation de la liaison Mo-N.

Les énergies de liaisons des deux pics de Mo3p sont obtenues respectivement:

À 398.02 eV (pour la raie Mo3p_{1/2}), et à 395.2 eV (pour la raie Mo3p_{3/2}) Ces deux pics pouvant être attribués à la liaison MoN.

Les pics d'énergie de liaison de molybdène Mo3p_{3/2} et N1s se situent respectivement: à

Chapitre IV Étude de l'influence de zirconium sur les propriétés des nitrures de Molybdène

(398.02 eV; 396.9 eV) pour 10% at. Zr et (397.5 eV ; 396eV) pour 34 %at. Zr. Quand la teneur en zirconium monte les Mo2p3/2 et N1s sensiblement abaissent en intensité.

Pour le nitrure ZrN pur, deux pics Zr3d et N1s (179.40 eV et 397.5 eV) a été observée. Les deux pics de Zr3d prennent de la distance leurs pics d'énergie de liaisons : 179.4 et 182.5 eV Fig.IV.2 relatives respectivement à Zr3d3/2 et Zr3d1/2, avec des intensités assez élevées, associés à ZrN (à 179.4 eV) et au nitrure ZrN (à 179.4 et à 182.5 eV) à 10% et 42 %Zr.

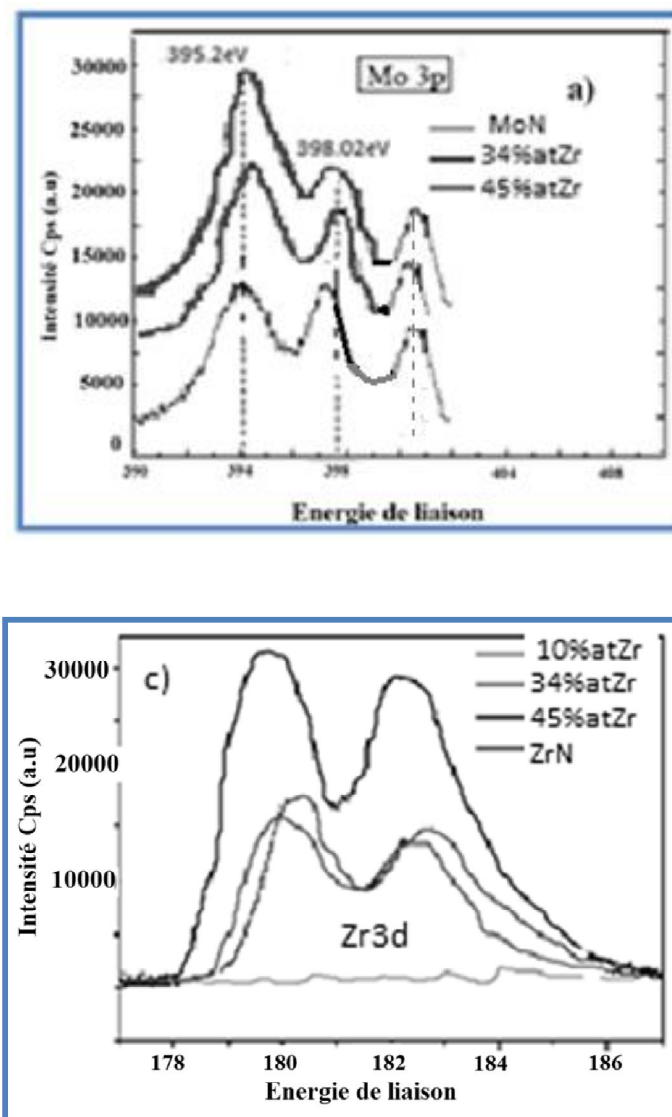


Figure IV.2.:Énergie des liaisons par XPS des éléments: a) N1s, b) Mo3p, c) Zr2p présents dans les films de Mo-Zr-N.

IV.2.1.2. Analyse par DRX

Sur la figure IV.3, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films de MoN, ZrN et Mo-Zr-N (à différents pourcentages de Zr). Dans le cas du film MoN, nous constatons la présence de deux pics à des angles de diffraction: $36,50^\circ$ et $63,48^\circ$. Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (111) de la phase Mo₂N (cubique à faces centrées) et (111) de la phase hexagonale MoN. Notons, un déplacement du pic de MoN (111) vers les énergies hautes avec $0,51^\circ$. Les ions attirés par la cible à 600w font apparaître des contraintes résiduelles durant le dépôt des couches.

Pour le cas du film ZrN ayant un rapport N/Zr de l'ordre de 0.97 (Tab. IV.2), nous constatons, l'existence de deux pics (111) et (200) de la phase (cubique à faces centrées) ZrN à des angles de diffraction: $38,50^\circ$ et $43,55^\circ$. Notons aussi, l'existence du pic (220) à $63,48^\circ$ correspondant à la phase hexagonale Zr₂N. La présence de cette phase dans ces films ZrN est probablement due à l'existence de l'azote libre dans ce film. Cette dernière a été observée dans la littérature [3].

Dans le cas des films Mo-Zr-N, nous avons remarqué la présence des nitrures de molybdène et de zirconium. En effet, entre 6 et 10% at. Zr, nous constatons la présence des pics (111) et (200) correspondant à la phase MoN et un pic (111) de Mo₂N. Pour ces deux teneurs en Zr, le pic (111) de MoN se décale graduellement vers des angles plus faibles à cause des contraintes résiduelles de ces couches (substitution d'atomes de Zr dans le Mo) ou à cause de l'apparition d'une structure amorphe. A partir de (34% at. Zr), nous assistons à la disparition de plus en plus de la phase MoN et que la phase ZrN devient prédominante. Cela est confirmé par l'apparition des pics (111) et (200) relatifs à la phase cubique ZrN respectivement à $44,05^\circ$ et $51,01^\circ$, et du pic (110) à $42,75^\circ$ de la phase hexagonale Zr₂N, et celui de la phase cubique Mo₂N (111). Ce résultat permet de confirmer que le film de Mo-Zr (20 et 42 % at.)-N, est peut être une solution solide constituée des éléments : Mo, Zr et N où les atomes Zr substituent les atomes de Mo dans le réseau.

Les spectres de diffraction des rayons X de ces films de Mo-Zr-N, déposées à 20 et 42 % at. Zr, montrent l'existence des pics (101) et (022) d'oxydes de zirconium à $30,58^\circ$ et $34,50^\circ$ le pic (012) à $31,18^\circ$ d'oxyde de molybdène ce qui prouve l'oxydation du film de Mo-Zr-N à ces taux en Zr. La même structure a été remarquée sur des films de Ti-V-N par *Ouyang et al*, [2,4] où la phase VN se retrouve avec des pics plus intenses devant la phase TiN lors des analyses par DRX. (Figure IV.3)

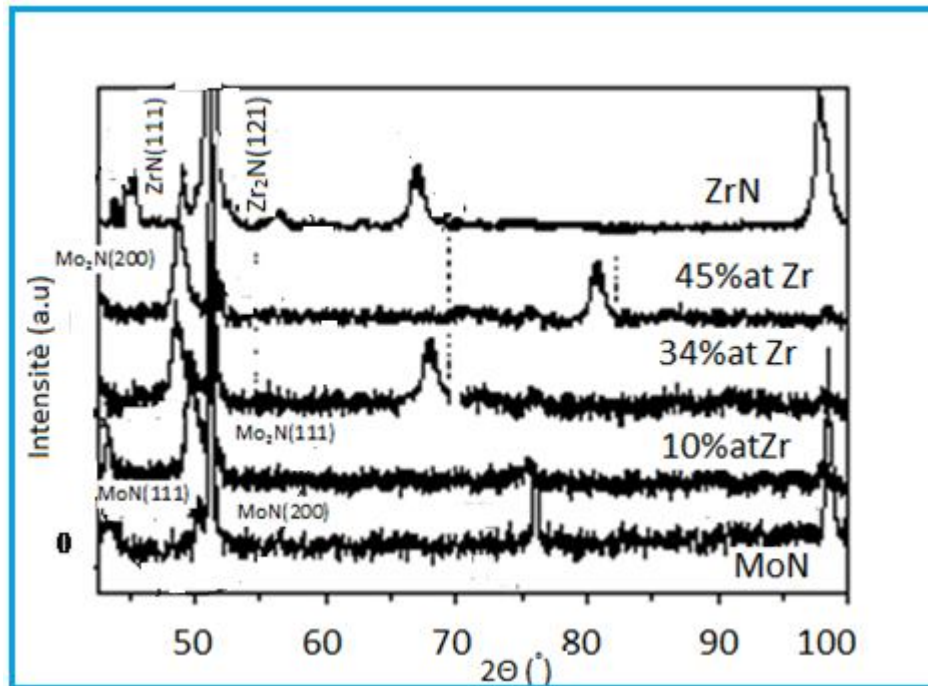


Figure IV.3 : Diffractogramme de rayons X en incidence rasante des films de ZrN, Mo Zr (10 % at.)-N, Mo Zr (34 % at.)-N, MoZr (45 % at.)-N, MoN obtenus sur Si.

Des micrographies observées (par M.E.B) en surface et en coupe transversale pour la mesure de l'épaisseur ainsi que des topographies en A.F.M des revêtements MoN, MoZrN et ZrN (à différents pourcentages de Zr) sont présentées sur la figure IV.4. Ces films présentent une structure colonnaire et dense (caractéristique des dépôts PVD). Par ailleurs, nous constatons que le dépôt Mo-Zr (42% at.)-N présente des colonnes sous forme coniques avec une croissance colonnaires qui s'approche à celle de Rickerby avec des cônes d'ombres ce qui explique la diminution des contraintes. L'adhérence de ces dépôts est médiocre et c'est pour ces raisons qu'ils ont caractéristiques tribologiques et mécaniques en dessous de la moyenne. Les contraintes résiduelles comme la densité des couches diminue avec l'augmentation de l'épaisseur nous avons remarqué aussi un changement de structure avec l'apparition des plans (111) et (311).

Le changement de structure du film MoN avec l'addition du zirconium, est dû au changement dans le mécanisme de formation des films Mo-Zr-N qui est plus contraint à cause du remplacement des atomes du molybdène par ceux du zirconium avec un rayon plus grand ce qui crée une déformation de la maille qui génère des contraintes résiduelles

plus importantes. En effet, la microstructure de la surface des films Mo-Zr-N a changé complètement à partir des faibles pourcentages de Zr dans le film et présente des structures pyramidaux à facette comparable à celle des films ZrN (*zone 1c*). La taille des grains devient plus grosse qui varie de 87 nm (cas du film Mo-Zr (10 % at.)-N) jusqu'à 233 nm (cas du film Mo-Zr (42% at.)-N).

Le grossissement des grains est conséquence de l'augmentation de la puissance appliquée aux cibles quand le bombardement ionique accroît. Au cours du dépôt des films, les flux énergétiques des ions influent sur les couches pendant la pulvérisation des atomes accompagnée d'une activité de mobilité et de diffusion, ce qui change rapidement la structure initiale et qui favorise des transformations morphologiques nouvelles. La sous-couche de ZrN présente une structure colonnaire au niveau des multicouches de TiAlN/ZrN [5]. La densification est plus importante pour les films de faible teneur en Zr (Mo-Zr (≤ 10 % at.) N) (Figure.IV4.a) présente une surface lisse et plus dense par rapport à celle du film Mo-Zr (30 % at.) N (Figure IV.4.b) dont la rugosité devient plus importante ou la densité et la porosité baissent, une croissance désorganisé ceci peut être expliqué lors de l'introduction du zirconium l'énergie de déformation est très grande. Et selon le MSZ de Mahieu [6] la structure des films Mo-Zr-N se situe entre la *zone 1c* et la *zone T. 0*...

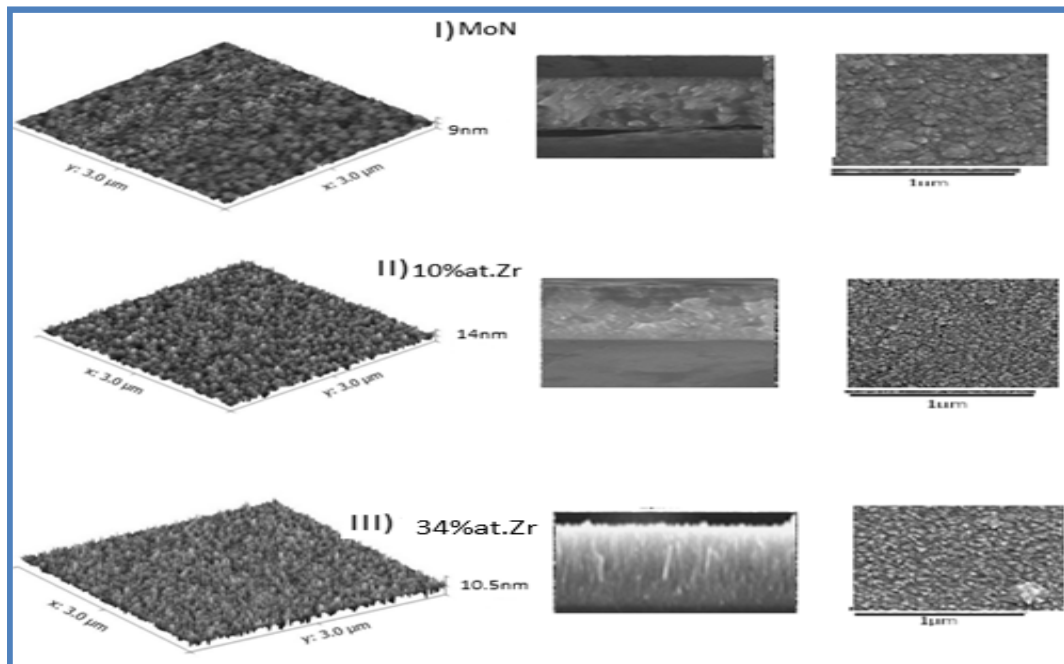


Figure IV.4 a : Les images de MEB en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : I) Mo N, II) MoZr (10 %N₂)-N, III) Mo Zr (34 %N₂)-N,

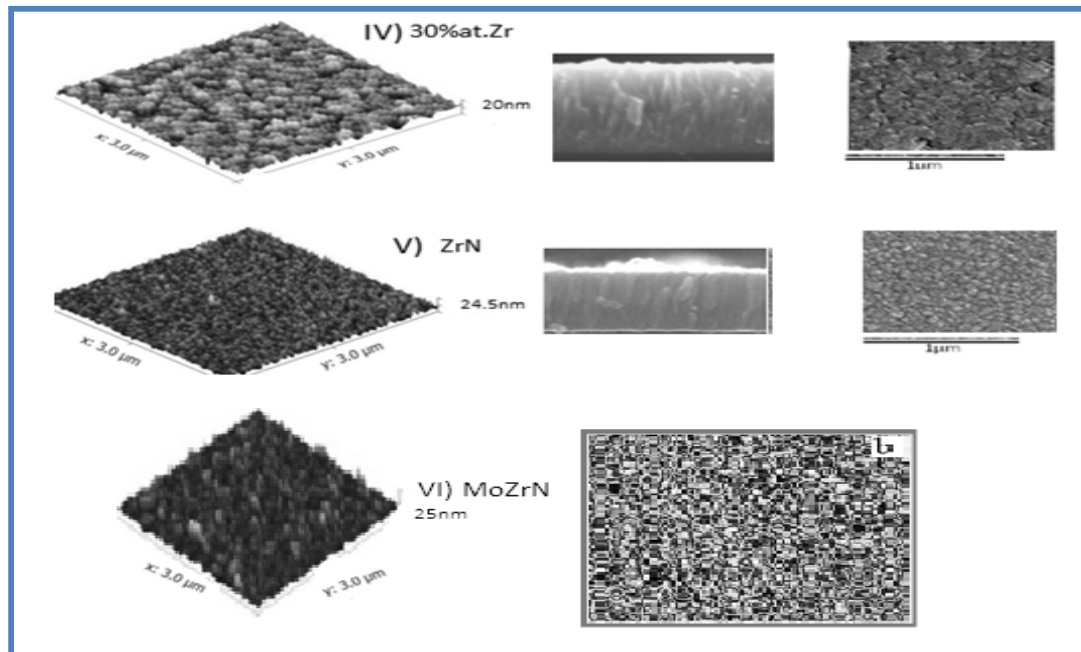
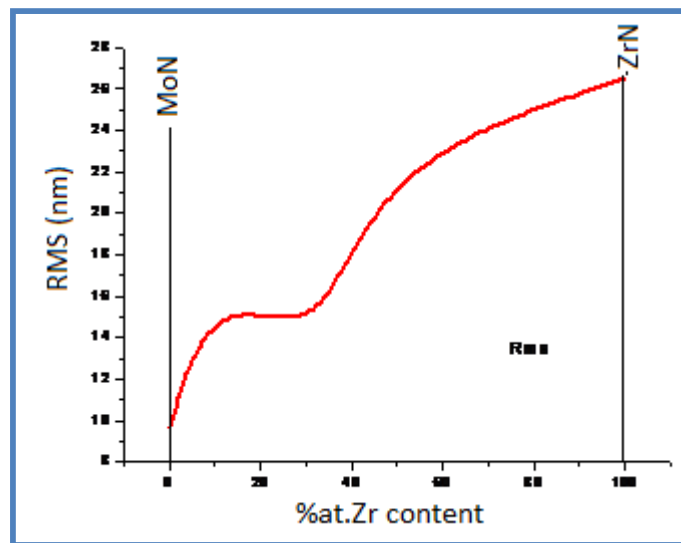


Figure IV.4b : Les images de MEB en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : IV) Mo Zr (30 %N₂) N, V) ZrN.VI) MoZrN

Nous avons constaté sur les images AFM (Fig.IVa) que la densité de surface des colonnes diminue avec l'épaisseur, de sorte que les colonnes sont plus grandes. Dès que l'épaisseur augmente la dureté diminue. La rugosité varie de 44 nm à 3,7 nm (cas du revêtement MoZrN) et de 73,2 nm à 2 nm (cas du revêtement MoN).

Les petits groupes créés lors de la croissance se fusionnent et bloquent les dislocations c'est une entrave à l'amorce de ce type de défauts.

Nous notons que les valeurs de RMS des films MoN et ZrN sont respectivement égales à 9.7 et 26.5 nm figure IV.5. Cependant, pour les films Mo-Zr-N elles sont dans l'intervalle. En ajoutant du Zr dans le système MoN, la rugosité RMS des films Mo-Zr-N croît brutalement et atteint la valeur de 16.5 nm (cas du film Mo-Zr (10 % at.)-N) et 22.5 nm (cas du film Mo-Zr (45% at.)-N), ce qui confirme les observations en surface par M.E.B et A.F.M. En conclusion, ces couches sont très rugueuses par rapport à celles des films binaires MoN et ZrN.



Teneur en Zr (% at.)

Figure IV.5 : Rugosité (RMS) de la surface des films de Mo-Zr-N obtenus sur l'acier XC100 en fonction de la teneur en Zr.

IV.3. Caractérisations mécaniques du système Mo-Zr-N

IV.3.1.Épaisseurs des films en fonction du temps

D'après la Figure IV.6 nous pouvons constater que l'épaisseur déposée augmente linéairement avec le temps de dépôt. La vitesse de dépôt est de 6,475 nm / min. Par conséquent, la masse déposée sur la surface du substrat XC100 est en croissance.

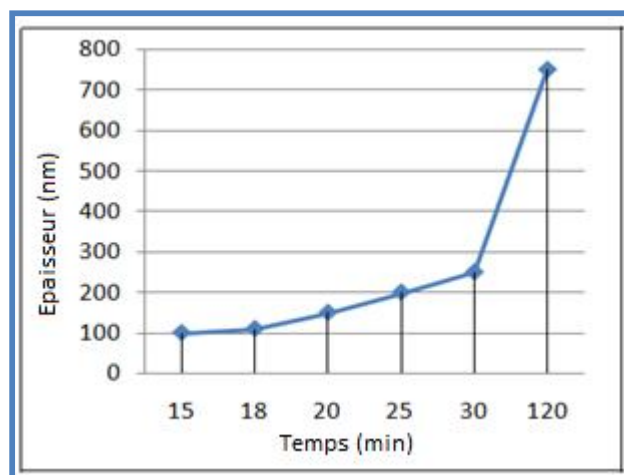


Figure IV.6 .1 Épaisseur en fonction du temps.

IV.3.2.Nano durezza

La figure IV.7 représente la variation de la dureté en fonction du pourcentage de Zr. Nous remarquons une augmentation de la dureté en fonction de la teneur en Zr, jusqu'à 45%.at Zr ensuite la dureté redescend jusqu'à 100%.at de Zr.

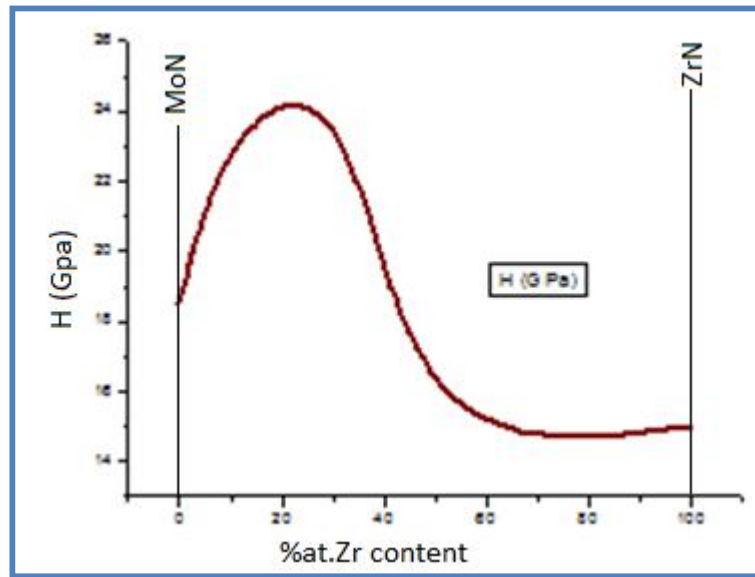


Figure. IV.7 : NanoDurezza de MoZrN en fonction de %at. Zr

Nous avons considéré le dépôt ternaire MoZrN en faisant varier progressivement le taux de zirconium (0%,10% ; 34% ; 45% ; 100%) ; et nous avons constaté d'après les résultats obtenus que la dureté atteint un pic de 25 GPa pour 34%.at.Zr ; par contre ceux de MoN et ZrN sont respectivement de l'ordre de l'ordre de 18.5 et 15GPa.

Il est à mentionner que la dureté est une propriété interne au matériau qui peut être évolutive car les revêtements que nous avons réalisés présentent des contraintes compressives.

Nous utilisons d'habitude la méthode de Stoney pour déterminer les contraintes mais elle présente des carences car les données et autres hypothèses ne sont pas vérifiées notamment je cite entre autres l'anisotropie. La dureté de MoN est peut être élevée par nature liée à sa microstructure fine et plus dense que les autres films de Mo-Zr-N dont la microstructure comprend des porosités dues à leur microstructure colonnaire. Lorsque la teneur en Zr augmente, les contraintes dans les films augmentent grâce à la densification des couches conduisant à l'augmentation de leur dureté et module de Young. En revanche, ce raisonnement ne s'applique pas

pour le film de MoN qui malgré la faible valeur de sa contrainte résiduelle présente la dureté importante et le module d'élasticité élevé.

L'énergie de déformation dans les films de MoN et Mo-Zr-N est dominant ce qui a pour résultat des faibles valeurs de la dureté dans ces couches. Ceci n'aide pas à l'amélioration de la résistance à la déformation de ces films, durant la pénétration de l'indenter dur au moment de l'expérimentation.

IV.3.3. Module de Young

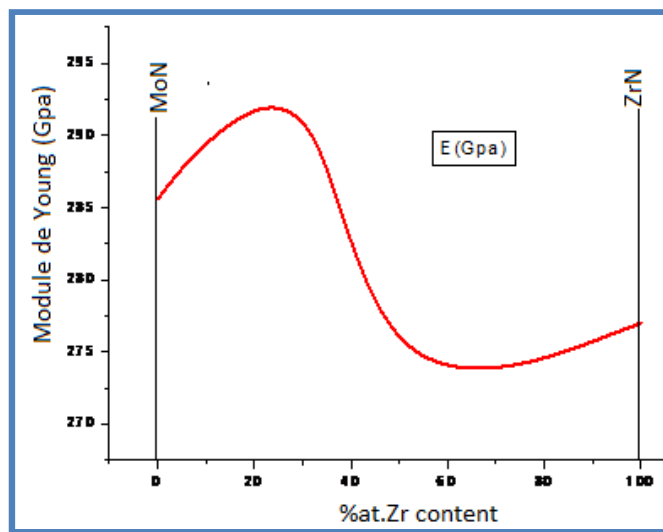


Figure IV.8 : Module de Young de MoZrN en fonction de %at.Zr

L'allure de la courbe du module de Young est similaire à celle de la dureté (Figure. IV.8).

Remarquons aussi, que la diminution de la dureté après la valeur maximale est due sans doute à la diffusion du molybdène de la couche vers le substrat et du fer du substrat au sein de la couche (Fig. IV13.) nous avons pu constater ceci dans une étude [7] sur des films de Cr-Si-N déposés par pulvérisation cathodique R.F après traitement thermique. Lorsque le MoN dépasse une certaine température il devient déstabilisé c'est parmi les raisons de cette diminution en dureté [8], les oxydes de molybdène (moins dur) que le MoN ainsi formés provoquent la naissance d'une zone fragile à l'interface entre le revêtement et le substrat formé d'un constituant ferritique à haute température. *N Ichimiya et al*, [9] remarque aussi que l'oxydation des films de (Ti, V, N) réduit la dureté.

La dureté et le module de Young des films Mo-Zr-N sont fonction de la teneur en Zr. lorsque la teneur en Zr augmente, les contraintes dans ces films arrivent à un pic puis

diminuent grâce à la cristallisation des couches de Mo-Zr-N, la porosité des couches, et le grossissement de la taille des grains conduisent aussi à la diminution de la dureté et le module de Young. Nous avons constaté que les revêtements de Mo-Zr-N présentent des duretés un peu faibles (comprises entre : 14 et 25GPa) selon le taux de zirconium par rapport à celles de ZrN (15 GPa) et de MoN (18.5GPa). Nous vérifions ainsi ce que nous l'avons observé dans la morphologie des films de Mo-Zr-N: la couche contenant 20% at. Zr, était en effet rugueuse présente des pores et de densité un peu moindre et donc ne résistant pas aux déformations. Des études menées expliquent la réduction de la dureté dans les films par la relaxation des contraintes résiduelles avec l'augmentation de l'épaisseur et le développement des deux phases ZrN et Mo₂N qui sont moins denses par rapport à la phase dense MoN [10].

Nous pouvons conclure alors, que le module de Young maximum est enregistré pour les couches de MoN et de Mo-Zr-N riches en Zr ce qui démontre que l'addition du Zr dans les couches de MoN permet d'améliorer leur dureté et le module de Young sauf pour certains taux de Zr.

IV.3.4.Contraintes résiduelles

Sur la figure IV.9, nous avons présenté l'évolution de la courbe des contraintes résiduelles des films MoN, ZrN et Mo-Zr-N en fonction de la teneur en Zr. Nous constatons d'une manière générale, que ces revêtements présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles. En effet, la contrainte de MoN est de l'ordre de -1.47GPa et celle de ZrN est de l'ordre de -1.5GPa.

Quand nous ajoutons du Zr dans le système binaire MoN, nous constatons que les contraintes des couches ainsi obtenues de MoN diminuent et deviennent -1.37GPa pour 10 % at. Zr. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles des revêtements Ti-V-N (-3.63 et -7.20GPa) obtenues par évaporation par arc pulsé [11] et de Cr-Si-N (-0.9 et -5.3GPa) obtenues par pulvérisation cathodique R.F. La diminution des contraintes résiduelles dans les films de Mo-Zr-N déposées par la même procédure peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallisation des couches de Mo-Zr-N avec l'addition du Zr. La contrainte résiduelle la plus importante se trouve à 31%Zr avec une valeur de -1.73 Gpa donc MoN et ZrN sont moins tendues que le MoZrN, l'introduction de particules de zirconium déstabilisent le composé qui sont dues essentiellement aux sollicitations intrinsèques et thermiques.

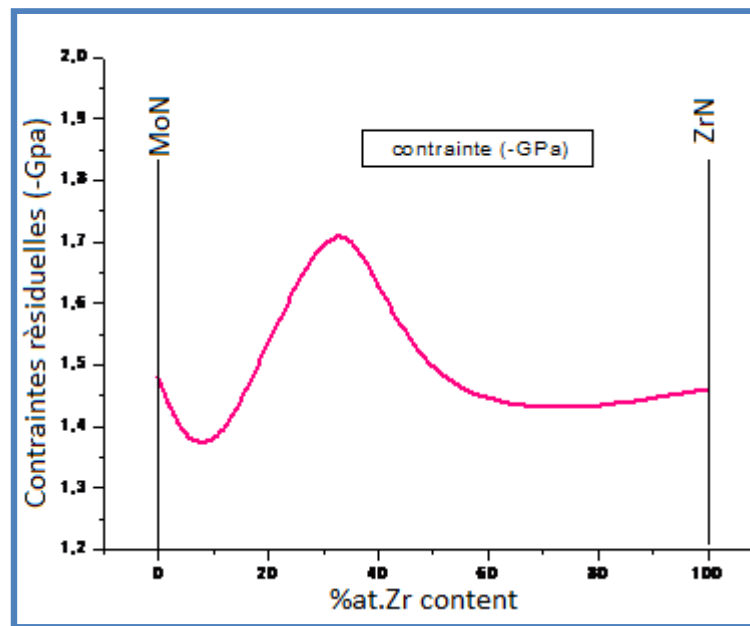


Figure IV.9 : Contraintes résiduelles des films de ZrN, MoN et Mo-Zr-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en Zr

La diminution des contraintes quand l'épaisseur diminue est attribuée à la relaxation de ces dernières au niveau de la surface, il est à noter que les contraintes de ZrN ne sont pas constantes avec l'épaisseur, ils atteignent le maximum et ensuite ils décroissent quand l'épaisseur passe de 100 nm à 250 nm (Figure IV.10)

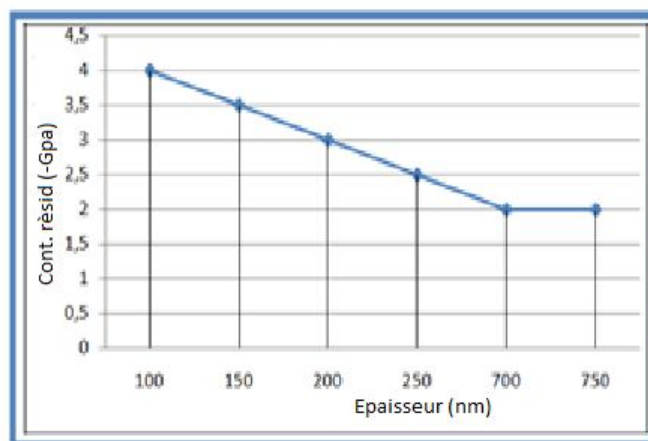


Figure. IV.10. Contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.

Ces résultats peuvent être expliqués en partie par la taille des atomes de Zr incorporés dans les films de Mo-Zr-N. En effet, les atomes de Zr ont un rayon atomique un peu plus grand

que celui du Mo ou de Net par conséquent son incorporation dans la matrice contribue à la modification de la géométrie, des paramètres de maille du système et à une modification du volume de la couche. Le fait que les atomes de Zr aient un rayon atomique plus important que ceux de Mo ou encore de N modifie le paramètre de maille du réseau final obtenu. La nouvelle maille présente une distorsion à cause de cette infiltration est encore exposée à des contraintes que ceux ZrN ou MoN.

Les propriétés mécaniques des contraintes internes à priori ne sont pas vérifiées à cause des microstructures hétérogènes des grains constituant les revêtements de MoN et de Mo-Zr-N, et donc l'augmentation de la substitution des atomes de Mo par des atomes de Zr conduit à l'augmentation de la contrainte des films de Mo-Zr-N.

IV.3.5. Comportement tribologique

Notons que la tenue en usure et frottement ne dépend pas des caractéristiques internes des matériaux en contact comme cela est d'habitude pour les propriétés mécaniques, mais plutôt dépend surtout de la structure et la morphologie et des conditions expérimentales. Des hypothèses seront présentées dans le but d'expliquer les comportements tribologiques des dépôts et de les concorder à leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Les microanalyses par EDS- XPS ont révélé que le ratio atomique (N/Zr) ~ 1 pour ZrN, que (N/Mo) = 1.22 pour MoN et que (N/(Mo+Zr)) = 1 pour les films ternaires MoZrN.

La composition chimique de ces films dépend fortement de la tension appliquée aux cibles. Le taux en molybdène augmente quand la tension qui lui est appliquée augmente alors que la teneur en N est inchangée. Les analyses par XPS ont révélé que les films ternaires de Mo-Zr-N présentent une solution solide de molybdène de zirconium et d'Azote sous forme d'un composé ternaire Mo-Zr-N. l'indication réelle du taux d'azote est beaucoup plus grande à cause de la pulvérisation préférentielle de N durant le bombardement des couches par l'Argon. Les films sont homogènes et isotropes. Les résultats par XPS ont été confirmés par le DRX.

Les analyses microstructurales de surface et en coupe transverse par AFM, MEB-FEG ont montré que tous les films de Mo-Zr-N sont homogène sur les surfaces ou un dépôt est appliqué (Silicium, acier,) grâce à une épaisseur de 2.2 μm et à la grande mobilité des atomes arrivant sur les substrats et de mettre en évidence l'influence du pourcentage de Zr sur

l'évolution du coefficient de frottement des couches Mo-Zr-N déposées sur substrat XC100, nous avons présenté sur la (figure IV.11) la variation du coefficient de frottement en fonction de la teneur en Zr.

D'après cette figure nous constatons que le film de MoN présente un coefficient de frottement moyen de 0.65. Ce film présente alors une bonne résistance à l'usure. En comparant cette valeur avec celle obtenue sur des revêtements de MoN déposés par le système de pulvérisation PVD Alcatel sur substrat AISI, (qui est de l'ordre de 0.45) donc meilleure que celle déposés sur XC100 et Si [12]. Cette variation peut être expliquée par la nature qui diffère entre l'interface revêtement/substrat et les autres liaisons qui sont générés. En faisant une comparaison entre les films Mo-Zr-N et MoN, nous pouvons dire alors: augmenter la teneur en Zr dans le film Mo-Zr-N est plus favorable à la production de films avec une faible valeur moyenne du coefficient de frottement qui reste inférieure à celui du film MoN (0.65). Donc ceci est régulier avec les propriétés mécaniques.

La valeur moyenne du coefficient de frottement varie entre 0.65 et 0.92 (Figure IV.11). Ces résultats s'approchent à celles données par *Weng et al.* [13] (0.5 et 0.6) sur des films Cr-Zr-N, et obtenues par *Ouyang et al.* [14] (0.6 et 0.8) sur des couches Ti-V-N. En réalité, le film de Mo-Zr (34% at.)- N présente la plus faible valeur moyenne de (0.42), ce qui explique la concordance avec le mouvement dynamique des dislocations durant la substitution de zirconium dans le réseau de MoN. Comme le nitrure de molybdène a un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de zirconium alors avec l'augmentation de la teneur en Zr nous augmentons aussi le taux de ZrN par rapport au MoN dans les films Mo-Zr-N et par conséquent nous augmentons le coefficient de frottement.

La couche de ZrN présente un coefficient de frottement de l'ordre de (0.68) qui est plus grand que celui des revêtements de MoN.

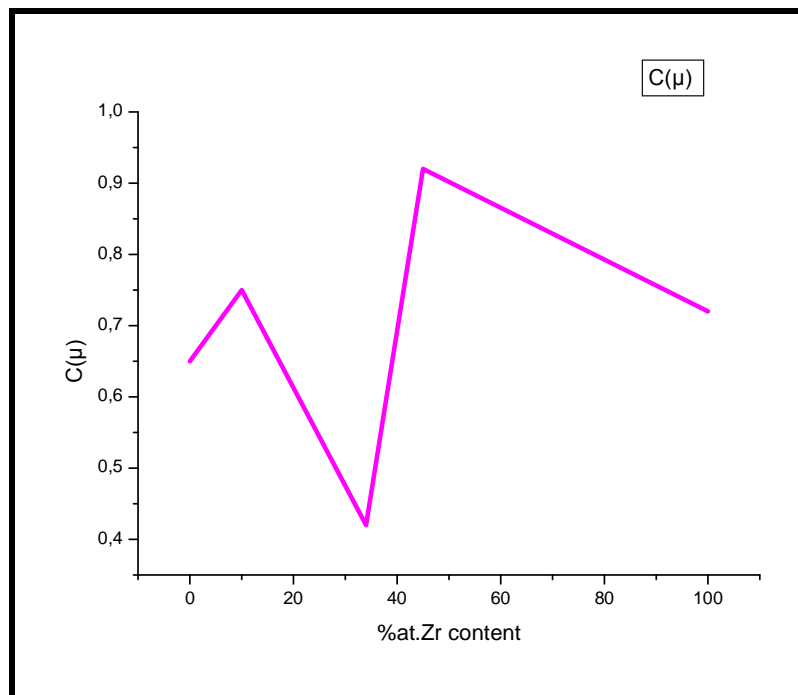


Figure IV.11 : Coefficient de frottement ~ des films de Mo-Zr-N obtenus sur des substrats en acier XC 100 en fonction de la teneur en Zr.

La figure. IV.12. représente le coefficient de frottement du film MoZrN en fonction de l'épaisseur, ce dernier augmente d'une manière linéaire avec l'épaisseur et comme c'est indiqué sur le graphe en deux phases, la première phase qui s'achève pour une valeur de 0.4, et puis la deuxième phase qui atteint en fin de compte la valeur de 0.55 pour une épaisseur de 750 nm. Ceci peut être expliqué par le processus de croissance qui pour ces types de revêtements croît suivant des étapes et change de mode et se réadapte pour pouvoir terminer sa croissance.

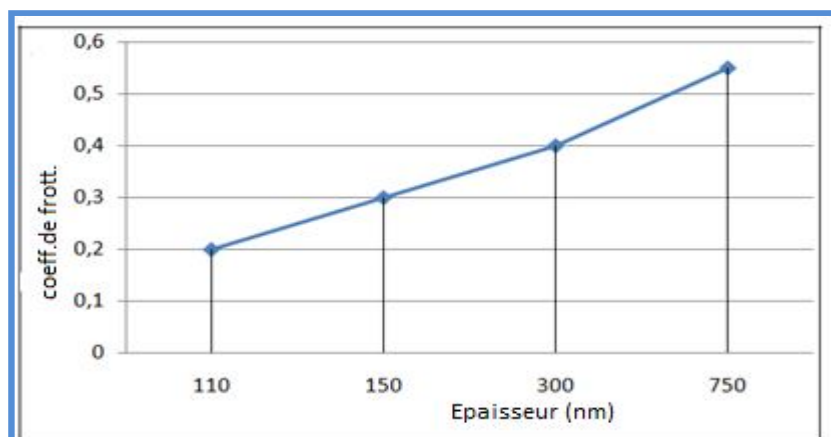


Fig. IV.12. Coefficient de frottement en fonction de l'épaisseur.

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la teneur en Zr sur l'adhérence des films Mo-Zr-N, nous avons effectué des tests de Scratch (dans les mêmes conditions).

La figure IV.13 représente l'évolution de L_{C1} et L_{C2} appliquées à la surface des revêtements de Mo-Zr-N en fonction de la teneur en Zr. Nous avons défini L_{C1} , comme l'effort normal correspondant au début de développement des fissures dans la couche déposée et L_{C2} étant l'effort relatif au début de l'arrachement de cette couche de son substrat.

Nous avons constaté que l'effort nécessaire à la fissuration des couches de MoN, L_{C1} est de 11.8N, et celui relatif au détachement du substrat L_{C2} est de 31.5 N nous avons noté une nette amélioration lorsque Zr est ajoutée à ce moment là les valeurs de L_{C1} et L_{C2} changent et prennent les valeurs 13 et 35.5 N. l'adhérence des couches de Mo-Zr-N est amélioré quand Zr est ajouté. La force L_{C2} prend une valeur maximale de 35.5 N pour une teneur en Zr de 20 % at., puis elle décroît respectivement jusqu'à 26 N (pour 10 % at. Zr) et enfin à 21.2 N (pour 42% at. Zr). Mais elle reste toujours supérieure à celle de MoN (qui est de l'ordre de 32N). On peut expliquer ces résultats du fait que les contraintes résiduelles diminuent L_{C2} (avec l'addition de Zr) augmente dans le système Mo-Zr-N Ce résultat est très proche de celui obtenu dans le cas des films de Cr-Al-N [15]. L_{C1} change de la même manière que coefficient de frottement ce pendant avec la rugosité il est inversement proportionnelle.

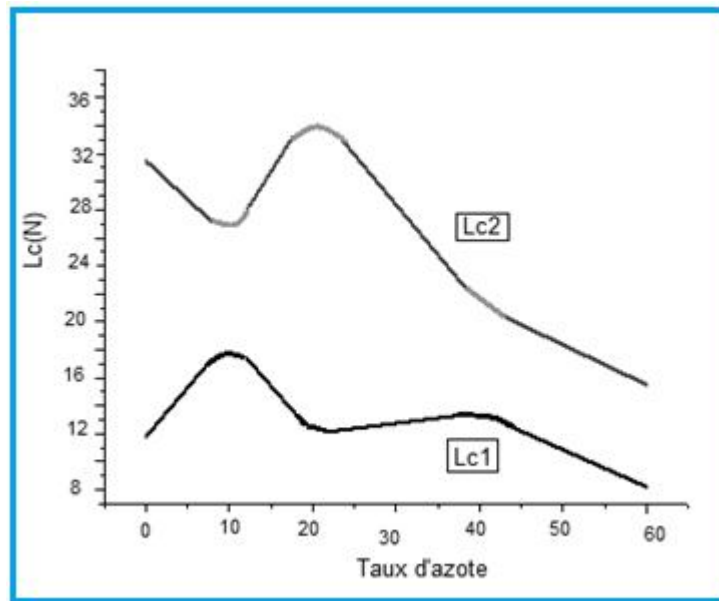


Figure IV.13. charges critiques L_{C1} et L_{C2} relatives aux revêtements de ZrN, Mo- Zr (10 % at.)-N, Mo- Zr (34 % at.)-N, Mo- Zr (45 % at.)-N et MoN obtenus sur XC100

La figure IV.14 illustre l'endommagement des revêtements lors des tests d'adhérence. Les zones du début de fissuration et celles du début d'arrachement des revêtements sont montrés sur les photos.

L'endommagement du film de MoN (Fig. IV.14) est observé (à 11.8 N) avec arrachement et délaminage le long de la trace et apparition des fissures conformes au niveau de ces bords au début de test de scratch. L'apparition des contraintes résiduelles dans la couche et responsable de cette dégradation qui est due à la variation de la dureté entre les deux couches de l'interface. Nous constatons que l'effort du début de délaminage des couches L_{C2} du film de MoN est (31.5 N).

Quant au film ZrN, il présente des valeurs de L_{C1} et L_{C2} , respectivement égales à 8.2 et 15.5 N au début du test l'endommagement de cette couche est de type ductile.

L'endommagement du film ZrN est important et se fait avec arrachement de la couche le long et aux bords de la trace (Fig.), ceci est dû probablement à leur faible épaisseur et à la

Différence des propriétés mécaniques du film ZrN et le substrat XC100.

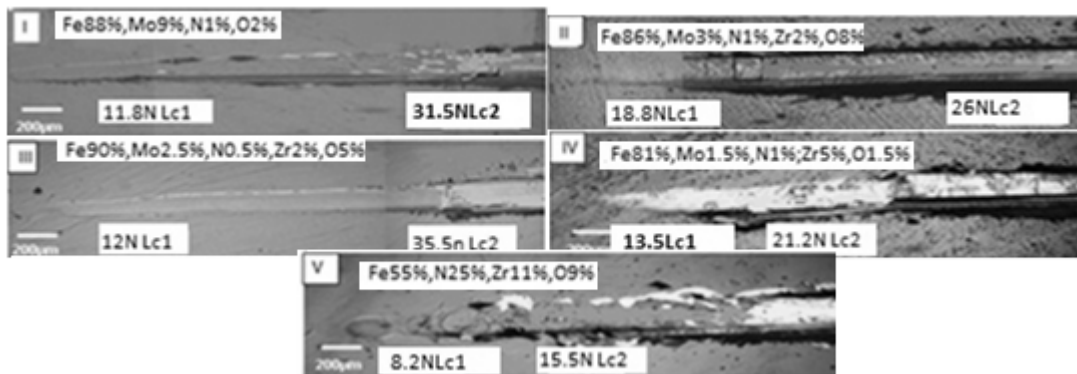


Figure IV.14 : Micrographie du scratch test des zones d'endommagement (L_{C1}) et d'arrachement de ces revêtements (L_{C2}) des films de I) MoN, de Mo-Zr-N à: II) 10 at. % Zr, III) 20 at. % Zr, IV) 42 at. % Zr, et de V) ZrN.

En revanche, en incorporant du Zr dans le système MoN, les valeurs de L_{C1} et L_{C2} relatives aux revêtements de Mo-Zr-N croissent pour atteindre une valeur optimale respectivement de 15 et 30 N pour une teneur en Zr de 25 % at. Le film de Mo -Zr (25 % at.)-N présente la meilleure adhérence comparée aux autres films de cette série. En effet, à partir de 32% at. de Zr, les efforts L_{C1} et L_{C2} bien que nettement supérieurs à ceux des dépôts binaires de ZrN ou de MoN, décroissent respectivement jusqu'à 13N et 21 N, mais restent tout de même intéressants pour des applications mécaniques

Cette hypothèse peut aussi expliquer l'augmentation des contraintes des films Mo-Zr-N avec la teneur en Zr. En réalité l'augmentation de la substitution des atomes de Mo par des atomes de Zr conduit à l'augmentation de la contrainte des films de Mo-Zr-N.

IV.4. Conclusion partielle

L'introduction d'une variation du pourcentage de zirconium dans les films Mo-Zr-N dans le but de mettre en évidence son effet sur les propriétés internes du système MoN on a pu avoir les conclusions qui suivent ;

Nous avons appliqué différentes tensions sur les deux cibles (-300 à -900V) à 20 % d'azote dans le plasma pour avoir la stœchiométrie des nitrures de molybdène et de zirconium et afin de changer le pourcentage de zirconium dans ces films

Les particules des couches de Mo-Zr (20% at.)-N sont alternés par des défauts et qui n'ont pas une structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions. Cependant pour les couches de Mo-Zr (10 % at.)-N, leur structure est dense et colonnaire avec des particules ordonnés.

La structure de la surface est développée par des grains élargies et affinés avec une quantité réduite en densité.

Les films de Mo-Zr-N présentent des contraintes résiduelles compressives faibles qui varient de -1.35GPa à -1.75GPa. Une rugosité qui varie entre 9.7nm et 26.5 nm, le module de Young qui prend les valeurs de 285.5 Gpa jusqu'à 277Gpa puis la dureté qui varie de 18.5 à 15 Gpa. Et un Lc1 et Lc2 de MoZr (à20% Zr) N égale à 13 N et 35.5N et pour MoZr (à10% Zr) N égale à 18.5N et 26 N. Et enfin un coefficient de frottement qui peut atteindre 0.43.

REFERENCES CHAPITRE IV ;

- [1] M. Nose, W.A. Chiou, M. Zhou, T. Mae, M. Meshii, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 20 (3) (2002) 823.
- [2] J.H. Ouyang, S. Sasaki, "The friction and wear characteristics of cathodic arc ion-plated (V, Ti) N coatings in sliding against alumina ball", Wear 257(7-8) 708-720. (2004).
- [3] H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guernmaz, J. Parlebas, "Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films", Catalysis Today 113(3-4) 270-274. (2006).
- [4] J. H. Ouyang, S. Sasaki, "Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V, Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions ", Surf. Coat. Technol. 187 (2-3), 343-357, (2004).
- [5] Z. Zhou, W. M. Rainforth, Q. Luo, P. Hovsepian, J. r. Ojeda, M. E. Romero Gonzalez, "Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al₂O₃ in air at room and elevated temperatures", Acta Materialia 58 (8), 2912-2925,(2010).
- [6] S Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films", Thin Solid Films. 515-1229-1249. (2006).
- [7] V. Rachpech «Synthèse et caractérisations structurale, physicochimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive» Thèse de Doctorat d'EMMA (Nancy) (2007).
- [8] C. Héau, R.Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti. «Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering" . V. 120-121,200-205. (1999).
- [9] N. Ichimiya, Y. Onishi and Y. Tanaka, "Properties and Cutting Performance of (Ti, V)N Coatings Prepared by Cathodic Arc Ion Plating" . Surf. Coat. Technol, Vol. 200, No. 5-6, pp. 1377-1382. (2005).
- [10] K.D. Bouzakis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, K. Efstathiou, E. Pavlidou, G. Erkens, R. Cremer, S. Rambadt, I. Wirth, "The effect of coating thickness, mechanical strength and hardness properties on the milling performance of PVD coated cemented carbides inserts", Surf. Coat. Technol. 177-178657-664. (2004).

- [11] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu, Comparison of tribological behavior of three films - TiN, TiCN and CrN - Grown by physical vapor deposition, *Wear*. 213 (1997) 165-174.
- [12] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, C. Coddet, "*Control of microstructures and properties of de magnetron sputtering deposited chromium nitride films*", *Vacuum* 82(5) 501-509. (2008).
- [13] K.-W. Weng, T.-N. Lin, D.-Y. Wang, "*Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions*", *Thin Solid Films* 516(6) 1012-1019. (2008).
- [14] J.H. Ouyang, *characteristics of cathodic arc ion-plated (V, Ti) N coatings in sliding against alumina ball*", *Wear* 257(7-8) 708-720. (2004). Sasaki, "*The friction and wear*".
- [15] Q. Yuexiu, S. Zhang, B. Li, Y. Wang, I-W. Lee, F. Li, D. Zhao, "*Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN*". *Surf. Coat. Technol.* 231 126-130. (2013).

chapitre V

Simulation Numérique

V.1 Introduction

Lors du contact d'un disque en rotation avec un pion fixe de l'énergie mécanique se transforme en une énergie thermique. Cette énergie se caractérise par un échauffement du disque et du pion. La modélisation du comportement thermique de l'ensemble pion-disque permet d'analyser l'évolution et la répartition des températures au niveau des zones de contact. Grâce aux résultats obtenus à partir du modèle développé, il devient possible d'optimiser le système. La modélisation des écoulements et des échanges de chaleur permet de comprendre et de quantifier les phénomènes physiques sans avoir recours à plusieurs essais expérimentaux.

Les simulations numériques mettent en œuvre des modèles théoriques souvent complexes des phénomènes réels. Si leur utilisation est généralement plus économique et plus simple que les expériences réelles. Des validations sont toujours nécessaires pour garantir leur pertinence.

La simulation numérique du comportement thermomécanique lors d'un contact dynamique pion-disque est réalisée par le logiciel COMSOL. La résolution numérique des équations du problème est effectuée à l'aide de la méthode numérique des éléments finis dans un système tridimensionnel.

V.2 Modèle thermomécanique

Nous avons modélisé le système pion-disque sous COMSOL comme un solide 3D avec la forme et les dimensions comme sur la figure V1. Le dispositif modélisé ici pour l'étude de température de contact est composé d'un pion en cuivre frottant à sec contre un disque en zirconium (Figure V1). Le pion est refroidi par convection naturelle, est soumis à une charge normale P . Le disque est refroidi lui aussi par convection naturelle. Il est animé d'une vitesse de glissement constante $V = \omega.R$.

Le disque a un rayon de 0,10 m et une épaisseur de 0,005 m. Le pion est sous forme de deux cylindres coaxiaux ; le grand cylindre dispose d'un rayon de 0.02 et une hauteur de 0.07, et le petit cylindre à un rayon de 0.015 et d'une hauteur de 0.006. [1].

Chapitre V Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique Lors du Frottement Pion-Disque

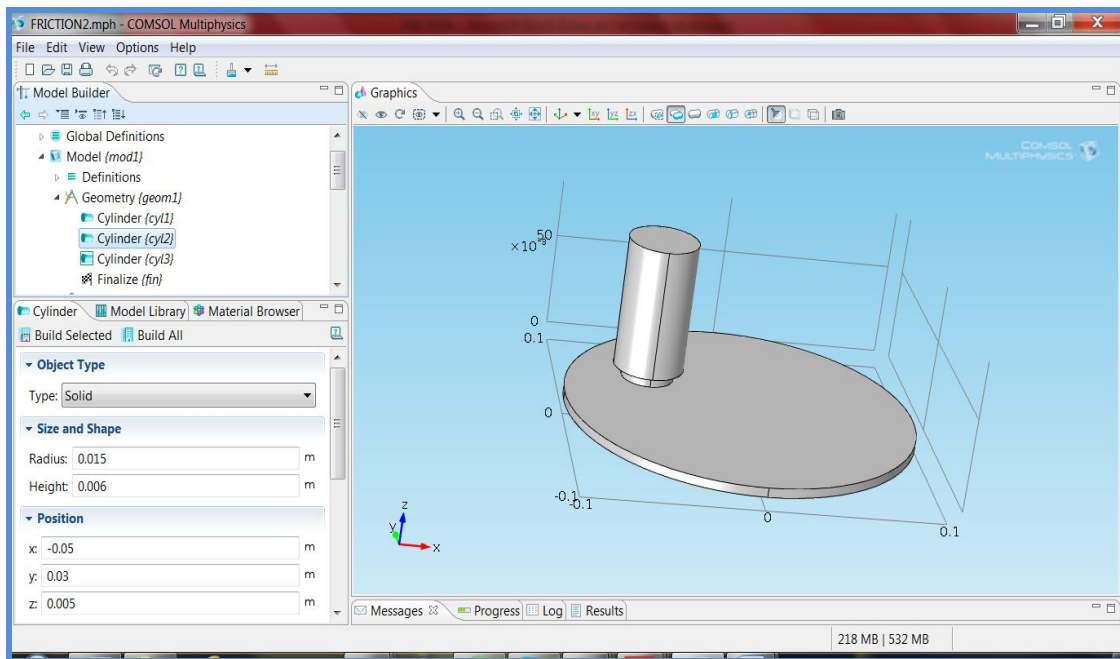
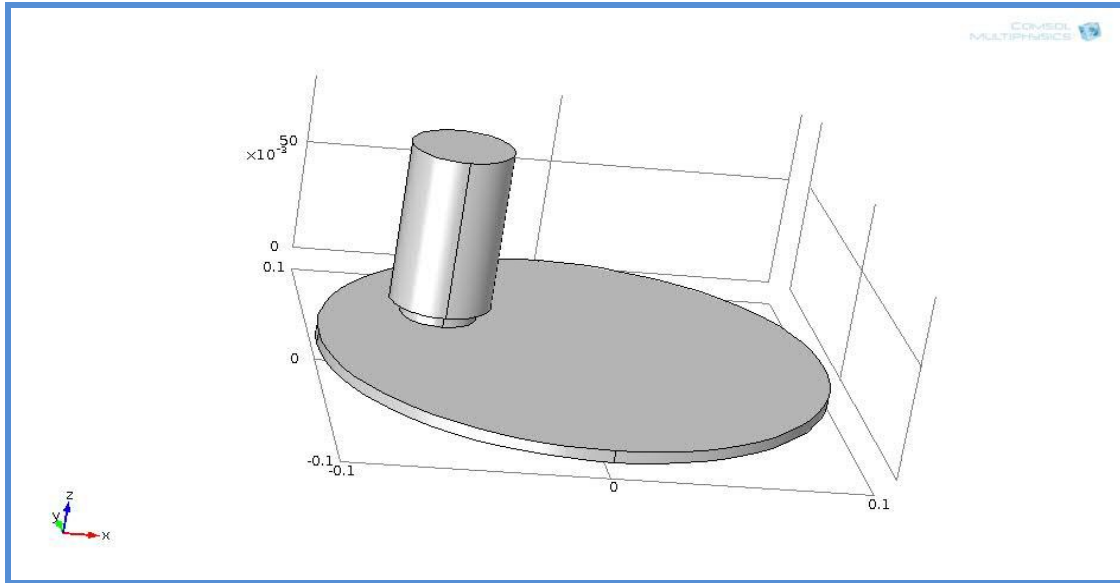


Figure V.1 : modèle géométrique du système pion-disque.

En négligeant la traînée et d'autres pertes, lors du frottement entre le pion et le disque la puissance dissipée sous forme de chaleur est donnée par le négatif de la dérivée temporelle de l'énergie cinétique du disque [2]:

$$\phi = -\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} (m \cdot V^2) \right) = -m \cdot V \cdot \frac{dV}{dt} = -m \cdot R^2 \cdot \omega(t) \alpha \quad (\text{V.1})$$

Chapitre V Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique Lors du Frottement Pion-Disque

Ici m est la masse du disque, V indique sa vitesse, R est égale au rayon du disque, ω est la vitesse angulaire, et α est l'accélération angulaire. L'accélération est constante dans ce cas, donc $\omega(t) = \omega_0 + \alpha t$.

Cette variation en énergie cinétique est dissipée sous forme de flux thermique par surface de contact unitaire:

$$\phi = \mu \cdot V \cdot P \quad (V.2)$$

μ est le coefficient de frottement local, V la vitesse de glissement du point considéré et P la pression de contact. L'application de la pression de contact sur le pion vient mettre celui-ci en contact frottant avec le disque dont la vitesse de rotation est maintenue constante durant toute la simulation. Le matériau choisi du disque est le zirconium et le pion est en laiton dont les caractéristiques mécaniques des deux pièces sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : *Caractéristiques thermiques et mécaniques du système pion-disque.*

Caractéristique	Disque (MoZrN)	Pion	Air
$\rho(\text{kg/m}^3)$	6 490	8742	1.170
$C_p(\text{J/kg.K})$	281	300	1100
$K(\text{W/m.K})$	22.7	110	0.026
μ	0.3	0.3	-
$\text{Mu}(\text{Pa.s})$	-	-	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Vitesse angulaire ω (rad/s)	250	-	-
Pression $P(\text{MPa})$	-	1	-

Le modèle comprend également la conduction de la chaleur dans le disque et le pion à travers l'équation de la chaleur en régime transitoire :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - \rho C_p u \nabla T \quad (V.3)$$

Chapitre V Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique Lors du Frottement Pion-Disque

Où : k représente la conductivité thermique ($W/(m \cdot K)$), C_p est la chaleur spécifique Capacité ($J/(kg \cdot K)$), et Q est la puissance de chauffage par unité de volume (W/m^3).

V.2.1. Conditions initiales et conditions aux limites

- La densité du flux de chaleur à la limite est spécifiée par un coefficient de transfert de chaleur et une température du fluide: $h = 14 [W/m^2K]$ (convection naturelle pour un arbre tournant) [3-4].

$$\varphi = h \cdot (T - T_{AIR}) \quad (V.4)$$

- La densité du flux de chaleur à la surface de contact est donnée par [5] :

$$\varphi = \mu \cdot V \cdot P$$

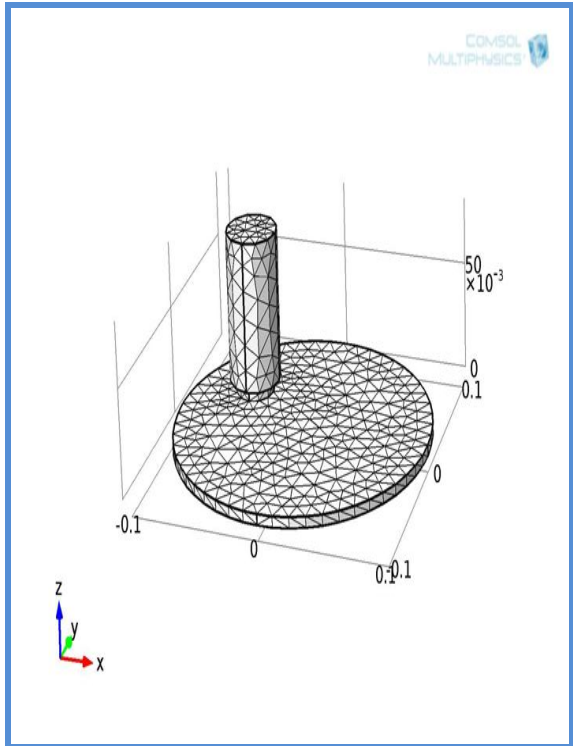
- A l'instant initial, la température est uniforme dans le système pion-disque et est égale à la température ambiante T_0 [5]: $T(r, \theta, z, 0) = T_{AIR} = 300 \text{ K}$.

V.2.2. Choix du maillage

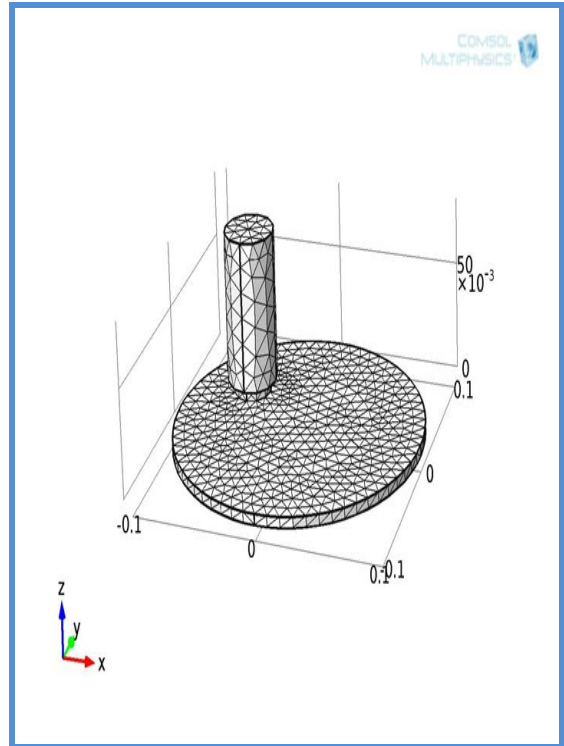
Nous avons choisi pour notre modèle de simulation sous COMSOL quatre types de maillage à éléments triangulaires (voir figure V.2).

- Maillage triangulaire simple de type (coarse) avec 2395 éléments,
- Maillage triangulaire normal avec 3567 éléments,
- Maillage triangulaire fin avec 4936 éléments,
- Maillage triangulaire très fin avec 7367 éléments.

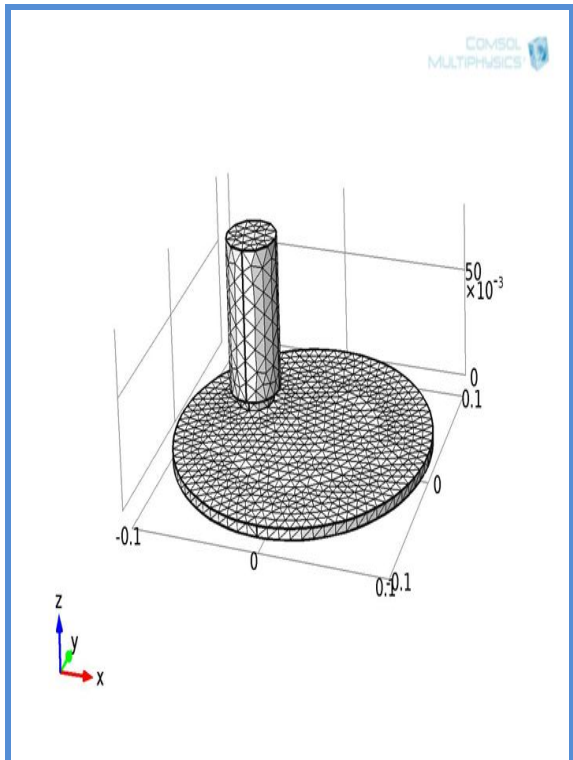
Les figures (V.3-V.6) montrent que la distribution de la température dans le disque lors du contact avec le pion pour des temps différents ($t=0.1s$, $t=0.5s$, $t=0.7s$ et $t=1s$) est presque identique pour les quatre types de maillage. Le choix d'un maillage qui nécessite un temps de calcul réduit représente la solution optimale. Ce qui nous permet de choisir un maillage triangulaire normal avec 3567 éléments.



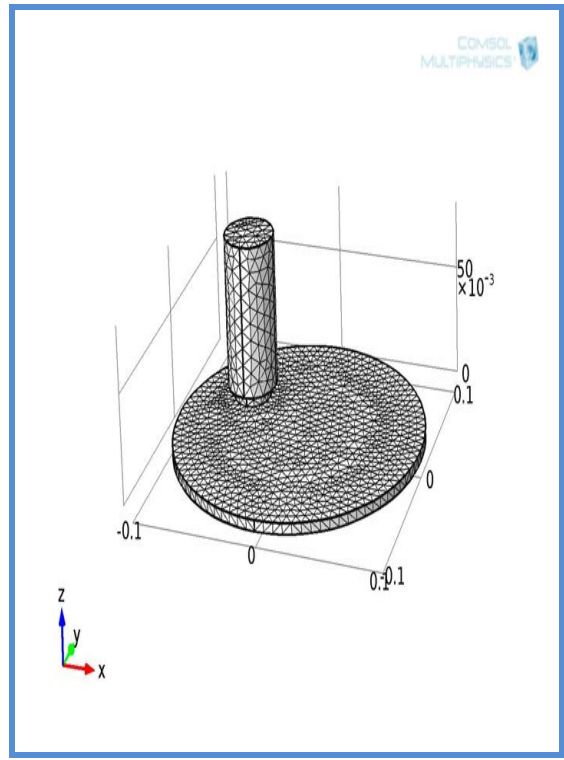
1) maillage simple (coarse) avec 2395 éléments triangulaires.



2) maillage normal avec 3567 éléments triangulaires.



3) maillage fin avec 4936 éléments triangulaires.



4) maillage très fin avec 7367 éléments triangulaires.

Figure V.2 : Les types de maillage généré automatiquement par le logiciel COMSOL.

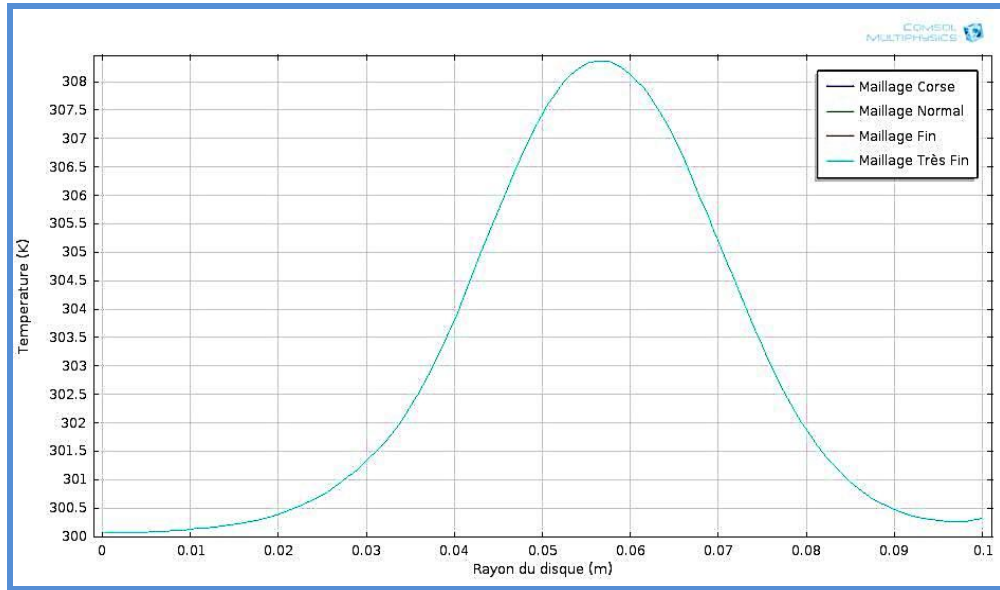


Figure V.3 : Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps $t=1s$ pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).

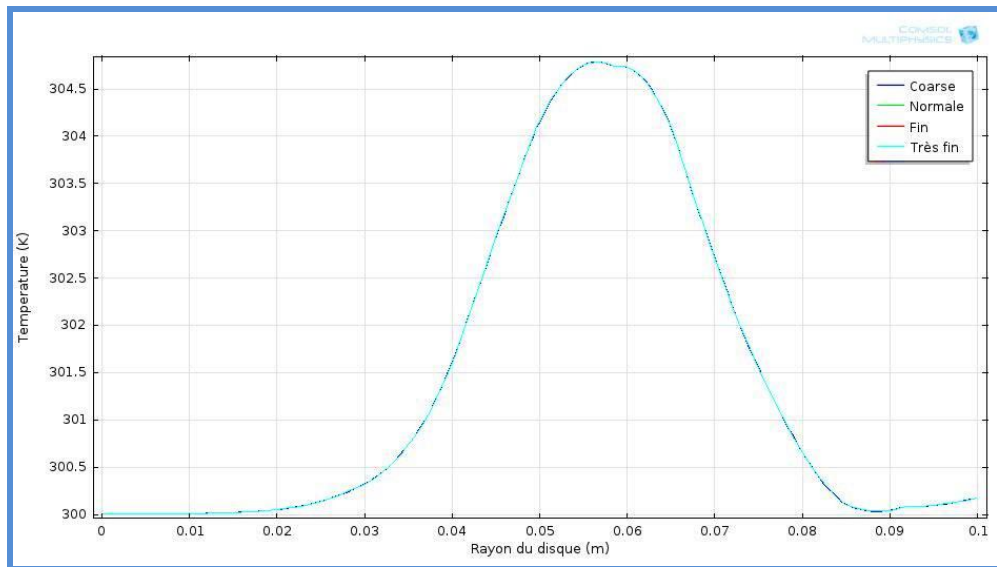


Figure V.4 : Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps $t=0.5s$ pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).

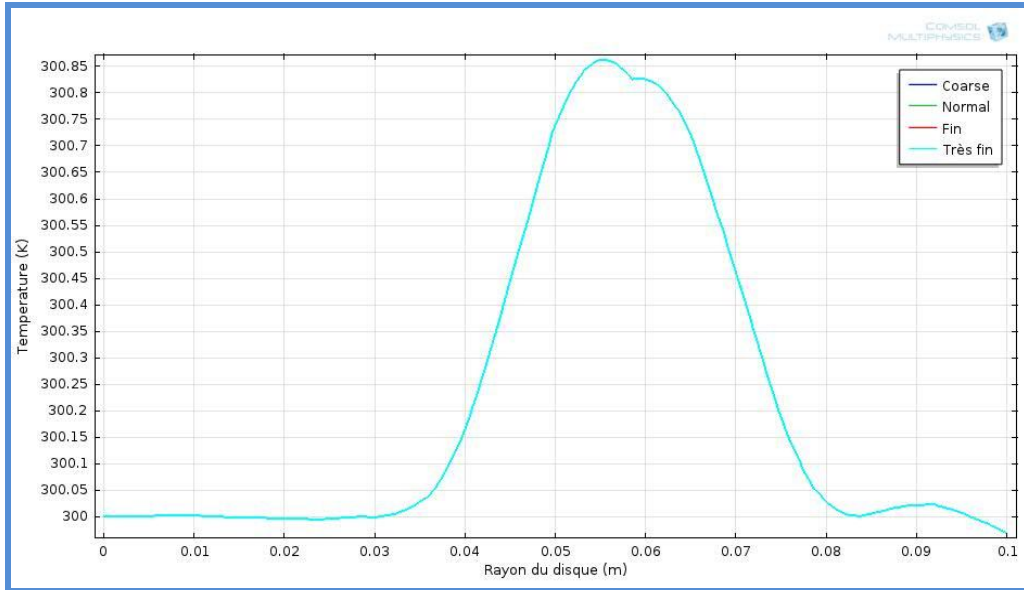


Figure V.5 : Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps $t=0.1s$ pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).

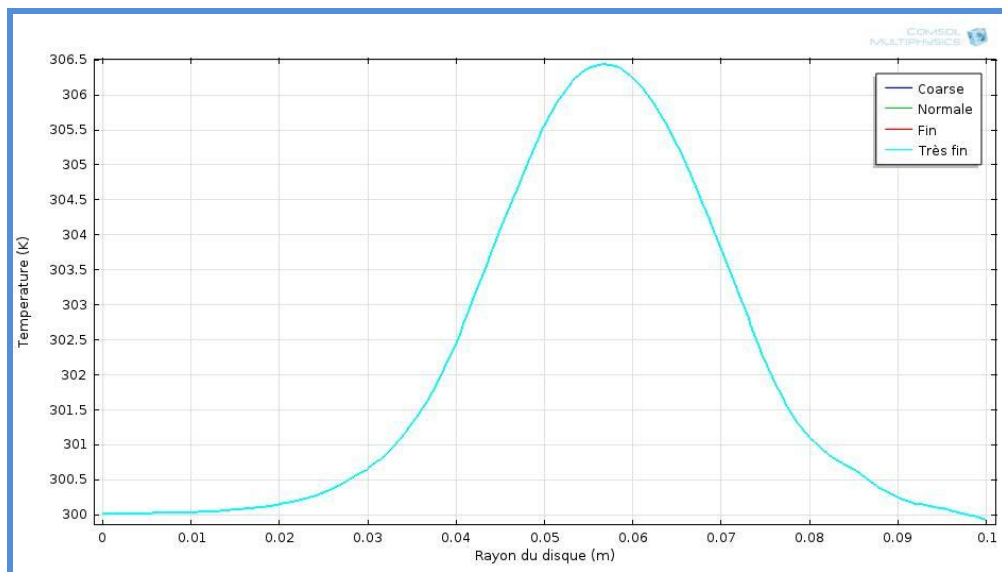


Figure V.6 : Distribution de la température en fonction du rayon du disque au temps $t=0.7s$ pour les quatre types de maillage (coarse, normal, fin et très fin).

V.3. Résultats et discussion

La figure V.7 montre que la zone de contact entre le disque et le pion est celle qui montre les températures les plus élevées, les températures s'accroît progressivement dans cette zone au fur et à mesure que le temps de contact s'accroît. A cause de la convection libre de l'air sur le système pion-disque les surfaces libre où il n'existe pas de frottement se trouvent presque à la même température de l'air ambiant.

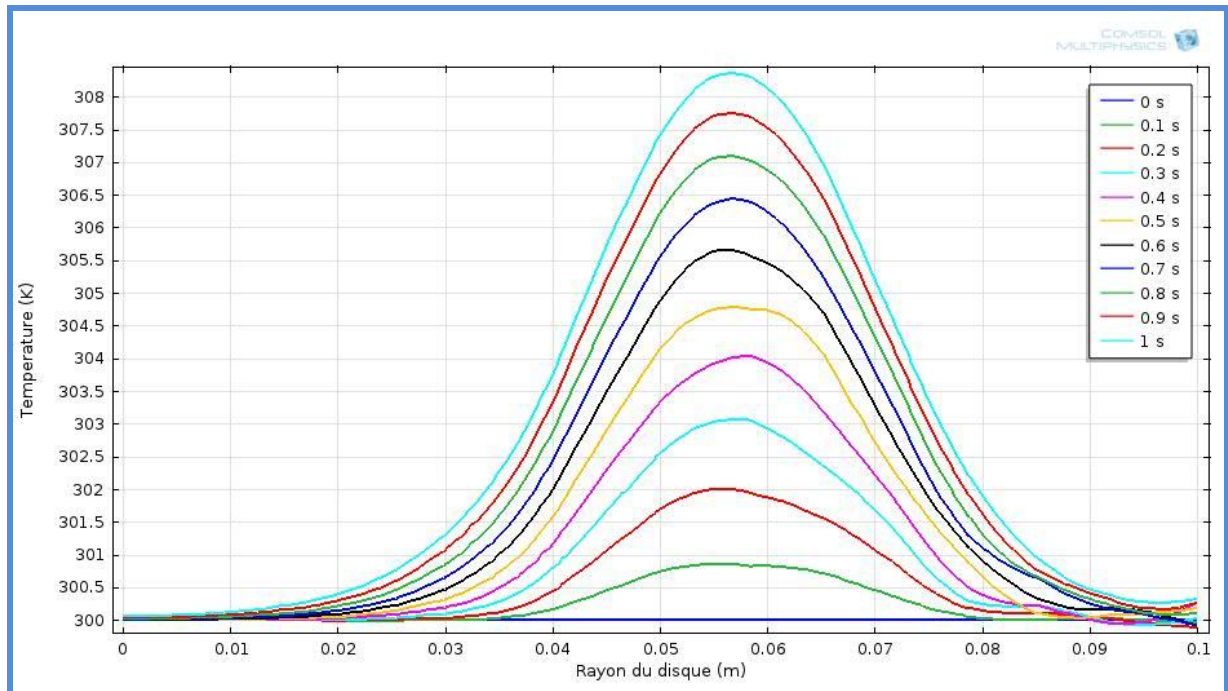


Figure V.7 : *Distribution de la température en fonction du rayon du disque pour un intervalle de temps $t = [0 \ 1]$ s avec un pas de 0.1s.*

La figure V.8 montre les résultats de la simulation numérique du comportement thermique lors du frottement pion-disque pour un intervalle de temps $[0 \ 1]$ s. Ces figures en 3D montrent que les zones de contact sont celles qui présentent les températures les plus élevées. Les températures augmentent en valeurs au fur et à mesure que la période de contact est longue.

Chapitre V Simulation Numérique du Comportement Thermomécanique Lors du Frottement Pion-Disque

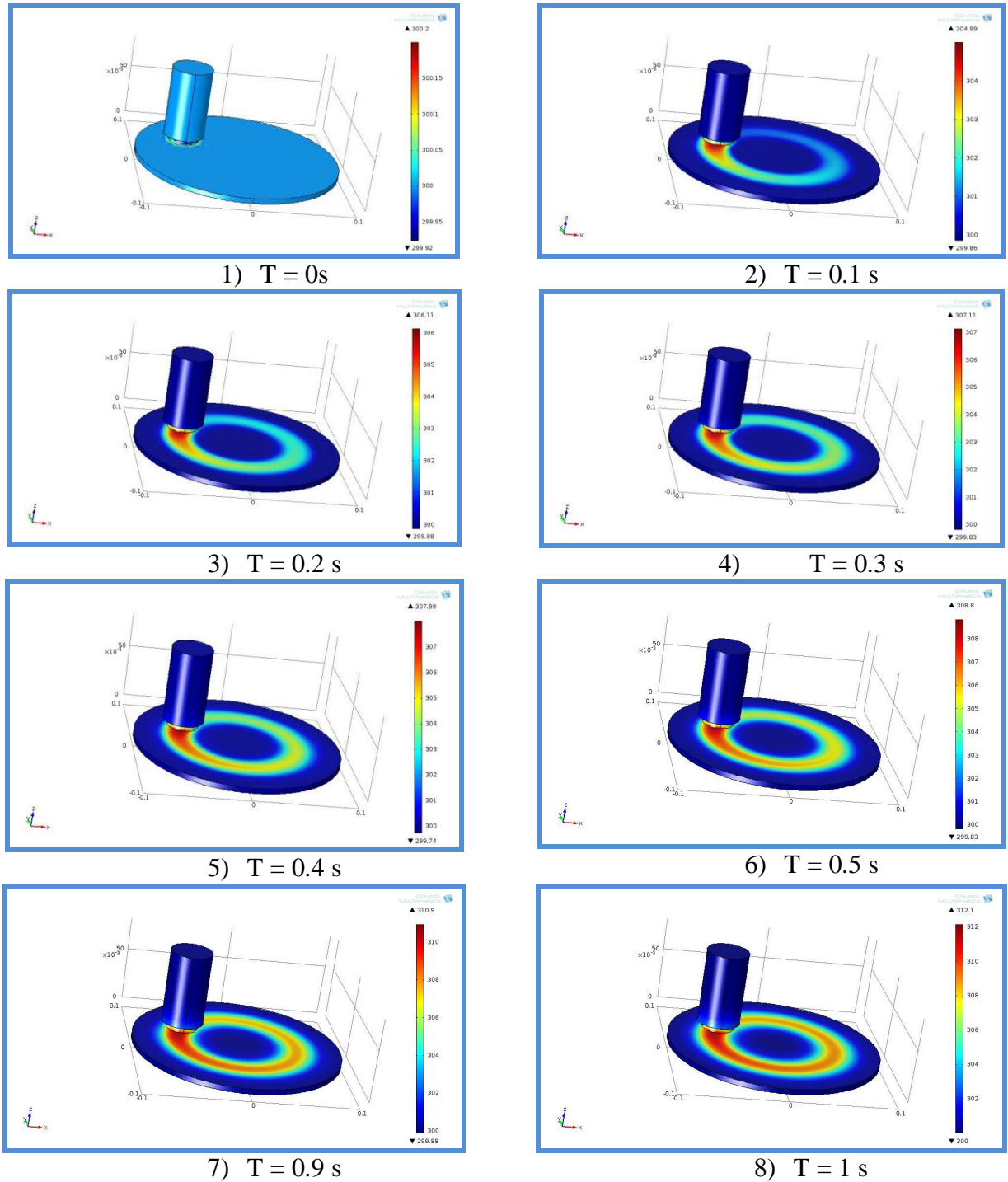


Figure V.8 : Simulation numérique du comportement thermique lors du frottement pion-disque pour un intervalle de temps $[0\ 1]\text{ s}$.

V.4. Conclusion partielle

Une simulation numérique sous le logiciel COMSOL multiphysics pour l'accouplement thermique du système pion-disque en état transitoire tridimensionnel à été réalisée.

Cette simulation numérique est basée sur l'effet de la source de chaleur mobile avec l'accouplement de la convection libre de l'air en état de frottement entre le disque et le pion.

En employant un maillage triangulaire normal avec 3567 éléments, étendu sur un intervalle de temps [0 1] s, la distribution de la température dans la zone de contact pion-disque augmente progressivement en valeurs, le reste des surfaces libres sans frottement y compris le pion se trouvent à des températures proches de la température ambiante de l'air.

Les effets de l'augmentation de la pression de contact et de la vitesse de rotation du disque s'ajoutent au facteur du temps de contact pour jouer un rôle favorisant la hausse des températures dans la zone de frottement.

REFERENCES CHAPITRE V ;

- [1] COMSOL Multiphysics User's Guide, Protected by U.S. Patents, Version: COMSOL 4.3, May 2012.
- [2] Introduction to the Heat Transfer Module, Protected by U.S. Patents, Version: COMSOL 4.3, May 2012.
- [3] Incropera, F.P. and DeWitt, D.P., «Fundamentals of Heat and Mass Transfer», Fifth Edition, John Wiley & Sons, 2002.
- [4] Sacadura J.-F., «Transferts thermiques, Initiations et approfondissement », Tec et Doc Lavoisier, 2014.
- [5] BELHOCINE, A., « Etude Thermomécanique Des Disques De Frein : Application du Code de Calcul ANSYS v11.0», Thèse de de Doctorat En Sciences, Université Des Sciences Et De La Technologie D'oran, 2012.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation dual magnétron RF. Cette dernière assure une épaisseur uniforme et homogène avec une bonne adhérence à basse pression et à basse température.

Les chapitres I et II est une recherche bibliographique consacrée aux techniques et méthodes de caractérisation concernant les couches minces.

Avant l'entame du chapitre quatre objet de notre travail qui est l'étude des nitrures de molybdènes avec l'addition du zirconium il était inéluctable de d'étudier les deux nitrures de molybdènes (MoN) et du zirconium (ZrN) dans le chapitre trois puis après du MoZrN dans le chapitre quatre pour pouvoir les comparé par la suite et en tirer les résultats.

En ce qui concerne les résultats des chercheurs dans le domaine des dépôts des couches nano ternaires et binaires on peut citer les composes les plus utilisés pour leur dureté comme 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 (750°C - 800°C).

La caractérisation du système Mo-N et ZrN, montre l'influence de la quantité d'azote sur la vitesse de dépôt et la nature des phases formées.

La phase hexagonale du nitrure de molybdène Mo₂N est obtenu à 35.3 % d'azote dans le plasma avec un rapport N/Mo = 0.49 proche de 0.5. Ces films présentent des contraintes résiduelles de l'ordre de -1,9 GPa. La morphologie de la surface des couches issues des films déposés (à 35.3 %N₂) présente une structure colonnaire très dense, contaminée, et avec un état de nano-porosité, qui se traduit par une rugosité de l'ordre de 26,5 nm. Le nitrure de molybdène MoN de la phase cubique est obtenu à 48.3% d'azote dans le plasma, il présente des contraintes résiduelles de l'ordre de -1.5 GPa. La morphologie de cette phase présente une structure dense, homogène avec une croissance colonnaire et de faible rugosité de l'ordre de 16 nm. D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que les couches de Mo₂N sont plus dures mais moins adhérentes que celles de MoN.

L'étude morphologique du revêtement ternaire MoZrN a montré qu'une orientation donnée des dextérités de la texture (111), (222), est due essentiellement aux contraintes internes résiduelles.

MoN est accrocheur et s'adhère plus au substrat ; quant au ZrN il est dur mais n'a pas une grande adhérence. Quand on ajoute du zirconium au nitrure de molybdène, la dureté passe par un pic à (31% at Zr), les contraintes résiduelles sont de l'ordre de 42 % at Zr.

Au cours de l'élaboration des dépôts de Mo-Zr-N, nous avons remarqué que l'addition de

Zr aura pour conséquences de multi-phases constituées de nitrures binaires ZrN, MoN et des phases Mo-Zr-N avec une structure en forme de colonne.

Cependant pour les couches de Mo-Zr (10 % at.)-N, la structure devient dense et colonnaire avec des particules relativement identiques et bien alignées.

Les films de Mo-Zr-N présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles qui varient de -0.278 GPa à -0.985 GPa ;

Si on augmente d'avantage la teneur du zirconium on remarque une détérioration des propriétés mécaniques par la diminution de la dureté (23 à 15 GPa) et du module de Young (286 à 276) à 45 % Zr taux correspondant aux nitrures de zirconium. Nous observons que les couches de Mo-Zr-N ont un coefficient de frottement de 0.4 (à 34 % Zr).

Le coefficient de frottement est moins important pour MoN et ZrN par rapport aux composées de MoZrN pour des taux de zirconium bien déterminé, la rugosité est fine pour MoN et pour les faibles taux de zirconium dans MoZrN.

Les couches de MoZrN présentent un pic de dureté avec la concentration du zirconium et résistent moins à la corrosion que MoN.

En faisant varier progressivement le taux de zirconium de 0% ; 10% ; 14% ; 30% ; 42% ; jusqu'à 100% la dureté augmente jusqu'à atteindre un pic de 25 GPa (pour 30% .at Zr) par contre celles de MoN et ZrN sont respectivement de l'ordre de 18.5GPa et 15GPa.

Le module de Young prend des valeurs presque très proche ce qui est indiqué pour des valeurs inférieure à 100% de Zr, donc la structure cristalline n'influe pas sur la capacité de résistance du matériau.

Contrairement la contrainte résiduelle la plus importante se trouve à 31% Zr avec une valeur de 1.9 GPa ceci nous laisse dire que MoN et ZrN sont moins tendues que le MoZrN.

Perspectives

Malgré que les films ternaires de Mo-Zr-N présentent des propriétés mécaniques et tribologiques dans quelques cas moins performantes que celles des nitrures de molybdène et de zirconium l'étude effectuée demeure très importante dans la mesure où elle ouvre la voie à des perspectives comme l'étude des multicouches (MoN/ZrN) qui pourront apporter d'éventuelles améliorations (dureté, frottement...) voir une simulation numérique du processus de croissances des dépôts.

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'interaction entre le Molybdène, l'Azote et le Zirconium, en déposant des couches minces de Mo-N, Mo-Zr-N et Zr-N sur des substrats en Silicium et en aciers de type XC par la pulvérisation cathodique F.R avec deux cible (Mo, Zr) pour obtenir des couches de Mo-N, Mo-Zr-N et ZrN. L'influence des ratios des gaz plasmagènes, des tensions d'auto polarisation des cibles et le pourcentage du Carbone sur les propriétés des revêtements ont été étudiées, en utilisant l'EDS, la WDS, l'XPS, la DRX, le MEB, l'AFM, le microscope optique, la nanoindentation, la tribométrie alternative et le Scratch test. Les contraintes résiduelles mesurées avec la formule de Stoney. L'objectif est d'établir une corrélation entre les propriétés physico-chimiques, mécaniques et le comportement tribologique des revêtements étudiés. Grâce à la maîtrise des paramètres de déposition, différentes microstructures, associées à différentes propriétés, ont été obtenues. Et grâce à la formation des nitrures de Molybdène et de Zirconium, la dureté optimale et la résistance à l'usure élevée ont été développées.

Mots clés : Mo-N, Mo-Zr-N, ZrN Propriétés Physico-chimiques, Propriétés Mécaniques, Comportement tribologique, Pulvérisation Cathodique, Couches minces.

Abstract

The aim of this work is to study the interaction between Molybdenum, Nitrogen and Zirconium by depositing thin layers of Mo-N, Mo-Zr-N and ZrN on substrates of silicon and type steels XC by sputtering FR with two targets (Mo, Zr) to obtain layers of Mo-N, Mo-Zr-N and ZrN. The influence of plasmagen gas ratios, target auto-polarization voltages and carbon percentage on the coating properties were investigated using EDS, WDS, XPS, DRX, SEM, AFM, optical microscope, nanoindentation, alternative tribometry and Scratch test. The residual stresses measured with the Stoney formula. The objective is to establish a correlation between the physicochemical, mechanical properties and the tribological behavior of the studied coatings. By means of the control of the deposition parameters, different microstructures, associated with different properties, have been obtained. And when there is formation of molybdenum and zirconium nitrides, optimum hardness and high wear resistance have been developed.

Key words: Mo-N, Mo-Zr-N, ZrN, Physico-chemical properties, Mechanical properties, Tribological behavior, Cathodic sputtering, Thin films.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة التفاعل التفاعل بين الموليبدنيوم والنيتروجين والزركونيوم بإيداع طبقات رقيقة من ;

MoN, ZrN, MoZrN على شرائح السيلسيوم و الصلب نوع XC بطريقة الضخ البخاري الفيزيائي (PVD).

تم دراسة تأثير نسب الغاز بلاسماجين، الفولتية المستهدفة الاستقطاب التلقائي ونسبة الكربون على خصائص الطلاء و ذلك باستعمال وسائل التشخيص التالية: MEB-DRX-EDS-XPS-WDS قياس الصلادة و الاحتكاك وأضهار أيضا تأثير تركيز الغاز و تواتر القطب للقطع على الخصائص البنوية و الميكانيكية للقطع المغلفة.

. الإجهادات المتبقية تقاس مع صيغة Stoney. والهدف من ذلك هو إقامة علاقة ارتباط بين الخصائص الفيزيائية والكيميائية و التحكم في الاحتكاك و التآكل لطبقات التغليف. بفضل السيطرة على متغيرات التغليف تم الحصول على خصائص مختلف بنيات مجهرية، المرتبطة مع خصائص مختلفة. و بفضل تكوين نترات الموليبدان و الزيركونيوم تم تطويرا لصلابة المثلى ومقاومة التآكل العالية.

الكلمات المفتاح : Mo-N, Mo-Zr-N, ZrN - الخصائص الفيزيائية الكيميائية و الميكانيكية و التحكم في الاحتكاك و التآكل للطبقات - طريقة الضخ البخاري الفيزيائي (PVD) الطبقات الرقيقة.