

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



SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BATNA 2
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE



THÈSE

Présentée pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité : Mécanique

Option : Sciences des matériaux

Par

Brahim CHERMIME

Thème

**Caractérisation des revêtements MoVN déposés sur les
substrats XC100 et Si par pulvérisation cathodique magnétron**

Soutenue publiquement le 19 /12 /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
Salah MADANI	Professeur, Université de Batna 2	Examineur
Hamma ZEDIRA	Professeur, Université de Khenchela	Examineur
Semcheddine DERFOUF	Maître de conférences A, Université de Biskra	Examineur

Dédicaces

A la mémoire de mes parents

A ma femme qui a toujours été à mes côtés

A mes enfants

A tous mes frères et sœurs

A tous mes collègues

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer ...

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Hamid Djebaili Directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral , pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche, pour son suivi, ses conseils judicieux et ses discussions qui m'ont beaucoup aidé au cours de mes recherches.

J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance à mon co-encadreur de thèse, Mourad Brioua, Professeur, à l'université de Batna 2 pour ses conseils et l'aide qu'il m'a apportés, son soutien indéterminé le long de cette thèse.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements au Professeur Benbouta Rachid d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie infiniment, Monsieur Salah Madani, Professeur à l'Université Batna 2 pour avoir accepté d'être membre examinateur du jury.

Je remercie Hama Zedira, Professeur à l'Université de Khenchela pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Comme je remercie également, Mr Semcheddine Derfouf, Maître de conférences à l'Université Mohamed Khieder Biskra pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

Je remercie pour autant l'ensemble des équipes des laboratoires matériaux de l'ENSAM de Cluny plus particulièrement Professeur Corinne Nouveau Chef d'équipe au sein du laboratoire. Ainsi que l'ingénieur Brahim Gasmi (Lab. MEB _DRX) Université de Biskra, et le chef d'équipe Guemini Rebiai(Lab.Matériaux et Alliages) , Professeur, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.

Mes compliments les plus chaleureux à tous les enseignants du département de génie mécanique ainsi que tous les responsables de la faculté de sciences & technologie.

Enfin je n'oublie pas d'adresser un remerciement chaleureux à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé à réaliser ce travail.

Nomenclature

MoVN	Molybdène-Vanadium-Azote
PVD	Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition)
PACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
R.F	Radio Fréquence (Radio Frequency)
DRX	Diffraction des rayons X
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
dhkl (nm)	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 réflexion
λ (nm)	Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX
ω (rad/s)	Vitesse angulaire
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
Ar	Argon
at.%	Pourcentage atomique
LaBoMaP	Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés
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)	Contraintes résiduelle de changement de phase
T (K)	Température
E_f (GPa)	Module d'Young du film
E_s (GPa)	Module d'Young du substrat
ν_f	Coefficient de Poisson du film
ν_s	Coefficient de Poisson du substrat
e_s	(mm) Epaisseur du substrat
e_f	(μm) Epaisseur du film

Nomenclature

R0	(mm) Rayon de courbure avant dépôt
R	(mm) Rayon de courbure après dépôt
σ	(GPa) Contraintes résiduelles mesurées
d	(mm) Diamètre de l'anneau (méthode des Anneaux de Newton par interférométrie)
R	(mm) Rayon de courbure de l'échantillon
λ	(589,3 nm) Longueur d'onde de la source à vapeur de sodium (méthode des Anneaux de Newton par interférométrie)
m	Numéro de l'anneau (méthode des Anneaux de Newton par interférométrie)
H (GPa)	Dureté du matériau
A (mm²)	Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après indentation
HRC	Unité de dureté Rockwell
HB	Unité de dureté Brinell
HV	Unité de dureté Vickers
E (GPa)	Module d'Young du matériau testé
ν	Coefficient de Poisson du matériau testé
FN (N)	Force normale appliquée
FT (N)	Force tangentielle mesurée
LC1 (N)	Force nécessaire à la fissuration de la couche
LC2 (N)	Force nécessaire à l'arrachement de la couche
Ra (μm)	Rugosité arithmétique

Liste des figures

Chapitre I.

Figure I.1 :Processus de dépôt de couches minces sous vide.....	15
Figure I. 2 :Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons.....	20
Figure I. 3 : A/ Principe de la pulvérisation – B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie	21
Figure I. 4 : Enceinte de pulvérisation	22
Figure I.5 :Trajectoires électroniques.....	24
Figure I.6 : Schéma de principe du dispositif magnétron	24
Figure I.7 . Exemples d'arrangements de cathodes magnétron	25
Figure.I.8 :Diagramme d'équilibre molybdène-zote.....	33
Figure .I.9 :Diagramme d'équilibre des phases V-N.....	35

Chapitre II.

Figure II. 1 : Bâti PVD NORDIKO 3500.....	38
Figure II. 2 : Schéma du système de pompage de pulvérisation cathodique à magnétron.....	39
Figure II. 3 :(a) Intérieur de l'enceinte de dépôt, (b) caches-cibles.....	40
Figure II. 4 : (a) Montage mécanique des échantillons, (b) Porte-substrats.....	40
Figure II. 5 :Illustration de la loi de Bragg [19].....	44
Figure II. 6 :Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.	45
Figure II. 7 :Principe du dispositif de l'AFM	46
Figure II. 8 :(a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière.....	48
Figure II. 9 :Schéma de principe du MEB.....	49
Figure II. 10 :Bilan énergétique de l'XPS.....	51
Figure II.11 :Représentation schématique du principe de l'interférométrie	52

Liste des figures

Figure II. 12: Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100, (b) Franges d'interférences...	53
Figure II. 13 : Déformation composite film-substrat	56
Chapitre III.	
Figure III.1: La morphologie de substrat XC100.....	59
Figure III.2 : Spectre EDS échantillon de Mo/Si obtenue avec épaisseur 2.5 μm	60
Figure III.3: Spectre DRX échantillon de Mo obtenue avec 2.5 μm	61
Figure III. 4 : Images MEB du film Mo /XC100.....	62
Figure III. 5: Image AFM du film de molybdène.....	62
Figure III. 6: Profil des éléments Mo, Fe, C et O analysés par EDS d'un échantillon: Mo/XC100.....	63
Figure III.7: Profils de composition du revêtement Mo/XC100: a) non recuit, et b) recuit à 900°C obtenus par XPS.....	64
Figure.7bis. Spectre de diffraction des rayons X du film de Molybdène recuit à 1000 °C...	66
Figure III. 8 : Contrainte en fonction de l'épaisseur des couches de Mo.....	66
Figure III. 9 Evolution de : a) la nano dureté et de b) module de Young en fonction de la température	68
Figure III. 10 : Spectre DRX du film MoN déposé à 300W	69
Figure III.11. Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 600°C pendant 20 minutes.....	71
Figure III. 12: Spectres par EDS de film MoN.....	71
Figure III. 13: Images MEB ($\times 10\ 000$) de la surface du film de MoN déposé sur Si.....	72
Figure III. 14: Images MEB ($\times 80\ 000$) de la surface du film de MoN obtenus sur Si.....	72
Figure III.15. Evolution de la nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration des couches de Mo	74
Figure III.16. Diffractogrammes de MoN/XC100 en fonction de l'épaisseur de film	75
Figure III. 17 Énergie de liaison par XPS des éléments présents dans les films de MoN...	77
Figure III. 18 Evolution des contraintes résiduelles avec l'épaisseur du film MoN et Mo ₂ N	78

Liste des figures

Chapitre IV.

Figure IV. 1 : Spectres EDS d'une couche de V-N 20%N ₂	82
Figure IV. 2 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus pour différents pourcentages d'Azote.....	83
Figure IV. 3: Evolution de l'épaisseur en fonction de %N ₂ dans le plasma.....	84
Figure IV. 4 : Observation micrographique en surface (par MEB) et en coupe transversale (par AFM).....	85
Figure IV. 5: Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur.....	86
Figure IV. 6: Spectre EDS :Dépôts de MoVN obtenu avec une tension (-900).....	88
Figure IV. 7 : Spectre DRX des films (Mo-N, Mo-V-N et V-N).....	89
Figure IV. 8 : Composition des différents éléments en fonction de la tension appliquée sur la cible de Mo et V	90
Figure IV. 9: AFM surface morphologies of a) Mo-V-N and b) Mo -N deposited on Si ...	91
Figure IV.10: Variation de l'épaisseur des films de Mo en fonction de la tension appliquée sur la cible V	92
Figure IV.11: Variation de l'épaisseur des films de MoVN en fonction de la tension appliquée sur la cible Mo.....	92
Figure IV.12: Déformation composite film-substrat.....	93
Figure IV.13: Contraintes résiduelles en fonction de la tension	93
Figure IV.14: Nanodureté et module d'Young en fonction de la tension appliquée.....	94
Figure IV.15: Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille.....	95
Figure IV. 16 : Micrographie du scratch test des zones de début d'endommagement (Lc ₁) et d'arrachement de ces revêtements (Lc.....	96

Liste des Tableaux

Chapitre I.

Tableau I.1:Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide..... 16

Tableau I.2: Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD..... 28

Chapitre II.

Tableau II.1:Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et descibles 43

Chapitre III.

Tableau III. 1: composition chimique de l'acier XC100..... 58

Tableau III. 2: Conditions opératoires des dépôts de MoN obtenus par pulvérisation magnétron R.F..... 59

Tableau III.3: Conditions opératoires des dépôts de MoN obtenus par pulvérisation..... 68

Tableau III.4:l'épaisseur et la composition chimique des films de Mo₂N et MoN..... 74

Chapitre IV.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires de dépôt de VxNy obtenus par pulvérisation magnétron RF..... 81

Tableau IV.2: Rapport N/V et épaisseur des couches de V-N réalisées à différents pourcentages d'Azote..... 82

Tableau IV. 3 : Conditions de dépôts des films de Mo-V-N..... 87

SOMMAIRE

Liste des figures.....	1
Liste des tableaux.....	4
Introduction générale.....	9

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : COUCHES MINCES ET METHODES DE DEPOTS

I. 1. Généralités sur les couches minces.....	13
I.2. Elaboration d'une couche mince	13
I.3. Mécanismes de dépôt des couches minces.....	15
I.4. Choix d'une technique de dépôt de couches minces.....	16
I.5. Généralités sur les plasmas.....	17
I.5.1. Qu'est-ce qu'un plasma	18
I.5.2. Comment obtenir un plasma	18
I.5.3. Propriétés et phénomènes liés aux plasmas	18
I.6. Techniques de dépôts de couches minces.....	19
I.6.1. Evaporation sous vide	19
I.6.2. Evaporation par bombardement électronique	19
I.6.3. Evaporation par effet Joule (ou par résistance).....	20
I.6.4. Pulvérisation cathodique sous-vide	20
I.6.5. Procédé diode.....	22
I.6.6. Procédé triode	22
I.6.7. Pulvérisation magnétron	23
I.6.8. Dépôts ioniques (Ion Plating).....	26
I.6.9. Techniques de dépôts assistées par faisceau d'ions	27
I.6.10. Propriétés des nitrures métalliques.....	30
I.6.10.1 Caractéristiques générales.....	30
I.6.10.2 Propriétés chimiques.....	30
I.6.10.3. Propriétés mécaniques.....	31
I.6.10.4. Propriétés optiques.....	31
I.6.10.5. Applications.....	32

I.6.10.6.1. Nitrures de Molybdène.....	32
I.6.10.6.2. Nitrures de Vanadium.....	33
Conclusion.....	36

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction.....	38
II.2. Procédés d'élaboration des couches minces.....	38
II.2.1. Système de pulvérisation dual magnétron RF.....	38
II.2.2.1. Choix du substrat.....	41
II.2.2.2. Nettoyage et stockage du substrat.....	41
II.2.2.2.1. Nettoyage mécanique.....	41
II.2.2.2.2. Nettoyage chimique.....	42
II.2.2.2.3. Nettoyage ionique.....	42
II.3. Cible.....	42
II.4. Procédé de dépôt.....	43
II.5. Méthodes de caractérisations.....	43
II.5.1. Diffraction rayon X.....	43
II.5.1.2. AFM.....	46
II.5.1.3. M.E.B.....	47
II.5.1.4. Microanalyse X.....	50
II.5.1.5. Spectroscopie photoélectron X.....	50
II.5.1.6. Profilomètre optique.....	52
II.5.2. Caractérisations mécaniques.....	53
II.5.2.1. Contraintes résiduelles.....	53

CHAPITRE III: ETUDES DES CARBURES ET NITRURES DE MOLYBDENE ET DE VANADIUM

III.1 Introduction.....	58
III.2 Elaboration des couches de molybdène.....	58
III.3. Caractérisations structurales avant et après recuit.....	60

III.4. Caractérisations mécaniques.....	66
III.4.1. les contraintes résiduelles des films de Mo.....	66
III.4.2. Nanodureté et module de Young.....	67
III.5. Nitrures de Molybdène.....	68
III. 5.1. L'influence du pourcentage d'Azote.....	68
III. 5.2. Structure cristalline et morphologie.....	69
III.6. Influence de l'épaisseur sur les nitrures de Molybdène.....	73
III.7. Les contraintes résiduelles	77
III.8. conclusion.....	79

CHAPITRE IV: ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES ET COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES NITRURES DE VANADIUM DANS LE SYSTEME Mo-V-N

IV. 1. Caractérisation structurales des nitrures de Vanadium.....	81
IV.2. Caractérisation mécanique des nitrures de vanadium.....	85
IV.2.1. Les contraintes résiduelles	85
IV3. Obtention des couches ternaires de Mo-V-N	86
IV.4. Caractérisations structurales.....	87
IV.5. Epaisseurs du revêtement MoVN.....	91
IV.6. Caractérisations mécaniques et tribologiques.....	93
IV.6.1. Contraintes résiduelles.....	93
IV.6.2. Dureté et module d'Young	94
IV.7. Comportement tribologique.....	95
IV.8. conclusion.....	97
Conclusion générale	99
Perspectives	100
Références	102

Introduction générale

L'intérêt des matériaux élaborés sous forme de films minces est associé à leur structure qui a permis au cours de ces dernières années à une amélioration de leurs performances et une extension de leur domaine d'application. De nombreuses études ont été menées sur ces revêtements métallurgiques de protection d'outils de coupe travaillant dans des conditions sévères, grâce à leurs propriétés intéressantes, ces revêtements peuvent protéger également les surfaces des moules en plasturgie grâce à leur bonne résistance à l'oxydation, et à leur faible coefficient de friction pour faciliter le retrait des pièces moulées, et sont susceptibles de remplacer d'autres revêtements dans l'industrie. L'utilisation du revêtement en carbures et nitrures de Molybdène de quelques microns d'épaisseur par dépôt physique en phase vapeur (PVD), permet d'améliorer la résistance chimique et mécanique des pièces, et de faire preuve d'un large développement de celles-ci. Ces carbonitrures de Molybdène et de Vanadium ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs extrêmes propriétés mécaniques et physiques ; ils ont une dureté plus ou moins élevée, un point de fusion élevé, une haute stabilité chimique et thermique, une bonne résistance à la corrosion et à l'usure. Des études récentes ont montré aussi que les revêtements à base de Molybdène Vanadium sont largement utilisés pour les composants de la machine textile, outil de coupe, grâce à leur haute résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et surtout de leur dureté.

Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des pièces métalliques servant de support et opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et de corrosion, mais aussi d'augmenter les cadences de production. Les matériaux en films minces choisis doivent présenter des propriétés exaspérées par rapport à la pièce métallique initiale à revêtir. Généralement, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures peu qualifiés de « Revêtements durs ». Précisément, les revêtements durs déposés sur des outils de coupe, de mise en forme, de fraisage, d'emboutissage.

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications: dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur, les capteurs de radiation, les capteurs de pression, capteurs de puissance électrique, les thermocouples). Cette vaste utilisation est due à l'effet que, ces couches minces donnent de nombreux avantages par rapport aux pièces massives, les capteurs en couches minces ont leur résolution excellente, une réponse rapide, et une erreur minimale des constituants contrôlés.

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 [1,2]. 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 a beaucoup contribué à l'utilisation industrielle du carbure des éléments de transition comme revêtement pour les outils de coupe, en plus elle favorise son choix ainsi que celui des nitrures et carbonitrures, comme candidats potentiels pour les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure [3,4]. Quelques nitrures de ces éléments sont largement utilisés dans la technologie des semi-conducteurs comme barrière de diffusion [5-7], cette propriété est typiquement identique pour les cristaux covalentes. Cependant la plupart de ces carbures présentent une structure de liaison ionique du type NaCl, avec une concentration importante des lacunes interstitielles qui facilite la diffusion et la stabilité des éléments non métalliques tel que le carbone, l'azote, et donc la formation des différents composés proches de la composition stœchiométrique idéale.

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 Vanadium 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 Vanadium. Dans le but d'étudier la transformation du film de Molybdène en un film de carbures de Molybdène, des échantillons ainsi préparés par cette technique de pulvérisation cathodique magnétron, ont subis des recuits thermiques entre 600 et 1000°C (pendant un temps de maintien de 45min) dans une enceinte où régnait un vide résiduel de 10^{-4} Pa. Le chauffage est obtenu par des résistances, avec un temps de montée de 15min pour atteindre 1000 °C.

L'intérêt de l'étude du comportement structural et mécanique de ces couches minces (MoN, VN, et MoVN) 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 Vanadium sur l'acier XC100, la dureté obtenue dans le domaine inter-critique est aussi importante que celle obtenue en phase austénitique.

Le travail que nous avons présenté s'articule sur quatre chapitres :

Chapitre. I : ce chapitre est consacré aux couches minces et 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 carbures et nitrures de Molybdène ainsi que celles du vanadium.

Chapitre. II : dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui ont été utilisées durant l'étude des revêtements. Nous avons enchaîné ensuite avec la présentation des matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements tout en précisant leurs propriétés principales. Et enfin, l'influence des conditions expérimentales (vide, température, temps, Pression) sur le comportement mécanique et structural des couches minces de Molybdène et de Vanadium a été mise en évidence.

Chapitre. III : ce chapitre est consacré à l'étude du comportement structural et mécanique des couches minces avant et après recuit (formation des nitrures de Molybdène, des carbures de Molybdène et des nitrures de Vanadium), nous avons déterminé la nature et la composition stœchiométrique des nitrures et des carbures présents dans les couches minces déposées. Nous avons étudié également, les conditions de déposition sur le comportement des couches minces MoN, Mo₂N, VN.

Chapitre. IV : ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés mécaniques et comportement tribologique des nitrures MoVN, nous avons présenté l'influence du Vanadium sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des couches de Molybdène. Nous avons enchaîné ensuite avec la détermination de la morphologie et de la nature des nitrures de Vanadium. Une conclusion générale (synthèse de ses travaux) a été présentée à la fin de ce travail.

Chapitre.I

Couches minces et Méthodes de dépôt

I. 1. Généralités sur les couches minces

Les revêtements au sens de dépôts sont utilisés depuis des centaines d'années, l'émaillage constitue un exemple de réalisation de ces couches, qui sont utilisées dans différents domaines d'applications tels que : le domaine d'optique les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le domaine électrique, mécanique, tribologique et chimique. Cependant, les besoins de l'industrie des aciers et des outils de coupes obligent ces derniers de se doter d'une excellente résistance à l'usure pour pouvoir participer au développement des propriétés des couches minces de nitrures de métaux de transition (TiN, CrN, ZrN, VN...) déposées par procédés physiques en phase vapeur (PVD).

Compte tenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter généralement plusieurs caractéristiques bien définies. Les propriétés mécaniques telles que la (dureté) et propriétés tribologiques (l'usure) optimisées sont la plupart du temps les premières à considérer en raison de l'application potentielle de ces couches dans les applications sévères de l'industrie. En outre, ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation à chaud en raison de l'élévation de température résultant du frottement. Enfin, ils doivent constituer un moyen efficace pour lutter contre la corrosion du substrat, afin de limiter par exemple l'agression d'un éventuel lubrifiant ou la contamination lors d'un stockage en atmosphère industrielle.

Les études modernes basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces, qui sont devenues l'un des axes les plus importants de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. Donc il va falloir comprendre comment déposer et caractériser une couche mince selon le domaine voulu : l'optique, l'électronique, la mécanique et la tribologie.

I.2. Elaboration d'une couche mince

Une couche mince est un film qui va être déposé sur un substrat sous un vide poussé. Il existe deux grandes familles de moyen de production de vide : celle qui conduit au vide dit "primaire" et celle qui génère un ultravide, encore appelé vide "secondaire". Ce vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de 10^{-2} Pa et une autre étape utilisant des pompes nécessitant pour amener l'enceinte associée à de très basses pressions (10^{-5} Pa).

Pour élaborer une couche mince à partir d'une phase vapeur nous devons suivre les trois étapes décrites par l'auteur [8] :

Étape n°1 : synthèse ou création de la (ou les) espèce(s) à déposer : afin de mettre un matériau en phase vapeur on peut utiliser des techniques comme l'évaporation, la pulvérisation ou la dissociation des espèces dans un plasma.

Étape n°2 : transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si on est en régime de flux moléculaire (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.

Étape n°3 : dépôt sur le substrat et croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. Lorsque des atomes frappent une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les atomes ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'atome et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Les liaisons entre des atomes et des matériaux dissemblables (ceux de la couche et du substrat) peuvent être de différentes natures. Une fois la coalescence effectuée, on a formation d'une interface. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de surface du substrat, de la contamination du substrat, des interactions chimiques atomes/surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés. Cette interface peut être :

- ❖ mécanique : accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse, l'état de surface du substrat influence la croissance de la couche. Une rugosité importante peut en effet améliorer l'adhérence de la couche.
- ❖ abrupte : passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance de l'ordre de la distance interatomique (de 2 à 5 Å),
- ❖ composée : couche de composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat,
- ❖ diffusée : changement graduel de composition, de contrainte intrinsèque et de paramètres de maille au travers de l'interface,

❖ de pseudo-diffusion : interface diffusée entre deux matériaux normalement insolubles qui le deviennent sous l'effet d'un bombardement ou d'une implantation ionique.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone interfaciale prend corps, la couche commence à épaisser, c'est la croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale.

Remarque : un procédé sera d'autant plus souple si l'on a la possibilité de contrôler individuellement ces trois étapes et leurs variations.

I.3. Mécanismes de dépôt des couches minces

Pratiquement, il y a deux grandes méthodes de dépôt de films minces sous vide : les méthodes physiques, telles que la pulvérisation, l'évaporation et les méthodes chimiques, comme la CVD (chemical vapour deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I.1.

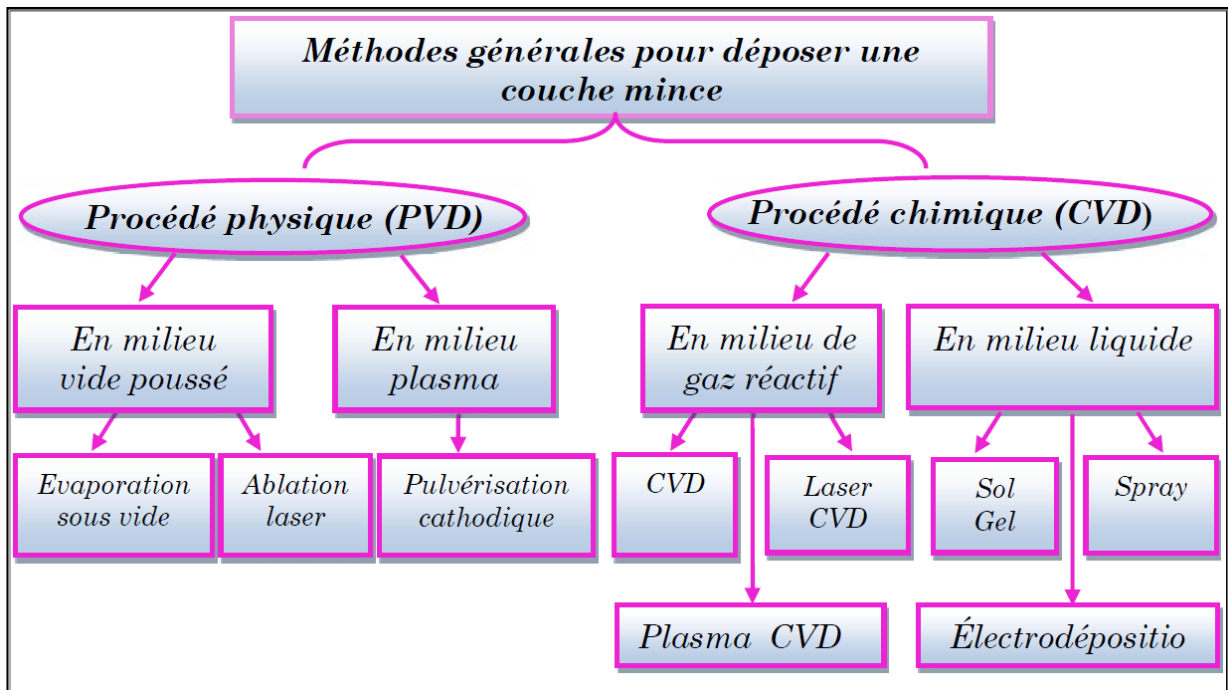


Figure I.1. Processus de dépôt de couches minces sous vide

I.4. Choix d'une technique de dépôt de couches minces

Le tableau I-1 résume les caractéristiques principales que l'on doit prendre en compte lorsque l'on doit choisir une technique de dépôts.

Dans un premier temps, il faut vérifier avec quelle technique on pourra synthétiser le matériau que l'on veut déposer. Le chauffage du substrat est également un critère important dans le choix de la technique de dépôt. Par ailleurs, connaissant l'état de surface du substrat à revêtir, on ne choisira pas une technique pouvant perturber l'interface de croissance si ce substrat est très rugueux. L'évaporation induisant des perturbations à l'interface de croissance est à proscrire lorsque des substrats rugueux sont à revêtir.

Tableau I-1. Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide

Caractéristiques	Evaporation	Ion Plating	Pulvérisation	C.V.D.
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à 75 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Jusqu'à 25 $\mu\text{m}/\text{mn}$	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 $\text{Å}/\text{mn}$)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : -Des substrats de formes complexes -dans des trous borgnes de petit diamètre	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	oui	oui	oui	Oui
Energie des	Faible	Peut être élevée	Peut être élevée	Peut être élevée

Chapitre. I Couches minces et Méthodes de dépôt

atomes de l'espèce déposée	0,1 à 0,5 eV	1 à 1000 eV (et plus)	1 à 100 eV	en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz inerte	non (sauf assistance par un canon à ions externe)	oui	oui	Possible en PACVD
Perturbations introduites à l'interface de croissance	non	oui	oui	Oui
Chauffage du substrat par moyens externes	oui	oui ou non	oui ou non	Oui en CVD Oui ou non en PACVD

Le choix d'une technique de dépôt n'est donc pas aisé et doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte :

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

I.5. Généralités sur les plasmas

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses techniques de dépôts utilisent des plasmas soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour les dissocier des molécules, nous allons donc dans ce qui suit décrire de manière succincte les plasmas.

I.5.1. Qu'est-ce qu'un 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 [9-11].

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.

I.5.2. Comment obtenir un plasma ?

En pulvérisation magnétron et triode, le plasma est obtenu par une décharge électrique dans un gaz. Un champ électrique est appliqué entre deux électrodes : une cathode (généralement à un potentiel négatif) et une anode (généralement à la masse). Ce champ accélère les électrons libres à des énergies suffisamment élevées pour ioniser les atomes par collisions. Le champ appliqué transfère plus efficacement de l'énergie aux électrons (légers) qu'aux ions (relativement lourds). La température des électrons est de ce fait plus élevée que celle des ions car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est lent. Toutefois, pour que le gaz soumis au champ électrique s'ionise, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (pression, tension de polarisation, distance interélectrodes,...) soit rempli : ce sont les conditions de Paschen [12].

I.5.3. Propriétés et phénomènes liés aux plasmas

Les propriétés des plasmas sont très fortement dépendantes des interactions entre particules. Une différence fondamentale entre le comportement des plasmas et celui des fluides ou des solides ordinaires est l'existence d'effets collectifs.

Chaque particule chargée dans le plasma, grâce à une longue portée des forces électromagnétiques, interagit simultanément avec un nombre considérable d'autres particules chargées. Ces effets collectifs importants sont responsables des nombreux phénomènes physiques qui existent dans un plasma:

- Les interactions particule chargée / particule chargée qui suivent la loi de Coulomb (en terme de force $1/d^2$).
- Les interactions particule chargée / particule neutre qui se font par l'intermédiaire de champs polarisés électriques produits par la distorsion du nuage électronique de la particule neutre lors d'un proche passage de la particule chargée. L'interaction ne se fait qu'à des distances interatomiques.

Un plasma est dit faiblement ionisé ou « froid » si les interactions particule chargée / particule neutre sont dominantes par rapport aux interactions particule chargée / particule chargée. Le plasma est dit fortement ionisé dans le cas contraire. Dans un plasma complètement ionisé, toutes les particules sont sujettes à de multiples interactions de Coulomb.

I.6. Techniques de dépôts de couches minces

I.6.1. 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.

I.6.2. Evaporation par bombardement électronique

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 (Fig.I.2).

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 créée 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-Filament

2-Aimant

3-Faisceau d'électrons

4-Pole magnétique

5-Matériau à évaporer

6-Electron- aimant

7-Circuit de refroidissement du creuset

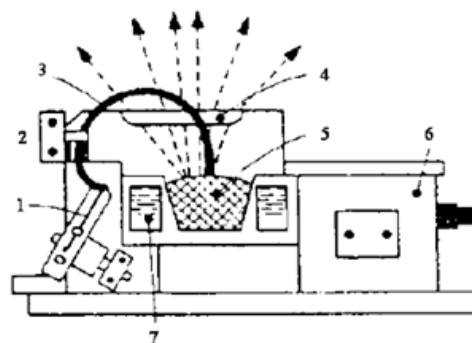


Figure I.2. Principe de fonctionnement d'une source d'évaporation par bombardement d'électrons [13]

I.6.3. 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.

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.

I.6.4. Pulvérisation cathodique sous-vide

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes (**Fig I.3**).

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,

- la composition des gaz résiduels,
- la puissance appliquée sur la cible,
- la tension de polarisation du porte-substrats,
- la densité de courant,
- la géométrie de l'ensemble,
- la présence ou non de champs magnétiques.

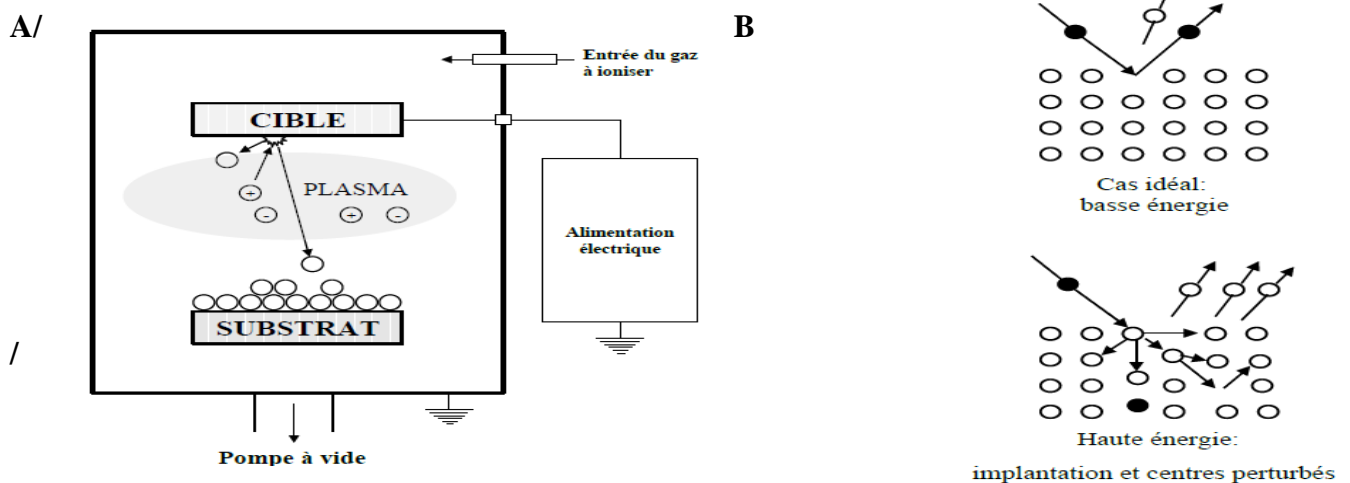


Figure I-3. A/ Principe de la pulvérisation – B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie [14]

La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. Pour un métal avec une puissance d'environ 5 W/cm^2 et une pression dans l'enceinte autour de $1,3 \text{ Pa}$, on peut espérer obtenir une vitesse de dépôt de 2 nm/s . La température du substrat dépend essentiellement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Le substrat peut atteindre des températures de l'ordre de 300 à 500°C . Toutefois, pour certains types de dépôts, on peut être amené à chauffer le substrat [15]. Parmi les applications types de la pulvérisation aux dépôts de couches minces, nous pouvons citer :

- les métallisations pour la production de semi-conducteurs,
- les couches transparentes conductrices pour les écrans électroluminescents,
- les résistances à couches minces,
- les couches optiques à longue durée de vie telles que les miroirs pour gyroscopes à lasers,

I.6.5. Procédé diode

Le plasma est créé par décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^{-2}$ à $0,13 \text{ Pa}$, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse. La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 kV (Fig I.4).

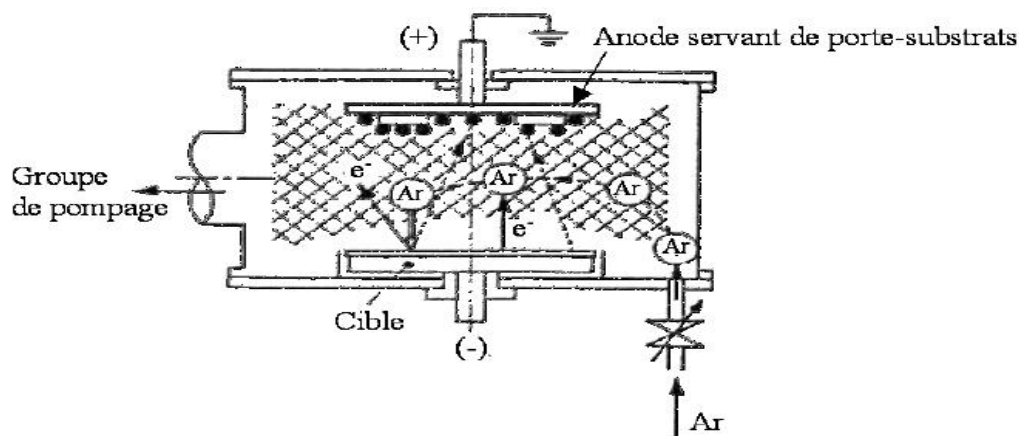


Figure I.4. Enceinte de pulvérisation [15]

- Le procédé diode D.C. : la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs.
- Le procédé diode R.F. : la tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

*Le procédé diode D.C. fonctionne entre 66,7 et 1,3 Pa.

*Le procédé diode R.F. fonctionne entre 66,7 et 0,13Pa. La fréquence utilisée est 13,56 MHz ou 27,12 MHz.

I.6.6. Procédé triode

Alors que dans le procédé diode le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrats, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible. le système triode comporte deux parties :

- ❖ un générateur de plasma,
- ❖ une cible avec le porte-substrats placé devant.

Le générateur de plasma comprend :

- ❖ un filament chaud en tungstène qui émet des électrons,
- ❖ une anode polarisée (100 V) qui attire et capte les électrons,
- ❖ une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spirale les trajectoires des électrons, retardant ainsi leur capture par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent qui se maintient jusqu'à une pression de $1,3 \cdot 10^{-2}$ Pa.

La cible est placée dans le faisceau de plasma et polarisée à une tension négative allant de -100 à -1000 V. Le substrat peut être placé à l'extérieur du faisceau de plasma ou dans le plasma selon les besoins de l'utilisateur.

I.6.7. Pulvérisation magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la

combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique crée par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [13].

L'effet magnétron consiste en une décharge diode D.C. ou R.F. 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 et sont captés par l'anode (**Fig I.5**)

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B , perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétiques, augmentant considérablement les chances 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 des gaz contenus dans l'enceinte.

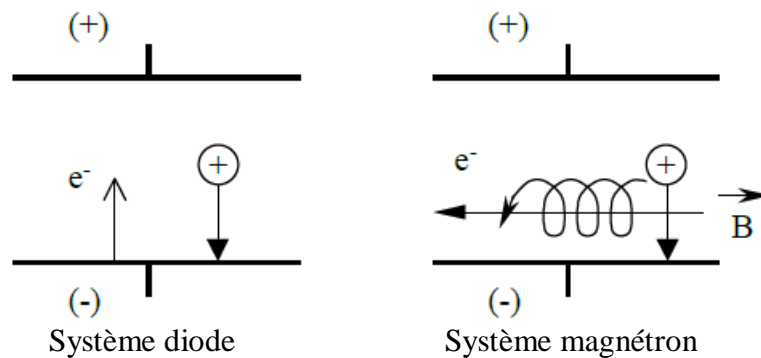


Figure I.5. Trajectoires électroniques

Il en résulte :

- l'augmentation de la vitesse de dépôt,
- l'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.

Les pressions de travail se situent entre $6,67.10^{-1}$ et $6,67.10^{-2}$ Pa.

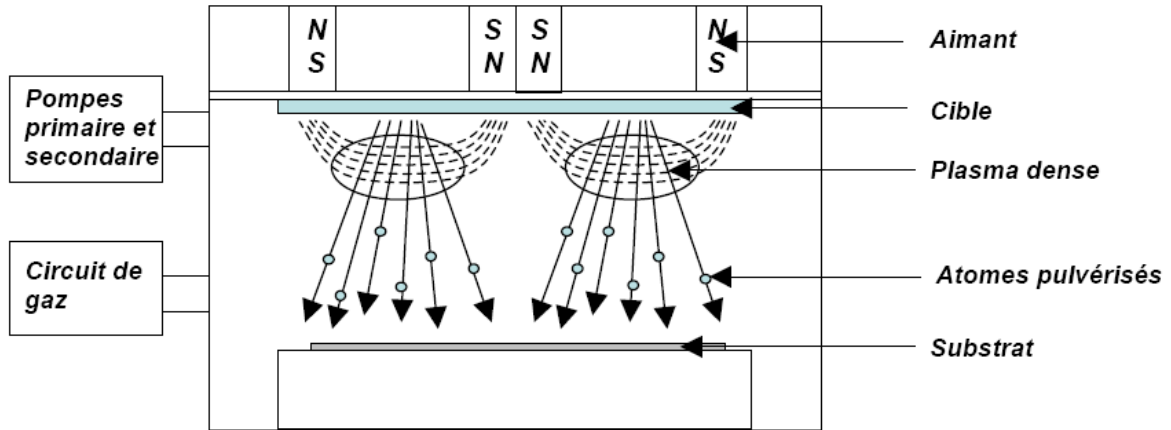


Figure I.6: Schéma de principe du dispositif magnétron.

Dans des systèmes de pulvérisation magnétron(Fig.I.6), le champ magnétique augmente la densité du plasma ce qui a pour conséquences une augmentation de la densité de courant sur la cathode.

De grands taux de pulvérisation ainsi qu'une diminution de la température du substrat peuvent être ainsi obtenus.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes installées (Fig.I-7). Ainsi, un système magnétron constitué de deux cathodes (par exemple une cible de titane et une cible de chrome) permet de réaliser aisément des multicouches de composés biphasés (TiN/CrN par exemple) et est appelé « dual magnétron » (Fig. I-7b,e). Actuellement, ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent également la synthèse de « superlattices » nécessitant d'une part la présence de plusieurs cathodes mais aussi une période de couches très faible (de l'ordre de 2 à 3 nm). L'emploi de composés triphasés (comme TiAlN) que l'on retrouve dans les multicouches est également facilité grâce à ces techniques.

Les nouvelles tendances en procédés magnétron consiste en l'emploi de magnétron déséquilibrés (Fig I.7a) [16] et à cathode rotative [17]. Une cathode magnétron est dite déséquilibrée lorsqu'une partie des lignes de champ issues d'un pôle ne converge pas directement vers l'autre pôle.

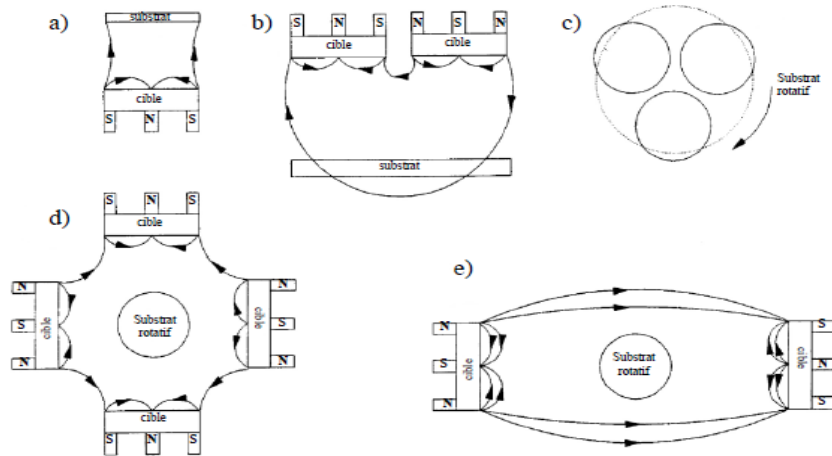


Figure I.7. Exemples d'arrangements de cathodes magnétron : a) Magnétron déséquilibré, b) dual magnétron pour copulvérisation, c) tri-cathodes pour multicouches ou alliages, d) arrangement à 4 cathodes pour multicouches, alliages, couches réactives, e) dual magnétron face-à-face pour multicouches, alliages et dépôt sur des substrats de géométrie complexe [8].

Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes de champ vers le porte-substrats d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons arrivant sur ces lignes de champ. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions. Les magnétrons à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie, et donc d'utilisation, supérieure à celle des cathodes planes. Des recherches ont également été faites afin d'améliorer ces cathodes planes et d'augmenter leur durée de vie [11]. Le procédé Cyclonage a été développé afin de permettre le mouvement des aimants d'une cathode plane magnétron équilibré ou déséquilibré. Ainsi, grâce à ce procédé, la durée de vie d'une cathode plane est doublée voire même triplée.

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que la

- le matériau pulvérisé (selon le rendement de pulvérisation),
- le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- la distance cible-substrat,
- la pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au phénomène du libre parcours moyen),
- la densité de puissance électrique appliquée à la cible.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz.

I.6.8. Dépôts ioniques (Ion Plating)

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.

Cela 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.

I.6.9. Techniques de dépôts assistées par faisceau d'ions

Les faisceaux d'ions, produits par des sources d'ions de types divers, sont utilisés dans le domaine des couches minces pour :

- synthétiser des matériaux en couches minces,
- modifier les propriétés des couches minces.

La plage d'énergie de ces ions sera à peu près toujours comprise entre 20 eV et 2 keV, énergie à laquelle l'implantation des ions incidents n'est encore qu'un effet mineur.

Dans le procédé diode, la cible créait elle-même son plasma et attirait les ions qu'elle avait engendrés.

Dans le système de pulvérisation triode, on séparait les fonctions de création et d'utilisation des ions. Mais les ions engendrés par le générateur de plasma étaient diffus, la cible devait être polarisée pour les attirer.

Nous devons créer des ions dont on pourra fixer le flux et l'énergie puis les accélérer sous forme d'un faisceau que l'on enverra sur la cible à pulvériser.

Le canon à ions comporte :

- une chambre d'ionisation dans laquelle on introduit le gaz qui sera ionisé par un ensemble cathode chaude plus anode,
 - une (ou plusieurs) électrode extractrice d'ions destinée à les attirer et les accélérer.
- Afin d'avoir une neutralisation du faisceau, on associe un compensateur. Ce système peut être soit un filament chauffant, soit une source d'électrons.

Ce canon est généralement indépendant de l'enceinte dans laquelle il envoie ses ions et où on place la cible. La conductance entre le canon à ions et l'enceinte est telle qu'elle permet d'avoir des pressions de travail de l'ordre de 10^{-3} Pa. Evaporation assistée par faisceau d'ions (I.B.A.D).

L'évaporation assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) est un système relativement récent, conçu pour pallier la qualité souvent médiocre des dépôts (mauvais vieillissement, compacité médiocre ...) obtenus par simple évaporation. L'évaporation assistée par faisceau d'ions met en jeu deux éléments principaux : une source d'ions et un évaporateur.

Sur le tableau I.2, nous avons présenté les avantages et les inconvénients des procédés PVD et CVD.

Tableau I.2. Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD [18]

Avantages / inconvénients				
Ion Plating	Evaporation	Pulvérisation		C.V.D.
vitesse de dépôt élevée -matériel simple - prix de l'équipement faible -faible température du substrat (dépôt sur matières plastiques) -bien adapté pour applications électriques et optiques	-vitesse de dépôt élevée -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement -faible température de dépôt -possibilités de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -bien adapté pour applications mécaniques, électriques	Diode	magnétron	-très grande pureté des matériaux déposés -dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes -possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer -possibilités de contrôler facilement la stoechiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés -facilité de dopage du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés -possibilités de dépôt de couches épitaxiales -possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex). -possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles -possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple) -possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt -bonne adhérence entre couche et support -vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D. -possibilité de travailler à pression atmosphérique
		Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -maîtrise de la stoechiométrie des composés ou composition des alliages -bonne adhérence des dépôts -bon pouvoir de recouvrement	-idem système diode -vitesse de dépôt élevée -faible température de dépôt (revêtement sur plastiques) -bien adapté pour Applications optiques, mécaniques, électriques et décoration	

- mal adapté pour dépôts réfractaires - difficultés pour déposer des alliages - faible pouvoir de recouvrement aux basses pressions - adhérence faible des dépôts - dépôts parfois poreux et non uniformes en épaisseur	-coût matériel élevé -contrôle de la stoechiométrie du dépôt parfois délicat -dépôts non uniformes en épaisseur	-faible vitesse de dépôt -coût matériel élevé -dépôts non uniformes en épaisseur	-dépôts non uniformes en épaisseur -coût matériel élevé -cible pouvant être sensible à la fissuration -réaction possible de la cible avec l'atmosphère gazeuse	- connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes - température élevée souvent nécessaire - gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs -possibilité d'attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs - dans certains cas, temps de réaction long -uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler - précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n'importe quel matériau sur n'importe quel substrat.
---	---	--	---	--

I.6.10. Propriétés des nitrures métalliques

I.6.10.1 Caractéristiques générales

La plupart des nitrures ont la particularité d'être réfractaires. Leurs points de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000 °C [19] ils peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (comme par exemple : TiN) [20].

Ces matériaux peuvent être utilisés sous forme de poudres, plus ou moins fines, pour renforcer des composites ou des superalliages qui sont utilisés à haute température dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale [21-22]. En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (NbN, ZrN, HfN, TaN) [23]. De même, la conductivité électrique de ces matériaux est comparable à celle des métaux, c'est le cas de TiAlN [24]. Cette propriété étant étroitement liée au rapport azote/métal [19]. Certains nitrures ont des comportements magnétiques particuliers dus à l'organisation interne des atomes comme Ni₃N, Mo₂N, NbN, CrN, VN, W₂N [25 -26]. Une des familles de nitrures possédant plusieurs types de comportements magnétiques en fonction de la composition ou du mode de

synthèse du matériau, est celle de composés à base de fer [27]. Par exemple, la phase α -FeN possède des propriétés magnétiques douces (faible anisotropie et faible magnétostriction) [28]. Les propriétés magnétiques de Fe₄N se modifient en fonction de son mode de préparation. Certains nitrures sont supraconducteurs et leurs températures critiques font partie des plus élevées dans le domaine de la supraconduction, c'est le cas de Mo₅N₆, δ -MoN, Nb₄N₅ [29].

I.6.10.2. Propriétés chimiques

La plupart des nitrures ont la particularité d'être stables aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs (TiN) [22]. Cette grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques dans le cas de TiN, ZN, HfN [30] ; Cu₃N, SnN_x [31]. De ce fait, les nitrures peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications. Par exemple, les films de Cu₃N ou SnN_x qui sont stables à l'air et à température ambiante remplacent les couches minces à base de tellure instables à l'air et toxiques [31] pour l'enregistrement d'informations.

Les catalyseurs à base de nitrures existent sous plusieurs formes, néanmoins les matériaux finement divisés sont les plus efficaces. En effet, certaines morphologies sont plus performantes que d'autres, c'est notamment le cas de la forme pulvérulente qui présente une surface spécifique très grande et ce d'autant plus, que la taille des particules est petite.

L'intérêt d'une surface spécifique importante pour un catalyseur est l'augmentation du nombre de sites actifs et donc de ses performances catalytiques. C'est le cas de Mo₂N [32] et Re₃N [33].

I.6.10.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nitrures ont des applications dans divers domaines ; les couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (CrN [34]; TiN, ZrN, TaN, Si₃N₄ [35], les revêtements de protection (TaN, CrN, Mo₂N) [36]. La micro-dureté des nitrures est largement utilisée pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique comme NiAl-AlN [24]. Le principal avantage de ce composé est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins cher. Les nitrures sont utilisés le

plus souvent sous forme de particules. Dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (TiN, TiB₂) [21].

I.6.10.4. Propriétés optiques

Certains films de nitrures présentent une sélectivité optique très intéressante pour diverses applications technologiques (TiN, ZrN, HfN [33,37]). Ils possèdent une absorbance élevée et une émittance thermique basse (l'émittance thermique est la puissance émise par unité de surface, dans toutes les directions du demi-espace supérieur à la surface et pour toutes les longueurs d'onde). Les semi-conducteur à large gap comme GaN possèdent une luminescence intense [38] de couleur bleue. De nombreux procédés de synthèse de ce nitrure sont actuellement développés car cette propriété optique particulière pourrait être utilisée dans les lasers et les diodes électroluminescentes bleus. L'objectif actuel est de réaliser des diodes qui émettraient dans la lumière blanche pour des applications d'éclairage avec un rendement électrique performant.

I.6.10.5. Applications

Voici un récapitulatif des applications technologiques potentielles des nitrures de métaux de transition :

- Applications en électronique : Barrières de diffusion pour les semi-conducteurs [37], détecteurs de gaz [39], en microélectronique et optoélectronique : GaN, semiconducteur, pour l'élaboration de diodes électroluminescentes et de laser bleus [38].
- Applications en optique : Les films de TiN, ZrN, HfN et CrN_x, utilisés comme capteurs solaires de haute performance (fonctionnant à très hautes températures) [40], les films de Cu₃N et SnN_x sont utilisés pour le stockage optique de l'information [31].
- Applications en magnétisme : Films de Cu₃N [41] et couches minces de composites Ni₃N/AlN [42] utilisés comme supports d'enregistrement magnétique.
- Applications mécaniques : Incorporation de particules de AlN pour l'amélioration des propriétés mécaniques de composites à matrice métallique [24], élaboration de composites à matrice céramique (TiN compacté) possédant de bonnes performances à hautes températures [22], couches de protection et de décoration (TiN) [43].
- Applications en catalyse : Utilisation de nitrures à grande surface spécifique dont les performances sont comparables aux métaux nobles [44].

I.6.10.6.Revêtements métalliques à base de Molybdène

Le molybdène est l'élément chimique de numéro atomique 42, de symbole Mo. Le Molybdène fait partie de la série des métaux de transition, c'est un métal dur, de couleur gris à blanc cassé. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

I.6.10.6.1.Nitrures de Molybdène

Les nitrures de Molybdène sont attractifs puisqu'ils rassemblent plusieurs propriétés intéressantes pour des revêtements métallurgiques de protection d'outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : haut point de fusion, dureté importante même à haute température, conductivités thermiques et électrique élevées. Ces revêtements peuvent protéger également les surfaces des moules en plasturgie, ou dans les applications de métaux proches de la fusion et sont compétitifs pour remplacer les revêtements épais de chrome électrolytique dans l'industrie. Comme protection de surface de moules, les revêtements doivent posséder non seulement de bonnes propriétés mécaniques (dureté..), mais aussi une bonne résistance à l'oxydation, et un faible coefficient de friction pour faciliter le retrait des pièces moulées.

Le système Mo-N(**Figure I.8**) représente le diagramme de phase molybdène-azote [45]. En plus de la phase liquide, les phases stables de ce système sont les suivantes :

Il indique la formation de plusieurs phases de nitrure de molybdène, il s'agit notamment des phases suivantes: δ -MoN (hexagonale), γ -Mo₂N (cubique à faces centrées), deux phases quadratiques (β 1-Mo₂N, β 2-Mo₂N). En effet, la phase hexagonale (δ -MoN), qui correspond à la formule MoN, existe lorsque le pourcentage d'atome d'azote atteint une valeur de 50 at%. Par contre la phase γ -Mo₂N, de structure cubique à faces centrées apparaît à haute température entre (850°C et 1894±25°C) et ne nécessite qu'une teneur locale de l'azote de l'ordre de 28,5% atomique. Quant aux deux phases quadratiques (β 1-Mo₂N, β 2-Mo₂N) elles apparaissent à basse température (inférieure à 850°C) et lorsque le pourcentage d'azote atteint une valeur de 28% atomique pour β 1-Mo₂N et 35%atomique pour β 2-Mo₂N. Pour des températures comprise entre 400°C et 850°C il y a une zone de miscibilité entre les deux phases chimiques γ -Mo₂N et β -Mo₂N.

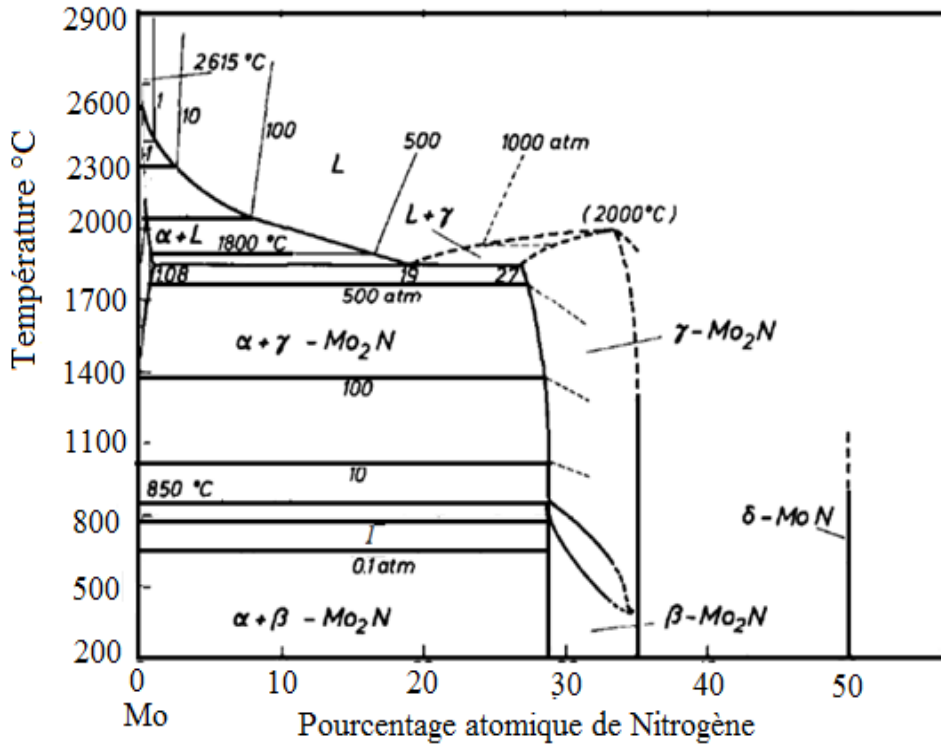


Figure.I.8. Diagramme d'équilibre molybdène-azote

I.6.10.6.2. Nitrures de Vanadium

Le vanadium a été utilisé ainsi que les autres éléments de transition pour améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des systèmes binaires. Bien que les couches binaires de MoN et VN aient été longuement étudiées, peu de recherches ont été effectuées sur les couches minces ternaires de Mo-V-N.

Malgré une grande étude de travail sur le nitrure de vanadium V-N, il reste beaucoup d'incertitude sur le nombre et la stabilité des phases se produisant dans le système. Deux intermédiaires phases ont été bien établies, fcc δ VN_{1-x} et hcp β V₂N_{1-y}, ayant large gammes d'homogénéité. Celles-ci sont présentées sur le diagramme de la **figure.I.9 [46]**. Un ordre de phase ayant une stœchiométrie également été rapportée, Il semble y avoir des preuves substantielles pour son existence, et il est montré dans le diagramme d'équilibre comme VN_{1-x}, et d'autres phases intermédiaires avec les stœchiométries de V₁₆N, V₁₃N, V₉N, V₈N, V₉N₂ et V₄N ont également été signalé, mais on pense que ces phases sont métastables. Ces dernières phases ne sont donc pas montrées sur ce diagramme d'équilibre. La solubilité solide de l'azote dans le vanadium a été étudiée de manière approfondie par une variété de techniques, il y a une variation considérable dans les résultats, mais un accord est

généralement existe à une température donnée. Les différentes zones du diagramme d'équilibre sont détaillées dans les sections suivantes :

Les résultats des différentes recherches de la solubilité de l'azote dans le vanadium à la température ambiante montrent que le vanadium présente très peu de solubilité pour l'azote, une étude de Horz semble être la plus complète jusqu'à ce jour, il a basé ses études sur une combinaison de paramètres de rayons X, résistance électrique et mesures de dureté, son enquête montrait que le vanadium était d'une "pureté particulièrement élevée". La température de fusion pour une série d'alliages contenant de 2 à 14 % N a été déterminé par une méthode de pyromètre optique, ces données indiquent un minimum dans le solidus de 3 à 4 % N comme on le voit sur le diagramme.

Arbuzov et al (46), ont déterminé les limites de phase de V_2N_{1-y} entre 700 ° C et 1500 ° C à partir de la composition des paramètres de réseau mesurés sur les alliages trempés. Ils ont obtenu une valeur de 31,0 % N pour la limite riche en azote avec très peu de température. Ceci est confirmé au travail de Khaenko et Fak(46) qui ont placé la limite à 31.3 %N pour une température comprise entre 700 ° C et 1500 ° C.

L'existence d'une phase de sous-nitride hexagonale βV_2N_{1-y} est bien établi, mais il y a encore une certaine incertitude quant à son exacte stœchiométrie. Hahn(46), était le premier à étudié la structure de ce sous-ordre, à partir du réseau de rayons X, il a déterminé la gamme d'homogénéité comme allant de VN0.37 à VN0.43, la température associée à ces limites n'a pas été spécifiée. La phase mononitride, δVN_{1-x} , de type NaCl existe sur une large gamme de compositions.

les limites de température ambiante à VN_{0.72} et VN₁ à partir des mesures des paramètres de réseau. Ces limites sont en accord avec les travaux antérieurs de Hahn. Les données récentes des paramètres de rayons X, indiquent que la gamme d'homogénéité des températures entre 1200 ° C et 1500 ° C s'étend de VN_{0.68} (40.5 % N) à VN_{0.98} (49.5 % N).

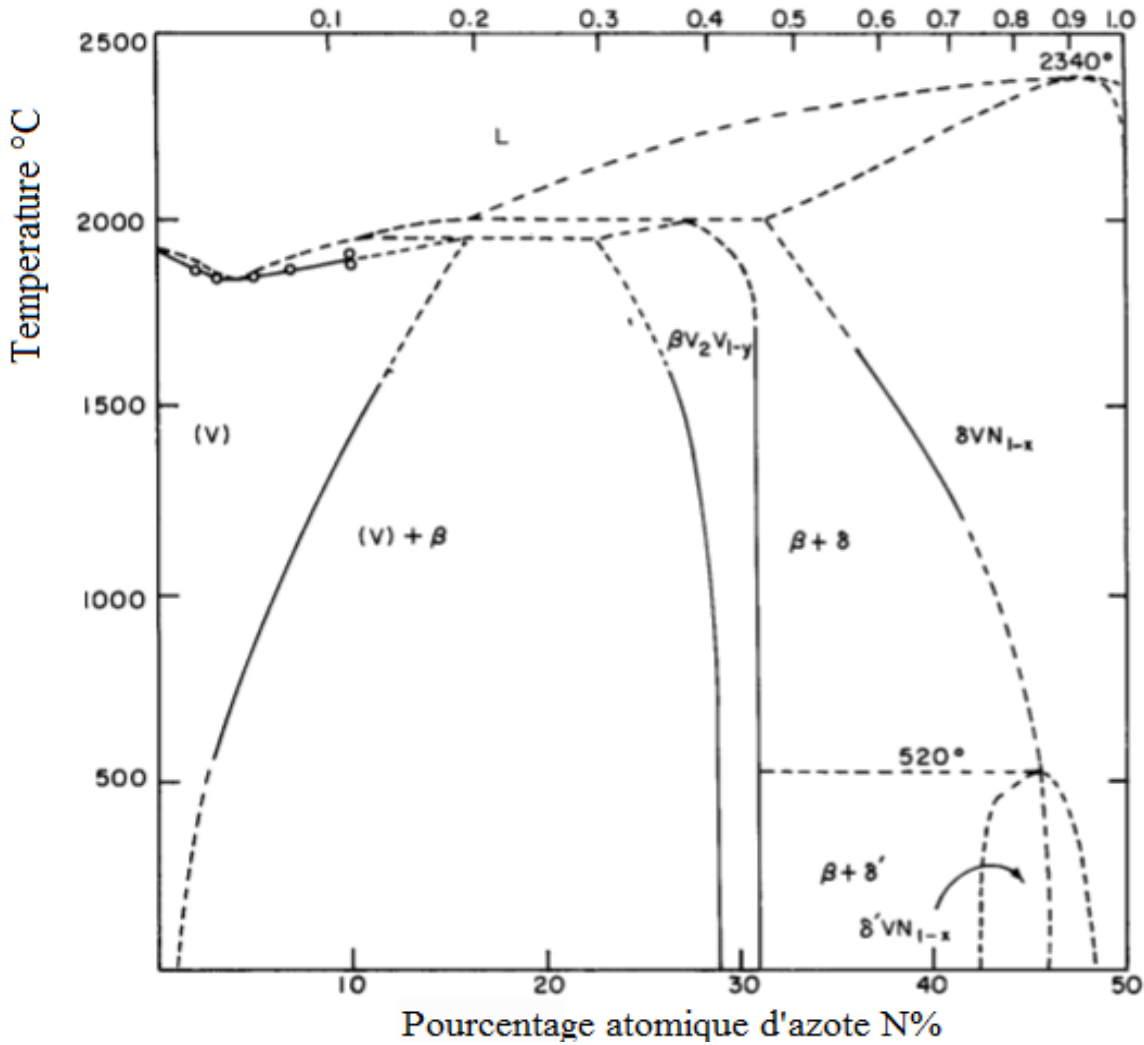


Figure .I.9. Diagramme d'équilibre des phases V-N

Conclusion

Ce premier chapitre nous a permis de rappeler les propriétés des phases susceptibles de se former à la surface des films minces de molybdène lorsqu'il est soumis à un traitement de nitruration. La présence d'une fine couche de nitrures à la surface du molybdène empêche la diffusion d'oxygène au coeur du matériau. En outre, les nitrures de métaux de transition et spécialement MoN et Mo₂N ont des propriétés physiques et chimiques (dureté, propriétés catalytiques...) très intéressantes. La nitruration des couches minces de molybdène conduit à la formation de trois phases majoritaires qui sont : γ -Mo₂N, β -Mo₂N et δ -MoN. Le diagramme de phase molybdène-azote montre que c'est la phase β -Mo₂N de structure quadratique qui se

forme dans les conditions de température utilisées dans nos travaux. La diffusion d'azote dans le film de molybdène suit une loi de Fick et la résolution de cette équation permet de connaître le coefficient de diffusion de l'azote.

Après avoir défini le plasma et son domaine d'utilisation, nous avons énuméré les différents paramètres qui permettent de décrire un plasma. Ensuite nous avons détaillé les différents processus physicochimiques qui se produisent dans le volume du plasma ainsi qu'à la surface du matériau traité. Ensuite, nous avons décrit les différents procédés de nitruration, nous avons évoqué les avantages environnementaux et les techniques du procédé de nitruration par plasma micro-onde étendu (en post-décharge), procédé que nous avons utilisé pour la nitruration des couches minces de molybdène. Enfin, nous avons fini le chapitre en décrivant les propriétés et les domaines d'application des nitrures de métaux de transition. La nitruration des matériaux trouve de nombreuses applications : en électronique, optique, magnétisme, mécanique et dans le domaine de la catalyse.

Chapitre .II

Techniques Expérimentales

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse. Nous allons d'abord décrire le procédé de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour la réalisation du dépôt des couches minces étudiées ; ainsi que les étapes de préparation et de nettoyage des substrats utilisés et les conditions opératoires. Et enfin nous allons enchaîner avec la description des méthodes et techniques de caractérisation.

II.2. Procédés d'élaboration des couches minces

Différentes possibilités se présentent pour améliorer le système MoVN. Le choix du procédé d'élaboration peut être un facteur déterminant pour la qualité des couches.

II.2.1. Système de pulvérisation dual magnétron RF

Le système NORDIKO 3500 (**fig. II.1**) est le bâti de pulvérisation cathodique Radio Fréquence RF utilisé pour déposer les couches de MoN , VN et MoVN(par injection constante d'azote) au LaBoMaP de Cluny (Lyon-France). Ce bâti est composé de trois parties principales : un système de pompage, une enceinte de dépôt et une armoire électrique.



Figure II.1. Bâti PVD NORDIKO 3500

Deux pompes assurent un vide secondaire au sein de la chambre de dépôt. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes Alcatel 2063C. La vitesse de pompage de cette pompe est de 18 l/s et une pression de base ultime à 0,02 Pa est atteinte. La pression est contrôlée par la jauge de thermocouple TC1 sur la **fig. II.2**. Une fois le vide primaire atteint (environ 7 Pa),

une pompe cryogénique CTI Cryo Torr⁸ avec un cryogénérateur type 8200 à refroidissement par eau prend la relève pour atteindre l'ultra vide souhaité. Une jauge Penning à cathode froide Alcatel CF2P, indiquée PG sur la (**fig. II.2**), munie d'un contrôleur Alcatel FN121, est utilisée pour mesurer la pression au-dessous de 1 Pa. Ce système de pompage peut assurer un vide allant jusque 5.10^{-4} Pa.

Des générateurs RF appliquent une modulation de potentiel de la cible. Ceci évite le problème de l'accumulation de la charge et permet d'avoir des plasmas stables. En outre, le système RF peut être utilisé pour des cibles de matériaux semi-conducteurs voire non conducteurs avec une légère dégradation de la vitesse de dépôt.

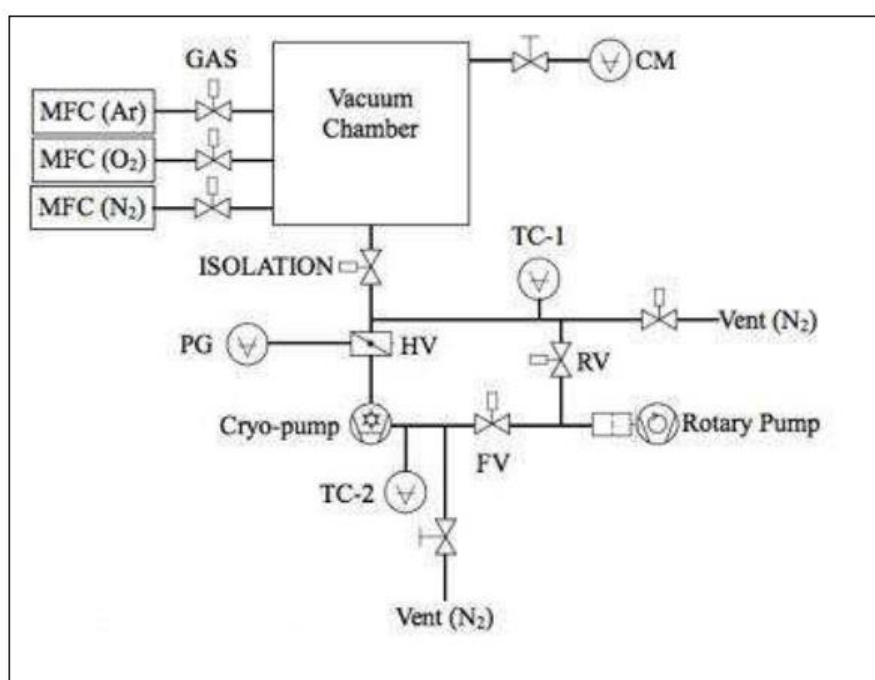


Figure II.2. Schéma du système de pompage de pulvérisation cathodique à magnétron.

A l'origine, le système de pulvérisation Nordiko 3500 était équipé d'une seule cathode (ou cible) magnétron plan et circulaire de 4 pouces de diamètre, 3 mm d'épaisseur, associée à un générateur RF (Nordiko SG-1250, 1,25 kW et 13,56 MHz). Ce système a été modifié par la suite et possède aujourd'hui deux cathodes magnétron (**Fig. II.3**) permettant de déposer des revêtements ternaires et quaternaires. La seconde cathode est indépendante de la première et possède son propre générateur RF. Les générateurs RF sont équipés de boîtiers d'impédance permettant de minimiser la puissance réfléchie par les cibles et d'optimiser la tension d'autopolarisation envoyée sur ces dernières. Les deux cibles sont dans une configuration convocabile. Par rapport à la normale du porte substrats (c'est à dire l'axe vertical), les

magnétrons sont à des angles de $+45^\circ$ et -45° , respectivement, et sont à environ 80 mm du centre du porte-substrats (**Fig. II.3 (a)**).

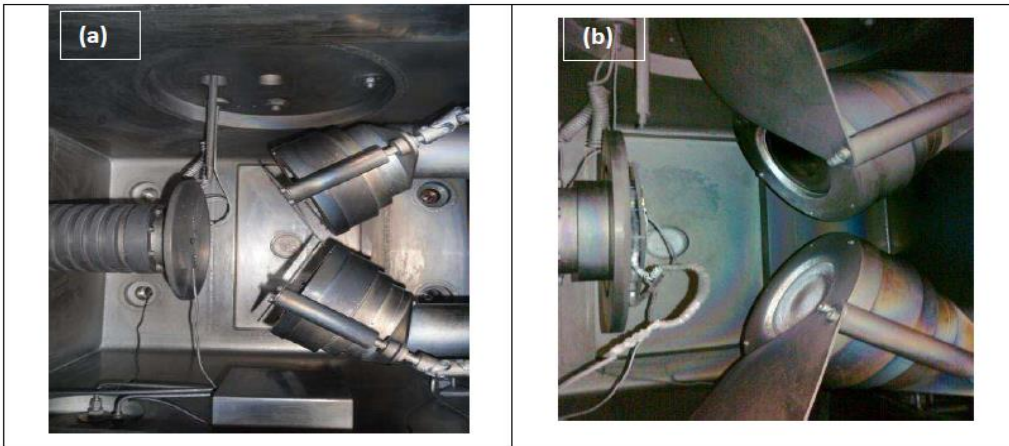


Figure II.3. (a) Intérieur de l'enceinte de dépôt, (b) caches-cibles.

En outre, chaque cache-cible (**Fig.II.3(b)**) est piloté par une unité de commande SIEMENS C7-621. Le dispositif de commande des caches présente l'interface principale pour contrôler le temps de dépôt, et par conséquent l'épaisseur du film résultant. L'enceinte contient un porte-substrats vertical (**fig. II.4 (b)**) sur lequel les échantillons sont fixés avec du ruban adhésif de carbone conducteur dans le cas de dépôt sans chauffage. Pour les dépôts effectués avec chauffage, les substrats sont maintenus par des vis (**fig. II.4 (a)**).

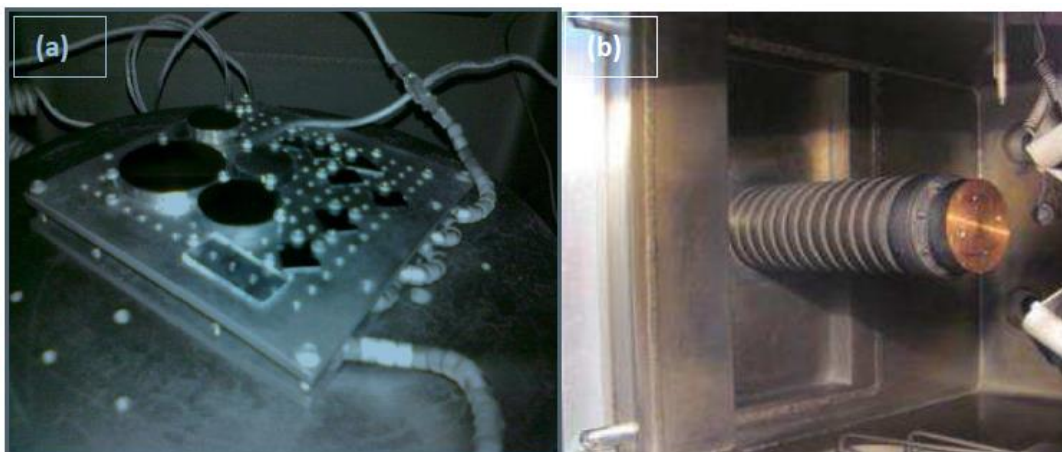


Figure II.4 : (a) Montage mécanique des échantillons, (b) Porte-substrats

II.2.2. Substrats

II.2.2.1. Choix du substrat

Le choix du substrat est très important vu son influence sur la qualité des dépôts et leurs caractéristiques. Lors de notre étude les substrats utilisés sont du typeXC100 et le Si (100).

a) Le silicium (100)

Des substrats en silicium (100) polis miroir ont été utilisés et ont servi comme surface de référence pour la rugosité du substrat. Des échantillons de Si de 1 cm² de surface et 380 µm d'épaisseur ont été découpés à l'aide d'un stylet en diamant à partir de wafers de 4 pouces de diamètre. La découpe est réalisée de façon à contraindre le moins possible les substrats avant dépôt. Les échantillons en silicium sont essentiellement destinés pour des caractérisations physico-chimiques, la détermination des contraintes résiduelles et la vérification des propriétés mécaniques (dureté et module d'élasticité).

b) L'acier XC100

C'est un acier au carbone extra dur dont la composition chimique en pourcentage massique est : 0.95-1.1 de C ,0,25-0.4 de Mn, 0.1-0.35 de Si, 1.3-1.6 de Cr et 0.3 Si

Des barreaux en XC100 ont été découpés en échantillons de 22 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur. Une rectification a ensuite été faite suivie d'un polissage avec des papiers abrasifs de SiC (granulométrie de 180à 2400). Ce polissage a permis d'obtenir une rugosité R_t de 0,5 µm pour ces échantillons (les outils de coupe du bois comme les plaquettes carbures ont une rugosité R_t proche de 0,9 µm).

Les échantillons en acier ont servi lors des caractérisations mécaniques et tribologiques des couches (dureté, module d'élasticité, adhérence, frottement et tribocorrosion).

II.2.2.2. Nettoyage et stockage du substrat

II.2.2.2.1. Nettoyage mécanique

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

II.2.2.2.2 Nettoyage chimique

Après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, nous avons effectué un nettoyage chimique avec une succession de passages dans des bains de solvant qui permettent d'éliminer toutes les impuretés quelles soient 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 :

- Dégraissage par le trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- Dégraissage par l'acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- dégraissage par l'éthanol (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

Ce polissage a permis d'obtenir une rugosité Ra de 0,3 μm .

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

II.2.2.2.3. Nettoyage ionique (etching)

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

II. 3. Cibles de pulvérisation

Deux cibles, ont une grande pureté (99,98 % de Mo et 99,99 % de V), ont été utilisées lors de cette étude, un diamètre de 10,16 mm et elles sont placées à une distance de 80 mm par rapport au porte-substrats. La cible de Molybdène a été utilisée pour déposer les films de Mo, Mo-N et Mo-V-N. La cible de Vanadium a été utilisée pour déposer les films de VN et Mo-V-N. Le nettoyage des cibles par bombardement ionique d' Ar^+ , permet d'enlever les couches nitrurées formées lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Le tableau II.1 résume les conditions expérimentales de nettoyage des substrats et cibles utilisée dans cette étude.

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

Nettoyage ionique des substrats		Nettoyage ionique des cibles		
Générateur DC		Générateur FR		
Gaz	Ar	Gaz	Ar	
substrat	Si(100), XC100	Cibles	Mo	V
Tension	12 KV	Tension	-600 V	-600 V
Temps	5min	Temps	5min	

II. 4. Procédure de dépôt

L'opération de déposition des revêtements commence par étape transitoire de pré-pulvérisation pendant 5 à 10 min par l'introduction de l'Argon (Ar) et l'Azote (N₂) (99.999 % de pureté) dans la chambre jusqu'à une pression partielle (Ar+N₂) de travail de 0.4 Pa et une température de 200°C, qui consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt et de la nitruré après nettoyage ionique. Après la stabilité des paramètres de dépôt aux conditions optimales: le dépôt commence après ouverture des caches et l'ajustement des tensions d'autopolarisation des cibles. Le vide limite de 10⁻⁵Pa est assuré avant chaque dépôt afin d'éliminer la contamination des revêtements avec d'autre éléments comme l'oxygène.

II.5. Méthodes de caractérisations

Les techniques de caractérisation sont classées selon la propriété recherchée dans un revêtement. Dans le but de déterminer les phases au sein des couches, leurs structures ainsi que leurs morphologies, nous avons eu recours à la diffraction des rayons X (DRX), à la microscopie à force atomique (AFM), à la microscopie électronique à balayage (MEB) et à la spectrométrie de photoélectrons (XPS) à la nanoindentation et à la détermination des contraintes résiduelles.

II.5.1. Caractérisations microstructurales

II.5.1.1. Diffraction de Rayons X

Un matériau est en général un poly cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction des indices de Miller (h,k,l)[47]. Cette distance est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un

réseau. Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et l'élargissement des raies du spectre de RX. La dérivé des pics de diffraction est caractéristique d'un changement de paramètre du réseau dû soit aux contraintes, soit à l'influence d'atomes étrangers présents dans le réseau. L'étude de la largeur des pics de diffraction donne aussi des indications sur la taille des cristallites. La distance inter réticulaire des plans $\{hkl\}$, sur lesquels est effectuée la mesure, est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg [48] donnée par l'équation II.1:

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

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 de rayons X incident.

Dans le cas du montage θ - 2θ , la surface de l'échantillon est placée en rotation autour d'un axe parallèle à cette surface. Elle reçoit le faisceau de rayons X (collimateur) à travers une fente de largeur 1 mm, et le faisceau diffracté par la surface est émis vers un détecteur via deux fentes de collimation, le rayon du goniomètre étant de 217,5 mm. Le signal reçu par le détecteur est alors amplifié et enregistré. La rotation de l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence θ entre la surface et la source fixe. Le détecteur, mobile, forme alors un angle 2θ avec la direction du faisceau incident (**Fig. II.5**).

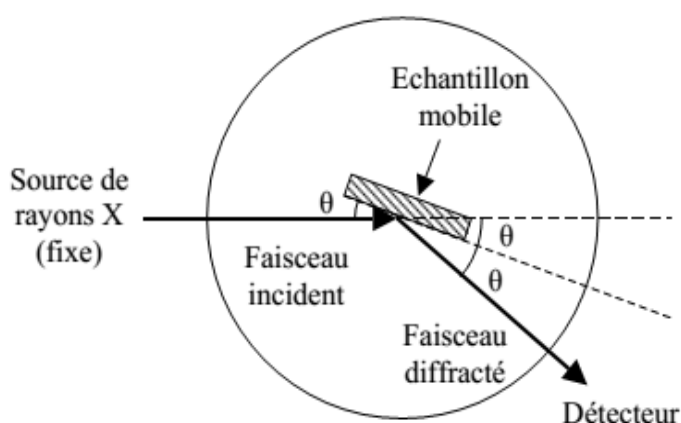


Figure II. 5 : Schéma du montage θ - 2θ

Les couches épaisses, dont l'épaisseur est supérieure à $10\ \mu\text{m}$ [49], et les couches minces sont analysées différemment. Pour les couches minces, la méthode utilisée est la diffraction des rayons X en faible incidence ou à incidence rasante comme représenté sur la (**figure II.6**), pour éviter le signal dominant du substrat par rapport au dépôt. Le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et interagit avec la surface du dépôt sous un angle faible. Les angles d'incidence peuvent varier entre 1 et 10° [49].

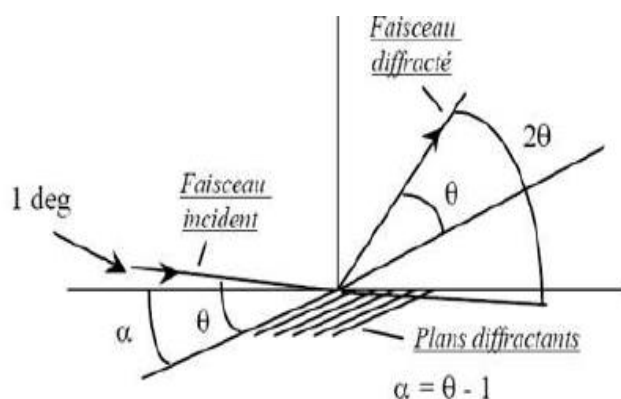


Figure II.6. Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.

Un diffractomètre Bruker D8 a été utilisé pour caractériser nos couches. Il est équipé d'une source de Co ($\lambda=1,78897\ \text{\AA}$) et a été utilisé en configuration Bragg-Brentano ou en mode θ - 2θ . Les analyses ont été réalisées entre 20 et 80° , le générateur a une tension de $35\ \text{kV}$ et une intensité de $40\ \text{mA}$, le pas de comptage était de $0,02^\circ/\text{s}$.

En outre, un diffractomètre de marque « Philips X'pertthin film X-ray diffractometer » a été aussi utilisé. Un tube en cuivre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5406\ \text{\AA}$), travaillant à $45\ \text{kV}$, $40\ \text{mA}$ a été employé pour générer des rayons X dans les conditions ambiantes du laboratoire. Ce diffractomètre a été utilisé en mode à incidence rasante avec un angle d'incidence de 5° . Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fiches de diffraction répertoriées dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD). Cette technique de diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure des couches et de confirmer la composition chimique obtenue par microanalyse.

II.5.1.2. Microscopie 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, en effet une pointe très fine (20-30 nm de rayon) [50], montée à l'extrémité d'une lame élastique appelée « cantilever » (La figure II.7).

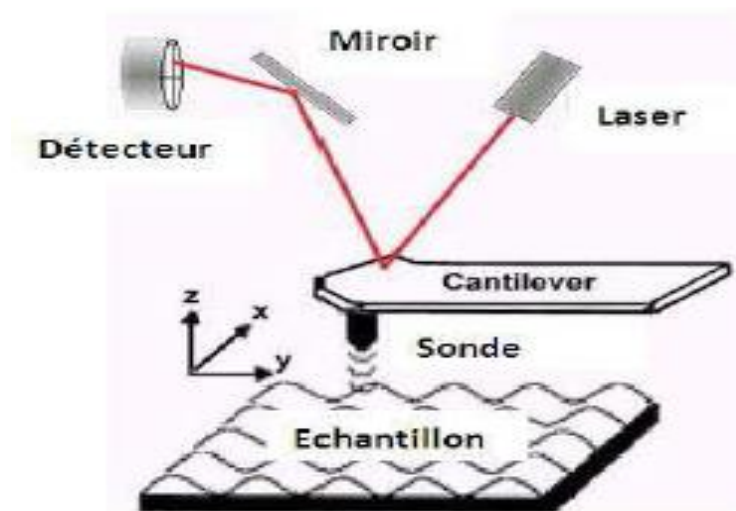


Figure II.7. Principe du dispositif de l'AFM [50]

La position du faisceau réfléchi sur une barrette de cellules photos électriques est directement reliée à l'inclinaison du cantilever. L'enregistrement des déplacements successifs de la lame donne une cartographie de la surface étudiée. 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 V 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 multimodes : mode contact et mode résonant.

• Le mode contact

En mode contact, les forces principales d'interaction entre la pointe et la surface à étudier sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). On peut soit mesurer les variations de tension pour maintenir constante la flexion du levier (mode à force

constante) pour des surfaces très rugueuses ou au contraire mesurer les mouvements du levier(mode à force variable) dans le cas de surfaces plus planes.

- **Le mode résonant (tapping)**

Généralement, le mode contact associé au fonctionnement de l'AFM permet d'obtenir la meilleure résolution, mais les forces adhésives (forces de capillarité et électrostatiques surtout) et les forces de friction augmentent la force totale lorsque l'on travaille sur des matériaux fragiles, ce qui peut générer l'endommagement de la pointe et de l'échantillon. On peut éviter ces inconvénients en travaillant en milieu liquide, les forces de capillarité sont alors supprimées, mais il existe toujours l'effet des forces de friction. Dans ce cas pour pallier cet inconvénient, des modes résonants ont été développés : ceci consiste à faire osciller le levier près de sa fréquence de résonance au moyen d'un élément piézo-électrique. Dans ce travail, le mode adopté est celui du mode contact.

II.5.1.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur l'interaction rayonnement / matière. Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en contact avec une surface celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes (**Fig.II.8a**). L'interaction n'est pas seulement surfacique, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau (**Fig.II.8b**). D'ailleurs, les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume. Le faisceau pénètre dans la matière d'une profondeur de l'ordre du micromètre.

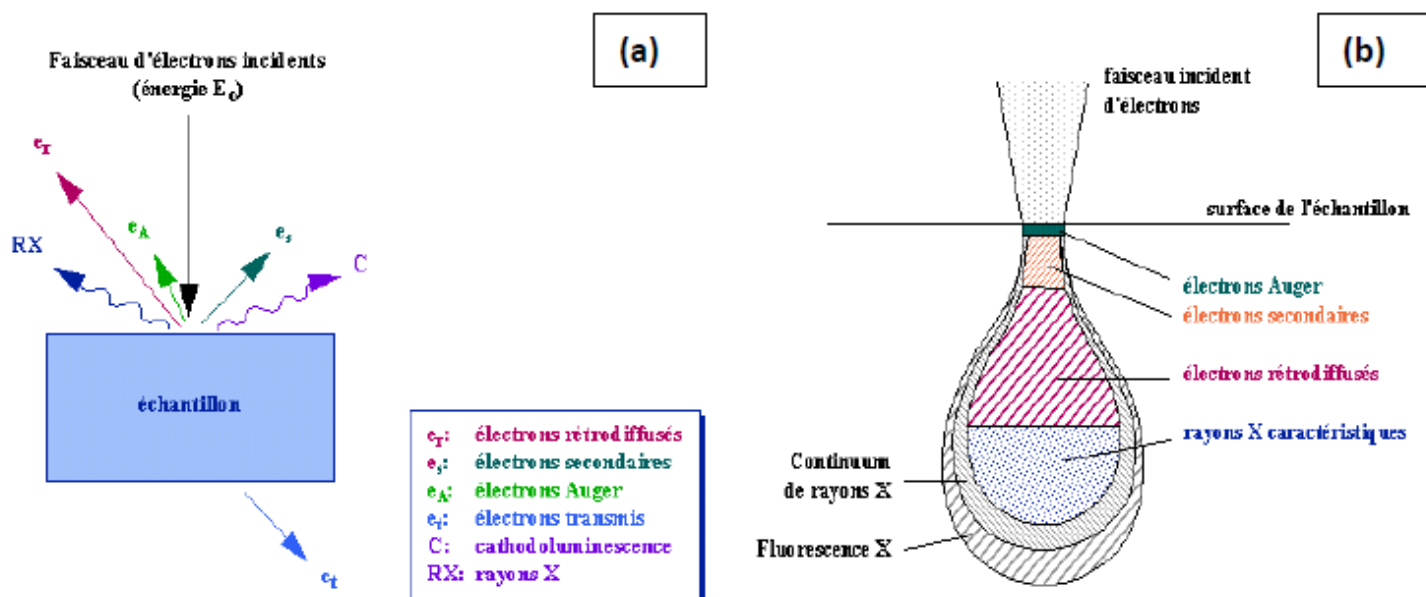


Figure II.8. (a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement/matière [51].

La technique de microscopie électronique à balayage nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le MEB a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Un avantage majeur du MEB vis-à-vis de la microscopie optique est la très grande profondeur de champ qui peut être obtenue (jusqu'à quelques mm).

C'est la longueur focale qui définit la profondeur de champ de manière proportionnelle en revanche, la profondeur de champ est inversement proportionnelle à la résolution. Une résolution de l'ordre du nanomètre peut être obtenue pour une longueur focale courte. Ainsi, le MEB permet à la fois d'observer le relief des surfaces et de très petits détails. Il est constitué de deux éléments spécifiques : la colonne électronique et la chambre d'analyse (**Fig. II.9**). Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (filament de tungstène) au sommet de la colonne (A), puis il est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques (C). Le faisceau est dévié par un système de balayage constitué d'un diaphragme (D) et de deux bobines défectrices (E). Le faisceau d'énergie E_0 entre dans la chambre d'analyse et balaye la surface de l'échantillon (H). Le détecteur d'électrons secondaires (G) détecte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface. Ces électrons sont de faible énergie (< 50 eV). Ils renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés (F) détecte les électrons du

faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction. Ces électrons sont de forte énergie ($E \approx E_0$).

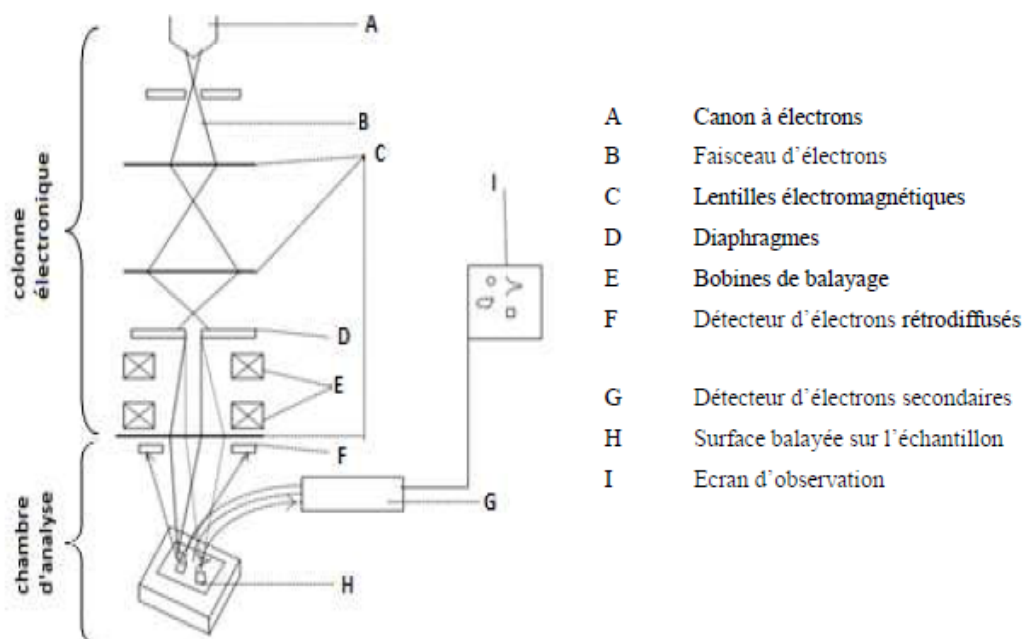


Figure II.9. Schéma de principe du MEB.

Ils renseignent sur le relief de l'échantillon, mais également sur les contrastes de composition chimique, le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés étant proportionnel à la racine carrée de Z ($Z =$ numéro atomique). En revanche, ils ne permettent pas d'effectuer la qualification et la quantification de la composition chimique [52,53].

La technique du MEB a permis d'observer la morphologie de surface et au niveau de la section transverse du revêtement après clivage, de mesurer l'épaisseur du revêtement, d'observer la microstructure ainsi que le mode de croissance et enfin de qualifier les interfaces film/substrat. Un MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10kV, localisé au LaBoMaP de Cluny) et équipé de deux techniques de microanalyses X (EDS et WDS) a été utilisé pour quantifier la composition des couches et déterminer leurs épaisseurs.

En outre, un MEB-FEG à haute résolution (Jeol JSM-6400F de l'ICB : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Université de Bourgogne à Dijon) a été employé pour imager les revêtements en utilisant des grossissements de $\times 40\,000$ et $\times 80\,000$, permettant d'obtenir une résolution qualitative de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

II.5.1.4. Microanalyse X

La qualification et la quantification de la composition chimique sont effectuées grâce à l'EDS ou la WDS [54]. Suite à leur ionisation par des électrons incidents, chaque élément atomique émet lors de son retour à l'équilibre un rayonnement X ayant une énergie spécifique et dont l'ordre de grandeur est le keV.

a) Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon [55].

b) Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)

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 [56].

Couplés au MEB, ces détecteurs WDS et EDS (Oxford INCA x-act du LaBoMaP-Cluny) permettent de faire des analyses chimiques qualitatives et quantitatives des surfaces, avec une pénétration d'environ 1 μm variable selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau. Les détecteurs positionnés d'une façon adéquate (dans ce travail, encroisant la surface de l'échantillon à une distance de 10 mm de la sortie de la colonne) permettent de récolter un maximum de photons X caractéristiques de chaque élément émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

II.5.1.5. Spectroscopie de Photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X appelée XPS ou encore ESCA (spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments) permet de connaître la composition élémentaire, l'état électronique et chimique des éléments contenus dans les dix premiers nanomètres de la surface d'un matériau donné. C'est une technique à ultravide qui consiste à mesurer les photoélectrons émis par un échantillon (**Figure II.10**) après qu'il ait été irradié par des rayons X d'aluminium ou de magnésium, tel que décrit par l'effet photoélectrique d'Einstein. En effet, en absorbant un photon, un atome reçoit une quantité d'énergie. Il émet alors un électron

afin de conserver son état de stabilité initial. L'électron ainsi éjecté prend la totalité de l'énergie du photon incident. Il se libère de l'atome, puis de la matière et se déplace grâce à une énergie cinétique. Avec cette technique on peut déterminer tous les éléments chimiques que contient un matériau sauf l'hydrogène et l'hélium.

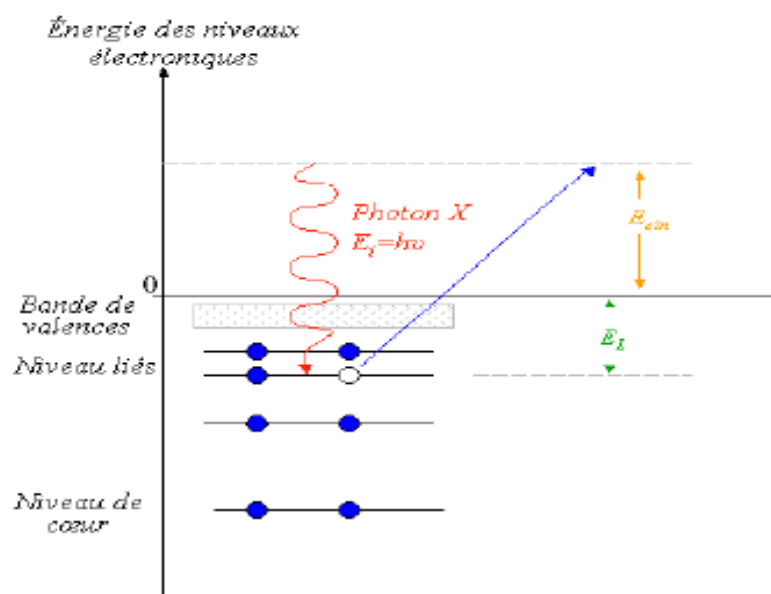


Figure II.10. Bilan énergétique de l'XPS.

Certaines analyses ont été faites au LaRFIS (Laboratoire des revêtements fonctionnels et ingénierie de surface de l'école polytechnique de Montréal EPM) avec un spectromètre «Riber SIA 100» utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium comme source de rayons X. La pression dans la chambre d'analyse était de $1,99.10^2$ Pa tandis qu'elle était de $2,79.10^{-2}$ Pa lors du décapage à l'argon. Le décapage de la surface des échantillons a été réalisé dans certains cas afin d'éliminer la couche superficielle oxydée. D'autres analyses ont été assurées avec le spectromètre (XPS-Auger PHI 5000 Versa probe, analyseur hémisphérique - 16 channeltrons, de l'ICB). Les conditions du bombardement étaient : température ambiante, tension d'accélération de 5 keV, pression de la chambre de 4.10^{-5} Pa et un angle d'incidence par rapport à la normale à la surface égal à 60° . La taille du faisceau est $< 1 \mu\text{m}$ de diamètre. Le flux d'ions était d'environ 5.10^{16} ions $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Les photoélectrons émis par l'échantillon ont été détectés normalement à la surface. Cette méthode permet de déterminer la composition chimique des couches de manière plus précise. En ce qui concerne ce travail, la méthode a permis de déterminer le mode de croissance de certains revêtements en monocouche ou en multicouches.

II.5.1.6. Profilométrie optique

Le profilomètre optique fonctionne selon le principe de l'interféromètre de Michelson (**figure II.11**). 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.

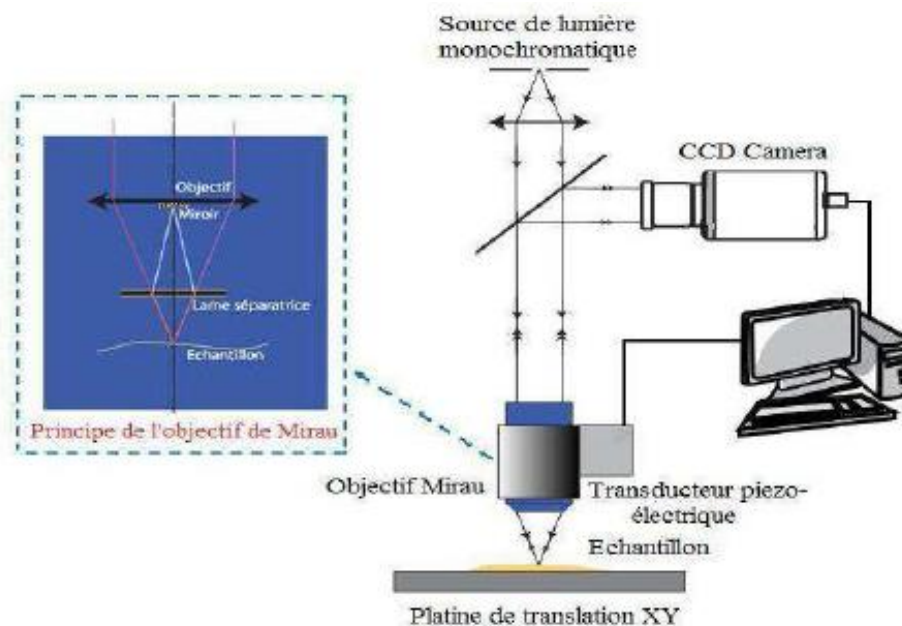


Figure II.11. Représentation schématique du principe de l'interférométrie [57].

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.

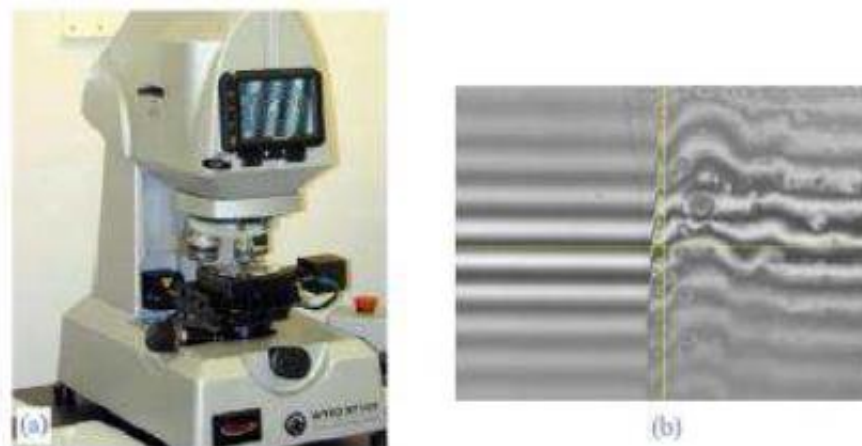


Figure II.12. (a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-1100, (b) Franges d'interférences.

Le profilomètre optique utilisé au LaBoMaP est un Wyko NT-1100 de marque VEECO (Figure II.12). 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. Caractérisations mécaniques

II.5.2.1. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles peuvent être définies comme les contraintes, au sens mécanique du terme, présentes au sein d'un matériau lorsque celui-ci n'est pas soumis à une action mécanique extérieure. Elles ne sont pas spécifiques aux films minces ou aux matériaux de faible épaisseur ($< 10\mu\text{m}$). Un matériau massif présente aussi, localement, des contraintes résiduelles non négligeables. Dans une structure mécano-soudée par exemple, des contraintes se développent localement près des soudures. Dans le cas des couches minces, les contraintes résiduelles s'expriment de façon prépondérante, portant parfois atteinte à l'intégrité des microstructures.

a) Origines des contraintes résiduelles

D'une manière générale, on classe les contraintes résiduelles selon trois ordres [58]. Les contraintes d'ordre I sont des contraintes macroscopiques. Pour un matériau multiphasé, elles se répercutent sur plusieurs grains. Les contraintes d'ordre II sont les contraintes résiduelles présentes à l'échelle du grain. La différence de constitution des grains, leur orientation, leur

taille sont à l'origine de ces contraintes [59]. Enfin, les contraintes d'ordre III sont les contraintes résiduelles microscopiques. Elles peuvent être dues à la présence d'éléments interstitiels, de lacunes ou autres défauts au sein du réseau cristallin.

En ce qui concerne les matériaux massifs, les deux méthodes les plus utilisées pour mesurer les contraintes résiduelles sont la technique de diffraction des rayons X, et la technique dite du trou (hole-drilling). Pour les couches minces, on peut utiliser la méthode des rayons X en mode rasant, la méthode des anneaux de Newton ou encore la méthode de courbure. Dans le cas des films minces, on considère trois types de contraintes résiduelles :

- les contraintes d'origine thermique,
- les contraintes intrinsèques,
- les contraintes de structure (négligeables dans notre cas).

Le premier type de contraintes, les contraintes thermiques, est clairement identifié. On trouve son origine dans la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux solidaires. L'élaboration des microsystèmes étant rarement effectuée à leur température d'utilisation, les contraintes thermiques s'expriment par une déformation des différents éléments lors du refroidissement de la structure. Ces contraintes peuvent être classées dans la catégorie des contraintes résiduelles d'ordre I, puisqu'elles agissent de manière globale sur la structure. Les contraintes intrinsèques sont dues au procédé d'élaboration des couches et apparaissent durant la croissance. Elles peuvent se traduire par des contraintes résiduelles d'ordre I, II ou III.

Dans les microsystèmes, chaque couche ou multicouche présente des contraintes intrinsèques inhérentes à son mode d'élaboration. Il est difficile de faire des généralités concernant leur origine. En revanche, on peut tout de même citer quelques exemples : défauts, lacunes, contamination, problème de diffusion d'oxygène vers l'intérieur de la couche causant une expansion volumique, différence de taille des atomes de chaque composant, oxydation de surface, vitesse de croissance, dislocations d'interfaces dans les monocristaux, tension de surface...

b) Détermination des contraintes résiduelles

Dans les couches minces, on met en évidence les contraintes résiduelles soit par des mesures locales, soit par des mesures globales [60,61]. Les méthodes locales visent à mesurer des modifications cristallographiques (changement des distances interatomiques par exemple).

Dans un cas comme dans l'autre, on cherche à quantifier les contraintes résiduelles, pour cela une approche phénoménologique est utilisée. On vise alors la détermination de la relation qui

relie la contrainte au paramètre que l'on observe. Le plus simple sera de mesurer les contraintes dans les films minces via la déflexion d'un échantillon sous l'action de celles-ci. La profilométrie optique est aussi une méthode de détermination des contraintes internes en exploitant la formule de Stoney (équation II-2) [62]. Des hypothèses sont prises en compte pour pouvoir garantir la validité des mesures. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère, que la composante du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par l'équation II.2:

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

Avec :

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

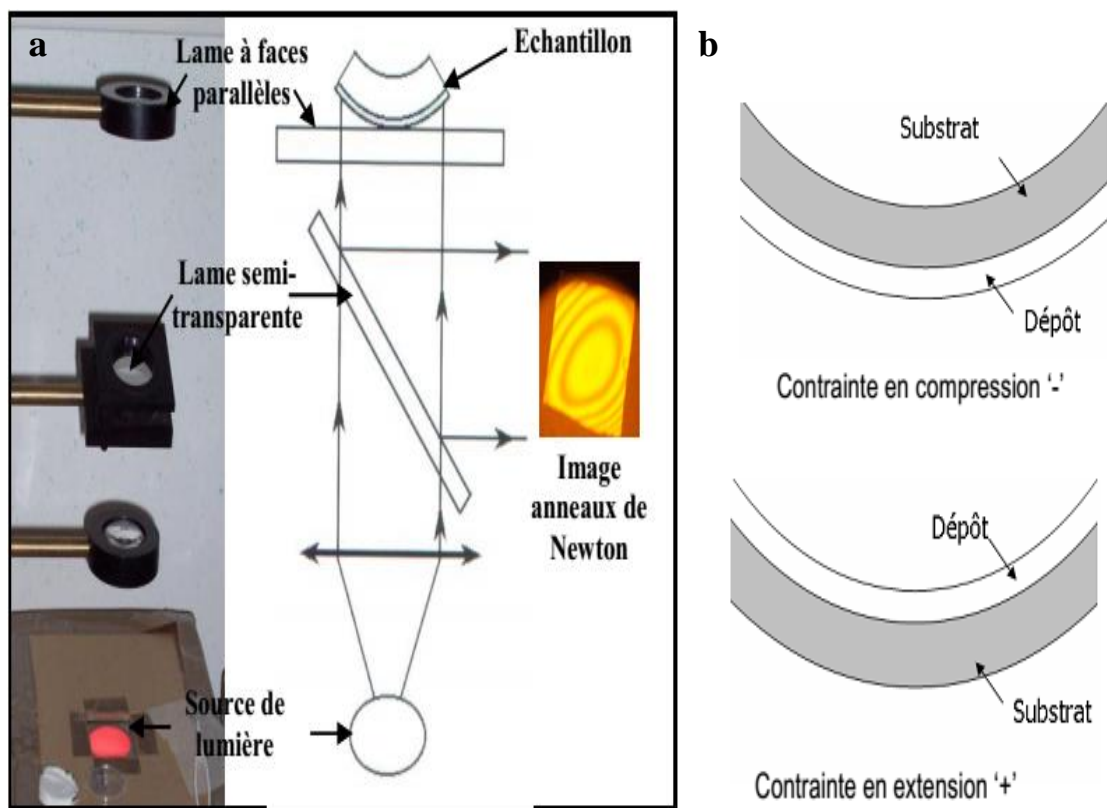
Pour déterminer les contraintes résiduelles par profilométrie, des substrats de Si (100) d'épaisseur 380 μm ont été utilisés, avec comme constante.

$$\frac{E_s}{(1-\nu_s)} = 1,805 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2. \text{ [62]}$$

Le dispositif des anneaux de Newton (**Figure.II.13a**) est un simple appareil optique composé d'une source à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3\text{nm}$), Une lame semi-transparente, Un porte-échantillons et des lentilles de focalisation et de projection.

L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente et portée avec un appareil photo numérique qui 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 ». Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension (**Figure.II.13b**). Par convention internationale, nous lui

attribuerons un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative.



FigureII.13: a) Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte.

Chapitre .III
Etude Des Carbures et Nitrures
DE Molybdène

III.1 Introduction

Nous avons axé notre étude dans ce chapitre sur les propriétés : mécaniques, structurales et tribologiques des couches minces de Molybdène avec des sursaturations en éléments (Azote) et de mettre par la suite en évidence l'influence de ce dernier sur ces propriétés.

III.2 Elaboration des couches de molybdène

Rappelons que les couches de Molybdène ont été réalisées par pulvérisation magnétron R.F à une température 230°C. Et en introduisant de l'argon pur sous pression estimée à 0.4 Pa, nous obtenons alors un plasma. La variation du temps de dépôt de ces couches minces joue un rôle primordial sur l'effet de l'épaisseur vis-à-vis des propriétés mécaniques structurales et surtout tribologiques. En effet, La densité des particules augmente avec la pression de travail ce qui provoque alors, un nombre important de collisions entre les espèces initialement présentes dans le plasma et les espèces pulvérisées. La mobilité de surface, et par conséquent la vitesse de ces particules pulvérisées décroît, ce qui nous mène à une faible énergie cinétique défavorable à la croissance de films compacts. Les conditions expérimentales concernant les dépôts de Molybdène sur des substrats Si(100) et XC100) par pulvérisation magnétron R.F sont représentées sur le **tableau III.1**.

Tableau III. 1: Conditions expérimentales de dépôt de Mo sur les substrats (Si et XC100)

Pourcentage d'argon	100%
Pression de travail	0.4 Pa
Tension appliquée à la cible de Molybdène	-900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Temps de dépôt (mn)	40, 60 et 120 min
Substrats	Si 100), XC100
Décapage cible et substrat	5 min
Epaisseurs de dépôt	0.60, 1.30 et 2.50 μm

Chapitre .III Etude Des Carbures et Nitrures DE Molybdène

Pour ce fait, nous avons découpé à partir des wafers monocristallins (d'épaisseur de $370\mu\text{m} \pm 20\mu\text{m}$) des échantillons de Si (100) de XC100 (polis miroir en deux faces). Notons, que ce type de substrat utilisé est requis pour :

- L'observation de la morphologie de la surface et la section efficace des couches minces par MEB et A.F.M.
- Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces.

Des substrats en acier XC100 ont été découpés en petits échantillons en forme de disques d'épaisseur (2 mm) et de diamètre (12.5 mm) présentant une concentration d'environ : 1% en masse de carbone et dont la composition chimique est donnée par le tableau III.2.

Tableau III.2:Composition chimique de l'acier XC100 [63]

XC100	C	Mn	Si	Cr	Ni
at %	0.95	0.25	0.1	1.6	0.3

Nous avons utilisé ces échantillons pour:

- Analyse des couches minces par diffraction des rayons X
- Mesure de la nano-dureté- et des tests tribologiques
- Etude de la stabilité thermique des films.

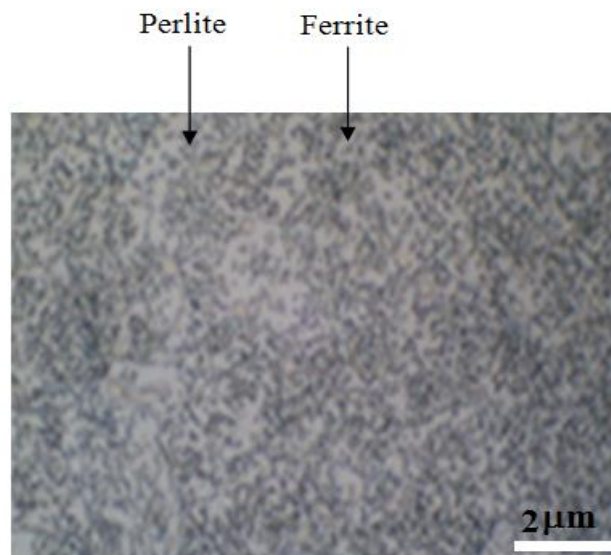


Figure III.1:La morphologie de substrat XC100 par MEB.

Le substrat XC100 utilisé présente une structure ferrito-perlitique très fine avec disparition des joints de grains (voir figure III.1).

Nous avons déposé sur ces substrats des couches de Molybdène par pulvérisation cathodique magnétron. Durant chaque dépôt, nous avons procédé à des mesures d'épaisseur de couches (0.60, 1.30 et 2.50 μm) pour déterminer ainsi la vitesse de dépôt du Mo qui est de l'ordre de 20 nm/min environ.

III.3. Caractérisations structurales avant et après recuit

- **Avant recuit**

Nous avons présenté sur la **fig. III.2** le spectre obtenu par l'analyse surfacique (EDS) d'un échantillon de Mo/Si. Ce spectre montre la présence du molybdène avec une contamination (en l'oxygène). Les raies du molybdène observées à (0.472 - 0.500) KeV sont les plus intenses (cas de l'épaisseur de 2.50 μm). Notons aussi que l'intensité des raies du substrat de Si diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des films, ceci est du à l'accroissement dense de la couche de molybdène déposée.

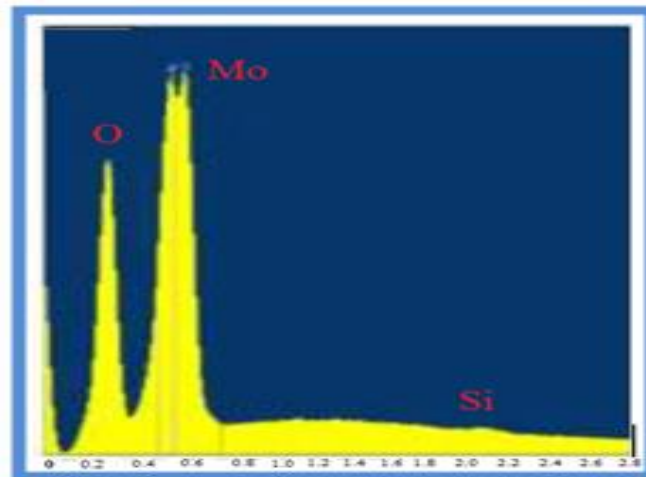


Figure III.2 : Spectre EDS l'échantillon de Mo/Si obtenue avec une épaisseur 2.5 μm .

Nous constatons d'après le spectre de diffraction des rayons X (**fig. III.3**), qu'en plus des pics (211), (200) et (110) de Fe_3C observés respectivement à des angles (99, 78 et 53°) il existe aussi des pics (211) et (210) de la cémentite Fe_3C (à des angles 50 et 51°) de structure orthorhombique (cas du substrat). Comme, nous constatons l'existence d'un seul pic de l'oxyde MoO_3 observé à l'angle 45°. Par ailleurs, nous notons aussi l'existence de deux pics

majeurs(110) et (211) du molybdène pur (situés à des angles 47 et 75°) de structure cubique (cas du revêtement de molybdène).

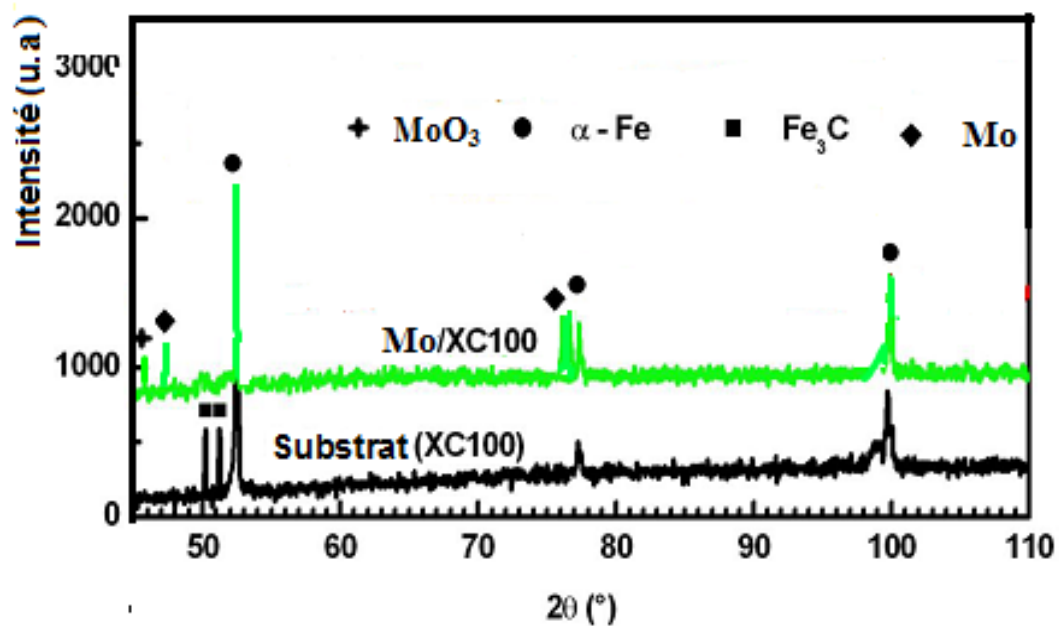


Figure III.3: Spectres DRX du substrat XC100 et de Mo/XC100 obtenus (cas de l'épaisseur 2.5 μm).

Des observations micrographiques (M.E.B) de la coupe transversale (après clivage) des revêtements déposés sur des substrats en Silicium permettent de vérifier l'épaisseur de la couche indiquée sur la fig. III.4b, ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie.

Nous remarquons d'après ces micrographies que les couches de Mo pur présentent une structure colonnaire similaire à celle décrite comme zone I dans le modèle de Mahieu[64] pour des films élaborés à une basse température de dépôt et une faible pression d'Argon. Sur les fig. III.(4a et 4b) 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 dômes et des fissurations inter-granulaires dues à une relaxation des contraintes à cause de leur faible densification. La disparition de ces fissures se fait graduellement avec l'augmentation de l'épaisseur du film où la surface de ce dernier devient plus compacte et plus homogène à 2.5μm d'épaisseur.

Par ailleurs sur la figure III.4a, nous distinguons des aspects faisant apparaître des surfaces rugueuses séparées par des joints de grains disposés d'une manière aléatoire.

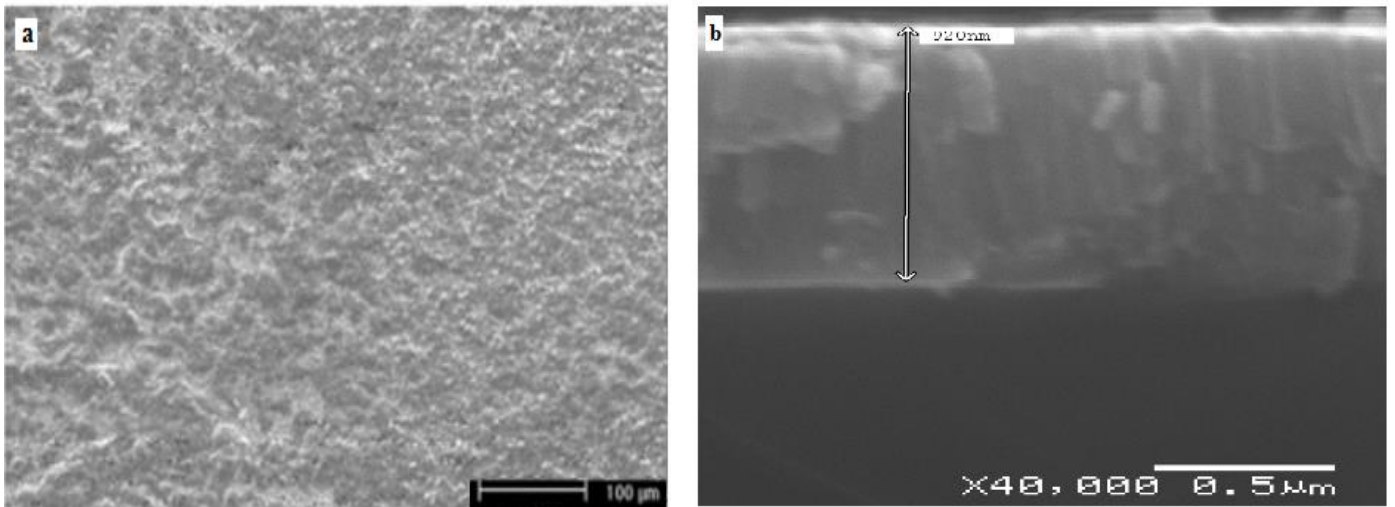


Figure III.4 : a) Image MEB du film Mo/XC100 et b) Image MEB de la section transversale d'un échantillon Mo/XC100

Des mesures AFM ont été effectuées sur un film de Molybdène déposé sur du Si. Les deux films ont une morphologie quasiment identique constituée de grains dont la taille varie entre 50 et 100 nm mais dont la rugosité est très différente. Les valeurs sont respectivement égales à 4,3 nm et 15,3 nm pour les films correspondant respectivement aux **fig. III.(5a et 5b)**.

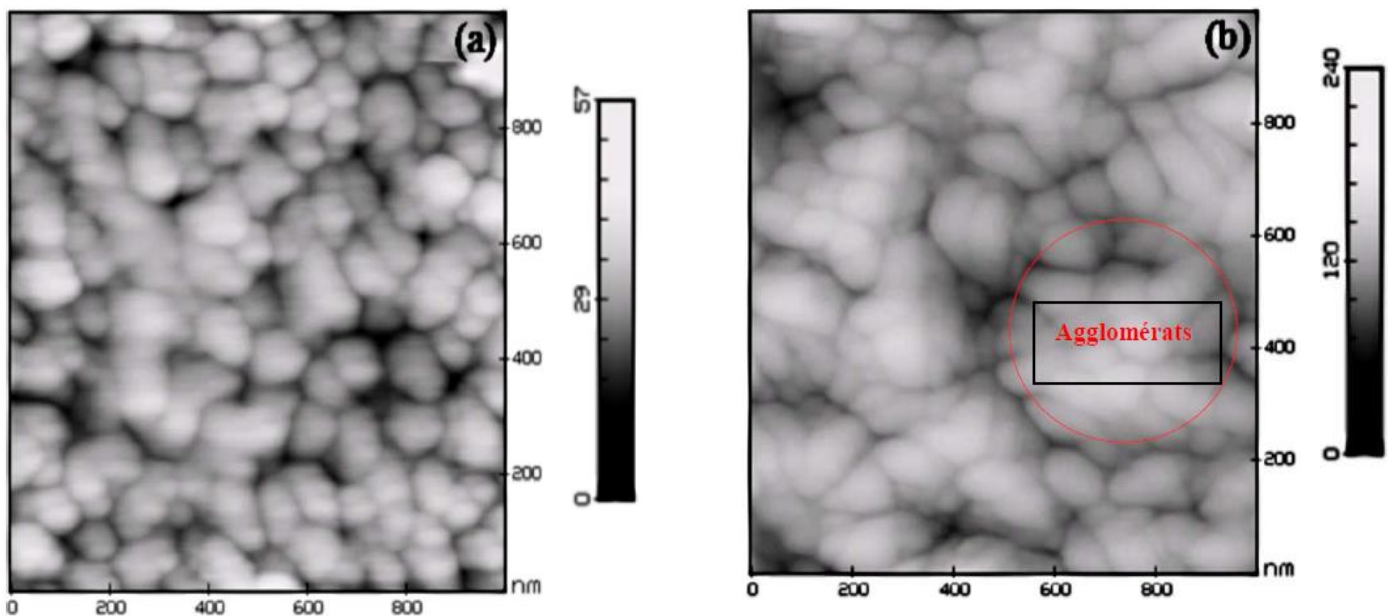


Figure III.5. Image AFM du film de molybdène non traité :
(a) rugosité (4,3 nm) et (b) rugosité (15,3 nm).

- **Après recuit**

Pour mettre en évidence l'effet de l'épaisseur sur la formation des carbures de Molybdène, nous proposons de caractériser le comportement structural, mécanique et tribologique des couches minces de Molybdène déposées sur un substrat de type XC100 (cas de l'épaisseur 2.5µm) à une température allant de T_{amb} à 1000°C. Les courbes de variation des concentrations massiques des divers éléments constituant l'échantillon Mo/XC100 en fonction de la température de recuit sont regroupées sur **la fig. III.6**. Nous constatons que les courbes d'évolution de la teneur en C et en Fe présentent une allure similaire, mais avec des concentrations de (Fe) plus élevées que celles de C. Notons aussi qu'entre les températures T_{amb} et 600°C ces courbes n'évoluent presque pas. Par contre, dès que $T > 600^\circ\text{C}$ ces courbes de concentrations commencent à croître et atteignent des valeurs importantes à 1000°C. Par ailleurs, la courbe de la teneur en Mo ne commence à décroître qu'à partir de 700°C ; cette dernière atteint la valeur d'environ 10% at à la température 1000°C. Nous pouvons donc dire qu'entre 600 et 1000°C il y a une diffusion de Mo dans le substrat et migration de (Fe) et de (C) dans le film de Mo, c'est-à-dire vers la surface libre des échantillons. Quant à la teneur en Oxygène, nous constatons qu'elle décroît progressivement de (15 à 10 % at) pour des températures s'échelonnant de (20 à 600°C), suivie d'une chute importante à partir de cette température jusqu'à 1000°C.

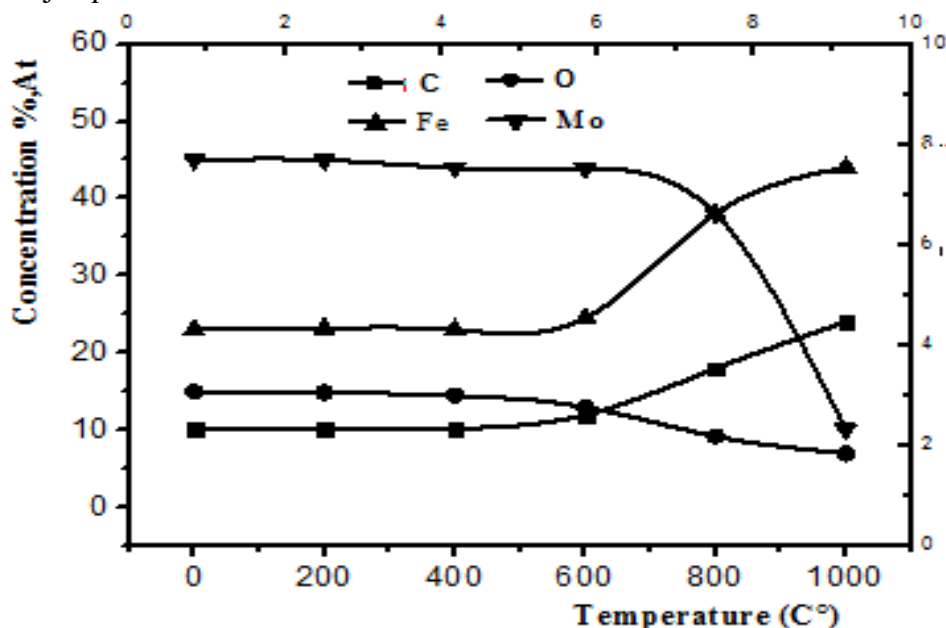


Figure III. 6: Profil des éléments Mo, Fe, C et O analysés par EDS de l'échantillon Mo/XC100 après recuit (cas de l'épaisseur 2.5 µm).

La fig. III. 7, présente les profils de composition des éléments présents dans le revêtement Mo/XC100 d'épaisseur (2.5 μ m) obtenus par XPS, avant et après recuit à 900°C. Le profil montre qu'au niveau de la surface les concentrations en carbone et surtout en oxygène sont très élevées, ceci est dû à l'effet des conditions de stockage avant l'analyse. Ces concentrations diminuent d'une manière brutale et accrue à partir d'une épaisseur d'environ 70 nm, en suggérant que la profondeur des couches de contamination est moins importante. Nous constatons aussi que la concentration de Mo sur les couches superficielles est très élevée. Par ailleurs, la couche de Mo est sensiblement homogène en profondeur sur le substrat. Les profils montrent clairement une légère diffusion des éléments carbone et fer vers les couches extérieures et une augmentation dans la concentration de l'oxygène dans la zone inter-axiale substrat/ revêtement. Ceci est dû à la température du substrat pendant le dépôt (230°C). Comme, nous constatons aussi une augmentation notable de la concentration en fer et une diminution brutale de la concentration en Molybdène dans le substrat.

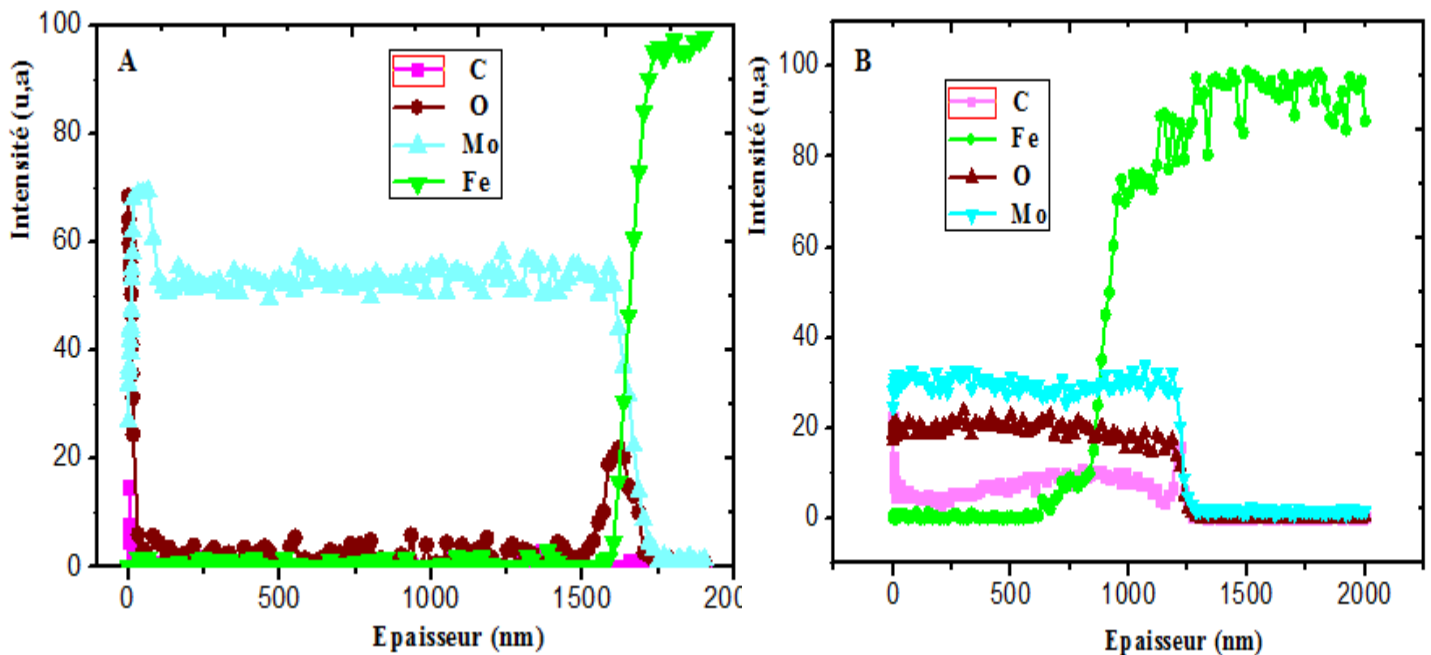


Figure III. 7: Profils de composition du revêtement 2.5 μ mMo/XC100: a) non recuit, et b) recuit à 900°C obtenus par XPS.

À 900°C, le profil montre une diminution importante de la concentration de Mo, qui passe d'environ 70 u.a (avant recuit) à 30 u.a (après recuit à 900°C). Cette diminution est due à la réaction de cet élément(Mo) avec le carbone(C) provenant du substrat, ce qui conduit à la

Chapitre .III Etude Des Carbures et Nitrures DE Molybdène

germination et la croissance des carbures de Molybdène. Notons aussi la diffusion du Molybdène vers le substrat et le Fer vers la couche mince. Remarquons aussi que sur la partie riche en Mo le rapport (Mo/C) est de l'ordre de 2 ce qui correspond à la formation des carbures de Molybdène.

Nous constatons aussi que les spectres de diffraction X enregistrés avant et après recuit aux températures 700 et 800°C pendant une heure sont pratiquement semblables, et aucune nouvelle phase n'est apparente sauf des pics du substrat et une augmentation légère dans l'intensité des pics MoO₃. Ceci est dû à l'épaisseur relativement faible des revêtements de Mo par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement utilisé dans la DRX et aussi une oxydation partielle des couches superficielles des revêtements à ces températures.

En revanche, le recuit des échantillons à une température supérieure à 900°C encourage l'inter-diffusion, et favorise la réaction entre les couches minces de Molybdène et le substrat, et par conséquent la formation des oxydes, des carbures binaires et ternaires de Molybdène. En effet, quand la température de recuit atteint 1000°C (figure.III.7bis), le carbure binaire Mo₇C₃ déjà formé auparavant se transforme partiellement en carbure ternaire (Mo,Fe)₇C₃. Cette transformation se fait au niveau de la zone interfaciale Mo/XC100 à haute température ; cette dernière est due à un excès d'atomes de Carbone et de Fer disponibles surtout après la dissolution de Fe₃C. Donc les atomes de fer occupant des sites de substitution dans le réseau de Mo₇C₃, encouragent la réaction de ce dernier avec les atomes de Molybdène, ce qui va le transformer en carbure ternaire (Mo, Fe) ₇C₃. Soulignons aussi, que le carbure Mo₂C n'a pas été détecté dans notre cas. Ces carbures binaires se forment à l'interface Mo /substrat, puis croissent dans la couche de Molybdène, suite à la diffusion du Carbone dans le film de Molybdène (effet de taille). Donc la formation des carbures binaires de Molybdène et leur transformation en carbures ternaires est basée sur le taux de diffusion des atomes de Carbone du substrat vers la couche de Molybdène qui dépend principalement des conditions opératoires des traitements thermiques et l'état structural des couches déposées. Le traitement de recuit fournit l'énergie nécessaire aux atomes de Molybdène et de Carbone et même ceux du Fer de se réarranger pour donner des carbures à travers les défauts de structure de la couche de Molybdène.

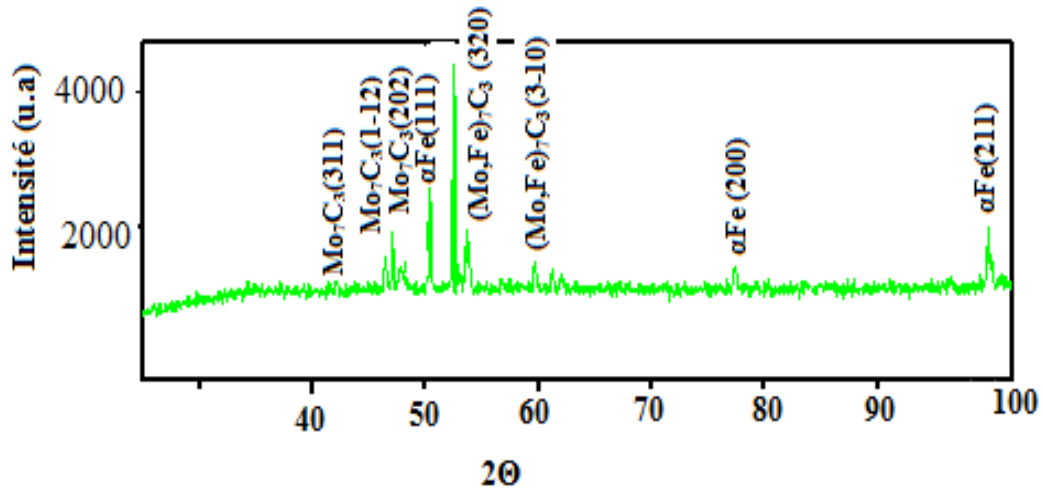
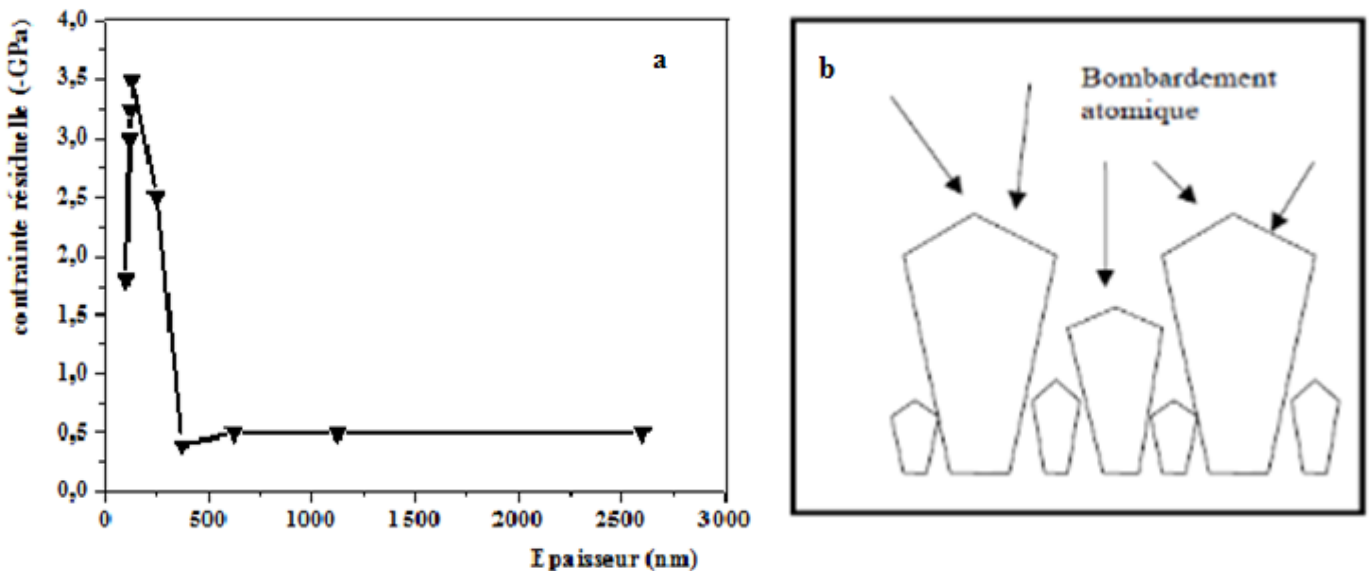


Figure.III.7bis.Spectre de diffraction des rayons X du film de Mo recuit à1000 °C.

III.4. Caractérisations mécaniques

III.4.1. les contraintes résiduelles des films de Mo

Un des paramètres pouvant influencer sur le niveau de contraintes dans les couches minces est leur épaisseur. Au cours du refroidissement apparaissent des contraintes résiduelles dans les films déposés sur substrat à cause de la différence du coefficient d'expansion thermique entre le film et son substrat. Ces contraintes conduisent alors à l'apparition des fissures, des craquelures et surtout à une délamination du revêtement (dans le cas des contraintes élevées). Autant dire qu'un revêtement trop contraint se comportera très mal et s'endommagera très



FigureIII. 8 : a) Contrainte en fonction de l'épaisseur des couches de Mo, b) Modèle de croissance des couches selon Hones[65].

vite dans les applications industrielles. Il s'agit donc de vérifier que des épaisseurs de l'ordre du micron ne présentent pas de contraintes susceptibles d'entraîner le décollement des revêtements. Nous avons ainsi réalisé des dépôts de Mo avec une vitesse uniforme.

Nous constatons d'après la figure III.8a, que les contraintes augmentent brutalement et passent de -1.75 à -3.5GPa et se relaxent ensuite en atteignant la valeur de - 0.40GPa à l'épaisseur de 0.5 μ m. Au-delà de cette épaisseur ces contraintes restent constantes. Globalement les contraintes dans les films de Mo sont faibles et cela pourrait s'expliquer par la présence massive d'oxygène dans les couches superficielles. La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à un effet d'ombrage. Ce dernier est responsable de la création de vides inter-colonnaires qui relaxent cette dernière. En effet, Hones[65] a schématisé ce processus comme le passage de la croissance de colonnes cylindriques vers des colonnes coniques induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente.

L'optimisation des propriétés mécaniques des couches minces métalliques nanostructures s'avère très importante, compte tenu de leur application sévère dans l'industrie. La dureté et le module de Young des films semblent être à priori les principales caractéristiques des revêtements qu'il faut optimiser pour espérer améliorer leur résistance à l'usure.

III.4.2. Nanodureté et module de Young

L'évolution de la nanodureté des revêtements de Mo en fonction de la température de recuit se fait suivant une allure qui est identique pour les trois épaisseurs 0.6, 1.30 et 2.5 μ m (**Fig.III.9**). la nano dureté augmente tout d'abord légèrement entre T_{amb} et 800°C en passant de la valeur 6 à 8 GPa (cette légère variation est due probablement à la formation de l'oxyde de Molybdène MoO₃), nous pouvons donc supposer que nanodureté en surface dans cet intervalle de température soit liée à la présence de ce composé. La première augmentation est suivie d'une seconde augmentation brutale entre 800 et 900°C où nanodureté passe de la valeur 8GPa à 22GPa(cas de 2.5 μ m). Et enfin, elle chute de cette valeur pour atteindre 20GPa à 1000 °C.

L'augmentation brutale de la nanodureté entre 800 et 900°C(pour les trois épaisseurs) peut s'expliquer par la formation des carbures binaires de Mo, en particulier Mo₇C₃ (carbure le plus dur).

Chapitre .III Etude Des Carbures et Nitrures DE Molybdène

Quant au module de Young apparent de Mo qui passe de 320 GPa en surface (cas des couches épaisses) à environ 250 GPa(cas de faibles couches) et ce pour la température 900°C. Ceci peut s'expliquer par la diffusion (surtout à travers les joins de grains).

La diminution de la nanodureté et du module de Young entre 900 et 1000°C est due probablement à la diffusion du Fe et la formation des carbures ternaires (Mo, Fe) γ C₃ qui sont moins dur que le carbure Mo₇C₃.

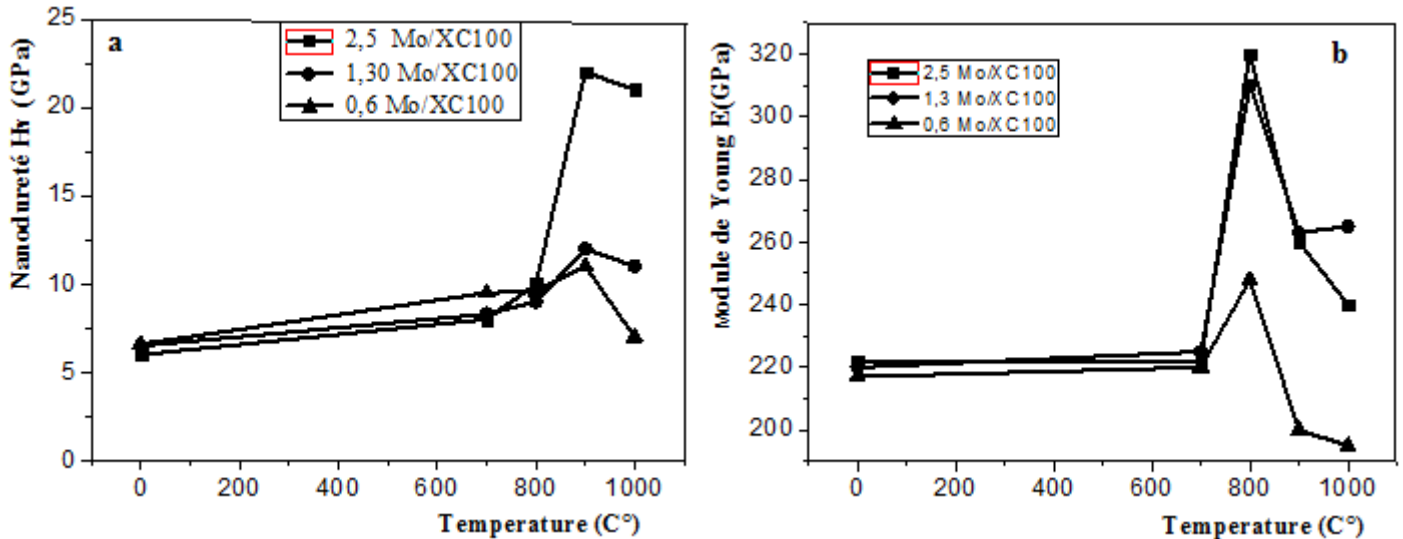


Figure III.9: Evolution : a) la nanodureté et b) du module de Young en fonction de la température de recuit des couches minces de Mo.III.5. Nitrures de Molybdène

III. 5.1. L'influence du pourcentage d'Azote

Pour déterminer les concentrations précises d'obtention des deux phases de nitrures de Molybdène, nous avons réalisé une série de dépôts de Molybdène sur Si en parallèle. En faisant varier le pourcentage d'azote entre (15et 50%N₂) dans la mixture du gaz utilisé dans le plasma. Les autres paramètres de dépôts ont été fixés et ils sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Conditions opératoires des dépôts de MoN obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différent pourcentage d'Azote dans le plasma.

Pourcentage (Ar, N ₂).	(85 %, 15), (70 %, 30), (60 %, 40), (50 %, 50)
Polarisation de la cible de molybdène	-900 V
Distance cible-substrat	70 mm
Puissance appliquée à la cible de molybdène	400 W
Temps de dépôt	90(mn).
Pression de travail	0,4 Pa.
Substrat	Si (100)
Décapage cible et substrat (Si)	10(mn)

III. 5.2. Structure cristalline et morphologie

Des analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées sur des couches minces de MoN

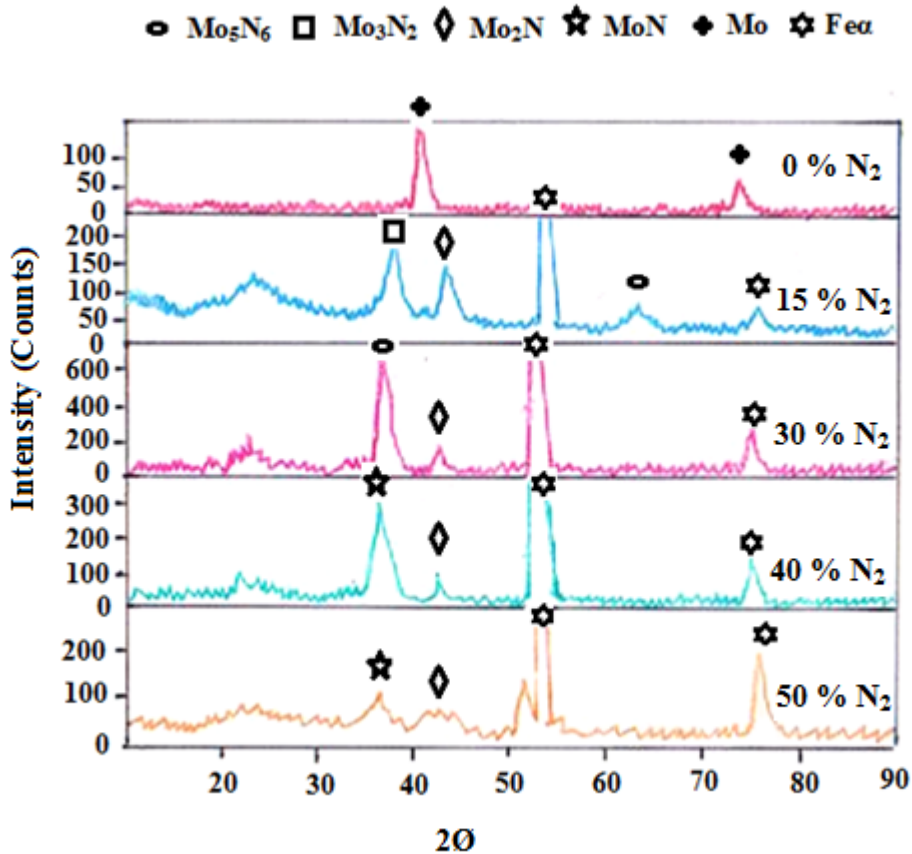


Figure III.10. Spectre DRX du film MoN déposé à 300W

Afin d'étudier l'influence du pourcentage d'Azote dans le plasma sur la structure cristalline Les spectres XRD des films Mo-N déposés à 300W sont représentés sur la **fig. III.10**. Dans le cas de la concentration 15% N₂, les films semblent devenir amorphes ou tendent à être nano-cristallins.

L'intensité des pics de Mo₂N diminue avec l'augmentation de la concentration de N₂, l'intensité du pic Mo₃N₂ diminue considérablement avec une augmentation de la concentration de N₂ de 15 à 30%. Bull et al. ont déterminé que les sites d'azote et de molybdène sont entièrement occupés pour la phase δ-MoN hautement ordonnée avec des paramètres de réseau (a = 5.73659 Å et c = 5.61884 Å) [66]. Dans notre cas, les pics correspondant à la phase δ-

MoN ont des constantes de réseau ($a = 5,74 \text{ \AA}$ et $c = 5,622 \text{ \AA}$), qui sont très proches de celles rapportées par Bull et al. Ce qui suggère la formation d'une phase δ -MoN hautement ordonnée.

Par ailleurs, notons qu'en plus des pics (110), (211) et (200) de la structure cubique α -Fe, il existe également des pics (111) de la structure tétragonale Mo_2N , qui est présente pour toutes les concentrations d'azote. Pour de faibles concentrations d'azote (15%), le nitrure Mo_3N_2 cubique qui s'est formé se transforme en structure hexagonale Mo_5N_6 (pour 30% N_2). L'augmentation de la concentration d'azote à 40% entraîne l'apparition d'un pic du nitrure MoN hexagonal d'intensité élevée, quant aux phases Mo_2N et MoN, elles sont identifiées comme β - Mo_2N et δ -MoN[67]. Cependant, quand la concentration d'azote passe de 40 à 50%, l'intensité du pic MoN diminue considérablement (phase amorphe ou phase qui tend à devenir nano-cristalline). D'après une étude menée par les auteurs [68,69], ils ont constaté que les sites d'azote et de molybdène sont entièrement occupés pour la phase δ -MoN hautement ordonnée.

Le film de molybdène chauffé à 500°C et traité dans un plasma (30% N_2) pendant une durée de 20 minutes comprend encore la phase Mo de structure cubique à faces centrées initiale puisque la raie la plus intense du molybdène pur, Mo (110) à $2\theta = 47^\circ$ est identifiée sur le spectre [70]. D'après le diagramme d'équilibre Mo-N, c'est la phase Mo_2N de structure quadratique qui se forme à ces températures, or la raie la plus intense à $2\theta = 37,6^\circ$ n'est pas identifiée sur le spectre (**Fig. III.11**) [70]. Les raies positionnées à $2\theta = 36^\circ$ et $48,5^\circ$ pourraient correspondre aux deux raies les plus intenses de la phase δ -MoN de structure hexagonale, δ -MoN (200) et (202) [70]. Cependant, cette phase semble difficile à synthétiser, le potentiel de nitruration doit être très important. Maoujoud et al. [71] ont montré que la phase δ -MoN se forme en présence de NH_3 au bout de 2 heures de traitement à des températures comprises entre 723 et 1073 K. De plus, la raie à $2\theta = 48,5^\circ$ est mélangée à celle d'une impureté qui est déjà présente avant le traitement. Les autres raies à $2\theta = 39,5^\circ$ et $43,2^\circ$ pourraient correspondre respectivement aux raies (103).

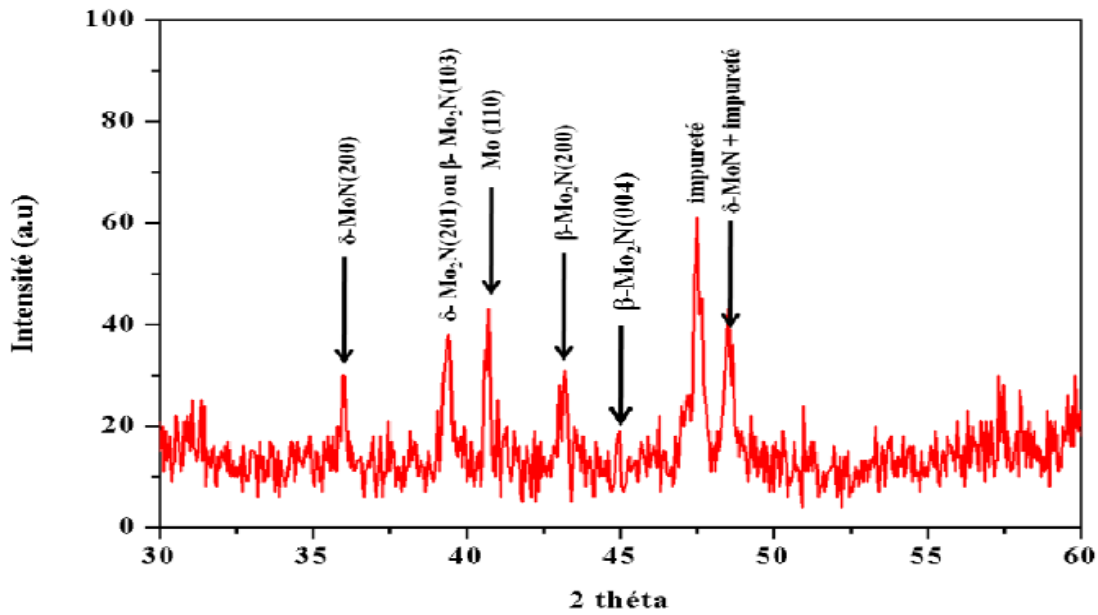


Figure III.11. Spectre DRX d'un film mince de molybdène chauffé à 600°C pendant 20 minutes

Sur la **Fig. III.12**, nous avons présenté le spectre par EDS du film MoN déposé sur le substrat de Silicium. Nous constatons d'après cette figure la présence du Molybdène, de l'Azote et au sein de cette couche de MoN. En effet, nous notons la présence de la raie $L\alpha_1$ la plus intense du Mo à 2.30 keV et des raies $K\alpha$ de l'Azote.

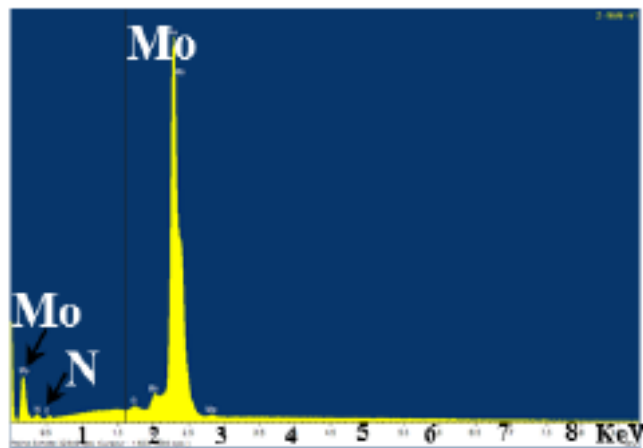


Figure III.12. Spectre par EDS de film MoN.

Sur la **Fig. III.13**, nous avons présenté les micrographies (obtenues par MEB) du film de MoN déposé sur substrat de Silicium, et ce pour des échantillons non recuits et recuits à 400,

600 et 700 °C. La surface de ce film présente une morphologie lisse et dense pour des échantillons traités et non traités ; et elle est stable thermiquement.

Nous signalons aussi qu'il n'existe aucune fissure à 700°C, alors nous pouvons donc dire que le recuit ne semble pas affecter la morphologie de surface du film de MoN obtenu sur Si.

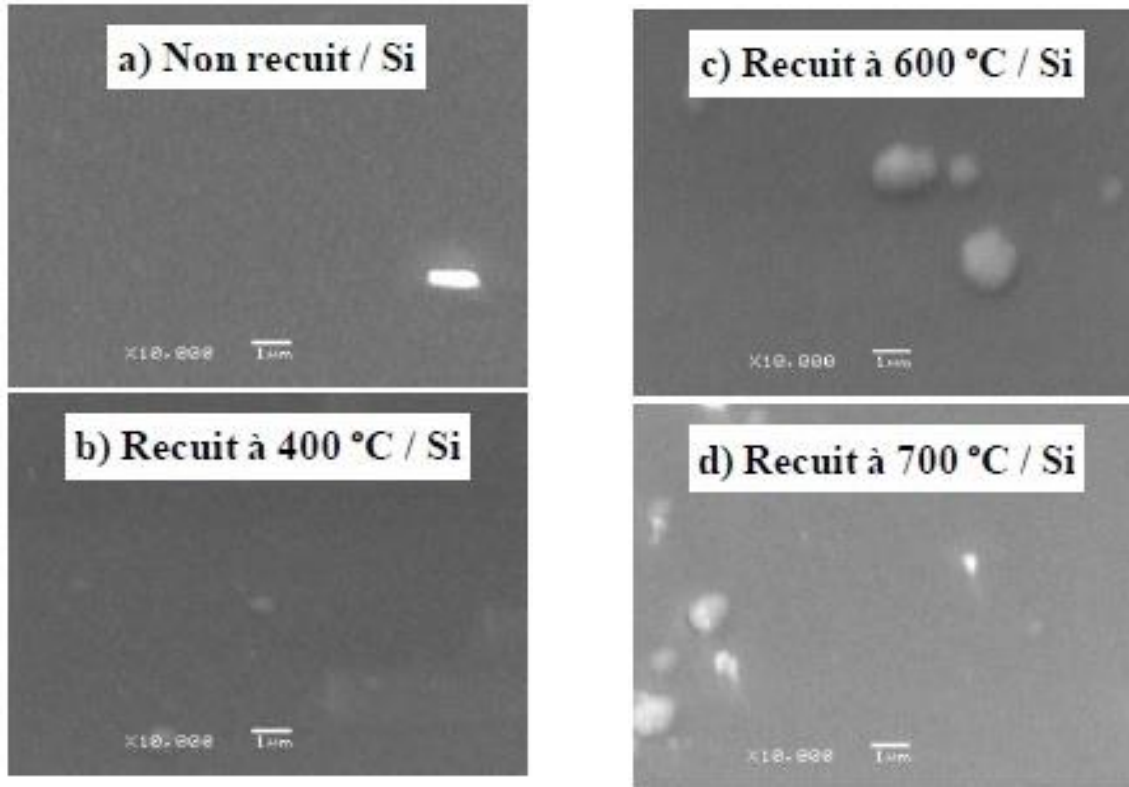


Figure III.13. Images MEB ($\times 10\,000$) de la surface du film de MoN déposé sur Si : (a)-échantillon non recuit ; (b)-échantillon recuit à 400°C ; (c) - échantillon recuit à 600°C ; et (d) – échantillon recuit à 700°C.

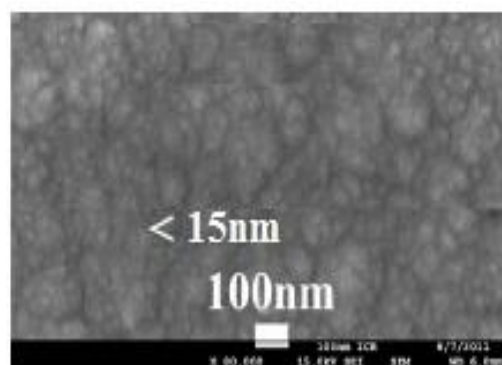


Figure III.14. Images MEB ($\times 80\,000$) de la surface du film de MoN obtenus sur Si

Pour mettre en évidence la morphologie du film de MoN, nous avons présenté sur la **fig.III.14**, la micrographie de ce film avec un agrandissement(x 80.000). En effet, sur cette figure nous pouvons dire que ce film présente une morphologie de surface dense avec des nodules arrondis très fins (< 15 nm de diamètre) qui est semblable à celle de la **zone II** selon Mahieu[72]. En outre, cette structure est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que celle de la **zone Ic**, dont les colonnes sont bien droites grâce à la grande mobilité des atomes durant le processus de dépôt et à la faible énergie de surface de ce film conduisant à une forme arrondie des grains. Une telle structure fine peut être très utile pour augmenter la résistance à l'usure par fatigue des revêtements.

III.6. Influence de l'épaisseur sur les propriétés des nitrures de Molybdène

L'effet de l'épaisseur est important, compte tenu de la charge utilisée $P = 10\text{g}$ qui est assez petite. La variation de la nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration des échantillons de Mo à 900°C montre que la nanodureté croît jusqu'à la valeur maximale ($H_v = 22\text{-}23\text{ GPa}$ correspondant à $E = 320\text{GPa}$). Puis, elle diminue légèrement dans une plage d'épaisseurs 250 ,400 et 750 nm respectivement dans le cas d'échantillon de $2.5\mu\text{m}$. Elle décroît ensuite, graduellement jusqu'à la valeur de 6GPa (valeur correspond à celle du substrat ($1.3\mu\text{mMo/ XC100}$)). Cependant la cause la plus probable à la diminution des propriétés mécaniques c'est l'appauvrissement en carbone dans le substrat suite à la diffusion de celui-ci vers le film et la formation des carbures (**Fig.III.15**). Ceci provoque la formation d'une zone interfaciale fragile entre le revêtement et le substrat qui est constitué d'une matrice ferritique pauvre en Carbone. Ghariani et al. [73] ont trouvé que nanodureté des films de Mo croît progressivement avec l'augmentation du taux de diffusion de carbone de substrat vers les films de Mo durant le recuit thermique. D. Burgess et al, [74] ont montré aussi que nanodureté baisse rapidement avec l'augmentation de la porosité et les microfissures dans la structure des revêtements des composés réfractaires.

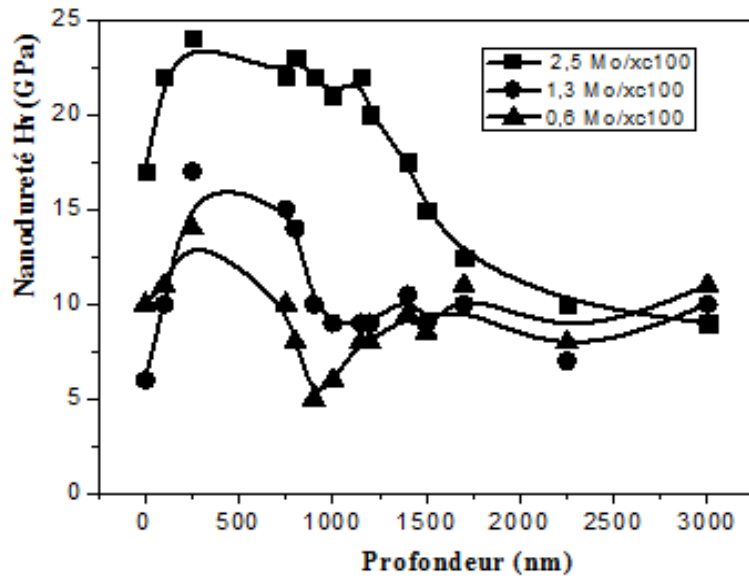


Figure.III. 15: Evolution de nanodureté en fonction de la profondeur de pénétration des couches de Mo

Sur le tableau III.4, nous avons présenté les différentes compositions chimiques des couches MoN et Mo₂N, et ce pour différentes épaisseurs et différents temps de dépôt.

Tableau III.4: l'épaisseur et la composition chimique des films de Mo₂N et MoN

Temps. de dépôt (min).	MoN					Mo ₂ N				
	Epaisseur (nm)	Mo	N	O	N/Mo	Epaisseur (nm)	Mo	N	O	N/Mo
20	170	45.4	45	9.6	0.96	300	65.0	29.1	4,9	0.48
30	260	47.7	45,7	6,6	0.95	400	64.3	31,3	4,4	0.48
60	600	50.1	47,3	2,6	0,94	950	64.6	32,5	2,9	0.50
90	960	47.8	48.8	3,4	1,02	1200	66.3	32.0	1,7	0.49
120	1500	48.2	49.5	2,3	1.03	1800	64.6	33,5	1,9	0.51
180	1800	47	50.1	2.9	1.06	2500	65.3	32,8	1,9	0.50

Chapitre .III Etude Des Carbures et Nitrures DE Molybdène

Nous constatons d'après ce tableau que les couches à faible épaisseur présentent une contamination par l'Oxygène dont le pourcentage varie entre 6.6 et 9.6 % at pour le film MoN et entre 4.4 et 4.9 % at pour le film Mo₂N (pour un temps de dépôts variant entre 20 et 30 min) ; ceci est du à la faible densification de ces couches qui favorise l'incorporation d'Oxygène facilement. Notons aussi l'existence d'une sur-stœchiométrie en Azote (N/Mo \approx 1) dans le cas des couches MoN et d'une stœchiométrie en Azote (N/Mo proche de 0,5) dans le cas des couches Mo₂N analysées par EDS. D'après cette analyse (par EDS), nous pouvons dire alors que la composition des couches ne semble pas dépendre de leur épaisseur. Ce résultat a été confirmé par Chou et al. [75] en étudiant le TiN déposé par pulvérisation magnétron.

Afin de mettre l'accent sur l'influence de l'épaisseur des couches minces(MoN/XC100) sur leurs propriétés, nous avons regroupés dans la figure.III.16 différents spectres de diffraction des rayons X, et ce pour différentes épaisseurs du film (allant de 0.6 à 2.5 μ m). Nous constatons d'après cette figure, que pour une faible épaisseur, les couches de MoN sont orientées suivant les plans (200) et présentant un pic (110) de faible intensité. Lorsque l'épaisseur augmente et atteint la valeur 1.3 μ m, l'intensité du pic (110) augmente aussi et la couche présente alors deux orientations cristallines (110) et (200). Notons aussi, l'apparition de l'orientation (220) à partir de 1.3 μ m d'épaisseur, qui devient plus importante à 2.5 μ m.[76].

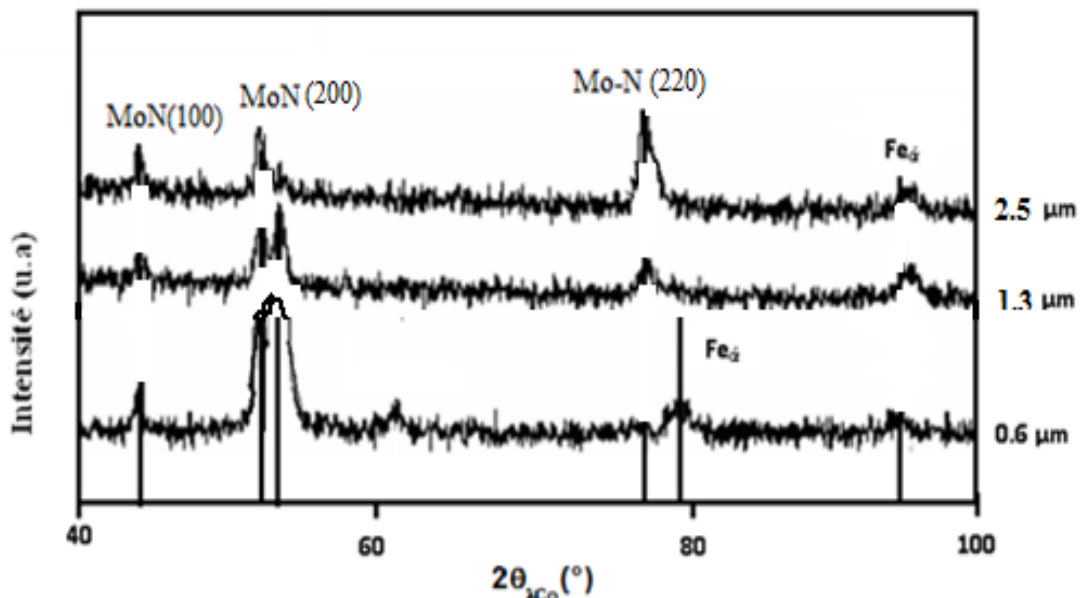


Figure.III.16 : Spectres de diffraction des rayons X de MoN/XC100 en fonction de l'épaisseur du film.

La fig. III.17, présente les spectres XPS des pics N1s, Mo3d et O1s, associés aux trois épaisseurs de la phase MoN(0.6, 1.3 et 2.5 μm). La position du pic N1s, rapportée dans la littérature pour la phase MoN varie entre 396.9 et 397.1 eV [76] qui dépend essentiellement de la méthode d'élaboration. Dans notre cas la position du pic N1s pour les trois épaisseurs est remarquablement, constante à 396.9 eV, d'autre part l'intensité des pics augmente avec l'accroissement de l'épaisseur de 1.3 à 2.5 μm . Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [33]. Cependant on observe un petit décalage de la raie N1s vers les hautes énergies pour 0.6 μm d'épaisseur, ce qui traduit par la variation du milieu chimique de l'atome d'Azote avec l'augmentation de l'épaisseur. Le spectre Mo3d associé à la phase MoN(Fig. III.17. b) se compose de deux pics centrés respectivement à 227 et 236 eV ; ces pics proviennent respectivement de Mo3d_{3/2} et Mo3d_{1/2} de la phase MoN. On observe que La largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. On constate que l'intensité des pics de Mo3d augmente avec l'épaisseur des films.

Une contamination surfacique en O est mise en évidence par le pic caractéristique localisé à 530.5 eV (Fig. III.17. c). L'Oxygène présente un spectre avec beaucoup de bruit de fond. Ce pic indique probablement la présence d'oxyde MoO₃. Nous ne notons aucun décalage de ce pic avec l'augmentation de l'épaisseur.

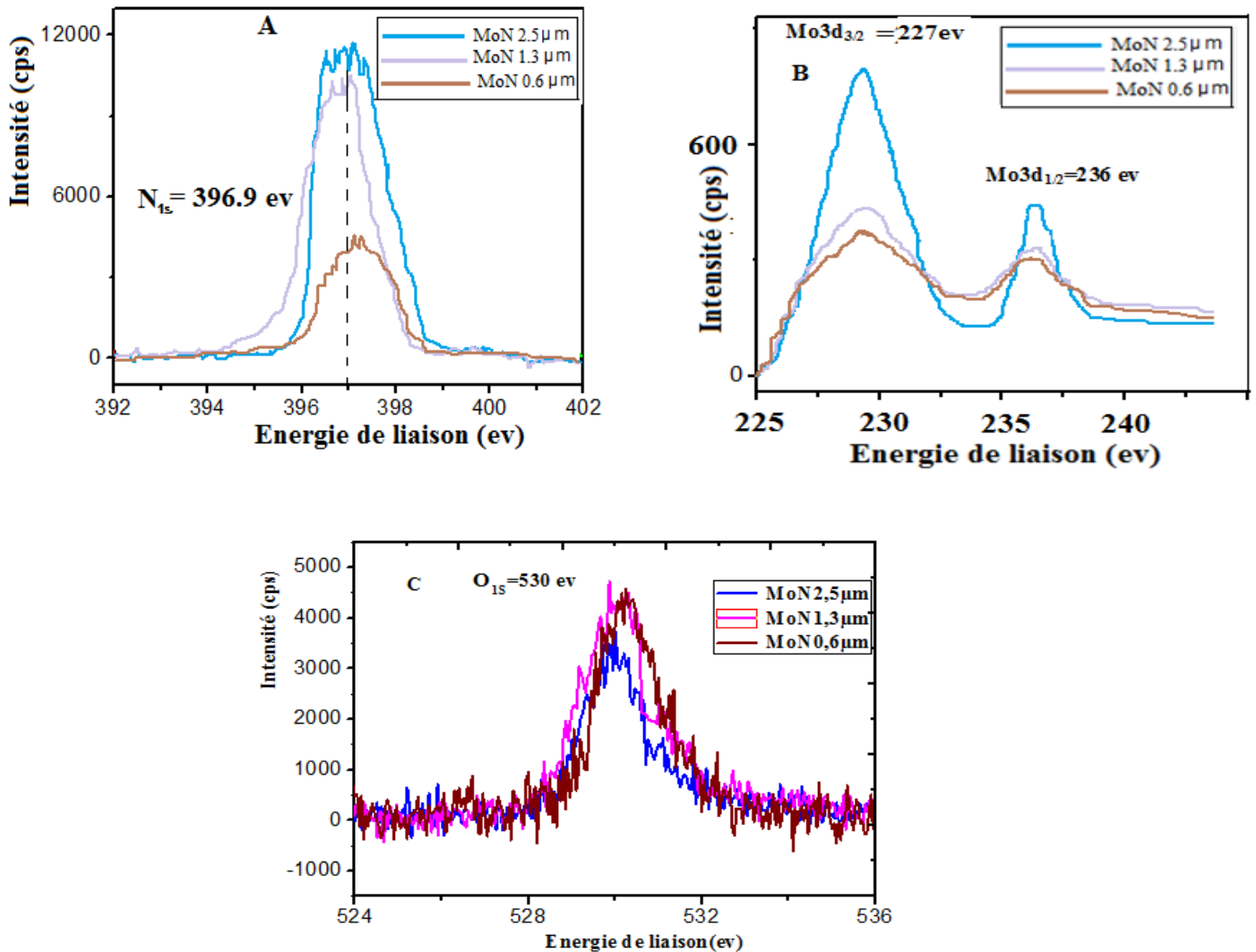


Figure III. 17: Énergie de liaison par XPS des éléments: a) N1s, b) Mo2p et c) O1s présents dans les films de MoN.

III.7. Les contraintes résiduelles

La figure III. 18 présente l'évolution des contraintes résiduelles des couches minces de MoN et Mo₂N en fonction de l'épaisseur de dépôt. Pour les couches de MoN, on constate que les contraintes sont compressives. En augmentant l'épaisseur des couches, un changement de structure est mis en évidence dans la couche par l'apparition des orientations MoN(110) et MoN(220) qui sont moins contractées en parallèle avec la raie MoN(200).

Ce changement de microstructure s'accompagne d'une diminution des contraintes résiduelles qui passent de -1,9. GPa à -1,1GPa quand l'épaisseur augmente et passe de 250 à 1000 nm (pour MoN). Au-delà de cette épaisseur, les contraintes résiduelles n'évoluent presque pas.

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 Lamini et Jin et al, sur des films de ZrN[77, 78] .

Notons aussi que dans le cas des couches de Mo₂N, les contraintes sont aussi compressives, et varient de -1.8 et -0.6 GPa. Cette faible variation des contraintes résiduelles avec l'épaisseur du film peut s'expliquer par la morphologie des couches observées qui deviennent plus rugueuses d'une part et leurs mauvaises cristallisation surtout avec l'existence du pic de Mo et l'apparition de la phase MoN d'autre part.

Signalons aussi qu'il existe une relation directe entre ces contraintes résiduelles et la morphologie des couches minces, comme il a été constaté par l'auteur [78]. En effet, les couches sous une faible contrainte ont une structure colonnaire moins dense. L'auteur Hones[65] a décrit le processus de croissance de colonnes de différents diamètres, accompagnée d'effets d'ombrage responsables de la création d'espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ce qui explique que pour la faible épaisseur, les colonnes restent identiques avec peu d'espaces vides. Les couches sont relativement denses et les contraintes très élevées. En effet, lorsque les revêtements sont plus épais, les contraintes n'évoluent plus de manière significative ou la croissance des colonnes sous forme de connes, induit des espaces vides de plus en plus grands entre les colonnes. Les couches seraient alors denses et sous plus faibles contraintes. Il apparaît donc, qu'il existe une faible dépendance de la contrainte avec l'épaisseur du film, pour des couches de plus de 200 nm .

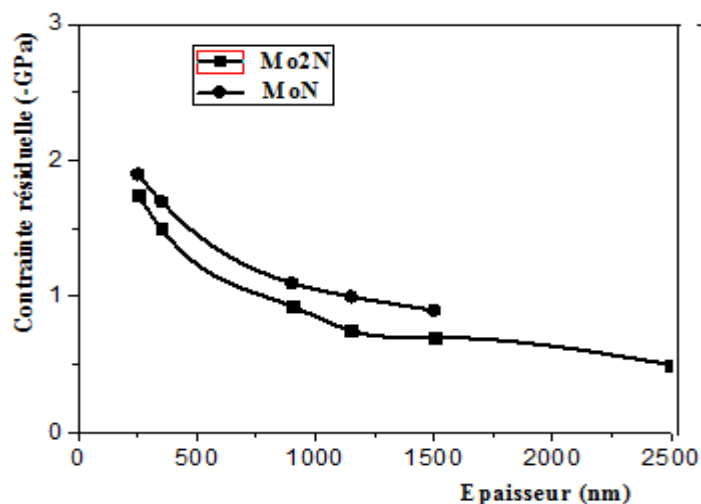


Figure III. 18: Evolution des contraintes résiduelles avec l'épaisseur du film MoN et Mo₂N.

III.8. Conclusion Partielle

Après traitements de recuit (à des températures comprises entre 600 et 1000°C) effectués sur les films de molybdène déposés par pulvérisation magnétron sur des substrats en acier au carbone (1% en poids de carbone), nous pouvons conclure que :

(1) Il y a possibilité de formation des carbures de type Mo_7C_3 qui se substituent ensuite en carbures ternaires $(Mo, Fe)_7C_3$ (à l'interface film de molybdène/ substrat) suite à la diffusion des atomes de carbone en provenance du substrat vers le molybdène et de ce dernier vers le substrat.

(2) Le temps du traitement de recuit a été optimisé.

(3) La dureté est importante grâce à la formation de ces carbures de molybdène et des carbonitrures de molybdène.

(4) L'épaisseur du revêtement, joue un rôle important pour l'amélioration des propriétés mécaniques et structurales, comme la micro-dureté

Chapitre. IV

Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

Notre étude a été axée dans ce chapitre sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des films de Mo-V-N et leurs comparaisons avec celles des films binaires de MoN et de VN.

IV. 1. Caractérisation structurales des nitrures de Vanadium

Afin de déterminer les conditions d'obtention des deux phases V_2N et VN, nous avons préparé une série d'échantillons obtenus à différents pourcentages d'Azote dans le plasma (5, 10, 15, 20 et 25% N_2). Les paramètres de dépôt sont représentés sur le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Conditions opératoires de dépôt de V_xN_y obtenus par pulvérisation magnétron RF.

Pourcentage (Ar, N_2).	(95%,5%), (90%,10%),(85%, 15%) (80 %,20 %), (75 %, 25 %)
Polarisation de la cible de V	-900 V
Distance cible-substrat	75 mm
Puissance appliquée à la cible de V	500 W
Temps de dépôt	90 mn.
Pression de travail	0,4 Pa.
Substrat utilisé	Si, XC100
Décapage cible et substrat	10(mn).

Nous avons présenté sur la **Fig. IV.1** les spectres de l'analyse par (EDS) des échantillons de V-N déposés à 20 % N_2 pur. Nous constatons la présence des éléments (V, N, et O). En effet, les pics du Vanadium se situent à 452 et 492eV caractéristiques de ($L_{\alpha 1, 2}$), et le pic correspondant à l'azote se situe à 385 eV et celui de l'oxygène à 530 ev.

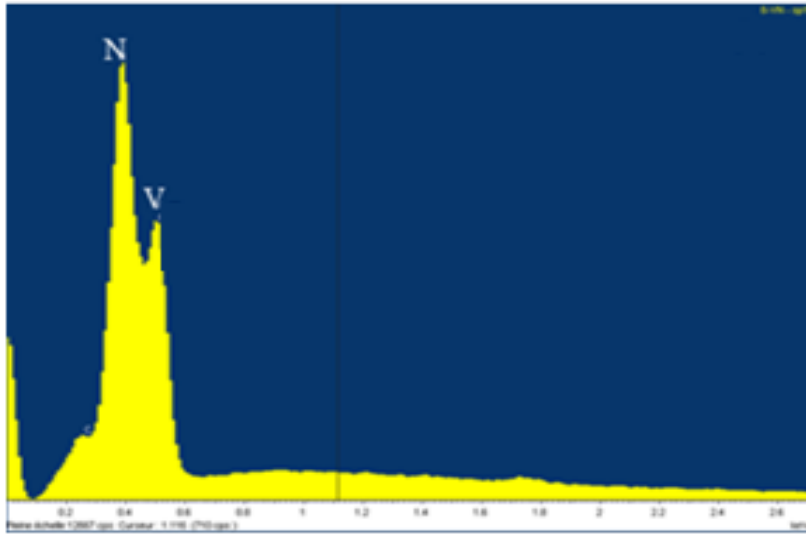


Figure IV. 1 : Spectres EDS d'une couche de V-N à 20%N₂.

Les rapports (N/V), les épaisseurs, et la nature des phases (obtenues par DRX) des couches V-N à différents pourcentages d'azote sont regroupées dans **le tableau IV.2.**

D'après ce tableau, nous obtenons le nitrure V₂N à partir du pourcentage d'azote dans le plasma (15% N₂) correspondant à un rapport (N/V =0.60). Notons aussi que ce nitrure de vanadium est détecté par la DRX malgré que le rapport (N/V) soit de l'ordre de 0.56 à (10%N₂). Par contre, à 20%N₂ nous assistons à la formation d'un mélange de phases (V₂N et VN). En effet, la phase cubique VN de structure bien cristallisée se forme à partir de 20%N₂ (N/V=1.01). Cependant selon la littérature [79- 81], il s'avère très difficile d'avoir la stœchiométrie du Vanadium en Azote.

Tableau IV.2. Rapport N/V et épaisseur des couches de V-N réalisées à différents pourcentages d'Azote.

%N ₂	N/V	Epaisseur (nm)	Phase
5	0,201	970	V
10	0,568	955	V+V ₂ O ₉
15	0,608	945	V ₂ N+V ₂ O ₉
20	1,010	930	V ₂ N+VN+V ₂ O ₉ +V ₂ O ₅

Nous avons présenté sur la **fig. IV.2**, les spectres de diffraction des rayons X des nitrures de vanadium obtenus pour différents pourcentages d'azote dans le plasma. D'après cette figure, nous constatons tout d'abord dans le cas des couches déposées (à 10%N₂) qu'en plus du pic

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

de Vanadium pur à 51.58° , la présence des pics de $\text{Fe}\alpha$ correspondant au substrat XC100 et des pics d'oxydes V_2O_9 suivant les raies $(1\bar{2}0)$ et (100) et V_2O_5 suivant la raie (301) . Puis Lorsque nous introduisons 15% N_2 dans le plasma, nous constatons qu'en plus des pics des oxydes V_2O_9 et V_2O_5 , il y a présence de nouveaux pics de la phase hexagonale V_2N suivant les raies (100) à 42.56° et (111) à 48.26° . Quand la teneur en azote atteint la valeur de 20%, il y a présence d'une coexistence des deux nitrures de vanadium suivant les raies (110) de V_2N et (111) de VN . Un déplacement vers des angles plus petits est observé dans les positions de V_2N . Par contre, dans le cas des couches déposées (à 25% N_2), nous constatons qu'en plus du pic (200) de faible intensité de la phase cubique VN , il y a présence d'un autre pic de cette phase bien cristallisée selon la raie (110) .

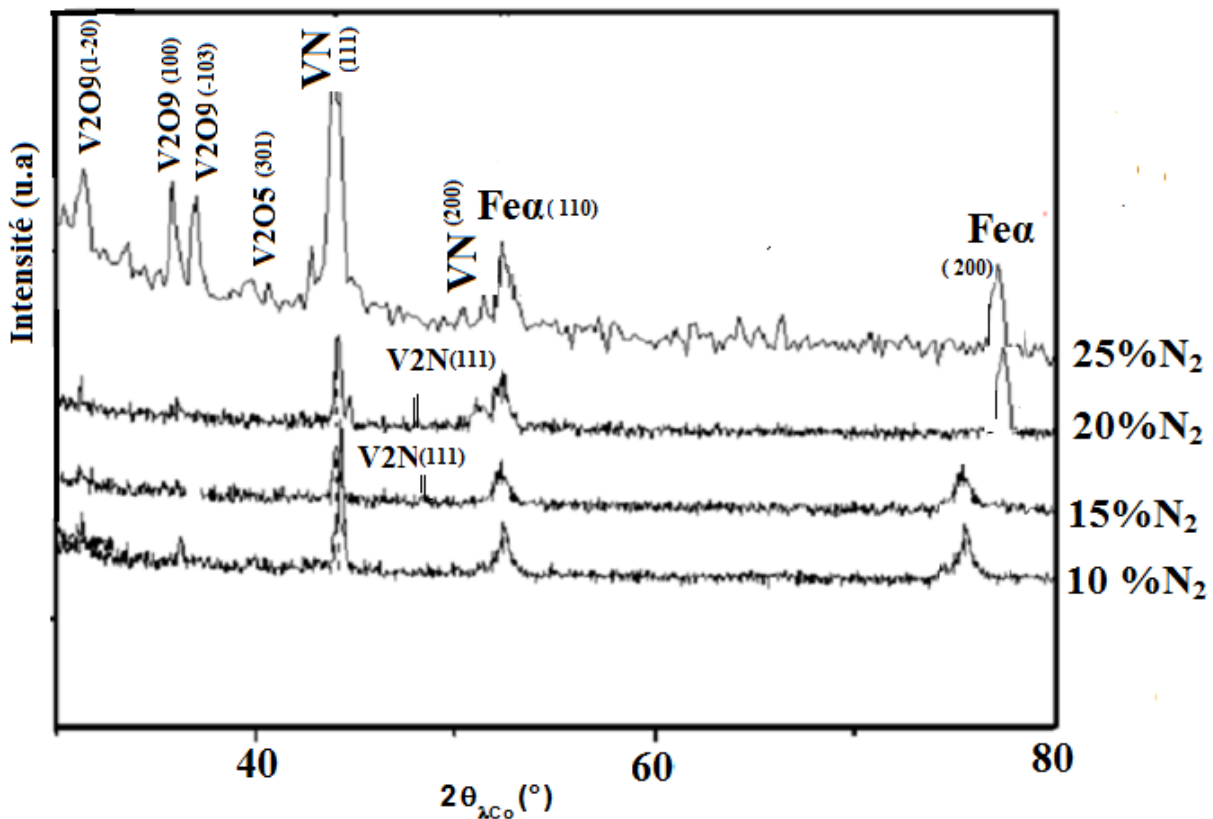


Figure. IV.2: Spectres de diffraction des rayons X obtenus pour différents pourcentages d'Azote dans le plasma des nitrures de Vanadium.

D'après le tableau. IV.2, nous pouvons constater qu'il existe un écart entre les rapports (N/V) concernant la formation des différentes phases : comme la phase V_2N qui n'apparaît qu'à

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

15%N₂ (avec N/V=0.60) au lieu de 10%N₂ (avec N/V= 0,56), ceci peut s'expliquer par l'élévation de la concentration d'Oxygène dans les couches déposées qui gêne l'incorporation d'Azote dans le Vanadium. Enfin, lorsque le pourcentage d'azote atteint 20%, le nitrure VN (de structure bien cristallisée avec un rapport N/V≈1) devient prédominant.

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre ou d'un MEB. Celle-ci diminue sensiblement (**fig. IV.3**), avec la pression partielle d'azote dans le mélange gazeux (Ar + N₂). Ceci est dû à la diminution du nombre d'espèces d'argon ionisées dans le plasma qui pulvérisent la cible. D'où la diminution des atomes éjectés de la cible et la diminution de l'épaisseur de la couche. Lorsqu'on augmente la pression partielle d'azote, celle de l'argon est diminuée pour avoir une pression totale de travail constante. Le deuxième facteur responsable de cette diminution est le phénomène de nitruration de la cible, qui la durcit et diminue son rendement de pulvérisation. Cette nitruration, résultat d'incorporation des atomes d'azote dans le matériau cible, croît avec le taux d'azote.

Notons aussi, que la vitesse de dépôt des films de VN (à 20%N₂) est inférieure à celle enregistrée pour le film de MoN (à 20%N₂). Cette différence de vitesse des dépôts, peut être justifiée par la diminution de la concentration des atomes de Vanadium pulvérisés (stœchiométrie de VN correspondant à 20 % d'Azote).

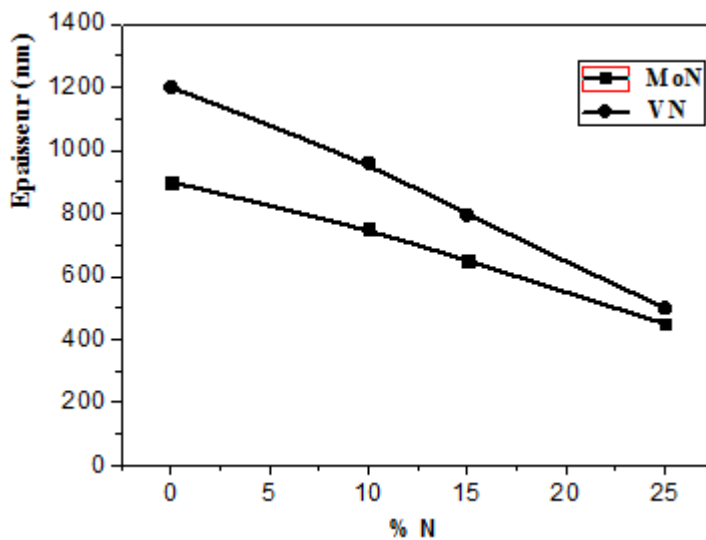


Figure IV.3. Evolution de l'épaisseur en fonction de %N₂ dans le plasma.

Pour mettre en évidence la morphologie de ces nitrures, nous avons présenté sur **la fig. IV.4** des micrographies obtenues par MEB et par A.F.M de la surface du film de VN (à 20%N₂). D'après cette figure, le film de VN présente une structure colonnaire avec des

sommets pyramidaux à facettes de rugosité de l'ordre de 28 nm, et peut être attribuée à la zone II selon le MSZ de Mahieu[72].

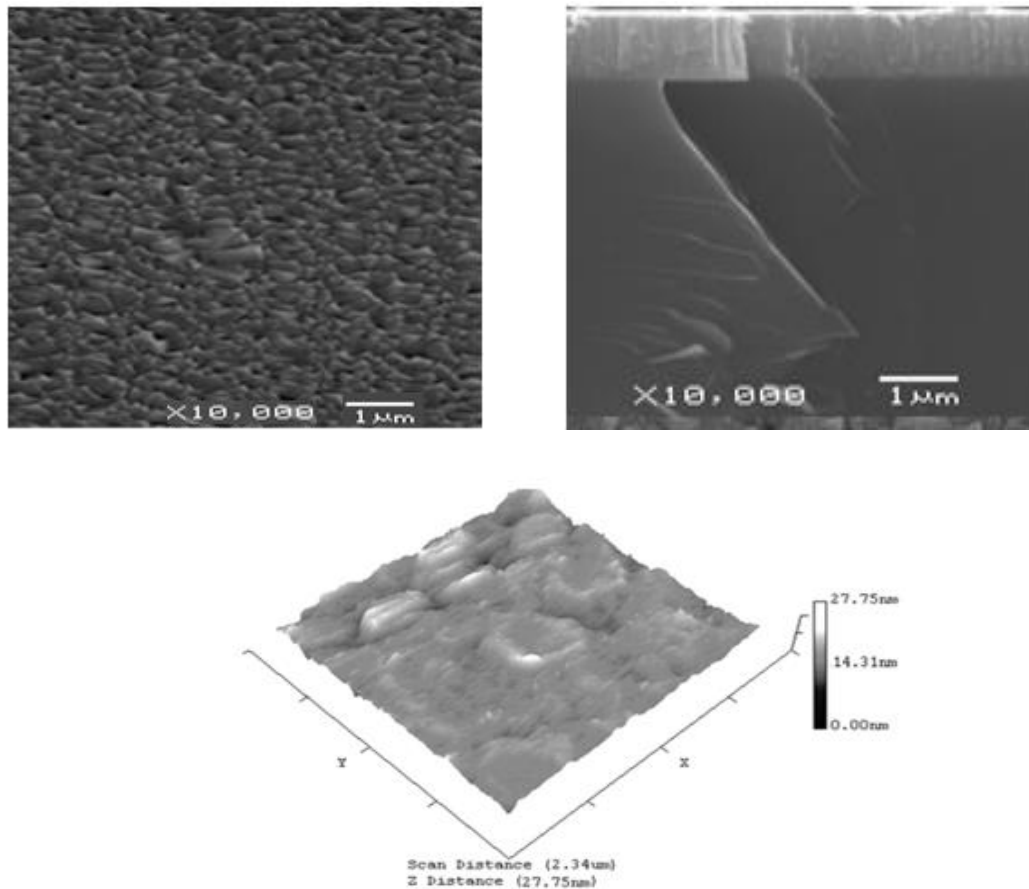


Figure IV.4. Observations micrographiques en surface (par MEB) et en coupe transversale (par AFM) du revêtement VN sur XC100.

IV.2. Caractérisation mécanique des nitrures de Vanadium

IV.2.1 Les contraintes résiduelles

Sur la (Fig. IV.5) nous avons présenté l'évolution des courbes de contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur (pour les films MoN, VN et V). Nous constatons que l'allure de ces courbes de contraintes est similaire pour tous les films considérés. Cependant la valeur maximale de la contrainte (correspondant à MoN) est de l'ordre de -5 GPa à 100nm, elle est supérieure à celle de VN (-4GPa à 100nm) et à celle du Vanadium pur (- 4.4GPa à 100nm). Et ensuite nous assistons à une diminution de ces contraintes qui atteignent la valeur de -0.5GPa à l'épaisseur de 400nm(pour MoN). Au-delà de cette épaisseur elles resteront constantes. Par ailleurs, nous pouvons expliquer cette diminution, soit par la différence entre la morphologie

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

des couches de VN (présentant une structure poreuse, rugueuse et moins dense) et les couches de MoN (présentant une structures homogène et plus dense) , soit par la contamination des couches de VN par l'Oxygène(qui a un rôle de retarder l'amélioration des propriétés mécaniques de ces films), ce qui signifie la diminution des contraintes intrinsèques. De tels résultats sont en concordance avec ceux obtenus par des études antérieures[82,83,84]. Par ailleurs, le pic de contrainte peut s'expliquer par un changement de structure en cours de croissance, la diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à une relaxation en surface de la couche. Autrement dit, pour de faibles épaisseurs, on est en présence de colonnes relativement identiques et de peu d'espaces vides donc de couches relativement denses et des contraintes plus grandes, alors que pour des épaisseurs importantes, la croissance des colonnes se faisant en cônes, ceci induirait des espaces vides de plus en plus grands entre les colonnes et des contraintes moins grandes .

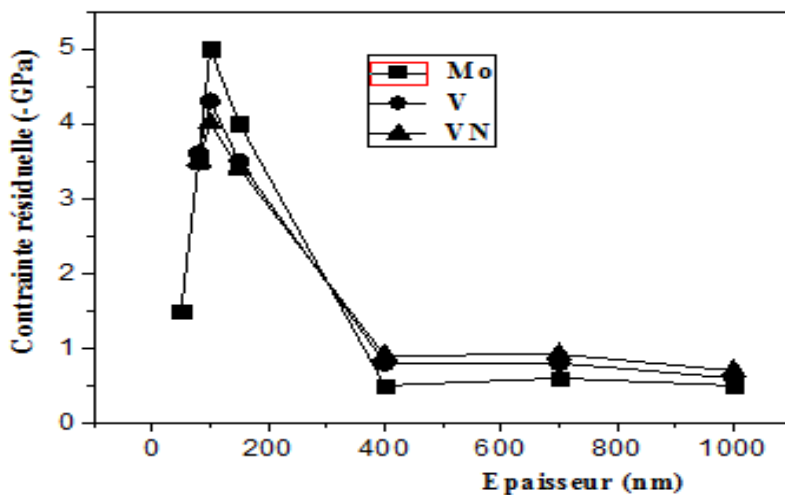


Figure IV.5. Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur

IV.3. Obtention des couches ternaires de Mo-V-N

Dans cette partie, nous avons présenté une étude comparative des propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des films Mo-V-N, MoN et VN et dans le but de mettre en évidence l'influence de l'ajout du Vanadium sur les propriétés du système binaire Mo-N, et de les comparer avec celles des films binaires de MoN et de VN que nous avons déjà étudiés. Des films Mo-V-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive sur des substrats (Si polis et XC100) à partir de deux cibles, l'une de Mo pur (99,99%) et l'autre de Vanadium pur (99,99%) fixées sur les deux cathodes ; afin de modifier la teneur en Mo et en V dans les

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

revêtements Mo-V-N , nous avons fait varier les tensions appliquées sur les deux cibles dans le but de changer la vitesse de pulvérisation et par conséquent la composition chimique des films déposés. Nous avons d’abord fixé la tension appliquée à la cible de Mo à -900 V tout en faisant varier (de 0 jusqu’à -900 V) celle appliquée à la cible de Vanadium (tension maximale pouvant être atteinte). Puis, nous avons fixé la tension appliquée à la cible de V à -900V et nous avons fait varier (de 0 jusqu’à -900 V) celle appliquée à la cible de Mo. Quatre différentes compositions des films de Mo-V-N ont été étudiées en plus de deux films de MoN et de VN. Les conditions de dépôts sont présentées dans le Tableau IV.3. 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. 3. Conditions de dépôts des films de Mo-V-N.

Revêtement	Tension de la cible (-v)		Nitrogène dans le plasma %	Temps de dépôt (mn)
	V	Mo		
MoVN	300	900	20	80
	500			
	700			
	900	700		
		500		
		300		

IV.4. Caractérisations structurales

La spectrométrie à dispersion d’énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d’environ quelques micromètres. Sur la **fig.IV.6**, nous avons présenté les résultats d’analyse par EDS des couches MoVN. Nous constatons sur cette figure, la présence des raies $\alpha_{1,2}$ du molybdène à 0,2 et à 2.3 keV, la raie $K\alpha$ de vanadium à 1,486 keV et la raie $K\alpha$ de l’azote à 0,3900 keV. Aucune trace d’oxygène n’a été observé ce qui indique la pureté des couches.

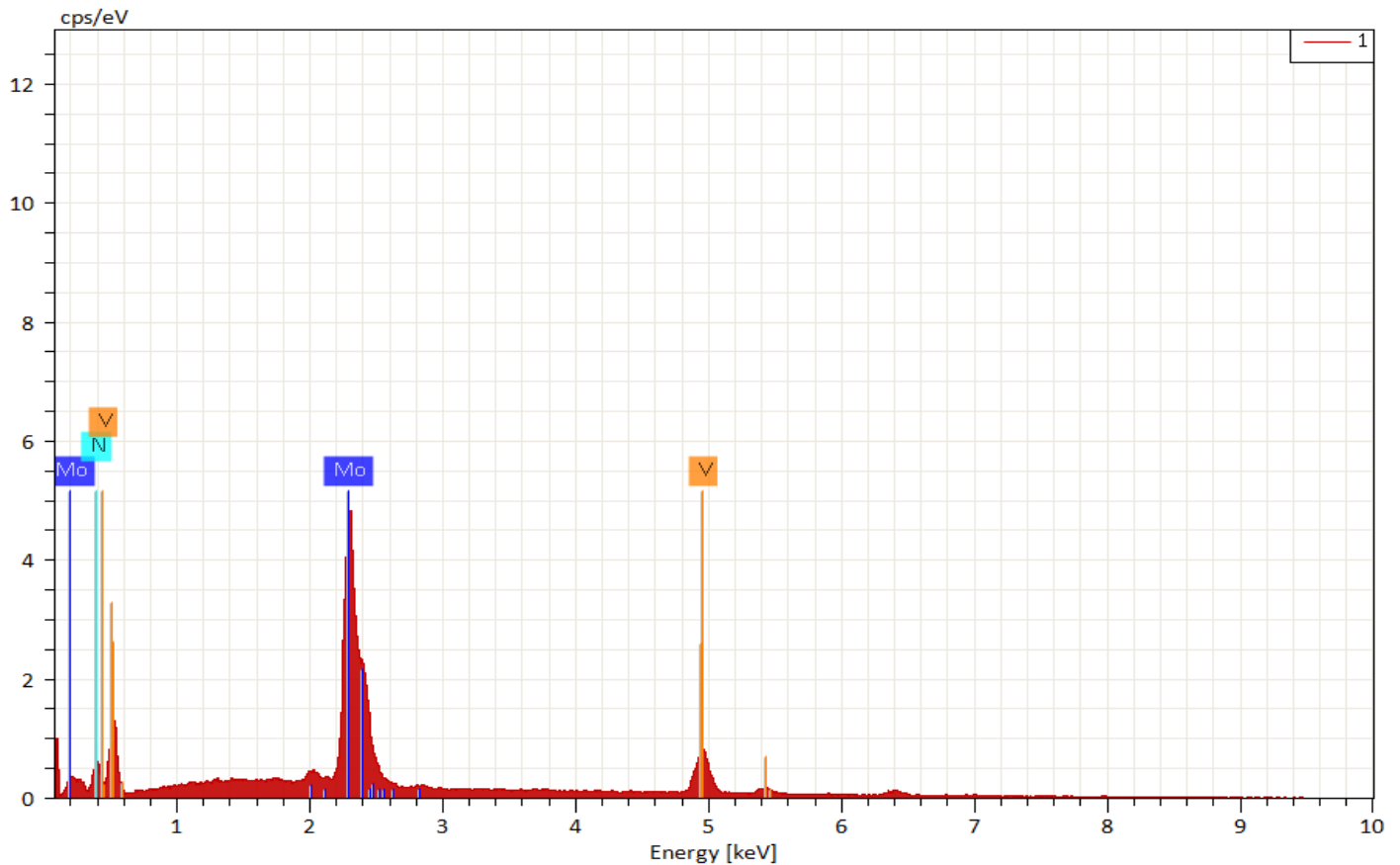


Figure IV.6. Spectre EDS : Dépôts de MoVN obtenu avec une tension (-900) appliquée à la cible V

Par ailleurs, nous avons présenté sur la fig. IV.7, les spectres de diffraction des rayons X des films (MoN, MoVN et VN). Nous pouvons constater sur cette figure qu'en plus des pics de phases: Mo₂N (111), MoN (200) et Fe α , il existe également des pics (111) et (200) de VN observés respectivement aux angles 45,96° et 56,83°, ainsi que des pics de faible intensité de la phase V₂N (110) observés à 43,93°. Ces pics ont été également détectés pour les revêtements (V-T-N)[85]. Notons également la présence des pics (101) et (0-22) de faible intensité de l'oxyde de vanadium V₅O₉ observés respectivement à 29° et à 35,50°. En revanche, les orientations VN (111) et V₂N (110) émergent progressivement, cela est probablement dû à l'augmentation de la puissance appliquée de la cible V (tension de

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

polarisation). Cela suggère que les films Mo-V-N sont une solution solide composée de Molybdène et de Vanadium, où les atomes de Molybdène sont substitués par ceux du Vanadium.

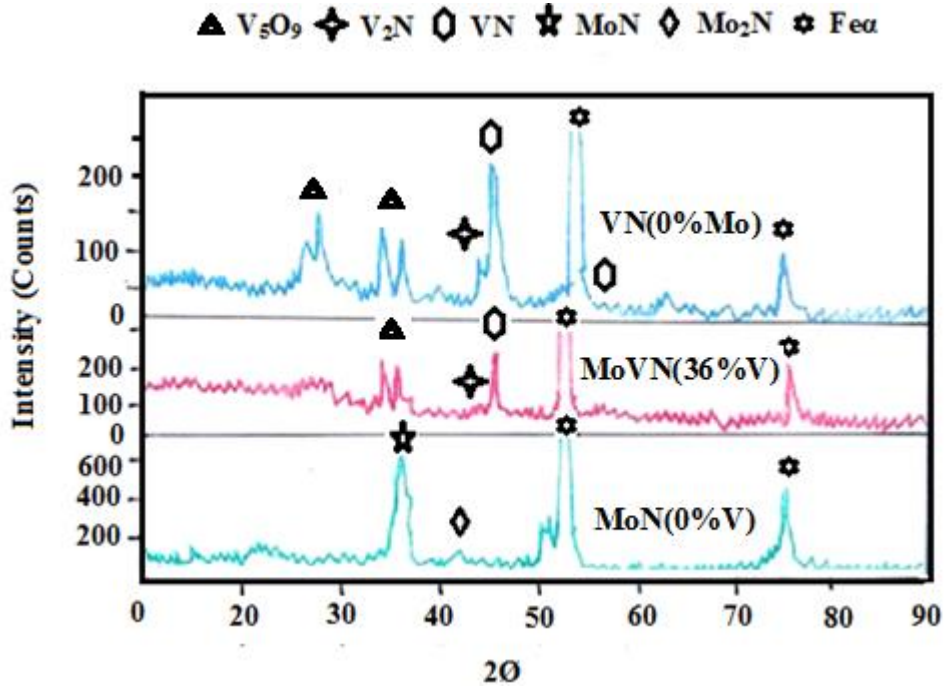


Figure.IV.7. Spectres de diffraction des rayons X des films (Mo-N, Mo-V-N et V-N)

Pour montrer l'effet de la tension appliquée aux deux cibles Mo et V sur la composition du film Mo-V-N, nous avons présenté sur **la fig. IV.8**, la composition des éléments Mo, V et N₂ (obtenue par analyse EDS) en fonction de la tension appliquée sur la cible de Mo et V. Tout d'abord, nous ne constatons aucune présence de carbone dans nos revêtements, mais une faible quantité d'oxygène qui est négligeable pour les applications mécaniques. La teneur en V dans les revêtements Mo-V-N varie entre 0 et 45 %. Notons que la teneur en vanadium augmente en fonction de la tension appliquée est atteint la valeur maximale qui est de l'ordre de 26 % obtenue à - 900 V. Lorsque nous interchangeons les cibles, nous obtenons 45 % de Vanadium pour -500 V. Par contre, entre -700 et -900 v (cas des deux cibles), nous notons une faible augmentation de la teneur en vanadium de 28 à 30%, il est logique que la fixation de la tension da la cible vanadium tout en variant le Mo nous emmène à obtenir un maximum de vanadium dans les films (V, Mo) N de 45.% at. Suite aux résultats obtenus, il s'avère que c'est la variation de la tension sur la cible de molybdène qui est le paramètre prépondérant,

donc le taux de pulvérisation du molybdène est supérieur à celui de vanadium. Cela est confirmé par la concentration de Mo qui est restée supérieure à celle de V pour une même tension (-900 v).

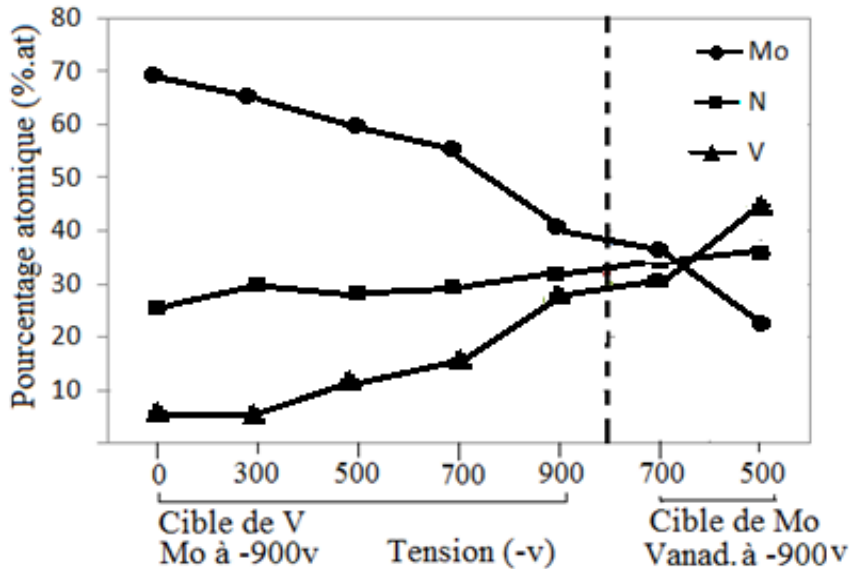


Figure IV.8. Composition des différents éléments en fonction de la tension appliquée sur la cible de Mo et V obtenue par analyse EDS.

La Microscopie à Force Atomique (AFM) est une technique largement utilisée pour imager la surface d'un échantillon. Elle permet de produire des images de nos films, de mesurer la rugosité de la surface étudiée jusqu'à une résolution proche de l'échelle atomique. La résolution de cette technique en profondeur est de 0.01 nm et sa résolution latérale est de 0.1 nm (en mode contact) [86].

Des images ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) de la surface de nos films MoN et MoVN ont été obtenues en utilisant un AFM Materials Laboratory, Larbi Ben M'hidi University, Oum el Bouaghi. Le choix de la force appliquée et de la distance entre la pointe et la surface du film a été fait de façon à rapprocher suffisamment la pointe pour pouvoir réaliser le scan, tout en évitant la déformation de la pointe ou de la surface de l'échantillon. Nous observons que tous les films présentent une structure fibreuse et homogène, une faible porosité. La taille des modules de film MoVN (**Fig.IV.9**) est plus grande que le film MoN, ce dernier apparaît moins dense que MoVN, mais les colonnes MoN sont plus grandes que celles de MoVN. L'introduction du V dans le film MoN contribue à réduire la taille des grains dans les couches de MoVN semble moins poreuse que MoN, le revêtement MoVN révèle également une structure en colonne

dense avec une petite taille de grain et une rugosité RMS plus élevée. Selon le Mahieu SMZ23, cette structure est compatible avec la zone II.

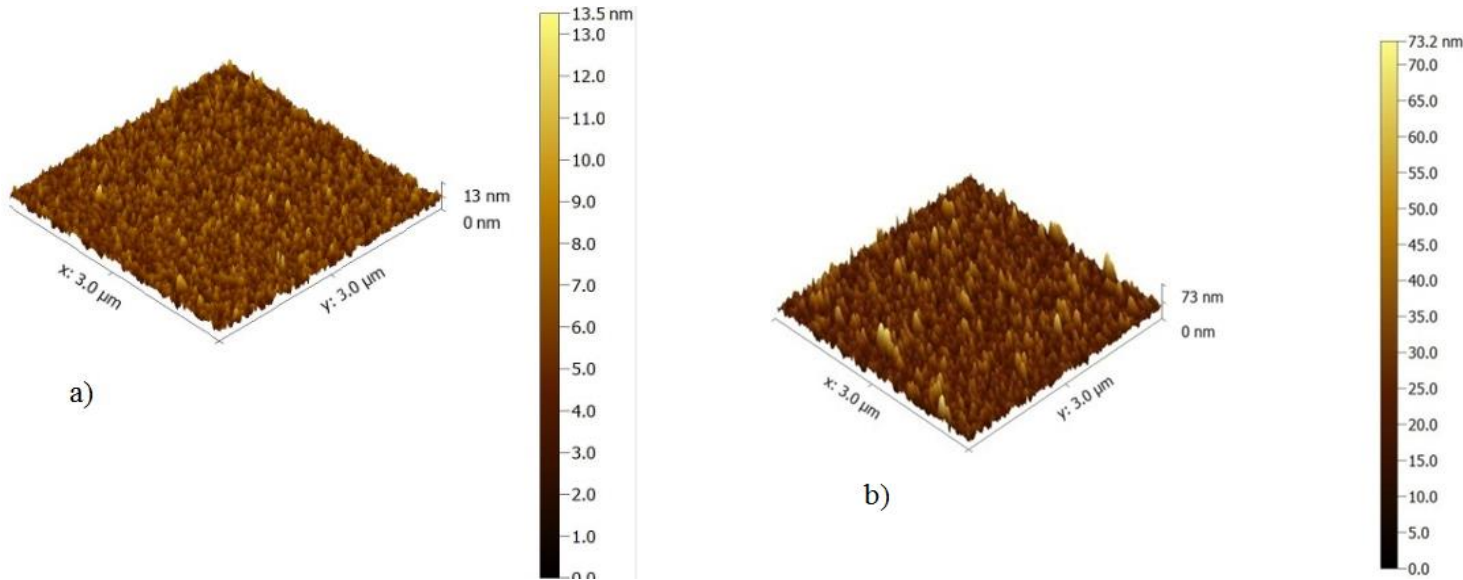


Figure IV.9. AFM morphologies de surface a) Mo-V-N and b) Mo -N déposées sur Si.

IV.5. Epaisseurs du revêtement MoVN

Sur la (Figure IV.10) et (Figure IV.11) nous avons représenté l'évolution de l'épaisseur des revêtements de MoVN en fonction de la tension appliquée sur les deux cibles (Mo et V).

L'épaisseur des couches de MoVN obtenues en faisant varier la tension appliquée à la cible de Vanadium augmente de 0,8 à 1,1 μm quand la tension appliquée passe de -300 v à -700v. Par contre pour une tension de -900v (appliquée sur la cible de Vanadium), nous avons remarqué que l'épaisseur diminue légèrement pour atteindre 0,85 μm . Cela est dû probablement au phénomène de re-pulvérisation de la couche pendant le dépôt. En effet, l'énergie ainsi que la vitesse d'éjection des atomes sont élevées à cette valeur de tension (-900 v) car c'est la tension maximale que le générateur puisse fournir. L'arrivée des atomes de Mo et de v avec une vitesse élevée peut provoquer l'éjection des atomes ayant déjà été déposés sur le substrat. Nous avons constaté aussi que l'épaisseur des revêtements réalisés en faisant varier la tension appliquée sur la cible de Mo augmente presque linéairement avec celle-ci. De plus, pour les mêmes tensions appliquées sur les deux cibles, nous avons noté que les épaisseurs des films obtenus en faisant varier la tension de Vanadium sont supérieures à celles des films obtenus

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

en faisant varier la tension de Mo, ce qui confirme que la vitesse de pulvérisation de Mo est supérieure à celle de V.

Ces valeurs restent plus faibles que celles obtenues pour les couches de CrAIN, réalisées dans les mêmes conditions, où ils avaient obtenus des épaisseurs variant entre 1.8 et 3 μm . Cela peut être expliqué par le taux de pulvérisation de Vanadium qui reste inférieur à celui de l'Aluminium.

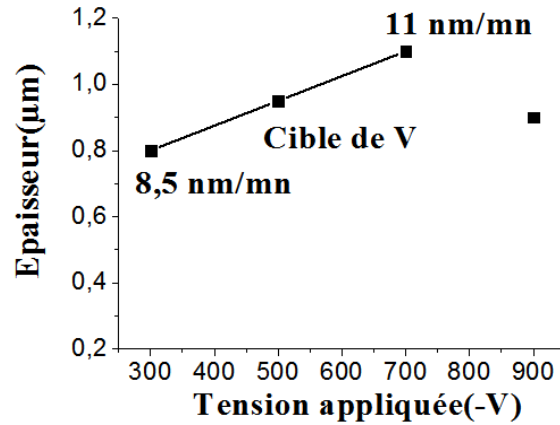


Figure IV.10. Variation de l'épaisseur des films de MoVN en fonction de la tension appliquée sur la cible V

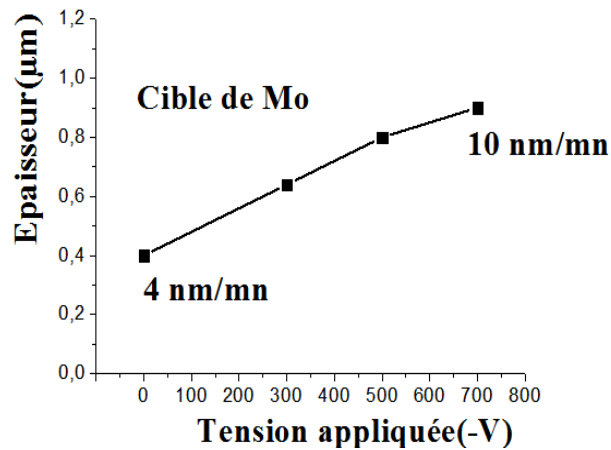


Figure IV.11. Variation de l'épaisseur des films de MoVN en fonction de la tension appliquée sur la cible Mo

IV.6. Caractérisation mécanique et tribologique

IV.6.1. Contraintes résiduelles

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney [61]. 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 de Stoney [61].

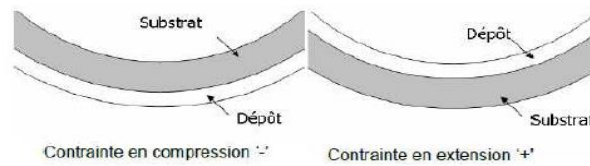


Figure IV.12. Déformation composite film-substrat [87]

Les mesures ont été effectuées sur les revêtements réalisés sur des substrats de silicium, il a été important de vérifier leur état de contraintes avant chaque revêtement. La relaxation des contraintes résiduelles affecte directement le revêtement MoVN, nous constatons que les films de MoVN présentent des contraintes résiduelles faibles, compressives et variant entre -0.8 et -2,5 GPa ; l'évolution de la courbe de contraintes résiduelles en fonction de la tension appliquée (**Figure IV.13**) est similaire à celles de la dureté et du module de Young. La variation de ces contraintes peut être expliquée par deux phénomènes : la substitution des atomes de Mo par V et l'énergie des atomes lors du processus de pulvérisation cathodique.

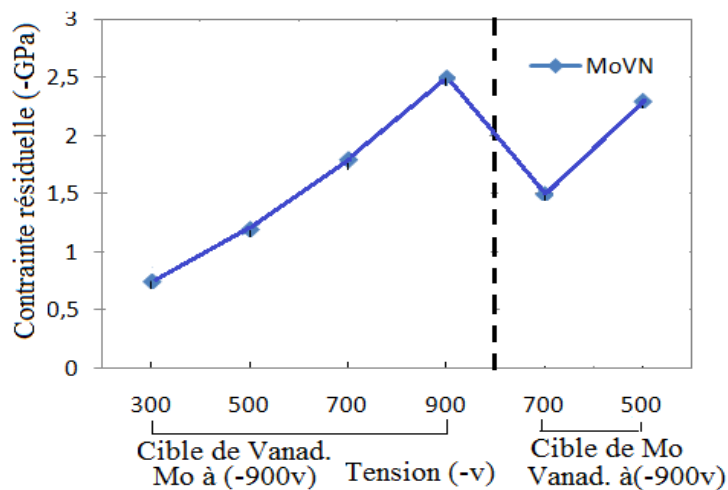


Figure V.13. Contraintes résiduelles en fonction de la tension

IV.6.2. Nanodureté et module d'Young

Sur la **Figure IV.14**, nous avons présenté l'évolution de la nanodureté et du module de Young des couches de MoVN (déposées sur des substrats en acier XC100) en fonction de la tension appliquée sur les deux cibles (Mo et V). En effet, le bombardement ionique intense fait augmenter la contrainte résiduelle et par conséquent la nanodureté de la couche augmente. Nous constatons d'après cette figure que la nanodureté et le module de Young varient respectivement entre 15 (cible V) et 18 GPa et 100 (cible Mo) et 340 GPa. Nous pouvons dire que l'augmentation de la nanodureté et du module de Young est due à la relaxation des contraintes résiduelles, les valeurs maximales de la nanodureté et du module d'Young sont obtenues à -900v (cas de la cible V) et à -500v (cas de la cible Mo). Cela peut s'expliquer par la formation de composés tels que $\text{Mo}_{0.40}\text{V}_{0.28}\text{N}_{0.32}$ et $\text{Mo}_{0.20}\text{V}_{0.45}\text{N}_{0.35}$ résultant de la substitution d'atomes de Mo par des atomes de V.

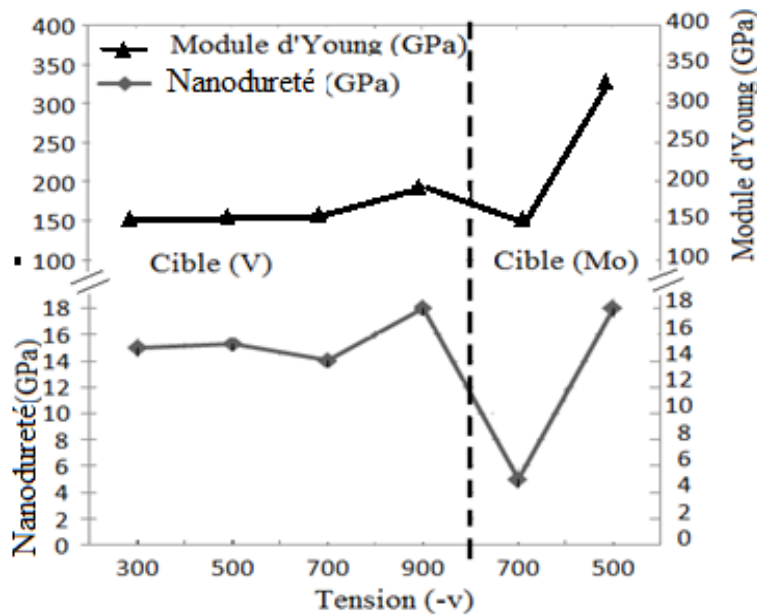


Figure IV.14 Nanodureté et module d'Young en fonction de la tension appliquée

IV.7. Comportement tribologique

Nous avons présenté sur la (**Fig IV.15**) l'évolution du coefficient de frottement du revêtement MoVN en fonction de la distance parcourue.

Le COF dépend également du milieu de l'essai comme la température, l'humidité et la (ou non) lubrification. Les couches en question sont toutes soumises aux tests de frottement dans les mêmes conditions, nous obtenons des COF compris entre 0.15 et 0.85. Les COF sont dépendants des phases au sein des couches. En effet, nous constatons que le coefficient le plus élevé est obtenu pour une quantité de 30 % d'azote et qui correspond à un mélange de phases $Mo_5O_6 + \alpha-Fe + Mo_2N$.

En ce qui concerne le comportement tribologique des couches en fonction de la quantité d'azote, les résultats montrent que ces caractéristiques dépendent fortement de la structure des phases dans les couches Mo_3N_2 cubique ou Mo_5O_6 hexagonale. Les couches paraissent plus résistantes à l'usure lorsque la quantité d'azote est de 30 %. Un compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques est obtenu avec la présence de la phase hexagonale Mo_5O_6 , cette phase peut être obtenue pour 30 % d'azote dans le plasma.

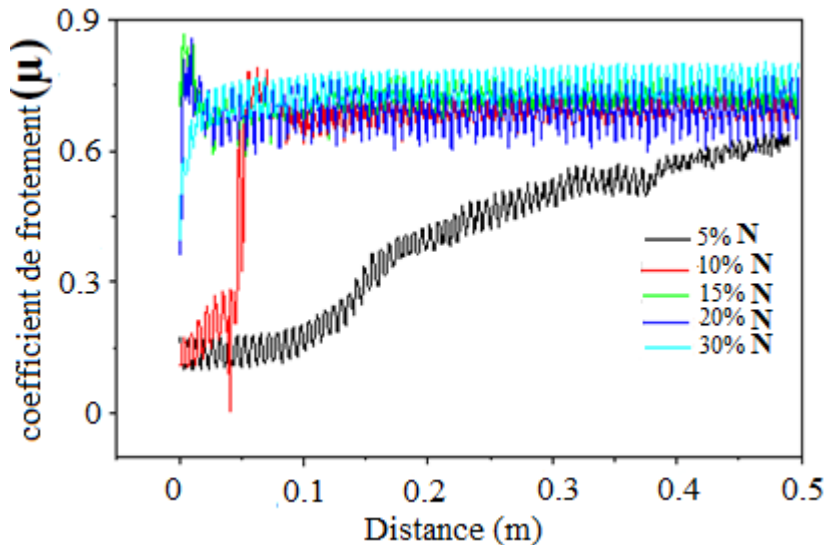


Figure IV.15. Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille pour une couche de MoVN.

Pour avoir une idée plus apparente sur l'endommagement des revêtements lors des tests d'adhérence, nous avons présenté sur la **fig. IV.16** les micrographies des zones du début de fissuration et celles du début d'arrachement des revêtements. L'endommagement du film de MoN (**Fig. IV.16A**) se fait à 12 N avec arrachement et écaillage le long de la trace et

Chapitre. IV Etude Du Comportement Structural Mécanique et Tribologique Des Nitrures de Vanadium dans le Système Mo-V-N

l'apparition des craquelures conformes au niveau de ces bords au début de test de scratch. Ce type d'écaillage est dû à l'apparition des contraintes résiduelles dans la couche et au couplage entre la couche la plus dure de MoN et la moins dure de substrat XC100. Nous ne constatons que l'effort du début de délaminage des couches (L_{c2}) du film de MoN est le plus faible (22N) comparé aux autres films. De plus, pour les films de Mo-V-N, l'endommagement est moins important que celui des films de MoN. En effet, le début d'arrachement se fait avec cohésion dans les films Mo-V (15 et 35% at.)-N qui sont les plus adhérents car le substrat n'est pas visible et l'endommagement se fait par craquelures conformes au bord de la trace malgré ces faibles valeurs de L_{c1} (< 16 N) ; puis ils deviennent abrasifs à partir de la force L_{c2} . Pour le film Mo-V (26 % at.)-N, l'endommagement du film devient très prononcé où l'arrachement de la couche se fait le long de la trace et sur les bords au début du test. Ce résultat est cohérent avec les faibles valeurs du coefficient du frottement. Quant au film VN, il présente des valeurs de L_{c1} et L_{c2} , respectivement égales à 14 et 42 N qui sont assez importantes en comparaison avec celles des autres films ; au début du test l'endommagement de cette couche est de type ductile. Yoshida et al. [88] explique ce résultat par la faible dureté du film VN (10.5GPa). L'endommagement du film VN est important et se fait avec arrachement de la couche le long et aux bords de la trace (**Fig IV.16D**), ceci est dû probablement à leur faible épaisseur et à la différence des propriétés mécaniques du film VN et le substrat XC100.

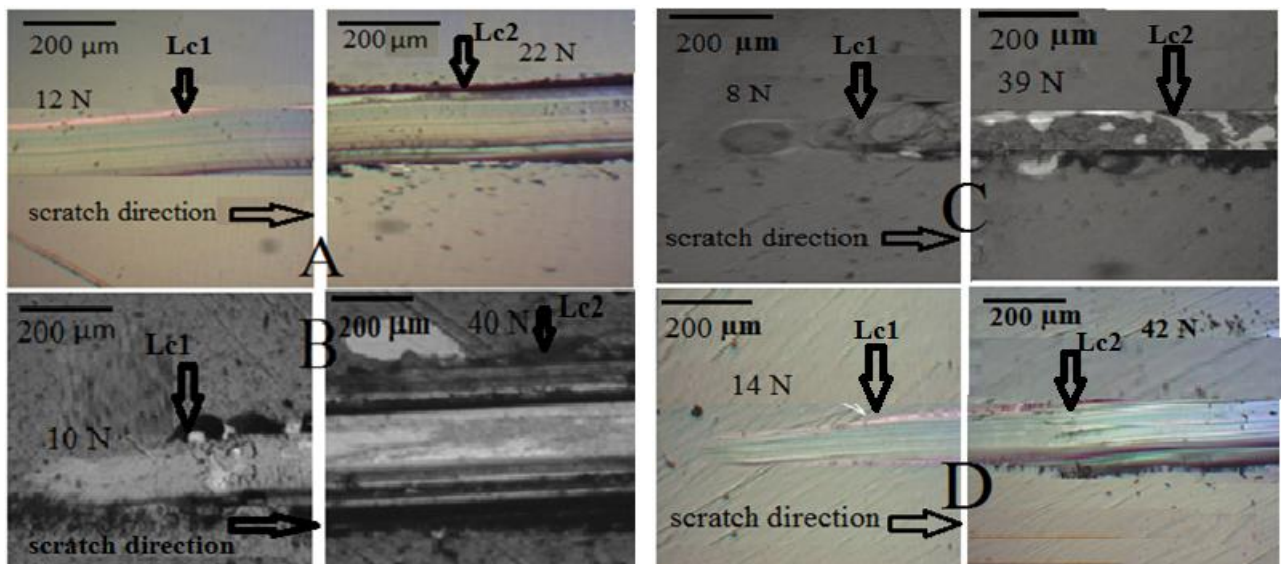


Figure IV.16 : Micrographie du scratch test des zones de début d'endommagement (L_{c1}) et d'arrachement de ces revêtements (L_{c2}) des films de : A) MoN ; B) Mo-V-N à 15 at. % V ; C) Mo-V-N à 35 at. % V ; D) VN.

IV.8. Conclusion

Le vanadium influe directement sur les propriétés physico-chimiques et structurales. A l'issue des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Pour un pourcentage $>$ à 15% at. de Vanadium dans les films de Mo-V-N, ces couches ne présentent pas de structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions groupées aléatoirement, ces particules sont intercalées par des défauts.
- Ces couches formées présentent une structure de grain très dense, rugueuse avec des formes pyramidales.
- Ces revêtements présentent un coefficient de frottement relativement élevé (entre 0,15 et 0,75) mais une bonne adhérence.
- L'augmentation des contraintes résiduelles en fonction de la tension appliquée permet une création d'énergie des espèces d'atomes incidents lors du processus de pulvérisation cathodique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de notre étude repose sur l'élaboration de revêtements de types (binaire et ternaire par la méthode PVD sous vide) puis leur caractérisation sous différents aspects (structural, mécanique, tribologique, et thermique, ...). Notre travail est complété par une étude de l'effet du Vanadium (comme un troisième élément) sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques (du système binaire Mo-N) ; suivi d'une comparaison avec celles de MoN et VN.

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.

Des revêtements monocouches dont le métal constituant la base est le molybdène et dont les performances sont prometteuses ont d'abord été réalisés. Ils ont été déposés sur un substrat acier XC100 et sur du silicium monocristallin (100). La méthode de dépôt employée de type PVD était la pulvérisation dual magnétron RF : les températures atteintes lors du dépôt sont relativement faibles et permettent de n'affecter que très peu les substrats employés.

Nous notons en effet une évolution de la morphologie qui est liée directement à l'énergie globale apportée à la surface par les ions métalliques (ions molybdène) : cette énergie dépend en fait des tensions de polarisation appliquées sur les cibles métalliques. Parallèlement, nous remarquons une évolution de la composition des dépôts mais sans modification importante de la stœchiométrie globale. Et nous constatons enfin que la texturation du revêtement évolue avec changement des orientations privilégiées.

Après traitements de recuit, nous constatons, que les propriétés : structurale, mécanique et tribologique, s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur, suite à la diffusion du Carbone des substrats XC100 dans la couche de Molybdène sous l'effet thermique, il se forme ainsi le carbure binaire Mo_7C_3 à 800°C , qui se transforme en carbure ternaire $(\text{Mo,Fe})_7\text{C}_3$ à 1000°C , grâce à la diffusion du Fer. Des duretés de l'ordre de 22GPa ont été obtenues grâce à la formation du carbure binaire Mo_7C_3 (à 900°C) et puis elles décroissent suite à la diffusion du Fe et la formation de $(\text{Mo,Fe})_7\text{C}_3$ (à 1000°C). Le module de Young mesuré est en bon accord avec la dureté d'où la forte dépendance de l'élasticité avec les états structuraux des films de Molybdène.

Notons aussi, que durant les analyses DRX, l'apparition des pics (111) de la structure tétragonale Mo_2N , qui est présente pour toutes les concentrations d'azote. Mais pour de faibles concentrations en azote ($< 10\%$), nous assistons à la formation de Mo_3N_2 (de

Conclusion Générale

structure cubique) qui se transformera ensuite en structure hexagonale Mo_5N_6 (cas de 30% N_2).

L'augmentation de la concentration de N_2 entraîne l'apparition d'un pic de MoN hexagonal d'intensité élevée ; les phases Mo_2N et MoN sont identifiées comme β - Mo_2N et δ -MoN.

Lors de la réalisation des dépôts de Mo-V-N, nous avons remarqué que l'ajout de V va nous permettre d'avoir de multi-phases constituées de nitrures binaires MoN, VN et des phases MoVN avec une structure prismatique. En effet, nous avons constaté que l'introduction de vanadium dans le nitrure de molybdène, même en faible quantité, modifie fortement les propriétés thermiques du système, ce qui permet à MoVN de jouer un rôle efficace de barrière thermique. Il est toutefois probable que la modification de composition n'est pas seule responsable de ce comportement et que la morphologie et la structure jouent également un rôle prépondérant.

Les couches de Mo-V(36% at.)-N ne présentent pas de structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions regroupées aléatoirement, ces particules sont intercalées par des défauts. Cependant pour les couches de Mo-V-N (avec un taux de Vanadium inférieur à 15%), la structure devient dense et colonnaire avec des particules relativement identiques et bien alignées.

Par ailleurs, les films de Mo-V-N présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles qui varient de -0.8 à -2.5 GPa. Cela peut s'expliquer par la formation de composés tels que $\text{Mo}_{0.40}\text{V}_{0.28}\text{N}_{0.32}$ et $\text{Mo}_{0.20}\text{V}_{0.45}\text{N}_{0.35}$ résultant de la substitution d'atomes de Mo par des atomes de V. Ces revêtements présentent un coefficient de frottement relativement élevé (entre 0,15 et 0,75) mais une bonne adhérence.

Perspectives

Malgré que les films ternaires de Mo-V-N présentent des propriétés mécaniques et tribologiques moins bonnes que celles des nitrures d'aluminium, et nitrures de chrome, nous allons poursuivre notre étude dans cette optique et de considérer des revêtements sous forme de multicouches (MoN/VN) qui sont susceptibles d'apporter des améliorations à leurs propriétés. De plus, ces résultats pourront servir à la comparaison avec les résultats des revêtements de type Mo-Zr-N déposés sur substrats (alliages à base d'aluminium).

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Y. Shao, J. Paul, *Thin Solid Films* 238 (1994) 8.
- [2] A. K. Dua, V. C. George, *Thin Solid Films* 247 (1994) 34.
- [3] L. E. Toth, *Transition Metal Carbide and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [4] H. D. Bhatt, R. Vedula, C. T. A. Suchicital, S. B. Desu, *Rev. Sci. Instrum.*, Submitted.
- [5] L. I. Maissel, R. Glang (Eds.), *Handbook of Thin Films*, IBM Corp., McGraw-Hill.
- [6] R. Steinitz, R. Resnick, *J. Appl. Phys.* 37 (9) (1966) 3463.
- [7] O. A. Golikova, E. O. Dzhafarov, A. I. Avgustinik, G. M. Klimeshin, *Heat Transfer-Soviet Res.* 5 (2) (1973) 11.
- [8] A. Richardt A.M., Durand, *Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.*
- [9] I.H.Hutchinson, *Principles of plasma diagnostics*, Cambridge University Press (1987)
- [10] Chen F., « Introduction to plasma physics and controlled fusion - Volume 1 - Plasma Physics » Plenum Press (1984) pp. 351-361
- [11] J.A.Bittencourt, « Fundamentals of plasma physics » ISBN 1-8155-1857-2 (1995) pp. 156-166
- [12] R.F., Bunshah « Handbook of deposition technologies for films and coatings ». Seconde Edition, Publications NOYES, ISBN 0-8155-1337-2 (1994) pp. 266-275
- [13] "Cours d'obtention des couches minces", Vol. 3, Société Française du Vide (SFV)
- [14] A.Richardt, A.M Durand., *Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.*
- [15] A. Richard, A.M. Durand, "Pratique du vide et des dépôts des couches minces", Ed. IN FINE, Paris 1995
- [16] P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, *Phys. Rev. B*, Vol. 48, n° 7, August 1993, 4777
- [17] H. Ehrhardt, *Surf. Coat. Technol.*, 74-75 (1995) 29
- [18] J.A. Thornton, *Rev. Mater. Sci.* (1977) 239.
- [19] E. Gillan and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.*, 33(1994), pp. 5693-5700
- [20] R. M. Marin-Ayral, C. Pascal, F. Martinez, J. C. Tedenac, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000), pp. 2679-2684.
- [21] L. Rangaraj, C. C. Divakar and V. Jayaram, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92(2009), pp.311-317.
- [22] T. Graziani, C. Melandri and A. Bellosi, *J. Hard Mater*, 4 (1993), pp.29-36.
- [23] K. S. Weil, J. Y. Kim and P. N. Kumta, *Mater. Lett.* 39(1999), pp.292-297.
- [24] A. Wolfenden, C.M. Miller and M. G. Hebsur, *J. Mater. Sci. Lett.*, 17 (1998), pp. 1861-1864.
- [25] H. Shimizu, M. Shirai and N. Suzuki, *Physica B* 237-238 (1997), pp. 546-547.

- [26] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi and S. Kikkawa. *J. Mater. Chem.* 9 (1999), pp. 1527-1537.
- [27] N. S. Gajbhiye, R. S. Ningthoujam and J. Weissmüller, *Phys. Stat. Sol.* 189 (2002), pp. 691-695.
- [28] S. Iwama, K. Hayakawa, T. Arizumi, *J. Crys. Growth*, 66 (1984), pp. 189-194.
- [29] E. R. Glaser, W. E. Carlos, G. C. B. Braga, J. A. Freitas, W. J. Moore, B. V. Shanabrook, A. E. Wickenden, D. D. Koleske, R. L. Henry, M.W. Bayerl, M.S. Brandt, H. Obloh, P. Kozodoy, S. P. DenBaars, U.K. Mishra, S. Nakamura, E. Haus, J.S. Speck, J.E. Vand Nostrand, M.A. Sanchez, E. Calleja, A.J. Ptak, T.H. Myers and R.J. Molnar, *Mater. Sci. Eng. B93* (2002), pp. 39-48.
- [30] J. M. D. Coey and P.A.I. Smith, *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 200 (1999), pp. 405-424.
- [31] T. Maruyama and T. Morishita, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996). pp. 890-891.
- [32] R. Ochoa, G. T. Hager., W. T. Lee, S. Bandow, E. Givens and P. C. Eklund, *Amer. Chem. Soc.* 3133 (1995), pp.341-345.
- [33] C. G. Ribbing and A. Roos, *Proceedings of SPIE – Int. Soc. Opt. Eng.* 3133 (1997), pp. 148-162.
- [34] F. Attar and T. Johannesson, *Thin Solid Films* 258 (1995), pp. 205-212.
- [35] H. Hiaro, Y. Miyamoto and M. Koizumi, *Advanced in Ceramics*, 12 (1987), pp. 289-299.
- [36] J.L. O’Loughlin, C.H. Wallace, M.S. Knox and R.B. Kaner, *Inorg. Chem.* 40(2001), pp.2240-2245.
- [37] E. Pascual, M.C. Polo, J. Esteve and E. Bertran, *Surf. Sci.* 251/252 (1991), pp. 200-203.
- [38] R. Dwilinski, R. Doradzinski, J. Garczynski, L. Sierzputowski, J.M. Baranowski and M. Kaminska, *Mater. Sci. Eng. B50* (1997), pp. 46-49.
- [39] J. Schalwing, G. Müller, M. Eickhoff, O. Ambacher, M. Stutzmann, *Mater. Sci. Eng. B93* (2002), pp. 207-214.
- [40] M. D. Aguas, A.M. Nartowski, I.P. Parkin, M. Mackenzie and A.J. Craven, *J. Mater. Chem.* 8 (1998), pp. 1875-1880.
- [41] C. Cermer, M. Witthaut, D. Neuschütz, C. Trappe, M. Laurenzis, O. Winkler and H. Kurz, *Mikrochim. Acta* 133(2000), pp.299-302.
- [42] L. Maya. T. Thundat, J. R. Thompson and R. J. Stevenson, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995), pp. 3034-3036.
- [43] C. Wiemer, F. Lévy and F. Bussy, *Surf. Coat. Technol.* 68-69 (C)1994), pp.181-187.
- [44] J.B. Claridge, A.P.E. York, A.J. Brungs and M.L.H. Green, *Chem. Mater.* 12 (2000), pp.

132-142.

[45] H. Jehn and P. Ettmayer, *J. less-Common Metals* 58(1978), pp.85-98.

[46] O.N. Carlson. J.F .Smith and R.H. Nafziger .October (1986) The vanadium-Nitrogen system . *Metallurgical Transactions A* volume 17A -1647

[47] Jun PENG, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'rts et Métiers, n°432, 2006, pp12-13.

[48] W. H. Bragg, *The universe of light* Macmillan New York (1934).

[49] Lech Pawlowski, *Dépôt physiques Techniques, Microstructures et Propriétés*, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003, pp153.

[50] P.M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd ed., William Andrew, 2009.

[51] D. Lagadrillère, *Méthodes d'analyse par spectrométrie*.

[52] <http://www-ipcms.u-strasbg.fr/IMG/pdf/microanalyseX-08.pdf>

[53] F. Maurice, L. Meny, R. Tixier, *Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage*, Les Éditions de Physique d'Orsay-Paris, ISBN 2-902731-03-5, 1978

[54]A. Perrin, *Principe du MEB et de la microanalyse par EDS* (cours d'André Perrin de l'Université de Rennes 1), http://www.cmeba.univ-rennes1.fr/Principe_MEB.html.
04/11/2011 (11/03/2011).

[55] R. Fliti, Master 2R (IMS) LaBoMaP, *Caractérisation en usure de revêtements par tribométrie haute température pour des applications mécaniques* (2012).

[56] B. Tlili, *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, Thèse n°2010-ENSAM-0059.

[57] D. François, *Techniques de l'ingénieur, Essais mécaniques des métaux μ Essais de dureté*, M123.

[58] J.L. Lebrun, *Contraintes résiduelles et hétérogénéités de structures et de déformations : Classification et méthodes expérimentales de détermination. Mécanisme et Mécanique Des Matériaux Multifonctionnels*, page 41, 1997.

[59] K. Inal, J.L. Lebrun, *Approches numériques et expérimentales du passage micro-macro dans des aciers austéno-ferritiques*. 40e Colloque de Métallurgie, volume 8, pages 69– 74, Saclay, France, 1998. *J. Phys. IV France*.

[60] A.G. Evans, J W Hutchinson, *The thermomechanical integrity of thin films and multilayers*, *AcatMetall. Mater.*, 43(7):2507–2530, 1995.

Références bibliographiques

- [61] M.F. Doerner, W.C. Oliver, G M Pharr, F.R. Brotzen, Thin Films: Stresses and Mechanical Properties II, volume 188. Materials Research Society, 1990.
- [62] G. G. Stoney, Proc. R. Soc. (London) A82, 172, 1909 (2009) 882-889.
- [63] Métaux Détail Services : www.metaux-detail.com
- [64] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films. 515 (2006) 1229–1249.
- [65] P.Hones, Thèse de Doctorat n° 2116, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [66] C. L. Bull et al, Determination of the crystal structure of δ -MoN by neutron
- [67] K. Inumaru, et al: Synthesis and Characterization of Superconducting β -Mo₂N Crystalline phase on a Si substrate: application of Pulsed Laser Deposition to Nitride chemistry, Chemistry of Materials 17(2005) 5935-5940
- [68] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark: Mechanical and tribological properties of multi layered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN(1998)
- [69] C. L. Bull, et al: Determination of the crystal structure of δ -MoN by neutron diffraction, Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1488-1492.
- [70] Joint Committee on Powder Diffraction Standards.
- [71] M. Maoujoud, M. Jardinier-Offergeld and F. Bouillon, Appl. Surf. Sci. 64(1993), pp.81-89
- [72] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films. 515 (2006) 1229–1249.
- [73] R. Gheriani.; Surface and Coatings Technology, Vol. 180, N° 181, pp. 49-52 (2004).
- [74] D. Burgess, M. Yust, K. G. Kreider, Sensors Actuat. A 24 (1990) 155.
- [75] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Surf. Coat. Technol. 149 (2002) 7.
- [76] Y. Zou, M.J. Walock, I. Rahil, C. Nouveau, A. Stanishevsky, The Effect of Composition on the Structure, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Sputter Coated Ternary Chromium-Molybdenum-Nitride Coatings, Elsevier Editorial System(tm), San Diego, CA., 2011
- [77] R. Lamni. « Propriétés physiques et chimiques des couches minces de ZrN, Zr-Al-N et Zr-Cr-N déposées par pulvérisation magnétron réactive » Thèse N° 3238 (2005).
- [78] P. Jin, S. Maruno, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) 1463.
- [79] C. Nouveau. « Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois ». Thèse de doctorat n°21-2001, ENSAM de Cluny, pp. 6,40-42, 68-70, 87, 119-122.

Références bibliographiques

- [80] I. Rahil. « Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitride et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron. » Thèse de doctorat - ENAM-0051. 2013.
- [81] A. Javier. « Élaboration du carbures, du nitrure de titane par procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation et microstructure. Thèse de doctorat de l'université de bordeaux I N° 2582- 2002.
- [82] R.Mckenzie, W.D.Mcfall, S.Reisch, B.W .James, I.S. Falconner., R.W. Boswell., H.Persing, A.J. Perry, A.Durandet, *Surface and CoatingsTechnology* 78 (1996) 255-262
- [83] M.Zettler, S.Sienz, H.Neumann, M.Zeuner, J.W.Gerlach, B.Rauschenbach, *Nuclear Instruments and Methods in PhysicsResearch B* 139 (1998) 327-331
- [84]w.Fukarek., "In situ diagnostic during growth of BN films", , article présenté et publié au 7^{ème} Symposium International sur les Tendances et Applications des Films Minces TAFT, 28-30 mars 2000, Nancy, France.
- [85] H.Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M.Guemmaz, J.C.Parlebas:Effects of experimentalparameters on the physicalproperties of non-stoichiometricssputtered (2006).
- [86] W. Grzesik, *Advanced machiningprocesses of metallicmaterials: theory, modelling and applications*, ISBN-13: 978-0-08-044534-2, Elsevier Science (Editions), 2008.
- [87] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois", Thèse de doctorat ENSAM de Cluny, 2001 pp 29.
- [88]H. Yoshida, K. Kusama, H. Kobayashi, G. Wolf, Method to improvecuffingresistance of nitrided rings, *SAE TechnicalPaper* (1997), 6th International MobilityTechnologyConference and Exhibit, SAE BRASIL 97; Sao Paulo; Brazil; 1997; 90557.

المخلص :

الغرض من هذا العمل هو تطوير ووصف، من ناحية، طبقات رقيقة من الكريبيدات، و نيتريد الموليبيدينوم، ومن ناحية أخرى، الطبقة الرقيقة من الموليبيدينوم مختلطة مع الفاناديوم الموضوع بواسطة طريقة الرش ألمهبطي على ركائز الصلب التي تحتوي على (1% من الكتلة) من الكربون تحت نسبة مختلفة من النيتروجين في خليط ضغط الغاز المستخدمة. في هذه الدراسة، قمنا بمعالجة حرارية للعينات تحت فراغ في نطاق درجة حرارة 600 درجة مئوية إلى 1000 درجة مئوية لمدة 45 دقيقة. تتشكل الكريبيدات والنتريدات الموليبيدينوم وقد مكنتنا تقنيات الكشف مثل الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني للمسح الضوئي من تحديد طبيعة هذه الكريبيدات التي تشكلت عند 900 درجة مئوية ككريبيدات من النوع: Mo₇C₃؛ وتلك التي من نوع Mo₇(Fe)₃ (هذه الأخيرة تشكلت عن طريق استبدال كربيد Mo₇C₃ في 1000 درجة مئوية. ومن المتوقع حدوث تحسن كبير في الخواص الميكانيكية مثل الصلابة والالتصاق.

ومن مميزات دراسة الخصائص الميكانيكية لهذه الأفلام الرقيقة من الموليبيدينوم على هذا النوع من الصلب في نطاق درجة الحرارة (600-1000 درجة مئوية) يرجع على وجه الخصوص إلى حقيقة أن صلابة والتصاق التي تم الحصول عليها في هذه المنطقة مهمة جدا. أما بالنسبة لطبقات الموليبيدينوم على الصلب XC100، فإن الصلابة التي تم الحصول عليها في المنطقة الخطيرة لا يقل أهمية عن تلك التي تم الحصول عليها في المرحلة الأوستنيتية. وفي الواقع، في هذا المجال من درجة الحرارة، وتحول المراحل يؤدي إلى الزيادة في الصلابة.

كلمات البحث: وضع، الموليبيدينوم، الكريبيدات، النيتريد، الرش ألمهبطي، الطبقة الرقيقة، الصلب .

Résumé

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser d'une part, des couches minces de carbures, de nitrure de Molybdène, et d'autre part, des couches minces de Molybdène en mélange avec le vanadium déposées par la méthode de pulvérisation cathodique sur les substrats en acier contenant (1% en masse) de carbone sous différent pourcentage d'azote dans la mixture de la pression du gaz utilisé. Dans cette étude, les échantillons ont été recuits sous vide dans un intervalle de température compris en 600°C et 1000°C pendant un temps de maintien de 45 min. Il se forme donc les carbures et nitrures de Molybdène. . Les techniques d'investigation telles que : diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, nous ont permis de déterminer la nature de ces carbures formés à 900°C comme étant des carbures de type : Mo₇C₃ ; et ceux de type (Mo, Fe)₇C₃ formés par substitution à partir des carbures Mo₇C₃ à 1000°C. On s'attend à une nette amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

L'intérêt de l'étude du comportement mécanique de ces couches minces de Molybdène sur ce type d'acier dans le domaine de températures (600-1000°C) 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 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.

Mots-clés : Elaboration, Molybdène, Carbures, Nitrures, Pulvérisation cathodique, Couches minces, Recuit.

Abstract

The aim of this work is to develop and characterize, on the one hand, thin layers of carbides, of molybdenum nitride, and on the other hand thin layers of molybdenum mixed with vanadium deposited by the sputtering method on steel substrates containing (1% by mass) of carbon under different percent nitrogen in the gas pressure mixture used. In this study, the samples were annealed under vacuum in a temperature range of 600 ° C. to 1000 ° C. for a holding time of 45 minutes. Molybdenum carbides and nitrides are formed. . Investigation techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, have enabled us to determine the nature of these carbides formed at 900 ° C. as carbides of the type: Mo₇C₃; and those of type (Mo, Fe)₇C₃ formed by substitution from carbides Mo₇C₃ at 1000 ° C. A significant improvement is expected in mechanical properties such as hardness and adhesion.

The advantage of studying the mechanical behavior of these thin films of Molybdenum on this type of steel in the temperature range (600-1000 ° C) is due in particular to the fact that the hardness and adhesion obtained in this area are very important. As for the deposits of molybdenum on the XC100 steel, the hardness obtained in the inter-critical region is as important as that obtained in the austenitic phase. Indeed, in this temperature range, the evolution of the proportion of the phases in the presence leads to a phase transformation which causes an increase in the hardness.

Keywords: Elaboration, Molybdenum, Carbides, Nitrides, Cathodic sputtering, Thin films, Annealing.