



HAL
open science

Élaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure

Arturo Javier Montes de Oca - Valero

► **To cite this version:**

Arturo Javier Montes de Oca - Valero. Élaboration du carbure et du nitrure de titane par ds procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : 2002BOR12582 . tel-00007441

HAL Id: tel-00007441

<https://theses.hal.science/tel-00007441v1>

Submitted on 17 Nov 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

No. d'ordre : 2582

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Javier - Arturo MONTES DE OCA – VALERO**

Ingénieur E.S.I.Q.I.E.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICOCHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

**ELABORATION DU CARBURE ET DU NITRURE DE TITANE PAR DES
PROCEDES CHIMIQUES ET PHYSIQUES EN PHASE VAPEUR :
CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE**

Thèse soutenue le 5 novembre 2002

Après avis de Messieurs : G. POUILLAIN
F. TEYSSANDIER

Devant la commission d'examen formée de :

M.M. J. ETOURNEAU	Professeur	ICMCB	Président
G. POUILLAIN	Maître de Conférences	ISMRA	Rapporteur
F. TEYSSANDIER	Directeur de Recherche	ISGMP	Rapporteur
O. DUGNE	Ingénieur	CEA	Examineur
J.-P. MANAUD	Ingénieur de recherche	ICMCB	Examineur
Y. LE PETITCORPS	Professeur	ICMCB	Examineur

A Carmen, Daniel et Julieta,

A mes parents

merci à la Vie, qui m'a tant donné

Remerciements

*J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** qui a accepté de m'accueillir pendant trois ans et pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je remercie vivement Monsieur **F. TEYSSANDIER**, Directeur de Recherche à l'Institut de Science et du Génie des Matériaux et des Procédés, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Monsieur **G. POUILLAIN**, Maître de Conférences à l'Institut des Sciences de la Matière et du rayonnement m'a fait l'honneur d'examiner ce travail, je tiens à lui adresser mes sincères remerciements.*

*Monsieur **O. DUGNE**, Ingénieur au Commissariat pour l'Energie Atomique et Monsieur **M. MAGLIONE**, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, m'ont fait l'honneur de juger ce travail, je tiens à leur adresser ma considération distinguée.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur **Y. LE PETITCORPS**, Professeur et Monsieur **J.-P. MANAUD**, Ingénieur de Recherche, à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, qui ont dirigé ce travail et m'ont fait bénéficier de leurs larges compétences scientifiques. Travailler avec eux fut un grand plaisir et une expérience très enrichissante. Je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement **E. SELLIER** pour m'avoir aidé à mener à bien les caractérisations microstructurales des matériaux, ainsi que **M. LAHAYE** et **C. LABRUGERE** pour leur participation aux microanalyses X, AUGER et XPS.*

*Mes remerciements vont également à **G. CHOLLON**, Chargé de Recherche, au Laboratoire des Composites Thermostructuraux, pour avoir fait la caractérisation microstructurale au MEB à effet de champ. Je tiens à lui exprimer ma considération distinguée.*

*Je tiens à remercier Monsieur **P. GRAVEREAU** et toute l'équipe de DRX (**Eric, Stanislav, Jean-Pierre**), pour l'intérêt manifesté à mon travail et l'aide précieuse qu'ils m'ont apporté.*

*J'exprime ma sincère reconnaissance à **L. ALBINGRE** et **L. AUDEGUIL**, pour l'aide technique qu'ils m'ont apportée dans cette étude, ainsi qu'à **B. GUILLAUME** pour leurs compétences technologiques et humaines durant toute la durée de ce travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement le Conseil National de Science et de Technologie du Mexique – **CONACYT** –, ainsi que la **SFERE** de France, pour leur soutien financier pour mener cette étude.*

*Que toutes les personnes du groupe « Céramiques et Composites à Matrice Métallique » de l'ICMCB : **Jean-François, Olivier, Jean-Marc, Cédric, D. Bernard, Jean-Michel, Corine, C. Duda, Sylvie, Sophie, S. Gorsse, D. Ramos, B. Michau, Sandrine, Fred,** trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'esprit de travail dans la bonne humeur qu'il sont créées au cours de ces trois années.*

*Il y a encore de nombreuses personnes que je remercie pour tous les moments que nous avons passé ensemble: **Jean-Eric, Pierre-Marie, C. Duret, Laure, Julie, Elodie, F. Morvan, F. Lastère, G. Lebréton, S. Toulain, D. Michau, S. Desouza, B. Clavel, W. Brahe, O. Momoko, L. Lemoigne, A. Cabrera, M. Herrera, Ana, Bernardo, Miguel, Claudia, David, Alejandra, famille Gudiño, famille Gordo-Torres.** Si ma mémoire est défaillante, que les oubliés me pardonnent !.*

Je tiens à remercier toutes les personnes se trouvant au Mexique et qui me sont chers, pour leur aide et leur soutien moral. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.

*Je remercie tout particulièrement **Christophe, Danièle et Remi,** pour leur aide précieuse, toujours dans la bonne humeur, et leur soutien moral. Je leur dois une partie de ce que je suis devenu aujourd'hui.*

SOMMAIRE

	Page
Introduction	1
Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Sélection des matériaux	11
I.1.1. Classification de matériaux durs	11
I.1.2. Propriétés mécaniques et physiques de matériaux durs	12
I.1.3. Propriétés et performances du revêtement recherché	13
I.1.4. Stabilité thermodynamique	14
I.1.4.1. Equilibre thermodynamique dans le système W-Ti-C	14
I.1.4.2. Equilibre thermodynamique dans le système Ti-C-U	15
I.1.5. Origine des contraintes résiduelles ou internes dans les dépôts	16
I.1.6. Orientation préférentielle d'un matériau	18
I.1.7. Conclusion	18
I.2. Caractéristiques et propriétés du carbure et du nitrure de titane	19
I.2.1. Structure cristalline	19
I.2.2. Les composés TiC_x et TiN_x dans les diagrammes de phases Ti-C et Ti-N	19
I.2.3. Caractéristiques et propriétés	20
I.2.3.1. Quelques caractéristiques atomiques du carbone, de l'azote et du titane	20
I.2.3.2. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane	21
I.2.4. Domaines d'application	23
I.2.4.1. Carbure de titane	23
I.2.4.2. Nitrure de titane	23
I.2.5. Procédés d'élaboration	24
I.2.6. Morphologie des couches minces	24
I.2.6.1. Modèle SZM	24
I.2.6.2. Modèle de Thornton	25
I.3. Films de TiC et de TiN élaborés par PVD	27
I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur PVD	27
I.3.1.1. Evaporation	27
I.3.1.2. Pulvérisation cathodique	29
I.3.2. Influence des paramètres expérimentaux	30
I.3.2.1. Influence de la pression partielle du gaz réactif	30
I.3.2.1.1. Films de TiN	30
I.3.2.1.2. Films de TiC	33
I.3.2.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la structure cristalline et la stœchiométrie des films	34
I.3.2.3. Conclusion	35
I.3.2.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la texture des films	36

	Page
I.3.2.5. Influence des paramètres expérimentaux sur le niveau des contraintes résiduelles dans les films	37
I.3.2.6. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des films	40
I.3.2.7. Conclusion	41
I.4. Films de TiC et de TiN obtenus par CVD	41
I.4.1. Précurseurs	41
I.4.2. Influence des paramètres expérimentaux	41
I.4.3. Influence du rapport C/Ti	43
I.4.4. Influence de la température de dépôt	44
I.4.5. Cinétique de la réaction	45
I.4.6. Influence de la pression totale	45
I.4.7. Influence de la nature du substrat	45
I.4.8. Influence de la concentration de TiCl ₄ (dilution)	47
I.4.9. Modes de croissance	47
I.4.10. Conclusion	48
CONCLUSION	49
Références bibliographiques	50
Chapitre II. DEPOTS DE CARBURE ET DE NITRURE DE TITANE : Aspect technique et expérimental	57
II.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	61
II.1.1. Description de l'appareillage CVD (réacteur CVD à parois froides)	61
II.1.2. Système d'alimentation du précurseur de titane (tétrachlorure de titane)	62
II.1.3. Choix de l'hydrocarbure pour l'élaboration des films de TiC	63
II.1.4. Choix de la source d'azote pour l'élaboration des films de TiN	65
II.1.5. Définition de la dilution du précurseur (α)	66
II.1.6. Dépôts de TiN élaborés avec l'ammoniac (NH ₃) comme source d'azote	67
II.1.7. Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N ₂) comme source d'azote	69
II.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	69
II.2.1. Description de l'appareillage	69
II.2.2. Elaboration des films à basse température	70
II.2.3. Elaboration des films à 500 °C et 600 °C	71
II.2.4. Traitement thermique post-dépôt	73
Références bibliographiques	74

	Page
Chapitre III. CARACTERISATION DE DEPOTS ELABORES PAR CVD ET PAR PVD	75
III.1. Films obtenus par CVD	79
III.1.1. Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N ₂) comme source d'azote	79
III.1.2. Influence de la dilution α sur la vitesse de dépôt de TiN et sur la morphologie des films	80
III.1.3. Dépôts de TiC élaborés avec du propène (C ₃ H ₆) comme source de carbone	82
III.1.3.1. Etude préliminaire	82
III.1.3.2. Effet de la dilution α de TiCl ₄ sur la morphologie des dépôts	84
III.1.3.3. Effet de la dilution α de TiCl ₄ sur la vitesse de dépôt	86
III.1.3.4. Effet de la dilution α sur la taille des grains	87
III.1.3.5. Détermination du mode de croissance	89
III.2. Films élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)	91
III.2.1. Dépôts de Ti	92
III.2.2. Dépôts de carbure de titane élaborés à basse température	93
III.2.2.1. Morphologie des dépôts de TiC _{0,6}	95
III.2.3. Dépôts de nitrure de titane élaborés à basse température	96
III.2.3.1. Influence de la pression totale d'azote sur la composition des dépôts de nitrure de titane	96
III.2.3.2. Effet de la puissance du plasma	98
III.2.4. Elaboration d'une couche intermédiaire de Ti	100
III.2.5. Dépôts élaborés à moyenne température	102
III.2.5.1. Dépôts de carbure et de nitrure de titane	102
III.3. Evaluation de la stabilité en température et de la tenue à la fissuration	104
III.3.1. Films de Ti	104
III.3.2. Films de TiC _{0,6} et de TiN	106
III.3.3. Films de TiC _{0,6} -Ti	109
III.3.4. Films élaborés à moyenne température	110
III.4. Conclusions	114
Références bibliographiques	116
Chapitre IV. ESTIMATION DE LA TEXTURE ET DES CONTRAINTES RESIDUELLES DES DEPOTS	119
IV.1. Etude de la texture	123
IV.1.1. Dépôts élaborés par CVD	124
IV.1.2. Dépôts élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)	128
IV.2. Evaluation des contraintes résiduelles	133
IV.2.1. Méthode de $\sin^2\psi$ pour évaluer les contraintes internes	134
IV.2.2. Films élaborés par CVD	137

	Page
IV.2.3. Films élaborés par ARE	139
IV.3. Conclusions	143
Références bibliographiques	146
CONCLUSIONS GENERALES	149
ANNEXES	157
ANNEXE I. DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR, CVD	159
ANNEXE II. DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X D'UNE POUDRE DE TiC ET DE TiN	161
ANNEXE III. EVALUATION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE	162
ANNEXE IV. FIGURES DE POLES	163
ANNEXE V. LES CONTRAINTES ET L'EQUILIBRE DU PARALLELEPIPEDE	165

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La performance des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation particulière est souvent améliorée soit par la fabrication d'un matériau massif présentant les propriétés recherchées, soit par un traitement de surface en utilisant un revêtement montrant d'excellentes caractéristiques pour une application donnée. L'utilisation des matériaux en tant que matériaux massifs ou en tant que revêtements est souvent imposée par l'application considérée.

En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple : chocs, abrasion, érosion, corrosion, stabilité chimique, étanchéité, frottement, etc.. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, d'une part, d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et réfractaires.

Le point de départ de cette étude a été la protection d'un dispositif de tungstène vis-à-vis de l'uranium liquide. Les valeurs du point de fusion rapportées dans la littérature varient entre 1130 °C - 1135 °C pour l'uranium et entre 3410 °C - 3422 °C pour le tungstène [1,2]. Le diagramme de phases pour le système U-W est montré à la figure 1. Les défaillances du système W/U peuvent être résumées en deux points :

l'uranium liquide est capable de pénétrer dans le tungstène, même si le point de fusion du W est très élevé ; l'épaisseur de pénétration dépend étroitement de la température de la phase liquide et du temps. Par exemple, à 1200 °C il existe une pénétration de 15 µm en 2.5 h et de 90 µm en 20 h [3].

l'effet de la température et la présence d'uranium entraînent une recristallisation des grains de tungstène, ensuite une séparation de ceux-ci et par conséquent une perte de matière [3].

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à la modification de la surface du dispositif de tungstène.

L'interposition d'un revêtement protecteur pour isoler la phase liquide de celle du tungstène s'avère donc nécessaire pour améliorer la performance de ce système. Ce revêtement doit : présenter une bonne adhérence au substrat, montrer une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du tungstène mais également, vis-à-vis du métal liquide, résister aux chocs thermiques, être étanche (non fissuré) et posséder une bonne résistance à l'érosion.

Une étude bibliographique, combinée avec une sélection des matériaux a permis de retenir le carbure et le nitrure de titane (TiC et TiN) comme candidats potentiels et deux techniques pour leur élaboration : le Dépôt Chimique en Phase Vapeur à haute température (DCPVD/CVD) et l'Evaporation Réactive Assistée par Plasma (ERAP/ARE) à basse et moyenne température.

Au sein du laboratoire, l'élaboration des dépôts de TiC sur des filaments de tungstène avait déjà été mise au point dans un réacteur vertical à parois froides par Boiteau-Auvray [4].

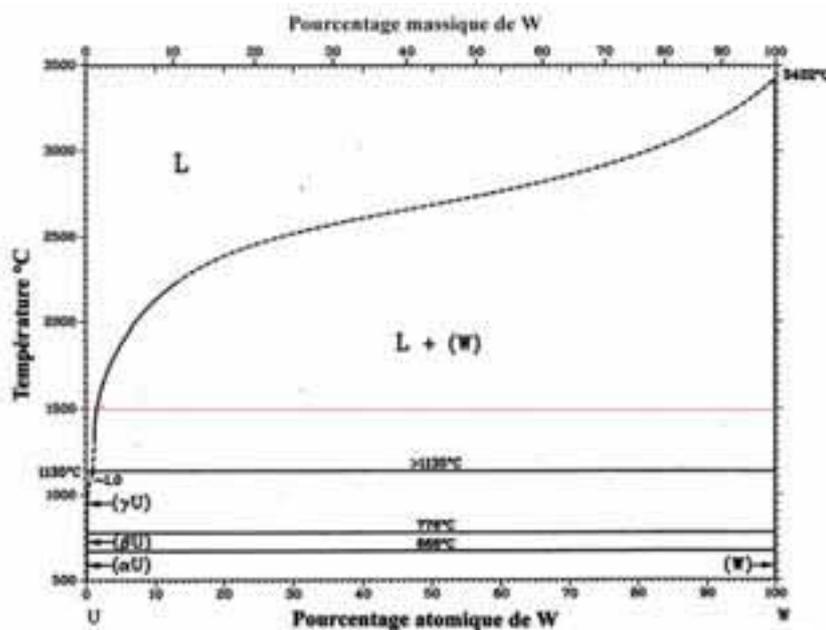


Figure 1. Diagramme de phases pour le système U-W [2].

Dans le cas de la CVD, il est nécessaire de travailler à haute température (1000 °C) et cela se traduit par une fissuration importante des dépôts à cause des contraintes résiduelles d'origine thermomécanique qui s'établissent entre le substrat et le revêtement. Pour remédier à ce problème, une autre technique de dépôt doit être explorée afin d'abaisser la température de dépôt. Ceci est évalué en utilisant l'évaporation réactive assistée par plasma, ARE. Cependant, le problème des contraintes résiduelles risque de se révéler lors de l'utilisation en température du dispositif (~ 1200 °C).

Les propriétés finales d'un revêtement sont dépendantes de la microstructure qui est influencée par la nature des matériaux (dépôt et substrat) et par les paramètres opératoires. Ainsi, un contrôle des paramètres expérimentaux pour l'obtention des revêtements de TiC et/ou TiN peut améliorer la résistance à la fissuration, ce qui pourrait empêcher d'atteindre la contrainte à la rupture du dépôt.

Une tendance récente pour l'amélioration des performances d'un matériau est l'application des revêtements en forme de multicouches. Cette voie permet, soit d'éviter la formation des fissures, soit de dévier les fissures créées à l'interphase entre deux couches. Dans certains cas, les multicouches peuvent également présenter un gradient de propriétés [5].

La protection du dispositif de tungstène pourrait être assurée par l'élaboration d'un dépôt multicouche (avec des couches de nature différente) ou par l'élaboration d'un dépôt monolithique présentant une bonne résistance à la fissuration.

La démarche qui a été entreprise pour atteindre notre objectif s'est déroulée en quatre étapes qui consistaient à analyser les défaillances du système W/U, à procéder à une sélection des matériaux pour l'élaboration d'une couche mince susceptible d'améliorer les performances du système, à proposer des procédés d'élaboration adaptés pour ce dépôt et enfin à évaluer les différents choix ainsi que l'efficacité des dépôts proposés.

Ce mémoire est présenté en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la sélection des matériaux, selon des critères thermodynamiques, cinétiques et mécaniques, capables de protéger un dispositif de W. Une étude bibliographique est ensuite présentée portant sur les techniques de dépôt utilisées et sur les propriétés de ces dépôts.

Le deuxième chapitre présente certains aspects techniques des deux méthodes d'élaboration (CVD et ARE), conduisant au dépôt de films de TiC et de TiN. Dans un premier temps, nous présentons une sélection des précurseurs nécessaires pour la fabrication des films par CVD à haute température, ainsi que les paramètres opératoires utilisés pour leur élaboration en utilisant un réacteur vertical à parois froides que nous avons conçu et dans un second temps, nous présentons quelques aspects techniques de l'appareillage d'évaporation réactive assistée par plasma pour l'élaboration des films à basse et moyenne température.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation physico-chimique des dépôts obtenus par CVD et par ARE, ainsi que la démarche conduisant à l'élaboration d'un dépôt étanche et stable. Dans un premier temps, nous présentons une caractérisation de la microstructure et du comportement à la fissuration des films de TiN déposés en fonction de la dilution (α) du précurseur de titane. Nous réalisons ensuite une étude expérimentale du dépôt de TiC en fonction de cette dilution α et des paramètres opératoires conduisant à l'obtention d'un dépôt de TiC stœchiométrique et non fissuré. La deuxième partie de ce chapitre porte sur la caractérisation de la microstructure et le mode de croissance des dépôts de carbure et de nitrure de titane élaborés par ARE. Nous présentons ensuite une évaluation de la tenue à la fissuration à 1000 °C, pour comparer le comportement à la fissuration des deux techniques de dépôt. La corrélation des résultats permettra la détermination des meilleures conditions opératoires compte tenu de l'objectif fixé.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la texturation et des contraintes résiduelles dans les dépôts. Après avoir défini le coefficient de texture, nous présentons les résultats caractéristiques des films de TiC et de TiN élaborés par CVD et par ARE et faisons une corrélation entre les différents paramètres expérimentaux. Ces résultats sont comparés ensuite avec les figures de pôles correspondantes. Dans la deuxième partie de ce chapitre, après avoir fait une brève description de la méthode de $\sin^2\psi$ pour l'évaluation des contraintes résiduelles, nous présentons les résultats de l'étude, afin d'établir les relations entre les paramètres expérimentaux, les caractéristiques de la microstructure et le niveau de contraintes internes dans les différentes couches. Le comportement à la fissuration de tous les revêtements est corrélé avec l'état des contraintes ainsi qu'à leur taille de grain.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

	Page
Introduction	1
Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I.1. Sélection des matériaux	11
I.1.1. Classification de matériaux durs	11
I.1.2. Propriétés mécaniques et physiques de matériaux durs	12
I.1.3. Propriétés et performances du revêtement recherché	13
I.1.4. Stabilité thermodynamique	14
I.1.4.1. Equilibre thermodynamique dans le système W-Ti-C	14
I.1.4.2. Equilibre thermodynamique dans le système Ti-C-U	15
I.1.5. Origine des contraintes résiduelles ou internes dans les dépôts	16
I.1.6. Orientation préférentielle d'un matériau	18
I.1.7. Conclusion	18
I.2. Caractéristiques et propriétés du carbure et du nitrure de titane	19
I.2.1. Structure cristalline	19
I.2.2. Les composés TiC_x et TiN_x dans les diagrammes de phases Ti-C et Ti-N	19
I.2.3. Caractéristiques et propriétés	20
I.2.3.1. Quelques caractéristiques atomiques du carbone, de l'azote et du titane	20
I.2.3.2. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane	21
I.2.4. Domaines d'application	23
I.2.4.1. Carbure de titane	23
I.2.4.2. Nitrure de titane	23
I.2.5. Procédés d'élaboration	24
I.2.6. Morphologie des couches minces	24
I.2.6.1. Modèle SZM	24
I.2.6.2. Modèle de Thornton	25
I.3. Films de TiC et de TiN élaborés par PVD	27
I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur PVD	27
I.3.1.1. Evaporation	27
I.3.1.2. Pulvérisation cathodique	29
I.3.2. Influence des paramètres expérimentaux	30
I.3.2.1. Influence de la pression partielle du gaz réactif	30
I.3.2.1.1. Films de TiN	30
I.3.2.1.2. Films de TiC	33
I.3.2.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la structure cristalline et la stœchiométrie des films	34
I.3.2.3. Conclusion	35
I.3.2.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la texture des films	36

	Page
I.3.2.5. Influence des paramètres expérimentaux sur le niveau des contraintes résiduelles dans les films	37
I.3.2.6. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des films	40
I.3.2.7. Conclusion	41
I.4. Films de TiC et de TiN obtenus par CVD	41
I.4.1. Précurseurs	41
I.4.2. Influence des paramètres expérimentaux	41
I.4.3. Influence du rapport C/Ti	43
I.4.4. Influence de la température de dépôt	44
I.4.5. Cinétique de la réaction	45
I.4.6. Influence de la pression totale	45
I.4.7. Influence de la nature du substrat	45
I.4.8. Influence de la concentration de TiCl ₄ (dilution)	47
I.4.9. Modes de croissance	47
I.4.10. Conclusion	48
CONCLUSION	49
Références bibliographiques	50

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Sélection des matériaux

I.1.1. Classification de matériaux durs

Les matériaux possédant une dureté élevée et susceptibles d'être utilisés comme revêtements durs ont été classés par Holleck en fonction de la nature de leur liaison chimique, comme le montre la figure I.1 :

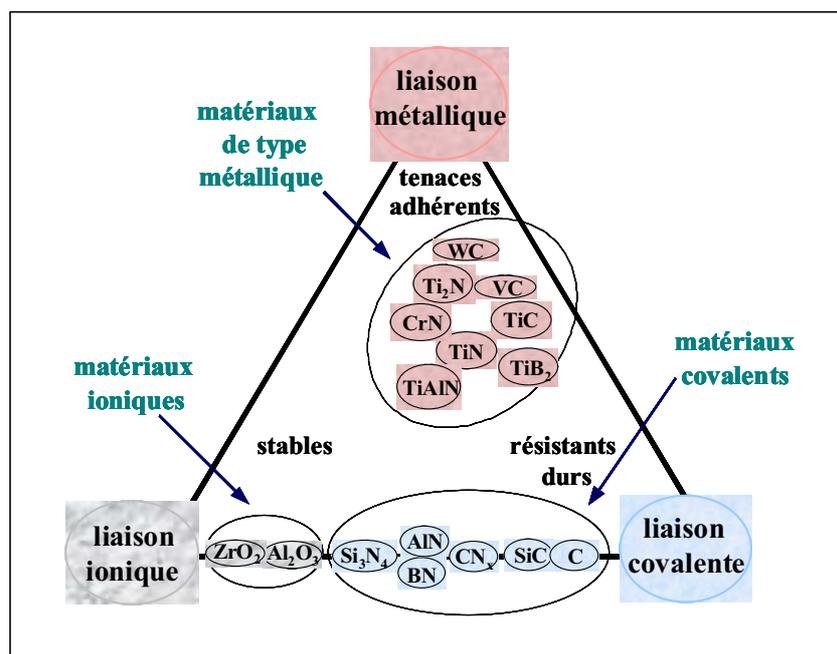


Figure I.1. Classification des matériaux durs [6].

Matériaux à **caractère métallique**: (borures, carbures et nitrures de métaux de transition).

Matériaux à **caractère covalent**: (borures, carbures et nitrures de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant).

Matériaux à **caractère ionique**: (oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane et de béryllium).

Les propriétés d'un matériau varient en fonction de la position de celui-ci dans la figure. Ainsi, les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence, car en général, les interfaces cohérentes ou semi-cohérentes (présentant une faible énergie d'interface) sont développées avec les substrats métalliques, les matériaux à caractère covalent montrent une dureté très élevée et enfin, les matériaux à caractère ionique présentent une bonne stabilité chimique.

Cette classification sert à comprendre le comportement de ces matériaux comme revêtements durs pour une application particulière. L'application de ce type de films pour la protection des surfaces a connu un grand essor depuis une vingtaine d'années.

I.1.2. Propriétés mécaniques et physiques de matériaux durs

Les propriétés de divers matériaux durs sont données dans le tableau I, tout en sachant que ces propriétés sont très dépendantes de la technique d'élaboration. Il existe un grand nombre de composés possédant une dureté élevée. Cependant, pour réussir la conception d'un revêtement, il est nécessaire de faire une bonne sélection des matériaux ainsi qu'une bonne sélection de la technique d'élaboration, en prenant en compte des critères thermodynamiques, mécaniques et physiques.

Tableau I.I. Propriétés mécaniques et physiques des matériaux durs [7].

Type de matériaux	Matériaux	Densité	Point de fusion (°C)	Dureté (HV) Vickers	Module d'Young (GPa)	Résistivité électrique ($\mu\Omega$ cm)	Coefficient de dilatation thermique (CDT) $10^{-6} K^{-1}$
métalliques	TiB ₂	4.50	3225	3000	560	7.0	7.8
	TiC	4.93	3067	2800	470	50	8.0-8.5
	TiN	5.40	2950	2300	250 *	25	9.4
	ZrB ₂	6.11	3245	2300	540	6	5.9
	ZrC	6.63	3445	2560	400	42	7.0-7.4
	ZrN	7.32	2982	1600	510	21	7.20
	VB ₂	5.05	2747	2150	510	13	7.6
	VC	5.41	2648	2900	430	59	7.3
	VN	6.11	2177	1560	460	85	9.20
	CrB ₂	5.58	2188	2250	540	18	10.5
	CrN	6.12	1050	1100	400	640	2.3
WC	15.72	2776	2350	720	17	3.8-3.9	
covalents	B ₄ C	2.52	2450	3-4000	441	5x10 ⁵	4.5 (5.6)
	BN	3.48	2730	~ 5000	660	10 ¹⁸	xxx
	C (diamant)	3.52	3800	~ 8000	910	10 ²⁰	1.0
	SiC- β (1000°C)	3.22	2500	2600	400	8000	4.5
	Si ₃ N ₄	3.19	1900	1720	210	10 ¹⁸	2.5
	AlN	3.26	2250	1230	350	10 ¹⁵	5.7
ioniques	Al ₂ O ₃	3.98	2047	2100	400	10 ²⁰	8.4
	TiO ₂	4.25	1867	1100	205	xxx	9.0
	ZrO ₂	5.76	2677	1200	190	10 ¹⁶	11 (7.6)
	HfO ₂	10.2	2900	780	xxx	xxx	6.5
	MgO	3.77	2827	750	320	10 ¹²	13.0
substrats	W	19.3	3410	xxx	407	30	4.45
	WC-6Co	xxx	xxx	1500	640	xxx	5.40
	Acier rapide HSS	xxx	xxx	800-1000	250	xxx	12-15

* valeur rapportée par Pierson [8]

Les caractéristiques qu'on peut tirer de ce tableau sont les suivantes :

Tous ces matériaux possèdent une dureté et un point de fusion élevés.

Comme la fragilité est liée à la dureté, les matériaux à liaison ionique exhibent une faible résistance à la fissuration.

Le module d'Young des matériaux à liaison ionique est le plus faible.

Le coefficient de dilation thermique (CDT) augmente, en général, des matériaux à liaison covalente vers les matériaux à liaison métallique, en passant par les matériaux à liaison ionique.

Quant aux substrats, il existe une température limite de dépôt pour éviter une transformation potentielle (recristallisation, transformation de phases ou vieillissement). Ainsi, la température de dépôt limite pour les aciers rapides doit être inférieure à 700 °C, alors que pour le tungstène et le carbure cémenté il n'y a pas de limite, en raison de leur point de fusion élevé. Néanmoins, pour les carbures cémentés, il est nécessaire d'éviter la décarburation entraînant la formation de la phase η ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ou $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$).

Dans le cas des matériaux structuraux liés à des types de sollicitations complexes, l'approche initiale consiste à déterminer les paramètres responsables de l'endommagement et les types de sollicitations globales ou locales. Après une analyse de l'évolution du matériau, il est possible de définir des critères de sélection et de prévoir les propriétés (chimiques, mécaniques, physiques) de façon à répondre aux performances du revêtement.

I.1.3. Propriétés et performances du revêtement recherché

Une des motivations de cette étude a été la conception et la réalisation d'un revêtement pour la protection d'un dispositif de tungstène vis-à-vis de l'uranium liquide. Il est donc évident que ce revêtement doit:

présenter une bonne adhérence au substrat,

montrer une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du tungstène mais également, vis-à-vis du métal liquide (atmosphère),

être réfractaire et résister aux chocs thermiques,

être étanche pour éviter le contact entre le tungstène et l'uranium,

présenter une dureté élevée et posséder une bonne résistance à l'érosion.

Lors de la sélection du ou des matériaux qui seront appliqués comme revêtements, divers problèmes sont rencontrés, car il est très difficile de satisfaire toutes les propriétés simultanément. Sur notre système **revêtement/dispositif de tungstène**, un revêtement

monolithique pourrait difficilement satisfaire toutes les propriétés requises, car l'adhérence et la ténacité sont opposées à la résistance mécanique et la dureté.

Compte tenu des propriétés et des performances du revêtement, il est intéressant de remarquer que pour les matériaux présentés dans la figure I.1, les composés à caractère métallique semblent les mieux adaptés comme candidats pour la protection du dispositif. Or, les borures, nitrures et carbures de métaux de transition (ex. TiB_2 , TiN , TiC) sont bien connus comme matériaux réfractaires possédant une dureté et un module d'Young élevés et une bonne stabilité chimique (bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion). Cependant, leur fragilité induit une faible résistance à la fissuration.

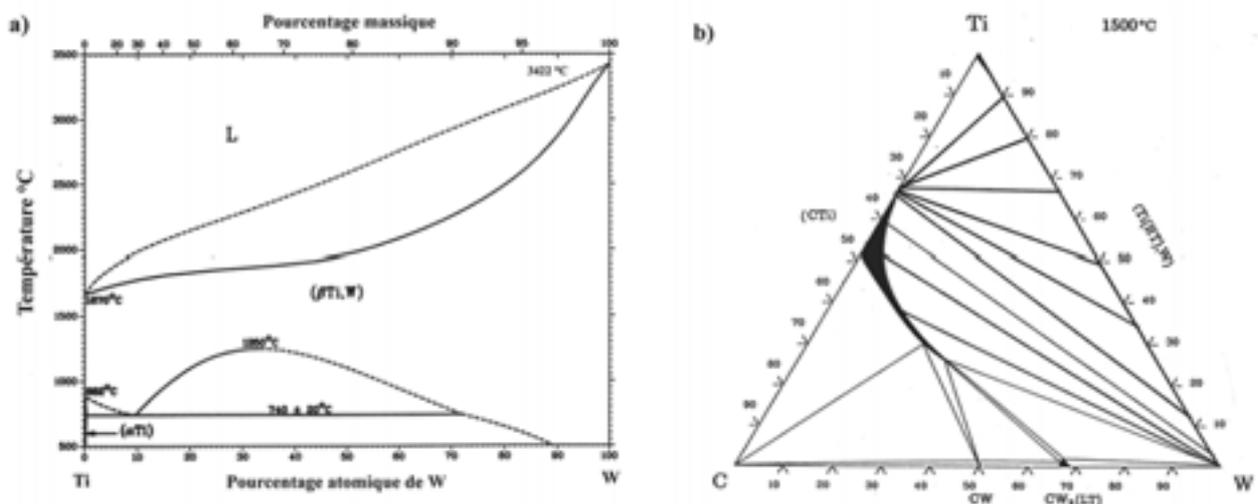
Lors d'une analyse plus exhaustive des propriétés de ce groupe de matériaux, **le carbure et le nitrure de titane** (TiC et TiN) ont été retenus, car ils présentent la plupart des propriétés mécaniques recherchées.

I.1.4. Stabilité thermodynamique

Reste à analyser la stabilité thermodynamique de ces revêtements vis-à-vis du tungstène et de l'uranium, tout en sachant que lors de la formation d'un composé, il faut tenir compte des aspects thermodynamiques mais également des aspects cinétiques. Les systèmes W/TiC et TiC/U seront analysés comme exemple à 1500 °C .

I.1.4.1. Equilibre thermodynamique dans le système W-Ti-C

La figure I.2a montre le diagramme d'équilibre Ti-W. Il est évident que le titane présente une solution solide complète dans le tungstène. De la coupe isotherme à 1500 °C du diagramme d'équilibre W-Ti-C (figure I.2b), on remarque que toute la solution solide est en équilibre thermodynamique avec la phase TiC_x (liaison par des conodes sur le diagramme).



I.1.4.2. Equilibre thermodynamique dans le système Ti-C-U

En ce qui concerne la stabilité thermodynamique entre le revêtement de TiC_x et l'uranium liquide, selon le diagramme de phases du système Ti-C-U (figure I.3a), l'équilibre thermodynamique est établi entre la phase TiC_x et l'uranium liquide avec du carbone en solution (liaison par le conode). Lorsque la phase de TiC_x est de plus en plus riche en titane, la quantité de carbone en solution diminue. De même, le titane et l'uranium forment une solution solide (figure I.3b).

En outre, la phase stœchiométrique de carbure de titane ne se trouve pas en équilibre avec la phase liquide d'uranium, car il existerait une dissolution de carbone qui formerait la phase de carbure d'uranium (CU). Ainsi, cet équilibre thermodynamique est établi entre la phase liquide d'uranium (avec du titane et du carbone en solution), la phase de TiC_x et la phase de CU. La formation de ces composés dépend de la thermodynamique mais également de la cinétique de formation.

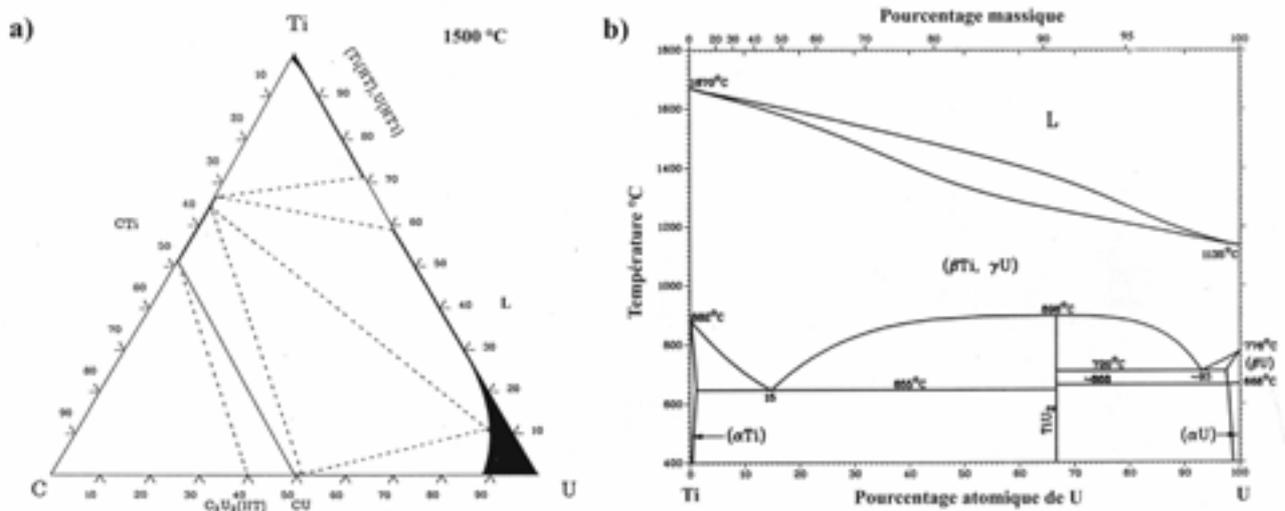


Figure I.3. a) Coupe isotherme à 1500 °C du diagramme de phases du système Ti-C-U [9], b) diagramme d'équilibre Ti-U [2].

Il résulte des deux diagrammes précédents (figures I.2b et I.3a) que d'une part, le tungstène se trouve en équilibre avec le revêtement de TiC_x et d'autre part que le TiC_x se trouve également en équilibre avec l'uranium liquide (avec un quantité de carbone en solution).

Comme la température de fusion du W est très élevée (3422 °C), plusieurs techniques d'élaboration à haute température pourraient être utilisées. Cependant, un niveau élevé des contraintes résiduelles dans le revêtement lors du refroidissement (contraintes thermiques), peut provoquer sa fissuration et par conséquent l'endommagement du dispositif revêtement protecteur/W.

Les revêtements de TiC et de TiN peuvent être élaborés par des techniques de dépôt physique à basse et moyenne température (Physical Vapor Deposition, PVD) et des techniques de dépôt chimique à moyenne et haute température (Chemical Vapor Deposition, CVD). Chaque technique offre de nombreux avantages mais aussi des inconvénients.

I.1.5. Origine des contraintes résiduelles ou internes dans les dépôts

Il est connu que les contraintes résiduelles ou internes dans une couche mince sont la résultante d'une *composante thermique*, due à la différence des coefficients de dilatation thermique (CDT) et des propriétés physiques (E , ν) entre le substrat et la couche, et une *composante intrinsèque* à la couche induite lors de la croissance (incorporation des impuretés et/ou de défauts structuraux).

Les contraintes intrinsèques sont relativement très faibles pour les couches élaborées par CVD, car la haute température favorise l'élimination des défauts dans le réseau cristallin. Les contraintes thermiques sont une fonction directe de la différence des CDT entre le substrat et la couche (phénomène de contraction) ; elles apparaissent lors du refroidissement, après élaboration du dépôt ($\alpha_W = 0.3158$ nm, $\alpha_{TiC} = 0.4327$ nm, $\alpha_{TiN} = 0.4241$ nm). Pour ces couches, les contraintes d'origine thermique sont souvent prépondérantes.

Etant donné que les couches obtenues par PVD sont élaborées à relativement basse température, l'élimination de défauts internes (micro-porosité ouverte) est plus difficile entraînant ainsi un niveau plus élevé de contraintes intrinsèques.

La technique de diffraction de rayons X est un outil non destructif souvent utilisé pour faire une évaluation du niveau de contraintes résiduelles sur la région de pénétration de rayons X (quelques microns) dans les matériaux polycristallins par la méthode de $\sin^2\psi$ [10,11]. Or, les films élaborés par CVD et/ou par PVD présentent, dans la plupart de cas, une orientation préférentielle et par conséquent, cette méthode est modifiée [10,12-15].

D'après la théorie de l'élasticité et pour le cas d'une couche mince déposée sur un substrat d'épaisseur élevée ($e_{couche}/e_{substrat} \ll 1$), le niveau des contraintes thermiques dans un matériau isotrope est donné par l'équation suivante [16]:

$$\sigma_{couche} = \frac{E_{couche} (\alpha_{substrat} - \alpha_{couche}) \bullet T}{(1 - \nu_{couche})} \quad (1)$$

où, σ_{couche} est la valeur de la contrainte d'origine thermique dans la couche (Pa),

E_{couche} , le module d'Young de la couche (Pa),

α , le CDT (K^{-1}) de la couche ou du substrat,

• $T = (T_{ref} - T_{dépôt})$, la différence entre la température de référence et la température de dépôt (K),

ν_{couche} , le coefficient de Poisson de la couche.

Il est clair que les contraintes thermo-mécaniques dans un matériau sont directement proportionnelles au $\bullet T$. Pour diminuer l'effet des contraintes d'origine thermique, une autre source d'activation favorisant le dépôt doit être trouvée afin d'abaisser la température de dépôt. Par exemple, l'utilisation d'un plasma permet de favoriser les conditions de dépôt en limitant la température du substrat.

Le niveau de contraintes résiduelles dans les films est très dépendant des conditions opératoires, ainsi que des propriétés du couplage film/substrat. Lorsque le CDT du substrat est supérieur à celui du film, lors du refroidissement, des contraintes en compression se développent dans le film. En revanche, si le CDT du film est supérieur à celui du substrat, un grand niveau de contraintes en tension se développe dans le film.

Le CDT des couches de TiC et de TiN est plus élevé que celui du tungstène. Lors du refroidissement, le retrait de la couche est plus élevé que celui du substrat, entraînant ainsi une mise en tension de la couche (figure I.4). La fissuration de cette dernière permet la relaxation des contraintes.

Selon l'équation (1), il est à noter d'une part, que les propriétés physiques (E , ν et α) de la couche sont directement liées à la nature du matériau et d'autre part, le paramètre $\bullet T$ dépend uniquement du procédé d'élaboration. Ici, on suppose que les propriétés du substrat ne sont pas modifiables.

Si on prend en compte uniquement les propriétés physiques de ces matériaux (considérés comme isotropes et mono-cristallins), le système W/TiN serait plus favorable d'un point de vue mécanique, car celui-ci développerait un état de contraintes (d'origine thermique) plus faible que celui du couple W/TiC. Cependant, il faut également considérer l'élaboration et caractérisation (chimique, morphologique, etc.) pour justifier d'un choix. Ces points seront abordés dans les chapitres suivants.

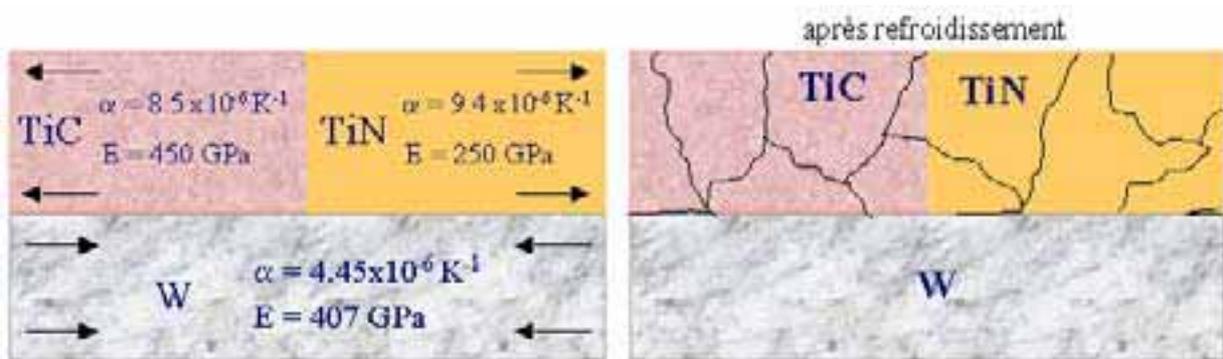


Figure I.4. Diagramme schématisé de la fissuration lors du refroidissement.

I.1.6. Orientation préférentielle d'un matériau

Dans un matériau polycristallin chaque grain possède une orientation cristallographique différente vis-à-vis de ses voisins. L'orientation présente dans la totalité du matériau est dite orientation aléatoire. En revanche, une orientation privilégiée sur la surface d'un matériau est appelée orientation préférentielle ou texture. L'expérience montre que cette propriété est commune dans l'élaboration des couches minces.

Pour un matériau anisotrope, l'orientation préférentielle d'un film peut souvent modifier les propriétés finales, car il présentera des propriétés directionnelles qui seront ou ne seront pas convenables pour une application bien précise.

Une orientation préférentielle particulière se présente dans le cas d'une texture de fibre : les cristallites individuelles dans un fil métallique étiré sont tellement orientées que la même direction cristallographique $[uvw]$ dans la plupart des grains est parallèle ou presque parallèle à l'axe du fil, où uvw sont les indices de la direction. Autrement dit, dans certaines phases, les cristallites n'ont ni l'orientation constante (cas d'un monocristal) ni la répartition purement aléatoire d'une poudre fine et homogène. Cette condition est nommée, texture de fibre [11], puisqu'une texture similaire est présente dans les fibres naturelles ou synthétiques.

Les matériaux présentant une texture de fibre possèdent une symétrie de rotation autour d'un axe, de telle sorte que toutes les orientations cristallines autour de cet axe sont également probables. C'est pourquoi une texture de fibre est attendue dans les matériaux présentant une symétrie de rotation autour d'un axe, par exemple dans les films élaborés par électrodéposition, par évaporation, par CVD, etc. Dans ce cas là, l'axe de la fibre sera perpendiculaire au plan privilégié sur la surface du film et parallèle à l'axe de la direction de croissance des cristaux colonnaires.

I.1.7. Conclusion

D'après ce qui précède, les matériaux à caractère métallique semblent être les matériaux les mieux adaptés pour améliorer la performance du système W/U. En particulier, les composés de titane qui présentent les propriétés recherchées sont relativement faciles à obtenir, quelle que soit la technique d'élaboration.

Lors d'une analyse de la stabilité thermodynamique, il résulte des diagrammes d'équilibre que pour le système W/U, d'une part le W se trouve en équilibre avec la phase TiC_x (quelle que soit la valeur de x) et d'autre part, le TiC_x (riche en titane) se trouve également en équilibre avec l'uranium liquide. Ainsi, ce matériau semble être un bon candidat comme revêtement protecteur du tungstène vis-à-vis de l'uranium liquide. Compte tenu des similitudes entre TiC et TiN , nous étudierons ces deux revêtements.

I.2. Caractéristiques et propriétés du carbure et du nitrure de titane

I.2.1. Structure cristalline

Le carbure et le nitrure de titane cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Son groupe spatial est le $Fm\bar{3}m$ (225) avec un paramètre de maille (a) très proche ($a_{TiC} = 0.4328$ nm et $a_{TiN} = 0.4241$ nm). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone ou d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I.5).

Bien que le TiC et le TiN soient classés comme matériaux à liaison métallique, ils ont aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état $2p$ du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique le sont par le caractère métallique.

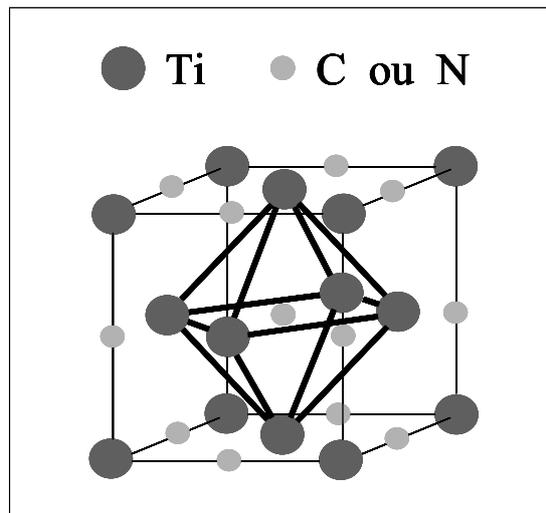


Figure I.5. Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC ou le TiN.

I.2.2. Les composés TiC_x et TiN_x dans les diagrammes de phases Ti-C et Ti-N

Le diagramme de phases du système Ti-C est montré dans la figure I.6a. La phase cfc de carbure de titane, TiC_x , possède un large domaine d'existence ($0.5 < x < 0.98$), avec un paramètre de maille, a , qui varie en fonction de la composition, (figure I.7). Ce comportement est expliqué par la présence de lacunes de carbone dans le réseau. Le a_{TiC_x} le plus élevé est obtenu pour un rapport $C/Ti \approx 0.85$ et non pour TiC stœchiométrique. Le carbone est un élément stabilisant la phase α du titane. Sa solubilité maximale, dans la phase hexagonale de titane du type $P6_3/mmc$, est très faible (d'environ 1.6 % at.) à une température inférieure à 920 °C et la solubilité dans la phase β de titane du type $Im\bar{3}m$ est inférieure à 0.7 % at. à une température inférieure à 1670 °C.

Quant au système Ti-N, son diagramme de phases est montré dans la figure I.6b. Les solutions solides de titane, de basse température (Ti- α , avec une structure hexagonale compacte) et de haute température (Ti- β , avec une structure cubique centrée) présentent un large domaine de composition. La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine d'existence entre TiN_{0.6} et TiN_{1.1}. Sa couleur est liée à la teneur en azote. Ainsi, la coloration **dorée** est présente quand il s'agit de la phase stœchiométrique, **argentée** quand $x < 1$ et **cuivrée** quand $x > 1$. Les propriétés mécaniques et physiques sont donnés dans le tableau I.

I.2.3. Caractéristiques et propriétés

I.2.3.1. Quelques caractéristiques atomiques du carbone, de l'azote et du titane

Le tableau I.II donne les valeurs de l'électronégativité, le numéro et le rayon atomique de C, N et Ti. Il est à noter que l'électronégativité d'un élément n'est pas une valeur fixe, car elle dépend de l'état de valence et que le rayon atomique peut aussi varier, car la taille est associée à une fonction d'onde et à son état d'hybridation. Cependant, ces valeurs donnent un très bonne idée de comparaison.

Tableau I.II. Electronégativité et rayon atomique du carbone, de l'azote et du titane [8].

ELEMENT	C	N	Ti
Electronégativité	2.5	3.0	1.5
Numéro atomique	6	7	22
Rayon atomique (nm)	0.078	0.074	0.1467

Quant aux facteurs qui déterminent la nature d'un composé, trois sont les caractéristiques atomiques jouant un rôle important dans la formation d'un carbure [8] ou d'un nitrure :

la différence d'électronégativité entre un élément et un autre. *Il est à noter que pour la formation d'un carbure ou d'un nitrure de titane cette différence est importante.*

la taille respective des atomes. Le carbone et l'azote possèdent un rayon atomique très petit. Lorsque la différence de taille est grande, la formation d'un composé interstitiel est favorisé (par exemple TiC, TiN) et lorsque cette différence est faible, la formation d'un composé covalent est présent (par exemple SiC).

la nature de la liaison chimique de ces atomes. Une grande différence en électronégativité favorise une liaison ionique, alors qu'une faible différence favorise la liaison covalente.

I.2.3.2. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane

Le TiC possède une énergie de liaison (**Ti-C**) et un caractère réfractaire plus élevés que le TiN (pour une liaison **Ti-N**). Les propriétés, telles que le point de fusion, la dureté, la résistivité électrique, etc., de ces deux matériaux sont fortement liées à cette énergie de liaison (voir tableau ci-dessous).

Etant donné le large domaine de composition et la présence de défauts cristallins dans les réseaux, il existe une grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature en ce qui concerne les propriétés du carbure et du nitrure de titane. Une autre raison de cette diversité provient de l'effet des impuretés, comme par exemple la présence d'oxygène, qui a tendance à noircir le matériau selon la proportion présente. Le tableau I.III montre un résumé des propriétés.

Tableau I.III. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane [8].

CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES	TiC	TiN
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl $a = 0.4328 \text{ nm}$	cfc de type NaCl $a = 0.424 \text{ nm}$
Groupe spatial	<i>Fm3m</i>	<i>Fm3m</i>
Composition	TiC _{0.47} à TiC _{0.99}	TiN _{0.6} à TiN _{1.1}
Masse moléculaire (g/mol)	59.91	64.95
Densité	4.91	5.40
Point de fusion (°C)	3067	2950
Energie de liaison, E _o (eV)	14.66	13.24
Chaleur spécifique (C _p , J/mol K)	33.80	33.74
Chaleur de formation (-ΔH _f) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	184.6	338
Conductivité thermique, K (W/m•°C)	21	19.2
Coefficient de dilatation thermique, CDT x10 ⁻⁶ /°C	7.40	9.35
Résistivité électrique (μΩ•cm)	50 ± 10	20 ± 10
Température de transition de supraconductivité (K)	1.15	5.6
Dureté Vickers (GPa)	28 - 35	18 - 21
Module d'élasticité (GPa)	410 - 510	251
Coefficient de poisson	0.30	0.191
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 800 °C	Elle commence à partir de 800 °C à l'air
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO ₃ et HF.	Stable à température ambiante et légère attaque avec solutions acides.

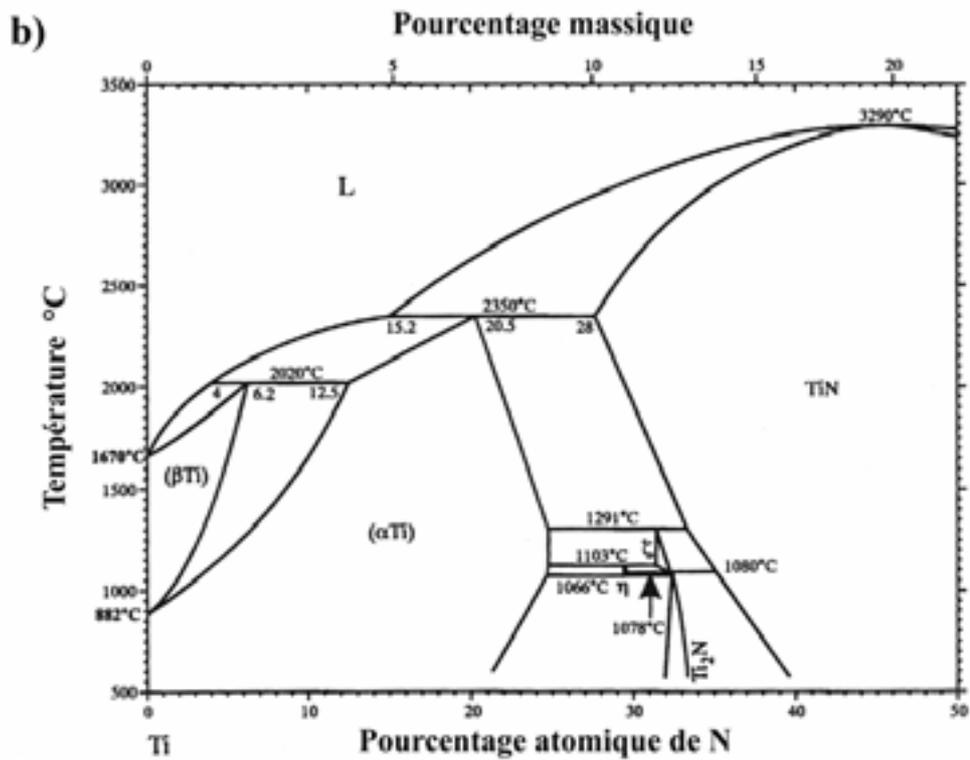
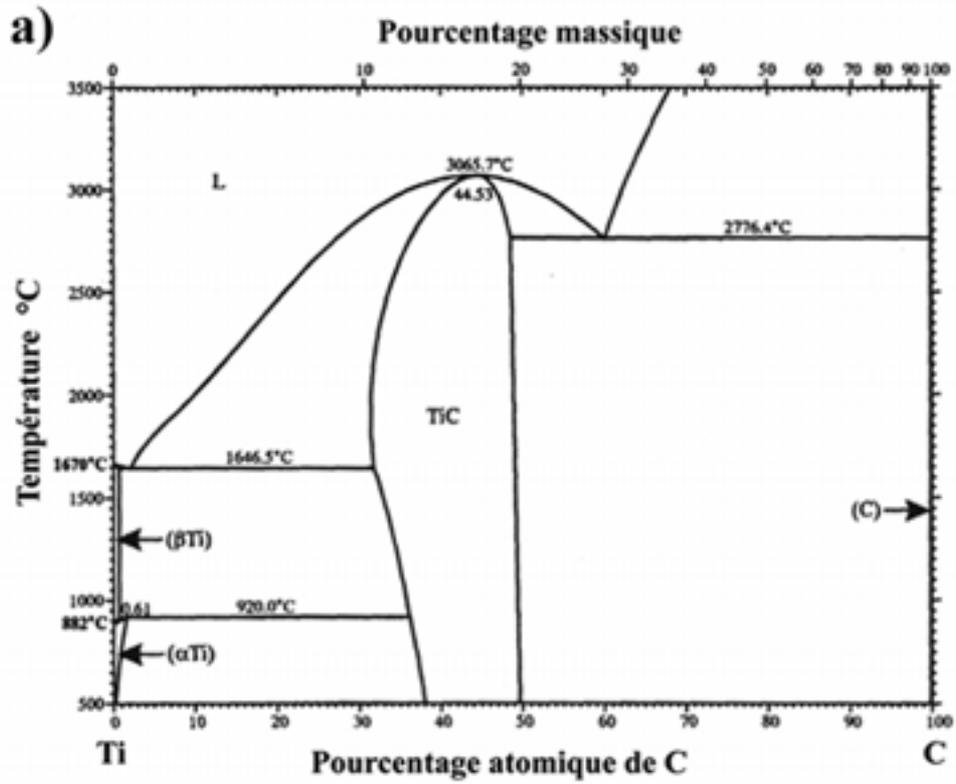


Figure I.6. Diagrammes de phases du système, a) Ti-C et b) Ti-N [17].

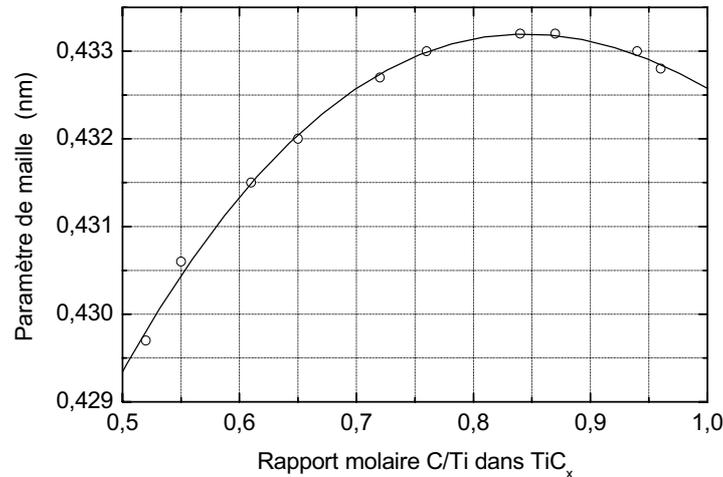


Figure I.7. Variation du paramètre de maille du carbure de titane en fonction de la composition [8].

I.2.4. Domaines d'application

I.2.4.1. Carbure de titane

Le carbure de titane, TiC est bien connu comme matériau réfractaire possédant un faible nombre atomique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, cependant il présente une faible résistance à la fissuration.

Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple parois primaires, limiteurs du plasma) [18] et comme barrière de diffusion. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

barrière de diffusion pour les carbures cémentés ($WC-Co$) [19,20],

barrière thermique [8],

revêtement pour les outils de coupe et pour les moules (outils de préforme) [20-22],

revêtement pour des applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteur, dispositifs confinant le plasma, etc.) [18,23-25],

revêtement pour les outils de moulage dans la fabrication des plastiques [8].

I.2.4.2. Nitrure de titane

Le nitrure de titane est aussi un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité chimique et thermique, il est utilisé comme barrière de diffusion. Un résumé des applications est donné à la page suivante :

barrière de diffusion pour les fibres de tungstène, il a été utilisé à l'interphase entre le tungstène et une matrice composite à base de Ni [26], et comme barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co), pour éviter la décarburation,

barrière de diffusion pour les dispositifs semi-conducteurs dans les systèmes Si/TiN/(Al, Ti, Pt) et Ag/TiN/Si [27], pour éviter l'interdiffusion de Si et Al qui provoque un endommagement du dispositif [1],

revêtement pour les outils de coupe et pour les outils de préforme [19,28],

revêtement de décoration, pour sa coloration jaune métallique [8,27],

revêtement pour l'outillage chirurgical [8] pour ses propriétés tribologiques dans les pièces en frottement.

I.2.5. Procédés d'élaboration

Ces revêtements sont élaborés par des nombreuses techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD en anglais) classique à haute température (950 - 1150 °C) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD en anglais) à basse et moyenne température (200 °C et 500 °C).

I.2.6. Morphologie des couches minces

Le développement, la classification et l'influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie et la microstructure des couches minces ont été étudiés depuis une trentaine d'années. Cette classification est utilisée comme un moyen classique pour la description et surtout la comparaison des morphologies obtenues par différentes techniques de dépôts comme la PVD et la CVD. Ainsi, le système de classification le plus connu est celui proposé par Movchan et Demchischin [29], dit SZM, et modifié par Thornton [30].

I.2.6.1 Modèle SZM

Le système de classification structurale nommé SZM (Structure Zone Model en anglais) a été proposé par Movchan et Demchischin pour des microstructures de couches épaisses élaborées par PVD et observées au microscope optique. Ils proposent trois zones pour la description de la microstructure développée par évaporation en fonction de la température homologue T/T_m , où T est la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau déposé.

zone I ($T/T_m < 0.3$). Cette zone se présente à basse température. Dans ce domaine de température les effets d'ombre dus aux rugosités du substrat sont prépondérants. De plus, la température étant très basse, l'énergie d'activation de la diffusion de surface est très faible, les dépôts présentent une structure colonnaire de type "chou-fleur". La compacité de la couche est très faible.

zone II ($0.3 < T/T_m < 0.5$) La température plus élevée favorise l'activation de la diffusion de surface. De ce fait, la taille des grains et la compacité augmentent. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire avec une surface plus lisse.

zone III ($0.5 < T/T_m < 1.0$) Dans cette zone les phénomènes de diffusion, relaxation et recristallisation deviennent prépondérants. Les couches obtenues sont très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

I.2.6.2. Modèle de Thornton

Thornton a développé une approche basée sur le model SZM pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression d'argon en fonction de T/T_m . Les films ont été observés au microscope électronique à balayage (MEB) en section transverse.

Il a observé les mêmes phénomènes que Movchan et Demchischin, mais une zone supplémentaire (région de transition) a été mise en évidence, appelée **zone T**. Celle ci est constituée de grains avec une forme fibreuse sans la microporosité observée dans la zone I, (figure I.8). Dans ce cas, la diffusion des atomes est juste suffisante pour éliminer les effets d'ombre du substrat.

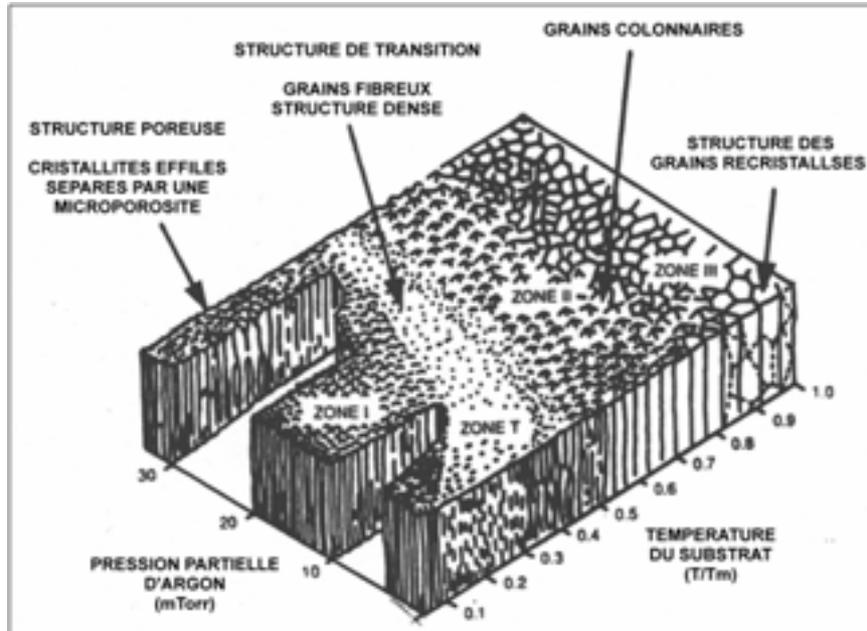


Figure I.8. Modèle structural proposé par Thornton [30].

Quant aux films obtenus par CVD, l'effet de la température sur la structure est différent à celui de la PVD. En général, les températures utilisées en CVD favorisent la diffusion de surface, par conséquent, les structures liées aux *zone II* et *zone III* du model SZM sont souvent présentes.

Néanmoins, l'effet de la température peut entraîner une co-déposition des impuretés, limitant ainsi les effets de diffusion. Ces impuretés provoquent souvent un affinement structural dans la couche.

En général, dans la technique CVD, les mécanismes cinétiques de surface et de transport de masse ont une forte influence sur la morphologie de la couche. Ainsi, la vitesse de croissance dépend fortement du transport de masse dans la phase gazeuse à une température élevée, alors que cette vitesse est contrôlée par le mécanisme cinétique des réactions à basse température. Dans le premier cas, une structure colonnaire à facettes est favorisée (similaire à la *zone II* du model SZM) et dans le second cas, une structure effilée est présente (similaire à la *zone I*) [31].

Une illustration de ce comportement est trouvée dans le travail de Cheng *et al.* [32] pour des couches de carbonitride de titane élaborées par CVD. Ils ont étudié l'influence de la température et de la composition des gaz sur la morphologie des films dans la CVD (figure I.9).

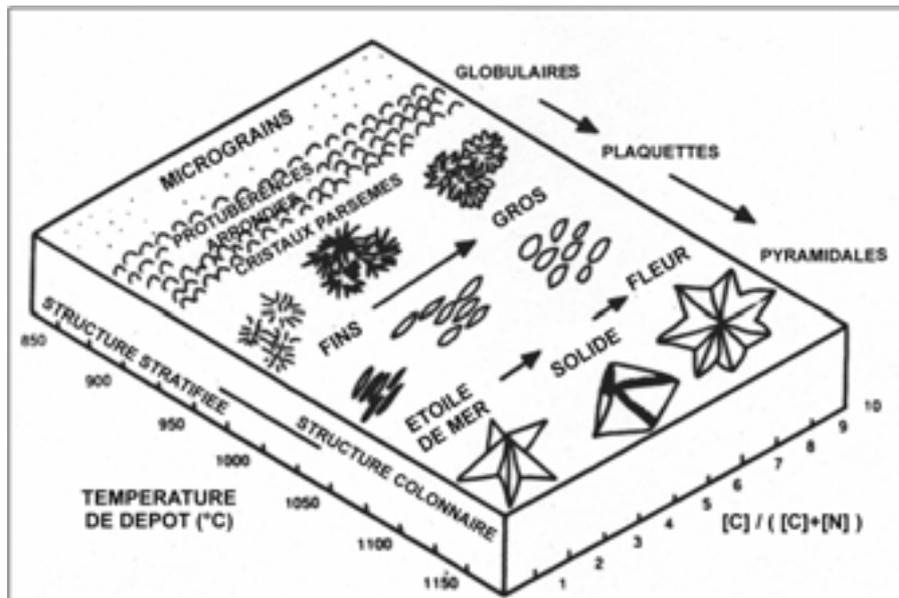


Figure I.9. Diagramme schématisé de la morphologie pour la CVD de carbonitride de titane [32].

I.3. Films de TiC et de TiN élaborés par PVD

I.3.1. Dépôt physique en phase vapeur PVD

Le développement de la technologie du vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide, telles que les techniques de base de la PVD : l'**évaporation** et la **pulvérisation cathodique**. Ces techniques de dépôt permettent l'obtention d'une large variété de matériaux à température de dépôt relativement basse (<500 °C), par exemple:

films métalliques (Al, Cu, Ti, etc.) et leurs alliages,

films de métaux réfractaires (Mo, Ta, W, etc.),

films d'oxydes (ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, etc.),

films de nitrures, de siliciures, de carbures, de borures et de fluorures.

Ces techniques ont été largement utilisées pour l'obtention des revêtements réfractaires résistant à l'érosion et à l'usure, comme par exemple le TiC et le TiN durant les vingt dernières années [33,34].

I.3.1.1. Evaporation

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau. L'énergie nécessaire à l'évaporation est le plus souvent fournie par bombardement électronique. Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat

L'évaporation permet l'obtention de films à une vitesse de dépôt élevée. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent sous-stœchiométriques (ceci est dû à une dissociation partielle des espèces), une faible adhésion des couches et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé. Le développement de l'évaporation réactive assistée par plasma (Activated Reactive Evaporation en anglais) a permis de pallier à ces inconvénients. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est augmentée par la présence d'un plasma réactif. Diverses modifications de cette technique donnent lieu à d'autres procédés PVD, tels que le dépôt par plasma à très basse pression (Low-Pressure Plasma Deposition, LPPD), l'évaporation réactive assistée par un bias (Biased Activated Reactive Evaporation, BARE), etc. La figure I.10 montre un diagramme schématique de chaque technique de dépôt.

Les matériaux les plus souvent produits par ces techniques sont les oxydes, carbures et nitrures d'aluminium, de titane et de zirconium [20] avec une excellente pureté.

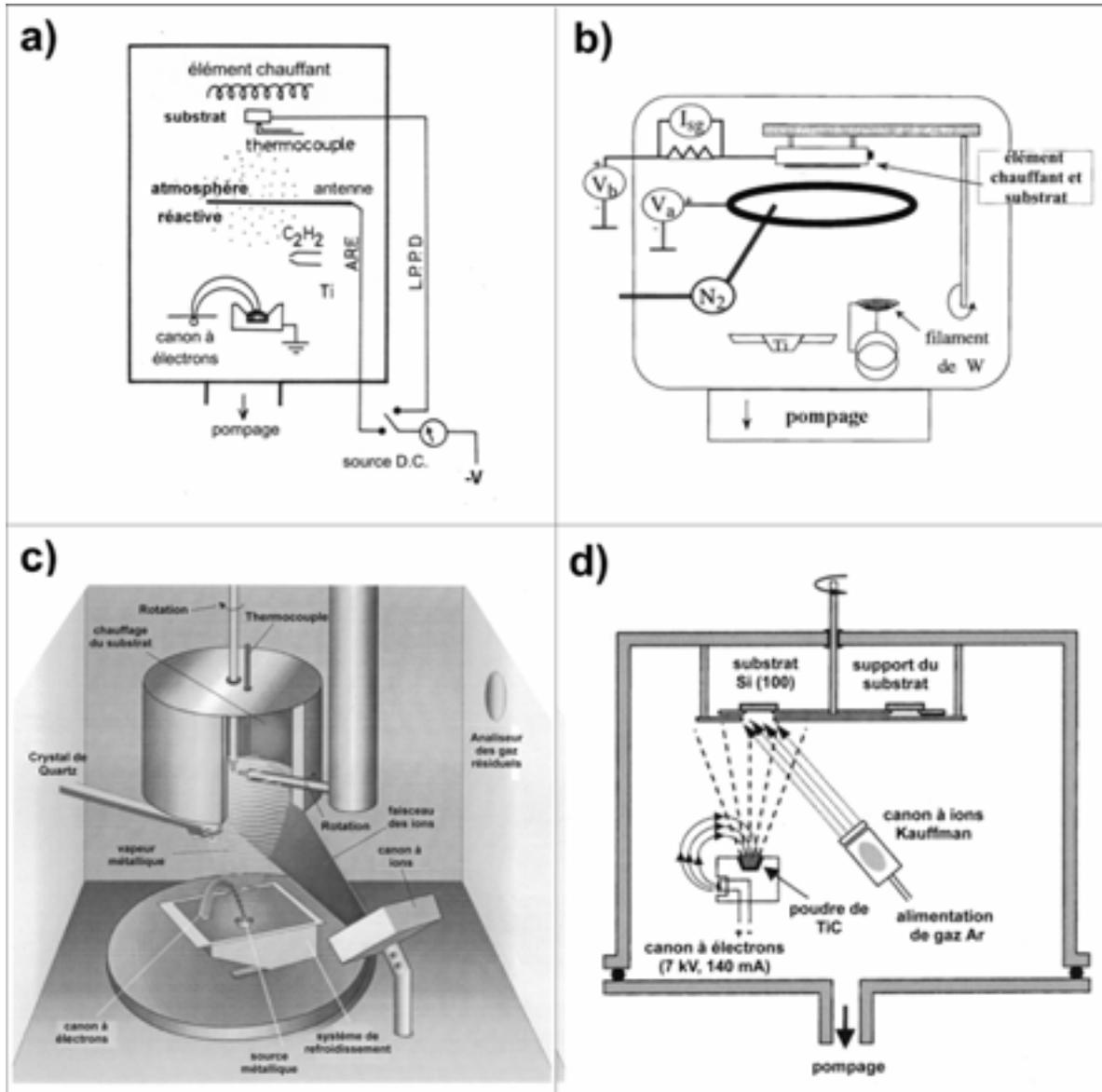
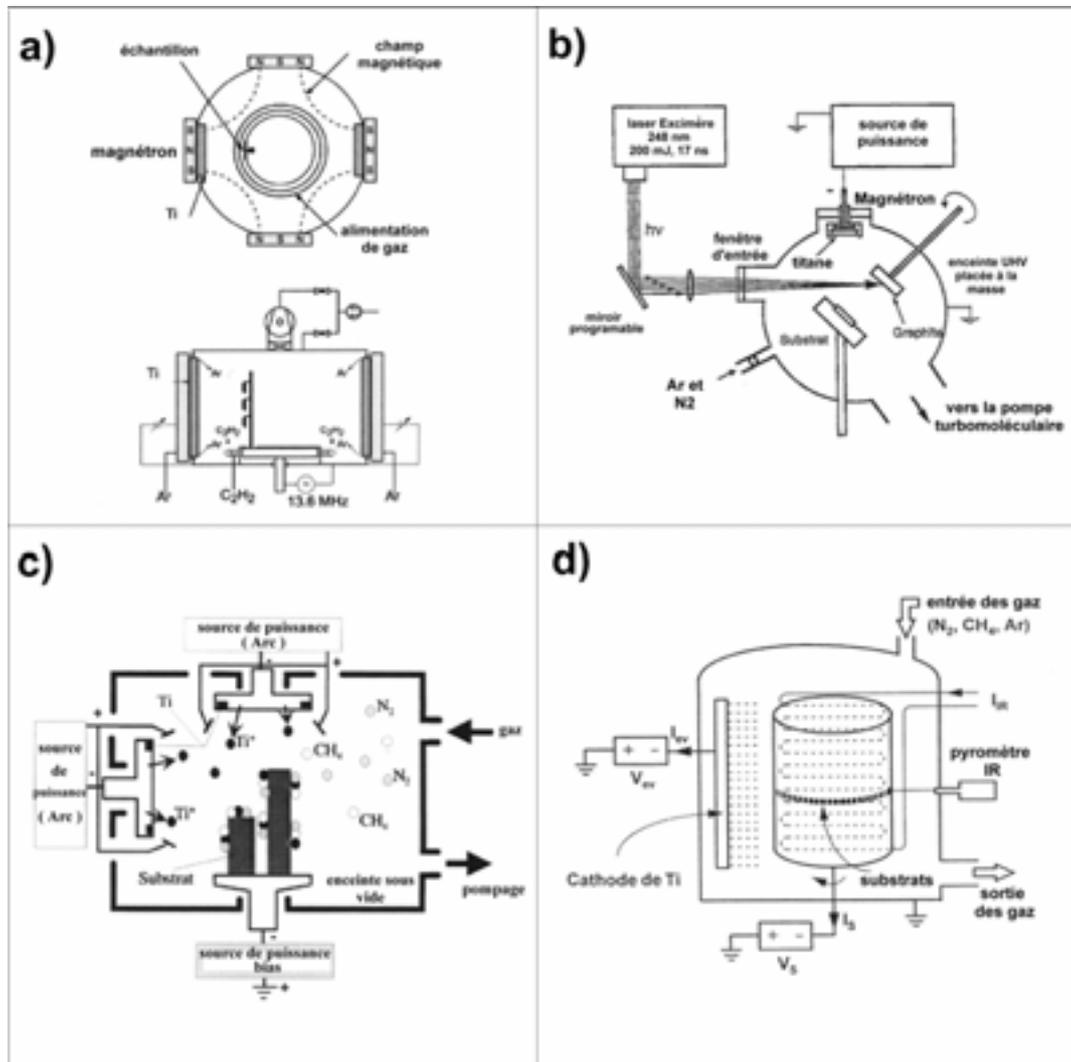


Figure I.10. Diagrammes schématiques des techniques d'évaporation, a) évaporation réactive (Low Pressure Plasma Deposition/L.P.P.D.) [33], b) évaporation réactive assistée par une anode [35], c) évaporation assistée par un canon à ions [36] et d) évaporation assistée par un canon à ions Kauffman [37].

I.3.1.2. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique qui consiste à bombarder une cible avec des ions de manière à ce que la vapeur ainsi obtenue vienne se condenser sur un substrat. Le bombardement a lieu sur la cible qui est placée sur la cathode attirant les ions positifs générés dans un plasma de gaz à basse pression. Pour les films de TiC et de TiN, le plasma est souvent produit avec un gaz neutre (Ar) et/ou un gaz réactif (azote, méthane, propène, etc.).

De la même façon que pour l'évaporation, diverses modifications apportées à la pulvérisation cathodique donnent lieu à divers procédés d'élaboration (figure I.11). Ainsi, les techniques de dépôt physique en phase vapeur sont devenues très nombreuses.



I.3.2. Influence des paramètres expérimentaux

Des films de TiC et de TiN ont été obtenus par diverses techniques de dépôt PVD. Dans la plupart des cas, une source très pure de titane est utilisée, ainsi qu'un gaz réactionnel (par exemple, méthane, acétylène, propène, pour les couches de TiC, et azote ou un mélange argon-azote pour celles de TiN) [36,37,41-45]. Il est connu que les paramètres expérimentaux ont une influence très importante sur la microstructure et les propriétés finales des films. Ainsi, leur étude a été le sujet de nombreux travaux pour ces deux types de matériaux.

Le carbure et le nitrure de titane admettent un large domaine d'existence, ($0.5 < x < 0.98$) et ($0.6 < x < 1,1$) respectivement. Ainsi, la dispersion des résultats dans les propriétés citées dans la littérature des films de TiC et de TiN, pourrait être liée à un écart de la stœchiométrie, aux différences microstructurales et aux impuretés.

I.3.2.1. Influence de la pression partielle du gaz réactif

I.3.2.1.1. Films de TiN

Un des paramètres le plus important à contrôler dans les procédés de dépôt physique est la pression partielle du gaz réactif qui souvent est liée au débit de gaz introduit.

Kawamura *et al.* [41] ont étudié l'influence du débit d'azote sur les propriétés électriques de films de TiN obtenus par pulvérisation magnétron à tension radio fréquence, R.F., ($\sim 5 \text{ watt/cm}^2$) à différentes températures (cf. à la figure I.11a) et en utilisant un mélange azote-argon comme atmosphère réactive et une pression totale, $P_{\text{tot}} = 6.7 \text{ Pa}$.

Lorsque le pourcentage d'azote dans le mélange était inférieur à 8 %, ils ont obtenu des films de Ti avec de l'azote en solution dans la phase hexagonale compacte de Ti. La phase cfc de TiN a été obtenue pour un pourcentage d'azote compris entre 8 % et 12 % à une température de dépôt de 400 °C (figure I.12). La diminution de la vitesse de dépôt s'explique par un effet de nitruration de la surface de la cible de titane lorsque la concentration en azote est comprise entre 4 % et 8 %.

La valeur de la résistivité électrique ($24 \mu\Omega \text{ cm}$) pour les films élaborés avec un pourcentage d'azote supérieur à 8% et à 400 °C est très proche de celle du TiN massif. Enfin, dans ce travail, l'obtention de différentes phases du système Ti-N a été influencée par le pourcentage d'azote dans l'atmosphère gazeuse et ceci indépendamment de la température.

Un comportement similaire a été observé par Inoue *et al.* [46] pour des films de TiN obtenus par la même technique de dépôt à une densité de puissance r.f. d'environ 7 watt/cm^2 sans chauffer le substrat. A différence de Kawamura *et al.* [41], dans ce travail, la pression partielle d'argon a été constante à $P_{\text{Ar}} = 0.4 \text{ Pa}$ et ils ont fait varier la pression partielle d'azote, P_{N_2} , entre 10^{-5} et 0.2 Pa ($2 \times 10^{-3} \% - 34\%$).

A basse pression partielle d'azote, $P_{\text{N}_2} = 10^{-5} \text{ Pa}$, seulement la phase hexagonale α -Ti a été mise en évidence à l'exclusion de toute autre phase normalement présente dans le système

Ti-N. A la différence de Kawamura *et al.* [41], l'absence d'une dissolution d'azote dans le titane serait expliquée par une pression partielle trop basse d'azote. Lorsque la P_{N_2} était supérieure à 1×10^{-3} Pa (0.3%), les films étaient composés de la phase stœchiométrique TiN.

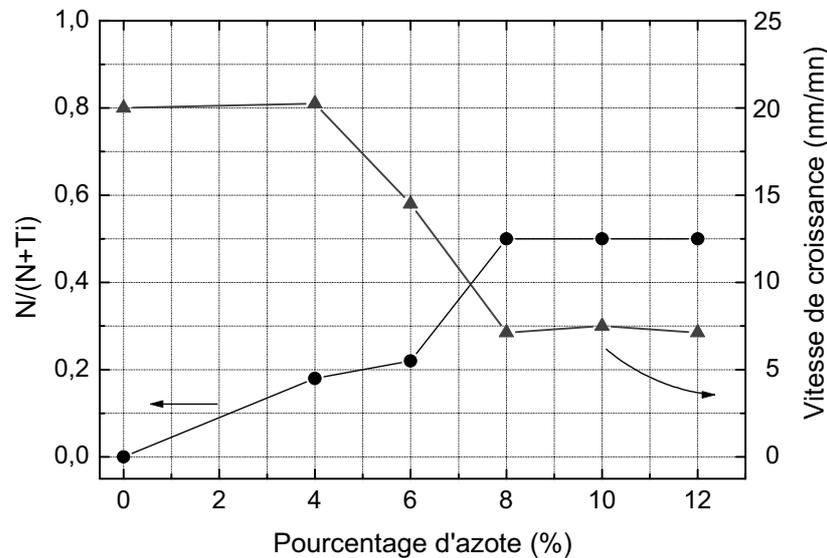


Figure I.12. Composition du film et vitesse de croissance en fonction du pourcentage d'azote à une température de substrat de 400 °C [41].

Il est connu que la pression d'argon dans l'atmosphère réactive a une influence sur l'état de contraintes résiduelles et par conséquent sur l'adhérence des films. Cela a été observé dans le travail de Inoue *et al.* [46], car pour une P_{N_2} comprise entre $4-7 \times 10^{-3}$ Pa et une pression partielle d'argon, $P_{Ar} = 0.3$ Pa (~98%), les films de TiN ont montré un niveau de contraintes en compression d'environ 2 GPa, (figure I.13). Ces contraintes ont diminué lorsque la P_{Ar} a augmenté. Ainsi, à une $P_{Ar} = 0.6$ Pa (~99%), les contraintes présentes dans le film étaient légèrement en tension. Ce comportement a été associé à un changement de l'orientation préférentielle des films, car lorsque la P_{Ar} était supérieure à 0.6 Pa, l'orientation (111) était favorisée.

Quant à la résistivité électrique, elle était d'environ $30 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour des films déposés entre 0.3 et 0.5 Pa (5 % à 8 %). Pour une $P_{Ar} > 0.6$ Pa (10%), la résistivité augmente lorsque la pression augmente. Ceci serait associé à l'orientation préférentielle présentant les films. Pour des films obtenus à basse pression d'Ar, la résistivité électrique était similaire à celle obtenue par Kawamura *et al.* [41].

En outre, Van Stappen *et al.* [47] ont fait varier la vitesse d'évaporation de Ti en fonction de la pression partielle d'azote, P_{N_2} , pour des films obtenus par dépôt ionique à température modérée (400 °C - 500 °C). Ils ont observé une co-déposition de Ti+TiN à une $P_{N_2} < 2 \times 10^{-4}$ Pa et une faible vitesse d'évaporation de Ti (~1 g/mn). Pour une $P_{N_2} > 5 \times 10^{-4}$ Pa et une vitesse d'évaporation de Ti < 1.5 g/mn, seule la phase cfc de TiN a été déposée, alors

que dans des conditions intermédiaires, la phase tétragonale de Ti_2N était présente. A une vitesse d'évaporation de Ti élevée (supérieure à 1.5 g/mn), seul le Ti a été formé. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par Nakamura *et al.* [33].

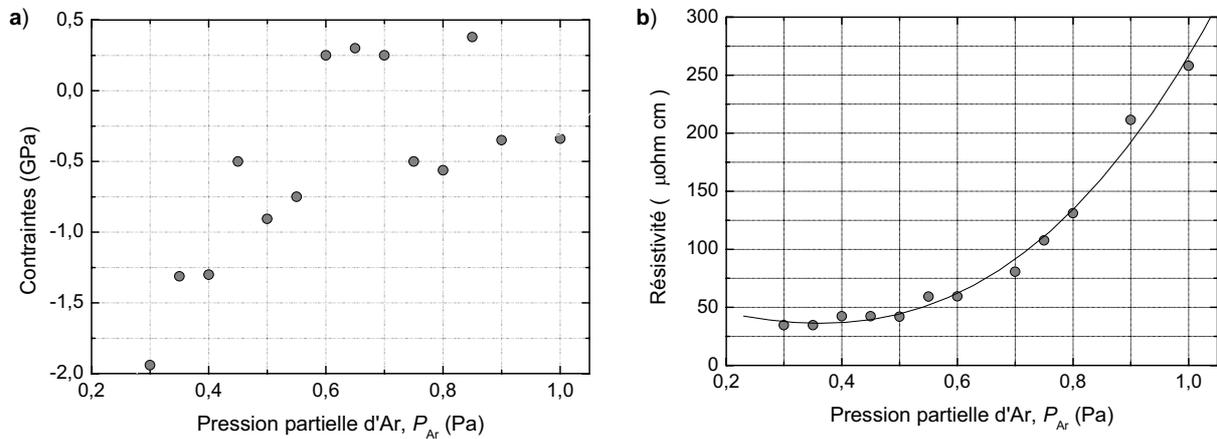


Figure I.13. (a) Contraintes et (b) résistivité des films de TiN en fonction de la P_{Ar} à une $P_{N_2} = 4-7 \times 10^{-3}$ Pa [46].

Plus récemment, LeClair *et al.* [35] ont rapporté l'obtention de couches minces de TiN par un procédé hybride PVD basé sur les principes du procédé d'évaporation réactive assistée par plasma associé à un système de production d'électrons et une anode pour les accélérer vers le substrat (figure I.10b). Ils ont toujours obtenu la phase cfc de TiN dans les films avec une bonne adhésion au substrat et une bonne résistance à l'oxydation. Avec le système de production et d'accélération d'électrons utilisé dans ce procédé, ils ont réussi à améliorer l'adhésion des films, ainsi que les propriétés optiques (réflexion et transmission optique). Cependant, la résistivité électrique des couches reste toujours légèrement plus grande que celles obtenues à la même température par Kawamura *et al.* [41], Inoue *et al.* [46] et Bouteville *et al.* [48].

Cette différence dans la résistivité électrique serait liée à la présence d'une quantité importante de joints de grains, à la microporosité, mais aussi à une sous stœchiométrie des films [49,50].

De plus, Huang *et al.* [42] ont étudié l'influence de la pression partielle d'azote, (P_{N_2} de 0.067 à 0.2 Pa, pour $P_{Ar} = 0.12$ Pa) et de la polarisation du substrat (de 20 à 80 V) sur les propriétés des films obtenus par un procédé de dépôt ionique modifié (en anglais, Hollow Cathode Discharge Ion Plating, HCD-IP).

Dans ce travail, ils ont aussi évalué l'effet de la présence d'une couche intermédiaire de Ti. Lorsqu'ils ont fait varier la pression partielle d'azote, ils ont toujours obtenu la phase cfc de TiN avec une co-déposition de la phase quadratique de Ti_2N . Cette co-déposition a été plus importante à basse pression partielle d'azote et basse polarisation du substrat. De la même manière que LeClair *et al.* [35], lorsque la pression partielle d'azote augmente, l'orientation préférentielle des films de TiN dans le plans (111) devient plus marquée. Un

comportement similaire est observé lorsqu'ils augmentent la polarisation du substrat. Ce phénomène est corrélé aux facteurs cinétiques (augmentation de l'énergie cinétique des ions) favorisant une diminution de l'énergie de déformation des films de TiN ou à une diminution de l'énergie d'activation pour la transformation de Ti à TiN lors de la présence de la couche intermédiaire.

Quant à la dureté des films, elle est maximale pour des films élaborés à basse pression partielle d'azote et faible polarisation du substrat. Les auteurs expliquent ceci par la présence de Ti_2N dans la matrice de TiN, par la diminution de la taille de grains (affinement des grains), mais aussi par l'orientation préférentielle des films.

L'évolution de l'orientation préférentielle sera expliquée plus en détail dans la section I.3.2.4.

I.3.2.1.2. Films de TiC

En ce qui concerne les couches de TiC, de nombreux auteurs ont étudié leur obtention par différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur, par exemple, [33,36-38,43,44,51,52]. Leurs propriétés varient en fonction des paramètres expérimentaux.

Nakamura *et al.* [33] ont étudié l'influence de la pression partielle d'acétylène (de 0.015 Pa à 0.1 Pa) et la température du dépôt (de 500 °C à 1100 °C) sur la structure cristalline et la dureté des couches obtenues par évaporation réactive sur des substrats en acier et en WC-Co (figure I.10a). Le dépôt des films a été fait sur des substrats fixes et des substrats en rotation perpendiculairement à la direction de croissance.

La rotation du substrat dans les procédés de dépôt physique a souvent une influence directe sur l'homogénéité du film et en conséquence sur les propriétés. Ainsi, dans ce travail, ils ont toujours obtenu la phase cfc de TiC. En revanche, pour des films obtenus à 550 °C et un substrat fixe, la dureté maximale est obtenue en utilisant une pression partielle d'acétylène d'environ 0.05 Pa, tandis que pour un substrat en rotation, elle est maximale pour une pression partielle d'environ 0.02 Pa. Cette différence s'explique par une faible quantité de vapeur de Ti arrivant au substrat lorsqu'il est en rotation.

Quant à l'influence de la température, une orientation aléatoire a été observée à des températures supérieures à 700 °C. Or, pour des films élaborés à basse température, une orientation préférentielle selon les plans (111) est favorisée. Un comportement similaire a été observé plus récemment par Bahl *et al.* [51] pour des films de TiC obtenus par une technique de dépôt assistée par laser à différentes températures de dépôt (25 °C - 600 °C) (cf. à la figure I.11b). Dans ce travail, tous les films présentent une texture selon les plans (111) et ceux élaborés à 25 °C possèdent la dureté la plus élevée (25 GPa) liée à une meilleure cristallinité.

I.3.2.2. Influence des paramètres expérimentaux sur la structure cristalline et la stœchiométrie des films

Des films de carbure de titane ont été élaborés sur des substrats en acier inoxydable (304) par évaporation réactive assistée par un faisceau d'ions dans une atmosphère réactive d'argon-acétylène (25% Ar - 75% C₂H₂) [36] (figure I.10c). Dans ce travail, les auteurs ont déterminé la composition chimique, la structure cristalline et la dureté des films en fonction de la température de dépôt et la densité de courant ionique du faisceau. Ils ont toujours obtenu la phase cfc de carbure de titane. La phase stœchiométrique de TiC a été élaborée à 750 °C, alors qu'une diminution de la température entraîne une sous stœchiométrie, jusqu'à TiC_{0.58} à 250 °C (figure I.14).

Etant donné que la pression totale a été maintenue à 0.04 Pa pour une densité de courant ionique du faisceau de 75 μA/cm², la composition des films est seulement fonction de la température de dépôt. Ils ont expliqué ce comportement par une dissociation partielle de l'acétylène à basse température pour former du carbone neutre et produire le film de carbure de titane. Ainsi, la probabilité de dissociation de l'acétylène augmente lorsque la température augmente. Contrairement au travail de Nakamura *et al.* [33], ces auteurs observent une sous-stœchiométrie des films liée à la dilution de l'acétylène dans l'argon (Ar/C₂H₂).

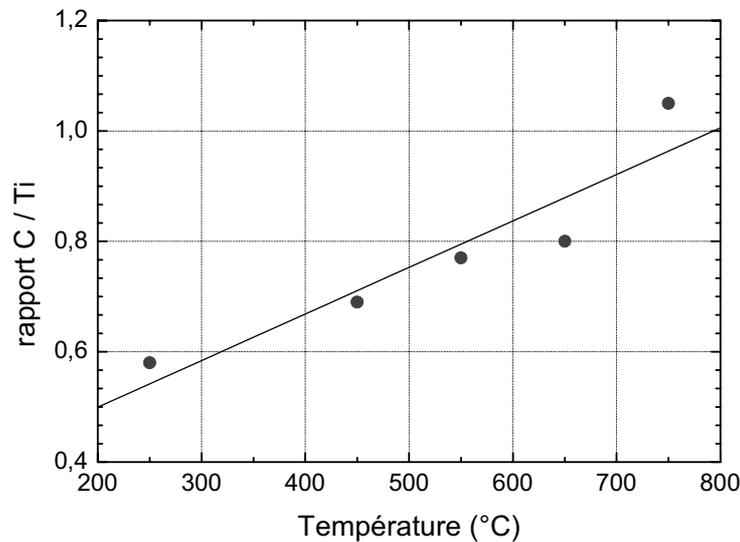


Figure I.14. Rapport de C/Ti en fonction de la température de dépôt et un bombardement ionique constant (75 μA/cm²) [36].

Kohlscheen *et al.* [28] ont étudié l'influence du pourcentage d'azote dans l'atmosphère réactive azote-argon (N₂/Ar) pour des films obtenus par pulvérisation cathodique à température ambiante et une pression totale de 1 Pa (cf. à la figure I.11a). Pour un faible rapport de N₂/Ar (de 1 % - 10%), ils ont obtenu la phase hexagonale α-Ti, avec une faible quantité d'azote dissout dans la couche. Lorsqu'ils ont augmenté le pourcentage d'azote dans

l'atmosphère gazeuse, la phase obtenue était la phase quadratique ϵ -Ti₂N texturée en (111) avec un élargissement des raies de diffraction des rayons X, alors que la phase cfc sous stœchiométrique de TiN_x n'a été obtenue qu'avec un rapport supérieur à 17 % avec une légère orientation en (200) et une dureté élevée (3000 HV). Ce même comportement a été rapporté par Kawamura *et al.* [41], et Yang *et al.* [53].

Il a été discuté précédemment que la rotation du substrat a souvent une influence directe sur les propriétés des films. Ainsi, Yang *et al.* ont étudié l'influence de la rotation du substrat sur la composition chimique et la stœchiométrie des films élaborés par pulvérisation magnétron à une température de dépôt de 480 °C et un débit d'azote constant (75 cm³/mn). Ces auteurs ont fait varier la rotation du substrat en rotation simple, double ou triple.

Le facteur de stœchiométrie, x , (dans les films de Ti_xN) est passé de 0.17 pour une rotation simple, à 0.21 pour une rotation double et à 0.34 pour une rotation triple. Ceci est expliqué par un effet d'ombre plus marqué pour une augmentation du degré de rotation. La surface du substrat tournant en mode simple a toujours été exposée à la direction de pulvérisation comparée à la rotation double ou triple. Ceci démontre qu'une plus grande quantité de titane arrive sur le substrat lors de la rotation simple.

De même, ils ont obtenu le co-dépôt de différentes phases de nitrure de titane (la phase hexagonale α -TiN_{0,3}, la phase quadratique ϵ -Ti₂N et la phase cfc δ -TiN) en fonction du degré de rotation. En général, l'intensité relative des raies de diffraction des rayons X a augmenté pour la phase ϵ -Ti₂N, alors que celle de la phase α -TiN_{0,3} diminue lorsque la rotation du substrat est passé du mode simple au mode triple. En ce qui concerne la dureté, elle augmente lorsque la rotation du substrat passe du mode simple au mode triple. Ceci a été expliqué par un affinement des grains de la phase ϵ -Ti₂N. Ce durcissement a été aussi rapporté par d'autres auteurs [42,54].

L'obtention de couches présentant la phase quadratique de nitrure de titane, ϵ -Ti₂N, a été rapportée dans plusieurs travaux [33,55-57]. Cette phase est généralement obtenue à une basse pression partielle d'azote et à une température du substrat supérieure à 450 °C par des techniques de dépôt physique en phase vapeur. Cette phase présente de bonnes propriétés mécaniques [55].

I.3.2.3. Conclusion

Il ressort de cette étude que le gaz réactif le plus utilisé pour l'élaboration de films de TiN est l'azote ou un mélange azote-argon. Pour les films de TiC soit le méthane, soit l'acétylène, purs ou en présence d'argon sont couramment utilisés. En ce qui concerne les techniques d'évaporation réactive, il a été observé qu'une pression partielle d'argon dans l'atmosphère améliore l'adhésion du film avec une légère diminution de la vitesse de dépôt, cependant, l'état des contraintes est aussi modifié, entraînant en général un niveau de contraintes en compression plus élevé.

Quant aux techniques de pulvérisation, de façon générale, la vitesse de pulvérisation augmente légèrement avec la pression totale des gaz mais la vitesse de dépôt diminue lorsque la pression augmente parce que le libre parcours moyen diminue. Il y a donc deux effets

contradictoires qui s'équilibrent. Le rendement de pulvérisation, étant le nombre d'atomes éjectés de la cible par rapport au nombre d'ions incidents, diminue lorsque l'on ajoute un gaz réactif car le numéro atomique Z_i , et la masse moléculaire M_i , du gaz réactif i sont très inférieurs aux Z_{Ar} et M_{Ar} .

La pression partielle du gaz réactif a également une influence sur la structure cristalline du composé formé. Ainsi, il existerait une pression limite pour la formation de la phase de carbure ou de nitrure de titane. Cette variation provoque soit la formation d'une solution solide avec une certaine quantité d'azote dissout, soit la co-déposition de différentes phases dans le cas de films de TiN ou la sous stœchiométrie des films dans les cas de TiC ou de TiN. Ainsi, les propriétés du film vont dépendre de la nature et de la quantité de chaque phase présente.

Etant donné que la température de dépôt dans la technique PVD est relativement basse, l'énergie pour activer la formation d'un composé et pour favoriser un effet de diffusion est assurée par différents moyens, par exemple, la présence d'un faisceau d'ions et/ou la polarisation du substrat.

I.3.2.4. Influence des paramètres expérimentaux sur la texture des films

D'après le travail de Wolfe *et al.* [36], lorsque la température de dépôt augmente, un changement de texture intervient. L'orientation préférentielle dans les plans (111) devient (200). Bien qu'aucune explication précise n'ait été donnée dans la littérature, ce phénomène pourrait s'expliquer par une compétition entre l'énergie de déformation et l'énergie libre de surface (contributions thermodynamiques) [58,59], par la composition des films et par l'énergie et l'angle d'incidence des ions (contributions cinétiques) [60]. Wolfe *et al.* expliquent l'orientation préférentielle des films de TiC par une association de contributions thermodynamiques et cinétiques.

Plus récemment, Kuo *et al.* [45] ont étudié l'orientation préférentielle de nanocristaux de TiC sur plusieurs substrats obtenus par évaporation réactive assistée par une cathode avec de l'acétylène comme gaz réactif. Dans ce travail, l'orientation préférentielle des couches de TiC dépend d'une coalescence et d'une réorientation des germes dans les films plutôt que d'une nucléation épitaxiale sur le substrat. Une polarisation négative du substrat liée à une augmentation de la température de dépôt, jusqu'à 450 °C, favorisent un changement de l'orientation des plans (200) vers les plans (111) avec un effet plus marqué lorsque l'épaisseur du film augmente. Le mécanisme de formation des germes proposé par Kuo *et al.* est le suivant :

Tout d'abord il existerait une ionisation des atomes de titane pour la formation des clusters dans le procédé de refroidissement du plasma ou lors des collisions,

ensuite, une recombinaison des ions de titane avec des électrons pour la formation de Ti neutre, Ti ,

puis, compétition des Ti avec les espèces ionisées lors de la réaction avec l'acétylène, et enfin, formation des germes de TiC [45].

Ainsi, l'évolution de l'orientation préférentielle des films de TiC serait liée à une réorientation des germes activées thermiquement (rotation-coalescence) [45]. Un comportement similaire a été rapporté pour des films de TiC obtenus par évaporation réactive assistée par plasma sur des substrats en acier après un recuit [61].

Pour des films de TiN élaborés à 350 °C, un comportement similaire a été rapporté par Hultman et al. en fonction du rapport flux d'ions/flux de Ti^{*} (J_i/J_{Ti}) avec une énergie des ions constante [60]. Dans ce travail, ils montrent que lorsque le rapport J_i/J_{Ti} augmente, un changement des caractéristiques des films a lieu: d'une microstructure colonnaire avec une texture en (111) pour $J_i/J_{Ti} = 1$ à une microstructure dense et orientée en (200) pour $J_i/J_{Ti} \geq 5$.

Selon ces auteurs, la texture des films dans les plans (111) se développe graduellement lorsque l'épaisseur augmente avec une compétition de croissance entre les grains orientés en (111) et tous les autres. Dans ce cas, l'orientation préférentielle selon les plans (111) possédant une forte énergie de surface est liée aux limitations cinétiques plutôt qu'aux aspects thermodynamiques. Quant à la texture selon les plans (200), elle est déjà très marquée aux premiers instants de dépôt (épaisseur < 100 nm). Cette orientation est associée à des phénomènes thermodynamiques, car les plans orientés en (200) présentent une énergie libre de surface la plus basse, c'est à dire, la surface de croissance en équilibre.

Enfin, d'autres auteurs [62] ont observé une orientation aléatoire pour la région substrat/film. Lorsque l'épaisseur du film augmente, une orientation préférentielle se développe dans la couche vers la surface avec des grains colonnaires.

I.3.2.5. Influence des paramètres expérimentaux sur le niveau des contraintes résiduelles dans les films

La nature et la valeur des contraintes résiduelles d'une couche ont une influence remarquable sur les propriétés du revêtement. En général, les contraintes en compression sont recherchées pour les applications d'usinage [63], cependant, un niveau trop élevé de contraintes en compression peut entraîner un décollement du revêtement.

Ainsi, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des contraintes résiduelles dans les couches de TiC et TiN depuis plusieurs années [10,13-15,23,36,40,46,62,64-66].

Yoshizawa *et al.* [23] ont évalué les contraintes résiduelles en fonction de la température de dépôt pour des couches de TiC sur des substrats en Mo élaborées par évaporation réactive, ARE, (en considérant les valeurs suivantes : $\alpha_{TiC}=7.40 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\alpha_{Mo}=5.80 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Ils ont observé un grand niveau de contraintes en compression. D'une manière générale, le niveau des contraintes résiduelles est plus bas lorsque la température de dépôt est plus élevée (figure I.15). Ils ont fait aussi une comparaison avec une couche de TiC élaborée par CVD. Celle ci présente un faible niveau de contraintes. Ce comportement pourrait être expliqué par une relaxation favorisée par la haute température de dépôt (1100 °C) et par une fissuration du film créée lors du refroidissement en raison de la différence des propriétés thermo-mécaniques des deux constituants.

Dans ce travail, il est évident que les contraintes intrinsèques sont prépondérantes, car même s'il existe une différence entre les CDT (α) du substrat et celui de la couche, ces auteurs n'ont pas observé de contraintes de tension. Ce comportement est fréquent dans les films élaborés par dépôt physique. Dans cette technique les dépôts sont effectués à basse température ce qui ne favorise ni la diffusion des espèces ni la relaxation de l'énergie transmise par les atomes [10,44] (cf. à la section I.2.6.).

Wolfe *et al.* [36] ont étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur le niveau de contraintes résiduelles pour des films de TiC élaborés par évaporation réactive assistée par plasma et un faisceau d'ions (figure I.10c). Ils ont en effet montré que le niveau des contraintes en compression augmente lorsque le bombardement ionique augmente et ils ont associé ce comportement à l'énergie des particules qui arrivent à la surface du substrat, mais aussi à l'incorporation d'hydrogène et d'argon dans les films. Quant à l'influence de la température du substrat, lorsqu'elle augmente, le niveau de contraintes en compression augmente. Ces résultats sont en désaccord avec ceux trouvés par Nakamura *et al.* [33] et par Hanabusa [10], où l'effet de la température favorise la relaxation des contraintes en compression. Cette différence pourrait être liée à l'énergie introduite par les ions lors de la croissance de la couche et principalement à la présence des impuretés comme l'argon et/ou l'hydrogène.

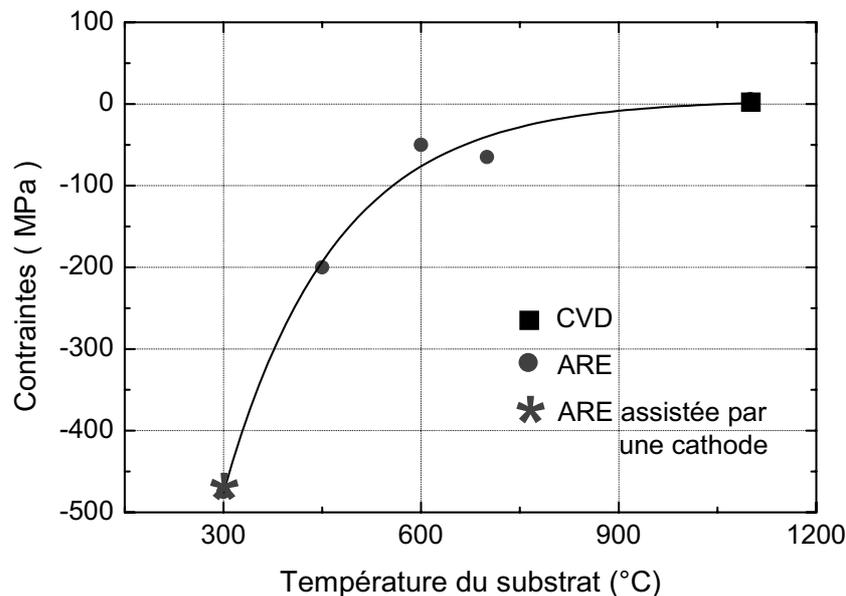


Figure I.15. Contraintes résiduelles de couches de TiC sur des substrats de Mo en fonction de la température de dépôt [23].

De même, une augmentation des contraintes en compression en fonction de la polarisation du substrat (-50 V à -100 V) a été observée par Murotani *et al.* [13], pour des films de carbonitride de titane (TiCN) élaborés par dépôt ionique (figure I.11c). Pourtant, il est connu que dans ce procédé, une polarisation plus négative favorise un état de haute

énergie avec des ions de Ti, de C et de N se trouvant hors équilibre. Cet état pourrait entraîner une quantité élevée de défauts cristallins (comme lacunes, dislocations, micro-porosité ouverte, etc.), expliquant ainsi, le niveau élevé des contraintes en compression (-4.6 GPa à -5.9 GPa). En outre, un même niveau de contraintes en compression a été rapporté par Karlsson *et al.* [40] pour des films de TiC_xN_{1-x} ($0.4 < x < 0.7$) élaborés par un procédé similaire et une polarisation de substrat de -400 V.

La figure I.16 montre les contraintes résiduelles pour des couches de TiN élaborées par dépôt ionique assisté par un arc sur des substrats en acier [10] (cf. à la figure I.11c). Les couches de TiN présentent une orientation préférentielle selon les plans (111) avec un niveau élevé de contraintes en compression. Après un recuit, ces contraintes diminuent en fonction de la température. L'auteur a expliqué ce comportement par l'effet du bombardement ionique et les conditions de dépôt. La différence entre les contraintes mesurées et celles calculées d'après l'équation des contraintes thermiques (cf. à l'équation 1) pourrait s'expliquer par une relaxation provoquée par la déformation plastique du substrat près de l'interface ou par une micro-fissuration du film pendant le refroidissement (cf. à la section I. 1.4.2). De plus, le changement de pente qui a lieu à une température d'environ 720 °C correspond à la transformation de phase de ferrite à austénite.

Inoue *et al.* [46] ont observé un niveau similaire de contraintes résiduelles en compression pour des couches de TiN élaborées par pulvérisation cathodique à tension R.F. (cf. à la figure 11a) en faisant varier la pression partielle d'argon (P_{Ar} 0.3 Pa-1.0 Pa) et en laissant constante la pression partielle d'azote (P_{N_2}). Lorsque la pression d'argon est inférieure à 0.6 Pa, les couches sont orientées en (100), tandis que celles obtenues à une pression d'argon supérieure à 0.6 Pa présentent une orientation dans les plans (111). Les couches orientées en (100) présentent des contraintes plus élevées que celles orientées en (111) (figure I.13a). Ceci pourrait s'expliquer par un effet lié à l'anisotropie dans les films de TiN.

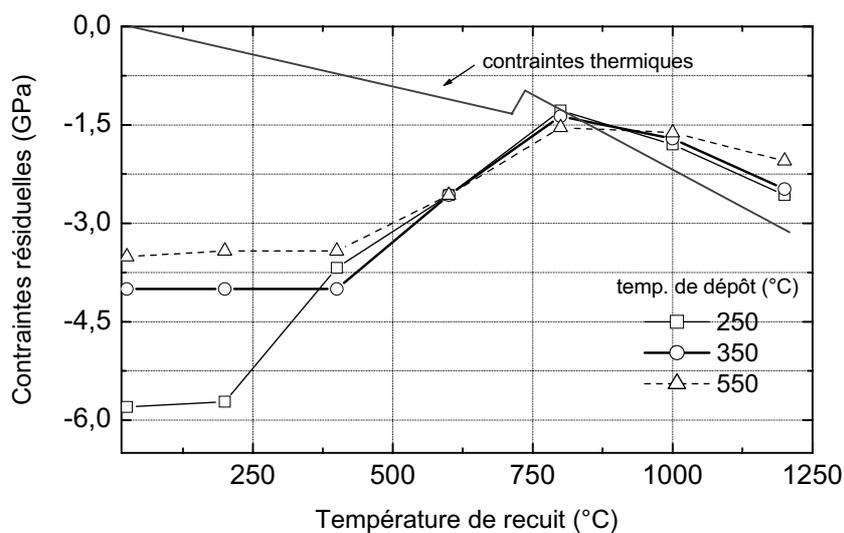


Figure I.16. Relaxation de contraintes résiduelles due au recuit de couches de TiN élaborées par dépôt ionique [10].

I.3.2.6. Influence des paramètres expérimentaux sur la morphologie des films

Quels que soient les paramètres expérimentaux et le procédé d'élaboration, la composition chimique des films est un facteur très influant sur la taille des grains et sur la morphologie des films (cf. à la section I.2.6.). Ainsi, la taille des grains augmente lorsque la température de dépôt augmente et un changement de texture a lieu des plans (111) vers les plans (200) [36].

En général, les films élaborés par PVD présentent les caractéristiques suivantes :

une région à l'interphase substrat/film avec de grains équiaxiaux orientés aléatoirement avec une taille de quelques nanomètres,

une région supérieure avec de grains colonnaires allongés dans la direction de croissance (perpendiculaire à la surface du film) avec une taille de quelques microns (par exemple, figure I.17) et souvent présentant une orientation préférentielle,

sur l'extrémité de ces grains colonnaires dans cette dernière région (figure I.17), ils présentent une forme de dômes ayant une taille de quelques microns [27,28,42,60,62,67,68].

Plusieurs auteurs ont rapporté la formation de couches possédant ces caractéristiques, par exemple, pour des films de TiN [69], pour des films dans le système Ti-Al-N-Cr [70], pour des films de TiC et de TiN élaborés par pulvérisation cathodique [68] et plus récemment pour des films sous stœchiométriques de nitrure de titane [53].

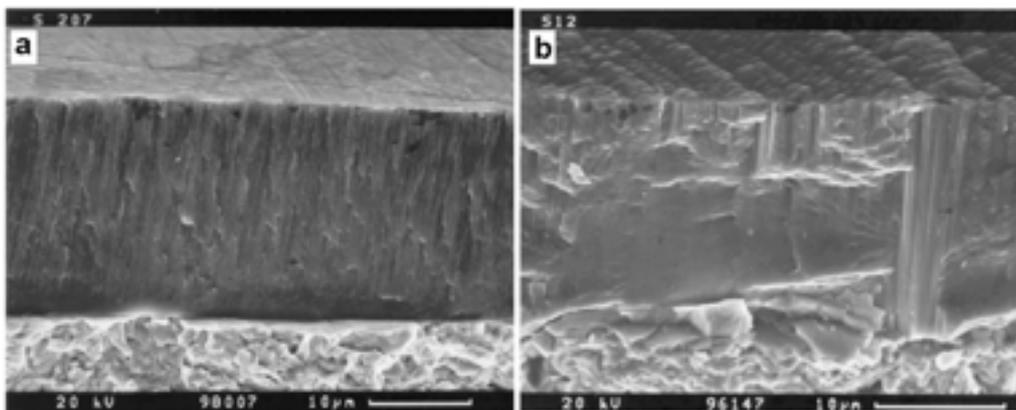


Figure I.17. Images de la section transverse de films de TiN_x avec différent pourcentage d'azote, a) 1% at. b) 30 % at. [28].

Enfin, d'autres paramètres ont une influence sur la croissance des films. Par exemple, la polarisation positive du substrat qui favorise la croissance dans les plans (111) avec une croissance colonnaire plus marquée [42,68] et d'autre part, le bombardement du film avec des ions permettant de diminuer la micro-porosité ouverte par un effet de compacité et favorisant ainsi l'homogénéité de la surface de dépôt [37].

I.3.2.7. Conclusion

Il ressort de cette étude que la texture des films est un phénomène qui peut s'expliquer par une compétition entre les contributions thermodynamiques et les contributions cinétiques ou par un effet mélange de ces deux contributions. Il est évident que les phénomènes physiques qui ont lieu dans chaque variante de la technique PVD sont différents et cela explique une évolution différente de l'orientation préférentielle. Compte tenu de l'anisotropie des films de TiC et de TiN, les propriétés de ces deux matériaux vont également dépendre de la texture présente.

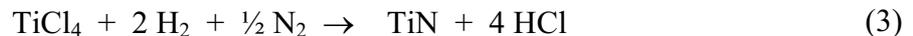
Tout ce qui concerne l'état des contraintes résiduelles du film est un aspect très important à considérer lors de la conception d'un film, mais également lors de sa fabrication, car même si les contraintes en compression sont recherchées pour les applications d'usinage, par exemple, un niveau trop élevé pourrait aboutir un décollement du film.

Or, cette étude montre que les contraintes en compression sont favorisées par une forte énergie externe essentiellement dues aux espèces gazeuses (par un faisceau d'ions, ou une polarisation du substrat, par exemple) et/ou à une basse température de dépôt. Ces deux effets mélangés, ne favorisent ni la diffusion, ni la relaxation.

I.4. Films de TiC et de TiN obtenus par CVD

I.4.1. Précurseurs

Les dépôts chimiques en phase vapeur de carbure et de nitrure de titane sont réalisés en atmosphère réductrice d'hydrogène en utilisant un précurseur liquide de tétrachlorure de titane (TiCl₄) en présence d'un hydrocarbure pour TiC et d'azote pour TiN, selon les réactions globales :



La formation de TiC et de TiN par CVD est basée sur la réduction d'espèces chlorées adsorbées sur la surface du substrat, suivie d'une réaction de ces espèces (carburation ou nitruration). Le tétrachlorure de titane est le précurseur inorganique le plus utilisé dans la CVD de TiC et de TiN à haute température. En revanche, pour l'élaboration de TiC, l'utilisation de l'hydrocarbure est plus répandue, car la vitesse de croissance du dépôt dépend directement de l'instabilité de celui-ci (figure I.18) [4].

I.4.2. Influence des paramètres expérimentaux

L'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'obtention des dépôts de TiC obtenus par CVD a été largement étudiée depuis une trentaine d'années. Les premières recherches portaient sur l'étude thermodynamique de TiC dans le système Ti-C-H-Cl en fonction de la température et ensuite une comparaison avec les résultats expérimentaux a été

faite par Vandebulcke [71]. La formation de TiC dépend de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure. De la figure I.18, il est évident que la vitesse de croissance est beaucoup plus lente pour le méthane que pour les hydrocarbures plus riches en carbone.

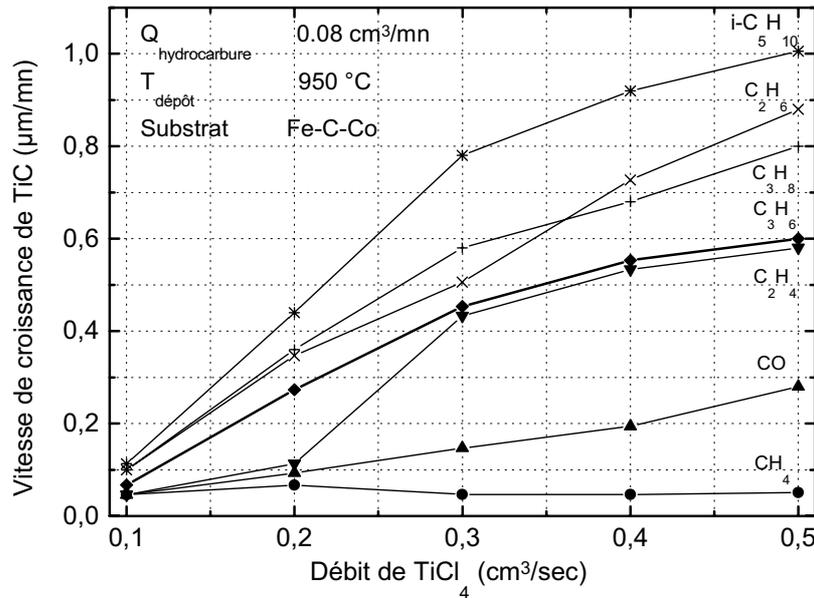


Figure I.18. Influence de l'hydrocarbure sur la vitesse de croissance du TiC [4].

Les résultats de Vandebulcke montrent que, lorsque le méthane est utilisé comme précurseur de carbone, le système est hors équilibre thermodynamique. Pour ce mélange le procédé est limité par la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure [72]. Par ailleurs, Stjernberg *et al.* [73] ont étudié l'influence des plusieurs paramètres sur la vitesse de dépôt dans le système $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$. Ils ont trouvé que cette vitesse est indépendante de la pression totale, proportionnelle à la concentration de méthane et inversement proportionnelle à la concentration en acide chlorhydrique formé lors de la réaction.

D'autres études ont été faites en changeant la source de carbone. Takahashi *et al.* [74] ont utilisé le propane (C_3H_8) et les résultats sont en bon accord avec les résultats thermodynamiques de Vandebulcke. En outre, Subrahmanyam *et al.* [75] ont trouvé que la vitesse de croissance de TiC dans le système $\text{TiCl}_4\text{-C}_7\text{H}_8\text{-H}_2$ est contrôlée par les **réactions chimiques hétérogènes de surface** pour des températures inférieures à 1050 °C , tandis que le **transfert de masse** des réactifs vers le substrat contrôle cette vitesse à des températures supérieures à 1050 °C (cf. à l'annexe de CVD).

Tous ces résultats prouvent que l'obtention de TiC dans les systèmes utilisés se trouve dans des conditions très proches de celles de l'équilibre thermodynamique, sauf pour le cas de CH_4 , où une sursaturation est nécessaire pour l'optimisation de la vitesse de dépôt.

I.4.3. Influence du rapport C/Ti

Un des paramètres le plus important qui caractérise le dépôt de TiC est le rapport des atomes de carbone sur ceux de titane, $m^{C/Ti}$, défini pour le méthane, le propène et le propane respectivement en fonction de la concentration, selon les expressions suivantes :

$$m^{C/Ti} = [CH_4] / [TiCl_4] \quad (4)$$

$$m^{C/Ti} = 3 [C_3H_6] / [TiCl_4] \quad (5)$$

$$m^{C/Ti} = 3 [C_3H_8] / [TiCl_4] \quad (6)$$

D'après Kim *et al.* [76], pour le système $TiCl_4-C_3H_8-H_2$ et en utilisant des carbures cémentés comme substrats, la vitesse de croissance de TiC augmente lorsque $m^{C/Ti}$ augmente, et elle est maximale pour $m^{C/Ti} \approx 0.9$ entre 850 °C et 950 °C à pression atmosphérique (figure I.19). Au delà de 0.9, la vitesse de croissance diminue en raison de la formation de carbone par une réaction dans la phase gazeuse (**réactions homogènes**), conduisant à la formation de suie.

Les résultats obtenus par Popovska *et al.* [77] sont en bon accord avec ce comportement. Cependant, les valeurs de $m^{C/Ti}$ sont beaucoup plus élevées, car ils ont utilisé le méthane comme précurseur de carbone. En revanche, ils n'ont pas observé la formation de carbone libre. En général, la vitesse de croissance de TiC est proportionnelle à la concentration de CH_4 [73,78,79].

Plus récemment Boiteau-Auvray, dans son travail doctoral [4], a rapporté une influence linéaire de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la concentration de propène dans le système $TiCl_4-C_3H_6-H_2$. La phase obtenue a toujours été la phase stœchiométrique, $TiC_{0.98}$.

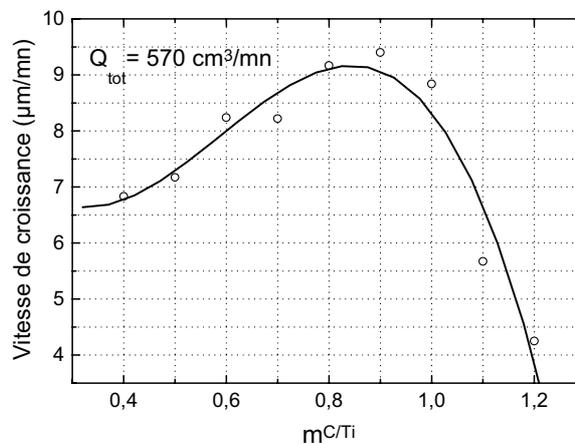


Figure I.19. Influence de $m^{C/Ti}$ sur la vitesse de dépôt de TiC [76].

I.4.4. Influence de la température de dépôt

La température minimale pour assurer la décomposition du tétrachlorure de titane et former le TiC ou le TiN est de 900 °C. Ainsi, la vitesse de croissance augmente lorsque la température de dépôt augmente jusqu'au 1100 °C, **procédé limité par les réactions de surface**. Au-delà de cette valeur, la vitesse diminue. Ceci s'explique par un changement de régime (**procédé limité par le transfert de masse**) [80], (figure I.20) [76,79].

En général, la vitesse de croissance est liée à la température selon l'expression suivante [77]:

$$r = k_s c_{\text{TiCl}_4} = A e^{(-E_a/RT)} c_{\text{TiCl}_4} \quad (7)$$

où, r est la vitesse de croissance, c_{TiCl_4} , la concentration du précurseur, A une constante, E_a l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz et T la température de dépôt. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Haupfear *et al.* [81] et Eroglu *et al.* [79].

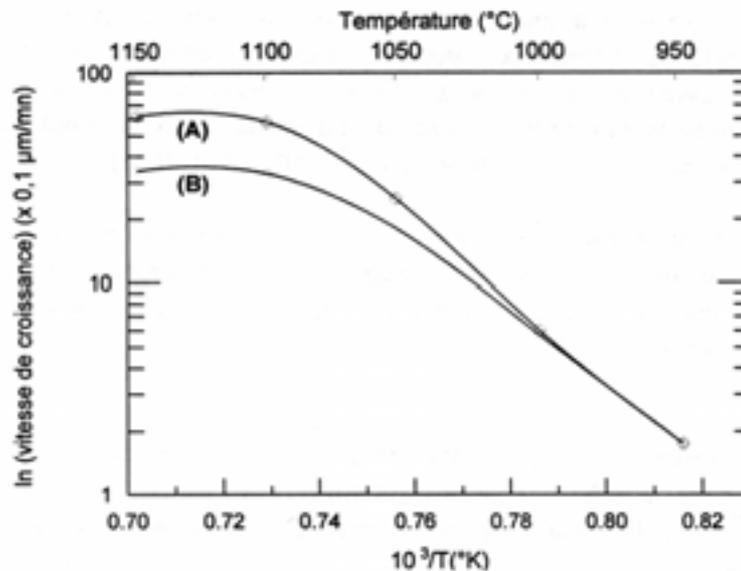


Figure I.20. Influence de la température et du débit total sur la vitesse de croissance du dépôt, A) $Q_{\text{tot}} = 1500 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et B) $Q_{\text{tot}} = 1000 \text{ cm}^3/\text{mn}$, pour le système $\text{TiCl}_4\text{-C}_7\text{H}_8\text{-H}_2$ [80].

D'après Kim *et al.* [76], la température de dépôt a une influence directe sur la taille des grains; ils augmentent lorsque la température de dépôt augmente. Le dépôt de TiC présente généralement une orientation préférentielle dans les plans (200) et le coefficient de texture diminue lorsque la température augmente. Dans des études plus récentes, Echigoya *et al.* [67] ont trouvé la même orientation pour les dépôts de TiC. En revanche, lorsque l'épaisseur augmente, l'orientation préférentielle change vers les plans (220). Ceci s'explique par une compétition de croissance entre les grains avec différentes orientations. Ainsi, la taille

de grains d'orientation (220) s'accroît, alors que ceux correspondant à une orientation (200) moins favorable disparaissent [82]. Ce même comportement est favorisé lorsque le débit d'hydrogène augmente dans le système $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ [82].

I.4.5. Cinétique de la réaction

La cinétique de réaction entre le tétrachlorure de titane et le propane, a été étudiée par Hauptfear *et al.* [81] dans un domaine de pression entre ~ 1 Pa et 70 Pa. Ils ont trouvé que la vitesse varie d'un ordre positif (+1) à un ordre négatif (-1) en fonction des pressions partielles, P_{TiCl_4} et $P_{\text{C}_3\text{H}_8}$. Ils ont décrit la cinétique de réaction avec un modèle simple du type bimoléculaire, dit de Langmuir-Hinshelwood, selon l'expression suivante :

$$r_R = \frac{k_r K_{\text{C}_3\text{H}_8} K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{TiCl}_4}}{\left(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{C}_3\text{H}_8} + K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{TiCl}_4}\right)^2} \quad (8)$$

où r_R est la vitesse de réaction, K_i le coefficient d'équilibre d'adsorption/désorption, k_r le coefficient de la vitesse de réaction de surface. D'après la réaction, ils ont suggéré que les réactifs et les produits intermédiaires se trouvent en compétition permanente.

I.4.6. Influence de la pression totale

La pression totale est aussi un paramètre influant sur la vitesse de croissance ainsi que sur la morphologie du dépôt. Kim *et al.* [76] ont montré qu'aux basses pressions, la vitesse de croissance augmente considérablement lorsque la pression augmente, alors que cette augmentation est plus faible pour des pressions plus élevées. Ceci s'explique par une consommation plus rapide des réactifs par les réactions homogènes. Une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt a été aussi rapportée par Stjernberg *et al.* [73], si bien que les concentrations de méthane et de tétrachlorure de titane n'ont pas affecté cette vitesse pour un même rapport, (figure I.21).

Kim *et al.* [76] ont observé que lorsque la pression totale diminue, une augmentation de la sursaturation des réactifs a lieu, ce qui entraîne une réduction de la taille des germes, favorisant ainsi la croissance de TiC. Ceci explique qu'aux basses pressions la taille des cristaux de TiC diminue (figure I.22).

I.4.7. Influence de la nature du substrat

La nature du substrat a une influence très importante sur la vitesse de croissance et sur la morphologie, surtout quand il s'agit des substrats contenant du Fe, du Co et du Ni, tels que les carbures cémentés, les aciers et les cermets . Pour un système composé par $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ et un substrat de WC-Co, la nucléation de cristaux de TiC commence sur la surface de la phase contenant le cobalt et non sur la phase contenant le carbure de tungstène (WC). Le film

de TiC croît ensuite grâce aux germes déjà formés. La vitesse de croissance est plus élevée aux premiers instants du dépôt (de 1 μm - 2 μm) et elle est dépendante de la quantité de Co dans le substrat. Cette couche initiale est composée de fins cristaux d'environ 100 nm, tandis que la taille des cristaux dans la couche supérieure, d'environ 10 μm d'épaisseur, peut atteindre 1 μm à 2 μm de diamètre [83].

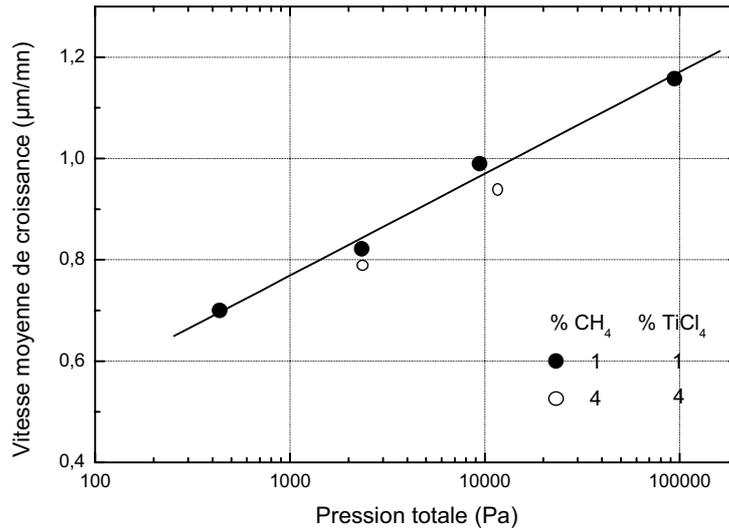


Figure I.21. Influence de la pression totale sur la vitesse de croissance à 1200 °C [73].

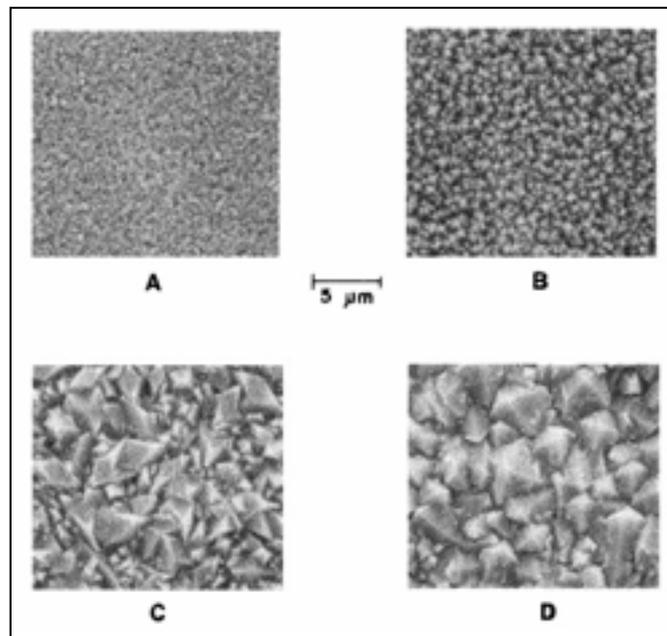


Figure I.22. Micrographies de la surface des films de TiC élaborés à 900 °C en fonction de la pression totale, A) 1.3×10^4 , B) 2.6×10^4 , C) 5.3×10^4 D) 1×10^5 Pa [76].

Il est connu que tous les éléments du groupe du fer montrent une activité catalytique sur la décomposition de CH_4 , principalement le Ni. La vitesse de dépôt augmente cet effet

catalytique sur la décomposition de l'hydrocarbure tout en sachant que la formation de carbone est alors l'étape limitant le procédé [77,81,84].

Dans le travail de Haupfear *et al.* [81], il a été établi que sur un substrat plan de tungstène, il existe une formation de cristaux de TiC d'environ 1 μm de diamètre près de l'interphase. Cela suggère la formation de TiC par le mode de croissance de Volmer-Weber. Ce mode de croissance est le plus commun en CVD et il se présente dans le cas où les liaisons entre le substrat et le dépôt sont faibles.

I.4.8. Influence de la concentration de TiCl_4 (dilution)

L'influence de ce paramètre a été étudiée par Stjernberg *et al.* [73] pour le système $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ à 1000 °C et différents substrats. Lorsque la concentration de tétrachlorure de titane augmente, la vitesse de croissance diminue, par conséquent, il y aurait une production plus importante d'acide chlorhydrique. La même tendance a été rapportée par Lindström *et al.* [78].

Kim *et al.* [76] ont introduit du HCl au système et lorsque la concentration en HCl augmente, la vitesse diminue. Ce comportement est expliqué par l'adsorption de HCl sur la surface du substrat évitant ainsi, l'adsorption d'autres espèces. Le HCl joue un rôle d'inhibiteur pour la formation de TiC. L'effet d'inhibition a été rapporté dans d'autres systèmes, par exemple, pour $\text{WF}_6\text{-H}_2$ lors de la croissance du W [85] et pour $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ lors de la croissance de B [65].

I.4.9. Modes de croissance

Dans le procédé CVD, une grande variété de structures, dépendantes des conditions opératoires, peuvent être obtenues, par exemple, dépôts amorphes, dépôts polycristallins, monocristaux, dépôts épitaxiaux. Les modes de croissance souvent rencontrés sont les suivants (figure I.23) [86]:

I mode **Volmer-Weber**, celui ci est le plus commun en CVD et il se rencontre dans le cas où les liaisons entre le dépôt et le substrat sont faibles. Le dépôt se fait sous la forme de germes se développant en trois dimensions, ce qui conduit à la formation d'un dépôt polycristallin.

II mode **Franck-van der Merwe**, celui ci est rencontré lors de la croissance par épitaxie et il apparaît lorsque les liaisons entre le dépôt et le substrat sont fortes, car les atomes restent condensés sous la forme d'une monocouche, ce qui conduit à la formation d'un dépôt mono cristallin.

III mode **Stranski-Krastanov**, le dépôt donne naissance à des îlots en trois dimensions après un début de germination couche par couche.

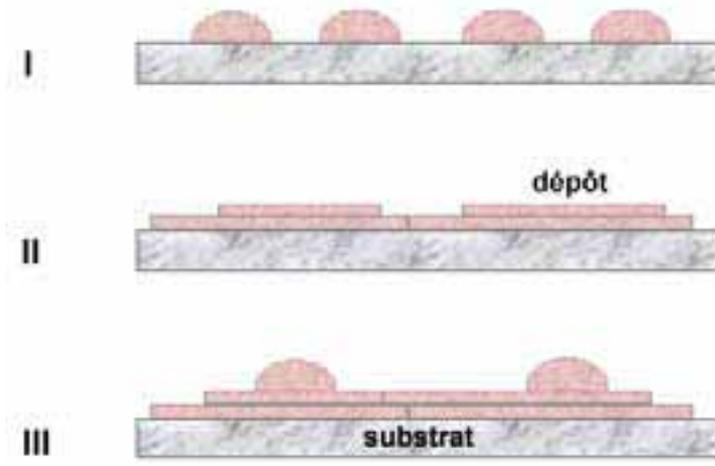


Figure I.23. Modes de croissance [86].

I.4.10. Conclusion

Il ressort de cette étude que pour la formation des films de TiC et de TiN, le précurseur inorganique de titane le plus utilisé est le tétrachlorure de titane en présence d'une atmosphère réductrice d'hydrogène.

Pour le cas de TiC, lors de la décomposition du précurseur de carbone, il existe la formation de carbure de titane avec une vitesse de croissance qui dépend de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure (de son instabilité). Ainsi, la vitesse de croissance augmente lorsqu'un hydrocarbure plus riche en carbone et par conséquent un rapport $m^{C/Ti}$ élevé ($m > 1$) est utilisé. Pour le cas de films de TiN, le précurseur d'azote le plus facile à travailler est le diazote.

Par ailleurs, les mécanismes contrôlant la CVD de TiC et de TiN sont souvent les réactions de surface d'une part, et d'autre part, le transfert de masse, avec une température limite entre les deux.

Enfin, la proportion des précurseurs dans la phase gazeuse (rapport $m^{C/Ti}$ et la dilution du tétrachlorure de titane), ainsi que la pression totale sont les paramètres qui semblent avoir le plus d'incidence sur la vitesse de dépôt, sur la morphologie et sur la structure cristalline des dépôts.

CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons fait une sélection des matériaux réfractaires présentant une stabilité thermodynamique avec l'uranium et qui par conséquent pourraient convenir pour la protection d'un dispositif de tungstène vis-à-vis de l'uranium liquide. Compte tenu des exigences requises, cette sélection nous a conduit à retenir ceux qui présentent une dureté élevée. Ainsi, les matériaux qui semblent avoir les propriétés les mieux adaptées pour la protection du dispositif sont le TiC ou le TiN.

Etant données les propriétés physiques et mécaniques du système matériau protecteur/tungstène, on peut s'attendre à un niveau élevé des contraintes résiduelles d'origine thermo-mécanique quelle que soit la technique d'élaboration.

L'étude bibliographique de l'élaboration et de la caractérisation des films de TiC et de TiN obtenus par CVD et PVD nous a permis de remarquer que les propriétés dépendent d'une part de la nature des matériaux et d'autre part des paramètres opératoires pour l'obtention du revêtement. Ainsi, il semble donc envisageable d'utiliser ces matériaux comme revêtements protecteurs en contrôlant leur microstructure et l'état de leurs contraintes résiduelles pour ce système en particulier.

De ce fait, des revêtements de TiC et de TiN seront élaborés par la technique de dépôt chimique à haute température (CVD) et des techniques de dépôt physique à basse et moyenne température (PVD). Il est évident que chaque technique offre de nombreux avantages mais également des inconvénients. C'est pourquoi dans ce travail, nous allons essayer de mettre en valeur les avantages de chaque technique et de maîtriser les inconvénients.

Références bibliographiques

- [1]. T.Kodas, M.Hampden-Smith: « The chemistry of metal CVD ». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).
- [2]. T.B. Massalski: « Binary Alloys Phase Diagrams ». ASM International, (1992).
- [3]. M. Kuznietz, Z. Livne, C. Cotler, G. Erez, Effect of liquid uranium on tungsten foils up to 1350 °C. *J. Nuclear Mater.*, vol. 160, p. 69-74, (1988).
- [4]. S. Boiteau-Auvray, « Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC? » Thèse : ICMCB - CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, No. d'ordre: 1832, (1997).
- [5]. J.-F. Fromentin, « Réalisation et comportement d'interphases à gradient de composition et de propriétés: Application au matériau composite SiC/Ti », Thèse : ICMCB - CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, No. d'ordre: 1675, (1997).
- [6]. H. Holleck, V. Schier, Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76-77, p. 328-336 (1995).
- [7]. H. Holleck, Materials selection for hard coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, p. 2661-2669 (1986).
- [8]. H.O. Pierson : « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [9]. P. Villards, A. Prince, H. Okamoto: « Handbook of ternary alloy phase diagrams », ASM International, (1995).
- [10]. T. Hanabusa, X-ray measurement of stresses in deposited thin film with fiber texture. *Mater. Sci. Res. Intern*, vol. 5, p. 63-73 (1999).
- [11]. B.D. Cullity: « Elements of X-ray diffraction », Addison-Wesley Publishing Company, INC., (1978).
- [12]. S. Ejiri, T. Sasaki, Y. Hirose, X-ray stress measurement for TiN films evaporated by PVD, *Thin Solid Films*, vol. 307, p. 178-182 (1997).
- [13]. T. Murotani, H. Hirose, T. Sasaki, K. Okazaki, Study on stress measurement of PVD-coating layer, *Thin Solid Films*, vol. 377-378, p. 617-620 (2000).
- [14]. S. Ejiri, J. He, T. Sasaki, Y. Hirose: X-ray stress measurement for <110>-oriented TiC films, *Mater. Sci. Res. Intern*, vol. 6, p. 237-242 (2000).
- [15]. J.A. Sue, X-ray elastic constants and residual stress of textured titanium nitride coating, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 54-55, p. 154-159 (1992).
- [16]. S. Eroglu, B. Gallois, Residual stresses in chemically vapour deposited coatings in the Ti-C-N system. *J. de Physique IV C3*, p. 155-162 (1993).

- [17]. H. Okamoto: « Desk handbook Phase Diagrams for binary alloys », ASM International, (2000).
- [18]. A.K. Dua, R.P. Agarwala, Coatings for reducing plasma contamination and power loss in fusion reactor, *Mater. Sci. Forum*, vol. 246, p. 225-238 (1997).
- [19]. K. Vandierendonck, M. Van Stappen, Study of the performance of PVD and PCVD coated cermets for different cutting applications, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 97, p. 218-223 (1997).
- [20]. S. Chatterjee, S. Chandrashekar, Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films, *Key Eng. Mater.*, vol. 114, p. 67-104 (1996).
- [21]. M. Rahman, K.H. W.Seah, T.N. Goh, C.H. Lee, Effectiveness of various coatings on cermet cutting tools, *Proc.3rd Intern. Conf., Computer Integrated Manuf.*, XXV+1537, p. 1100-1106 (1995).
- [22]. R. Porat, Y. Cassuto, A comparison between CVD and PVD coated cemented carbide cutting tools, *J. de Physique IV C5*, p. 803-810 (1989).
- [23]. I. Yoshizawa, M. Fukutomi, K. Kamada, Residual stress in coated low-Z films of TiC and TiN: III. PVD coated films, *J. Nuclear Mater.*, vol. 122-123, p. 1320-1324 (1984).
- [24]. T. Abe, Y. Murakami, K. Obara, S. Hiroki, K. Nakamura, T. Mizoguchi, A. Doi, K. Inagawa, Development of TiC coated wall materials for JT-60, *J. Nuclear Mater.*, vol. 133-134: 754-759 (1985).
- [25]. H. Holleck, H. Leiste, E. Nold, H. Schulz, A. Skokan, Multiphase ceramic materials and coatings for fusion reactor applications, *J. Nuclear Mater.*, vol. 155-157, p. 221-224 (1988).
- [26]. R. Ahlroth, Effects of TiC and TiN diffusion barriers on tensile and fatigue properties of W fibre-reinforced Ni composites, *High Temp. Technol.*, vol. 2, p. 43-47 (1984).
- [27]. S. Zhang, W. Zhu, TiN coating of tool steels: a review, *J. Mater. Proc. Technol.*, vol. 39, p. 165-177 (1993).
- [28]. J. Kohlscheen, H.-R. Stock, P. Mayr, Substoichiometric titanium nitride coating as machinable surfaces in ultraprecision cutting, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120-121, p. 740-745 (1999).
- [29]. B.A. Movchan, S.V. Demchishin, Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, tungsten, alumina and zirconium dioxide, *Fiz. Met. Metalloved*, vol. 28, p. 653-660 (1969).
- [30]. J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Annual Rev. of Mater. Sci.*, vol. 7, p. 239-260 (1977).
- [31]. K.G. Sheppard, S. Nakahara, The microstructure and morphology of thin films, *Process. Advanced Mater.*, vol. 1, p. 27-39 (1991).
- [32]. D.J. Cheng, W.P. Sun, M.H. Hon, The morphology and structure of chemically vapour-deposited Ti(C,N) coatings, *Thin Solid Films*, vol. 146, p. 45-53 (1987).
- [33]. K. Nakamura, Y. Fukube, K. Inagawa, The application of TiC and TiN thick films by PVD processes, *Proc. of the 3rd Intern. Conf. on Titanium*, vol. 3, 2245-2253 (1982).

- [34]. J.P. Peyre, F. Rohart, J.J. Tessier, Mechanical Properties of TiN and TiC coatings using PVD and CVD, Intern. Semin. on Plasma Heat Treatment, p. 265-273 (1987).
- [35]. P. LeClair, G.P. Berera, J.S. Moodera, Titanium nitride thin films obtained by a modified physical vapour deposition process, Thin Solid Films, vol. 376, p. 9-15 (2000).
- [36]. D.E. Wolfe, J. Singh, Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapour deposition, Surf. Coat. Technol., vol. 124, p. 142-153 (2000).
- [37]. J.M. Lopez, F.J. Gordillo-Vazquez, M. Fernandez, J.M. Albella, D. Caceres, I. Vergara, Investigation of TiC thin films synthesised by low energy IBAD from electron evaporation of TiC powder . Appl. Surf. Sci., vol. 172, p. 110-116 (2001).
- [38]. T. Zehnder, J. Patscheider, Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD, Surf. Coat. Technol., vol. 133-134, p. 138-144 (2000).
- [39]. A.A. Voevodin, M.A. Capano, S.J.P. Laube, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films, Thin Solid Films, vol. 298, p. 107-115 (1997).
- [40]. L. Karlsson, L. Hultman, M.P. Johansson, J.-E. Sundgren, H. Ljungcrantz, Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} ($0 < x < 1$) films, Surf. Coat. Technol., vol. 126, p. 1-14 (2000).
- [41]. M. Kawamura, Y. Abe, H. Yanagisawa, K. Sasaki, Characterization of TiN films prepared by a conventional magnetron sputtering system: influence of nitrogen flow percentage and electrical properties, Thin Solid Films, vol. 287, p. 115-119 (1996).
- [42]. J.-H. Huang , Y.-P. Tsai, G.-P. Yu, Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of TiN film on stainless steel by HCD ion plating, Thin Solid Films, vol. 355-356, p. 440-445 (1999).
- [43]. Y. Suda, H. Kawasaki, K. Doi, S. Hiraishi, Formation and properties of TiC thin films by pulsed Nd/YAG laser deposition, Thin Solid Films, vol. 374, p. 282-286 (2000).
- [44]. S. Inoue, Y. Wada, K. Koterazawa, Deposition of TiC films by dual source dc magnetron sputtering, Vacuum, vol. 59, p. 735-741 (2000).
- [45]. L.-Y. Kuo, P. Shen, On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals - effects of electric field, substrate temperature and second phase, Mater. Sci. & Eng. A, vol. 276, p. 99-107 (2000).
- [46]. S. Inoue, T. Ohba, H. Takata, K. Koterazawa, Effect of partial pressure on the internal stress and the crystallographic structure of r.f. reactive sputtered Ti-N films, Thin Solid Films, vol. 343-344, p. 230-233 (1999).
- [47]. M. Van Stappen, K.D. Bruyn, C. Quaeys, L. Stals, V. Poulek, Deposition and properties of thick corrosion and wear-resistant Ti_2N coatings, Surf. Coat. Technol., vol. 74-75, p. 143-146 (1995).
- [48]. A. Bouteville, L. Imhoff, J.C. Remy, Low temperature rapid thermal low pressure chemical vapor deposition of $\langle 111 \rangle$ oriented TiN layers from the $TiCl_4-NH_3-H_2$ gaseous phase, Microelectron. Eng., vol. 37, p. 421-425 (1997).

- [49]. J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, H.T.G. Hentzell, S.-E. Karlsson, Mechanism of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition and structure, *Thin Solid Films*, vol. 105, p. 385-393 (1983).
- [50]. L.E. Toth : « Transition metal carbides and nitrides », Academic Press, New York, (1971).
- [51]. R. Bahl, A. Kumar, M. Vedawyas, D. Patel, Synthesis and characterization of TiC and TiCN coatings, *Appl. Phys. A, Mater. Sci. Proc.*, vol. 69, p. S643-S646 (1999).
- [52]. A.R. Phani, J.E. Krzanowski, J.J. Nainaparampil, Structural and mechanical properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, p. 2252-2258 (2001).
- [53]. S. Yang, D.B. Lewis, I. Wadsworth, J. Cawley, J.S. Brooks, W.-D. Münz, Investigation of substoichiometric titanium nitride grown by unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, p. 228-233 (2000).
- [54]. B. Matthes, E. Broszeit, J. Aromaa, H. Ronkainen, S.P. Hannula, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of some titanium-based hard coatings, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 49, p. 489-495 (1991).
- [55]. T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, Y. Takahashi, K. Yamaguchi, Synthesis of Ti-N thin films prepared by dynamic ion mixing technique and their mechanical properties, *Thin Solid Films*, vol. 349, p. 199-204 (1999).
- [56]. T. Ikeda, H. Satoh, Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method, *Thin Solid Films*, vol. 195, p. 99-110 (1991).
- [57]. V. Poulek, J. Musil, V. Valvoda, L. Dobiasova, Ti-N films created in close vicinity of transition from α -Ti(N) to δ -TiN_x phase, *Mater. Sci. & Eng. A*, vol. 140, p. 660-665 (1991).
- [58]. J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films*, vol. 197, p. 117-128 (1991).
- [59]. U.C. Oh, J.H. Je, Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 1692-1696 (1993).
- [60]. L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov, High-flux low-energy (≈ 20 eV) N₂⁺ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 5395-5403 (1995).
- [61]. B. Wendler, K. Jakubowski, Vacuum annealing studies of thin TiC layers on steels, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 6, p. 93-98 (1988).
- [62]. S.V. Fortuna, Y.P. Sharkeev, A.J. Perry, J.N. Matossian, I.A. Shulepov, Microstructural features of wear-resistant titanium nitride coatings deposited by different methods, *Thin Solid Films*, vol. 377-378, p. 512-517 (2000).
- [63]. R.F. Bunshah, A.H. Shabaik, R. Nimmagadda, J.Covy, Machining studies on coated high speed steel tools, *Thin Solid Films*, vol. 45, p. 453-462 (1977).

- [64]. I. Yoshizawa, Z. Kabeya, K. Kamada: Residual stress in coated low-Z films of TiC and TiN: II. Correlation of residual stress with microstructure, *J. Nuclear Mater.*, vol. 122-123, p. 1315-1319 (1984).
- [65]. H.E. Carlton, J.H. Oxley, E.H. Hall, J.M. Blocher: 2nd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep., The Electrochemical Society, p. 209-225 (1970).
- [66]. W.G. Sloof, B.J. Kooi, R. Delhez, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeijer, Diffraction analysis of nonuniform stresses in surface layers: Application to cracked TiN coatings chemically vapour deposited on Mo, *J. Mater. Res.*, vol. 11, p. 1440-1457 (1996).
- [67]. J. Echigoya, Z.-T. liu, A. Imamura, S. Takatsu, Transmission electron microscopy studies of growth and interface structure of chemical vapour deposited TiC and TiN films on WC-Co alloy substrates, *Thin Solid Films*, vol. 198, p. 293-300 (1991).
- [68]. H. Leiste, M. Stüber, V. Schier, H. Holleck, Microstructural characterisation of TiC-TiN gradient coatings deposited by non-reactive magnetron sputtering, *Mater. Sci. Forum*, vol. 308-311, p. 467-475 (1999).
- [69]. F.S. Shieu, L.H. Cheng, Y.C. Sung, J.H. Huang, G.P. Yu: Characterization of the ion-plated TiN on AISI 304 stainless steel by energy filtering transmission electron microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, p. 2318-2322 (1997).
- [70]. Q. Luo, W.M. Rainforth, L.A. Donohue, I. Wadsworth, W.-D. Münz, Tribological investigation of TiAlCrN and TiAlN/CrN coatings grown by combined steered-arc/unbalanced magnetron deposition, *Vacuum*, vol. 53, p. 123-126 (1999).
- [71]. L. Vandenbulcke, Thermodynamic approach to the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500 K; comparison with experimental results, *Proc. 8th Internat. Conf. on CVD*, p. 32-43 (1981).
- [72]. H. Jonsson, H.E. Hintermann, Supply of carbon to a CVD TiC-layer on cemented carbides, *Proc. of the 3rd Europ. Conf. on CVD*, xi+263, p. 200-207 (1980).
- [73]. K.G. Stjernberg, H. Gass, H.E. Hintermann, The rate of chemical vapour deposition of TiC. *Thin Solid Films*, vol. 40, p. 81-88 (1977).
- [74]. T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, The chemical vapour deposition of titanium carbide coatings on iron, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, p. 1230-1235 (1967).
- [75]. J. Subrahmanyam, A.K. Lahiri, K.P. Abraham, Kinetics of chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, p. 1394-1399 (1980).
- [76]. D.G. Kim, J.S. Yoo, J.S. Chun, Effect of deposition variables on the chemical vapour deposition of TiC using propane, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, No. 2, p. 219-221 (1986).
- [77]. N. Popovska, C. Drothler, V.K. Wunder, H. Gerhard, G. Emig, Investigations on TiN, TiC and Ti(CN) obtained by chemical vapour deposition, *J. de Physique IV*, vol. 9, p. 437-444 (1999).
- [78]. J.N. Lindström, S. Amberg: 3rd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep., The American Nuclear Society, p. 115-132 (1973).

- [79]. S. Eroglu, B. Gallois, Growth and structure of TiC coatings chemically vapour deposited on graphite substrates, *J. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 1754-1759 (1995).
- [80]. M. Lee, M.H. Richman, Chemical vapour deposition of a TiC coating on a cemented-carbide cutting tool, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, p. 993-996 (1973).
- [81]. E.A. Haupfear, L.D. Schmidt, Kinetics and multiple steady states in the chemical vapour deposition of titanium carbide, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p. 1793-1801 (1993).
- [82]. S. Eroglu, B. Gallois, Texture analyses of chemically vapour deposited coatings in the Ti-C-N system by wide film Debye-Scherrer X-ray diffraction technique, *J. de Physique IV C3*, p. 177-182 (1993).
- [83]. I.Y. Konyashin, The influence of Fe-group metals on the CVD of titanium carbide. *Chem. Vap. Deposition* vol. 2, p. 199-208 (1996).
- [84]. S. Eroglu, B. Gallois, Growth and structure of TiC_xN_y coatings chemically vapour deposited on graphite substrates, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, p. 207-213 (1997).
- [85]. L.E. Brecher: 2nd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep., The Electrochemical Society, p. 37-62 (1970).
- [86]. D. Lespiaux, « Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl ». Thèse : ENSPCB, BORDEAUX I, No. d'ordre: 766 (1992).

CHAPITRE II

DEPOTS DE CARBURE ET DE NITRURE DE TITANE : *Aspect technique et expérimental*

	Page
Chapitre II. DEPOTS DE CARBURE ET DE NITRURE DE TITANE : Aspect technique et expérimental	57
II.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	61
II.1.1. Description de l'appareillage CVD (réacteur CVD à parois froides)	61
II.1.2. Système d'alimentation du précurseur de titane (tétrachlorure de titane)	62
II.1.3. Choix de l'hydrocarbure pour l'élaboration des films de TiC	63
II.1.4. Choix de la source d'azote pour l'élaboration des films de TiN	65
II.1.5. Définition de la dilution du précurseur (α)	66
II.1.6. Dépôts de TiN élaborés avec l'ammoniac (NH_3) comme source d'azote	67
II.1.7. Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N_2) comme source d'azote	69
II.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	69
II.2.1. Description de l'appareillage	69
II.2.2. Elaboration des films à basse température	70
II.2.3. Elaboration des films à 500 °C et 600 °C	71
II.2.4. Traitement thermique post-dépôt	73
Références bibliographiques	74

CHAPITRE II

DEPOTS DE CARBURE ET DE NITRURE DE TITANE : *Aspect technique et expérimental*

Cette partie de l'étude présente certains aspects techniques des deux méthodes d'élaboration, qui sont d'une part, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et d'autre part, l'évaporation réactive assistée par plasma (ARE), conduisant au dépôt de films de TiC et de TiN et au dépôt des systèmes multicouches.

Dans un premier temps, nous présentons une sélection des précurseurs nécessaires pour la fabrication des films par CVD, ainsi que les paramètres opératoires utilisés pour leur élaboration utilisant un réacteur vertical à parois froides.

Nous présentons ensuite quelques aspects techniques de l'appareillage d'évaporation réactive assistée par plasma pour l'élaboration des films à basse et moyenne température.

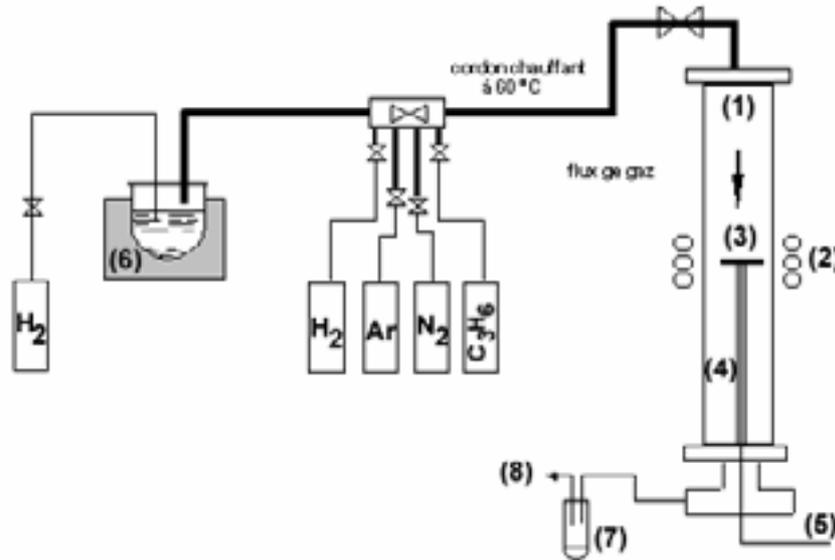
Chapitre II DEPOTS DE CARBURE ET DE NITRURE DE TITANE : Aspect technique et expérimental

II.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

II.1.1. Description de l'appareillage CVD (réacteur CVD à parois froides)

Les réacteurs CVD souvent utilisés sont classifiés selon la méthode employée pour le chauffage du substrat et la pression à laquelle le dépôt est élaboré. Ainsi, dans un appareil à parois chaudes, les parois sont chauffées grâce à une résistance électrique et le chauffage du substrat se fait par radiation. Dans ce cas là, il existe un dépôt sur le substrat mais également sur les parois du réacteur. En revanche, dans un appareil à parois froides, le substrat est chauffé à la température de dépôt et les parois du réacteur restent à une température bien inférieure par rapport au substrat.

Pour cette étude, un réacteur CVD à parois froides et à pression atmosphérique a été conçu pour l'élaboration des films de TiC et de TiN sur des substrats plans de tungstène d'une taille de $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ et de $12 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$. Les différentes parties du réacteur sont montrées à la figure II.1.



- | | |
|--|--|
| (1) réacteur de quartz de 30 cm de longueur et 5 cm de diamètre | (5) thermocouple type K, chromel - alumel |
| (2) spires du dispositif de haute fréquence HF pour le chauffage du substrat par induction | (6) bain thermostaté à 60°C , contenant le bulleur pour l'alimentation en précurseur de titane (TiCl_4) |
| (3) substrat plan de tungstène | (7) piège à azote liquide pour condenser les produits réactifs |
| (4) support du substrat en alumine | (8) sortie des gaz vers une hotte aspirante, après neutralisation |

Figure II.1. Description de l'appareillage du réacteur CVD à parois froides.

II.1.2. Système d'alimentation du précurseur de titane (tétrachlorure de titane)

Dans la technique CVD, il est courant que pour le transport des précurseurs qui possèdent une pression de vapeur très faible, un gaz vecteur et réducteur soit utilisé à l'aide d'un bulleur placé dans un bain thermostaté [1] (figure II.2).

Un des précurseurs de titane le plus utilisé pour l'élaboration des films de TiC et de TiN est le tétrachlorure de titane (TiCl_4). Ce composé est incolore et liquide à température ambiante et sa pression de vapeur est très faible. C'est pourquoi, il est nécessaire de chauffer le précurseur à 60°C pour produire une phase vapeur.

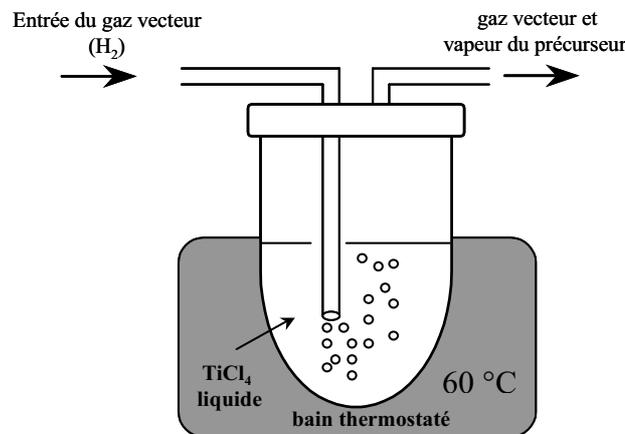


Figure II.2. Bulleur pour entraîner le précurseur de titane à l'intérieur du réacteur.

Toutefois, la détermination de la concentration en précurseur a été délicate. La pression partielle de TiCl_4 ne peut pas en effet être exactement prise comme sa tension de vapeur saturante à 60°C , car le phénomène est dynamique, et donc la cinétique de vaporisation intervient. Cependant, dans cette étude, cette approximation a été faite et il a été considéré que la pression partielle de TiCl_4 entraîné dans le réacteur était égale à la tension de vapeur saturante à 60°C , soit de 67 hPa [2].

Afin de maintenir la phase vapeur du précurseur jusqu'à l'entrée du réacteur, un cordon chauffant a été placé autour de la ligne d'alimentation après la sortie du bulleur (figure II.3) et jusqu'à l'entrée du réacteur. Pour éviter la contamination du précurseur, des gaz de réaction et par conséquent du revêtement, toutes les conduites des gaz sont en téflon et/ou en acier inoxydable (304). De même, comme l'élaboration de films de TiC et/ou de TiN implique la formation d'acide chlorhydrique, l'entrée et la sortie du réacteur ont été réalisées en acier inoxydable (figure II.1). La pureté du tétrachlorure de titane qui a été utilisé dans ce travail est de 99.9%.

Le chauffage du substrat de tungstène a été réalisé par induction, grâce à un générateur de haute fréquence. Ainsi, dans ce réacteur, le seul matériau métallique susceptible d'être chauffé est le substrat. Le contrôle de la température est assuré à l'aide d'un thermocouple

type K et vérifiée avec un pyromètre optique depuis l'extérieur du réacteur. L'étanchéité du réacteur est assurée par des joints toriques afin d'éviter toute entrée d'air et par conséquent d'oxygène.

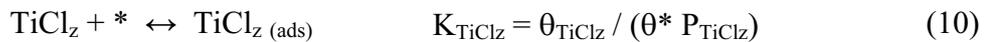
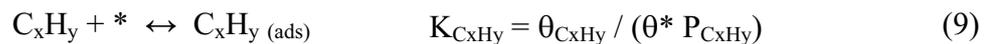
Le matériau de tungstène consistait des plaques laminées de 1 mm d'épaisseur. Pour la préparation des substrats, des carrés de 25 et de 12 mm de côté ont été coupés et ensuite polis avec du papier de SiC. Le polissage de la surface des substrats a été ensuite achevé avec des particules d'alumine d'environ 1 µm de diamètre. Le chauffage du substrat a été assuré en présence d'un mélange H₂-Ar et la stabilisation de la température a été faite sous atmosphère réductrice de H₂.

II.1.3. Choix de l'hydrocarbure pour l'élaboration des films de TiC

La vitesse de croissance de TiC dépend de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure. Lorsque le méthane est utilisé comme source de carbone, la vitesse de dépôt de TiC est trop lente et le procédé se trouve hors équilibre thermodynamique [3]. Cette vitesse augmente lorsqu'on utilise un hydrocarbure plus riche en carbone.

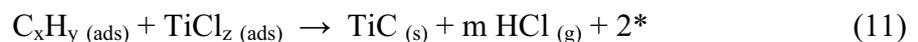
Boiteau-Auvray [4] dans son travail doctoral a rapporté l'utilisation du propène comme source de carbone et elle a proposé un mécanisme pour la formation de TiC sur des fibres de W en continu dans le système TiCl₄-C₃H₆-H₂. Un schéma de principe du processus pour la formation de TiC est montré à la figure II.3.

La réaction pour la formation du dépôt de TiC a lieu entre des atomes ou des radicaux adsorbés sur des sites voisins selon un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood [5,6]. Le propène est décomposé thermiquement et le tétrachlorure de titane est réduit partiellement par l'hydrogène en phase gazeuse, donnant des espèces carbonées, (C_xH_y) et chlorées (TiCl_z) qui sont adsorbées sur la surface, selon :



où, * est le site disponible pour l'adsorption, K_i la constante d'équilibre d'adsorption/désorption (Pa⁻¹), θ_i la fraction de sites occupés par l'espèce i, dont la pression partielle est P_i et θ* la fraction des sites vacants.

La CVD de TiC sera limitée par l'étape la plus lente, soit par le transport des réactifs, **procédé limité par le transfert de masse**, soit par les réactions entre les espèces gazeuses, **procédé limité par les réactions de surface** (section I.4.2.). Ce dernier cas correspond à la réaction suivante:



Ainsi, la vitesse de formation de TiC (en mol cm⁻²s⁻¹) est donné par $r_R = k_r \theta_{C_xH_y} \theta_{TiCl_z}$ où k_r (en mol cm⁻²s⁻¹) est la constante de vitesse de la réaction de surface.

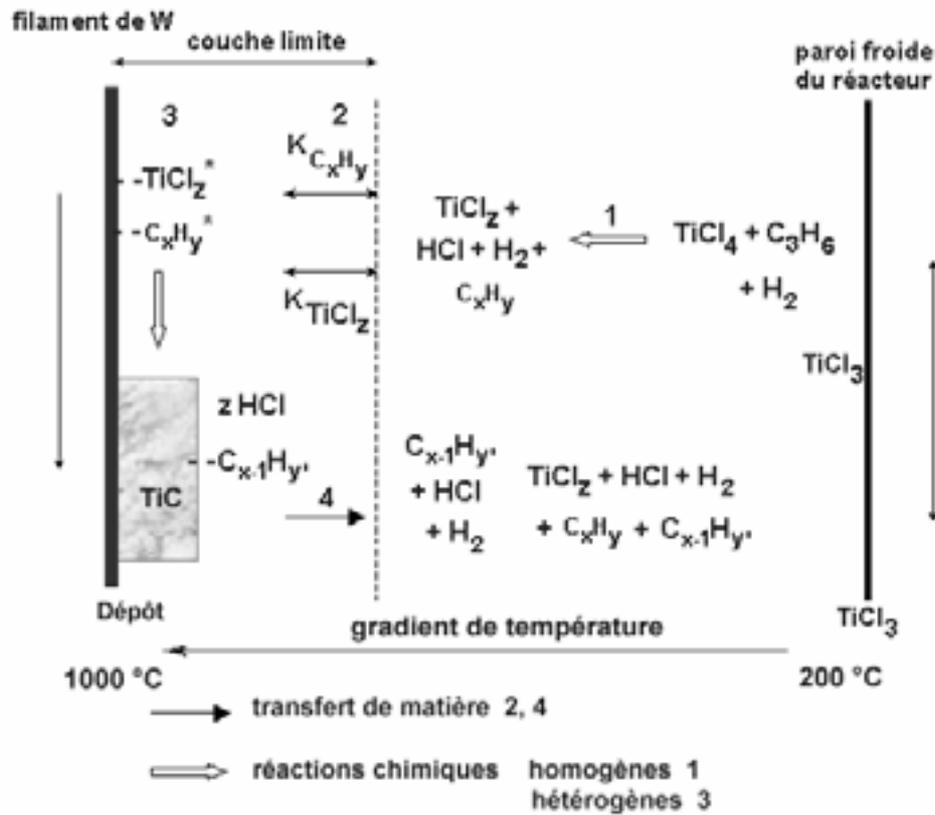


Figure II.3. Schéma de principe du processus de dépôt de TiC pour le système $TiCl_4-H_2-C_3H_6$ dans un réacteur à parois froides [4].

Lorsque $TiCl_4$ est chauffé en présence d'hydrogène, il est réduit en $TiCl_3$ (s) et HCl , selon la réaction suivante :



Le trichlorure de titane ($TiCl_3$) de couleur violette, se forme au dessus du substrat chaud, puis il diffuse rapidement vers les parois froides du réacteur [6].

La formation de TiC dans le système $Ti-H-Cl$ est assurée par la formation d'une série de sous chlorures [7].

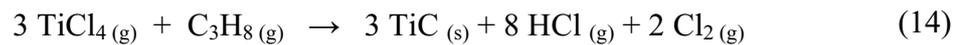


Ainsi, la succession des réactions de réduction (12) et (13) permet la libération de titane pour la formation du dépôt de TiC . D'après une étude de Cheng *et al.* [8], la surface du tungstène a un effet catalytique sur la CVD de TiC à partir de $TiCl_4$ et C_3H_8 , alors que d'autres substrats tel le platine, par exemple, semblent inactifs pour la croissance de ce dépôt.

Dans l'étude de Boiteau-Auvray [4], lorsque le dépôt de TiC était produit à 1000 °C sur une fibre de W avec une faible vitesse de défilement (1 m/mn), la durée de séjour du substrat avant l'entrée du propène était importante, favorisant les réactions de réduction du TiCl₄ et de dismutation des sous-chlorures sur la surface catalytique de tungstène. Le propène n'est entré en contact qu'avec un mélange de sous-chlorures et dans ce cas, le débit de l'hydrocarbure n'a eu aucune influence sur la vitesse de dépôt. En revanche, lorsque la durée de séjour du substrat était diminuée, les phénomènes de réduction et de dismutation étaient réduits. Le contact du propène avec le TiCl₄ a favorisé la formation de TiC.

Le propène a été choisi pour ce travail parce qu'il permet une vitesse de dépôt élevée (quelques microns par minute) grâce à sa relative capacité à se pyrolyser, ainsi que pour l'expérience déjà acquise dans l'utilisation de ce précurseur. La pureté du gaz était de 99.5%.

Par ailleurs, une relation de linéarité entre la quantité de HCl produit et la vitesse de croissance du dépôt de TiC a été expérimentalement établie par Hauptfear *et al.* [6], selon la réaction globale :



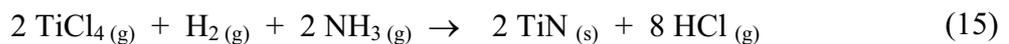
Ces observations ont été décrites par un simple modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (section I.4.5.) :

$$r_R = \frac{k_r K_{\text{C}_3\text{H}_8} K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{TiCl}_4}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{C}_3\text{H}_8} + K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{TiCl}_4})^2}$$

où r_R est la vitesse de réaction de l'équation 15 (mol cm⁻²s⁻¹), K_i la constante d'équilibre d'adsorption/désorption (Pa⁻¹), k_r la constante de vitesse de la réaction de surface.

II.1.4. Choix de la source d'azote pour l'élaboration des films de TiN

Dans la littérature [9], il a été rapporté l'utilisation d'ammoniac pour l'élaboration des films de TiN [10]. Ces films ont été élaborés dans des réacteurs CVD à parois chaudes et à basse pression selon la réaction globale :



Lorsque l'ammoniac est utilisé comme source d'azote, la température de dépôt est considérablement réduite, cependant les propriétés mécaniques de ce type de films sont moins intéressantes que celles obtenues en utilisant le diazote pour les applications de revêtements d'outils. Ainsi, pour ces applications, la source d'azote la plus utilisée dans la CVD de TiN est le diazote (N₂) d'après la réaction globale (3), décrite dans la section I.4.1., à savoir:



C'est pourquoi, dans un premier temps, les films de TiN ont été élaborés en utilisant l'ammoniac afin d'évaluer les caractéristiques microstructurales et la tenue à la fissuration. Pour la suite de cette étude, les films de TiN sur des substrats plans de tungstène ont été obtenus en utilisant le diazote.

II.1.5. Définition de la dilution du précurseur (α)

Les propriétés de TiC et de TiN dépendent d'une façon très importante des paramètres opératoires. Ainsi, dans ce travail, nous avons entrepris l'étude de l'influence de ces paramètres afin d'obtenir des films agissant comme revêtements protecteurs. Le débit total des gaz (Q_{tot}) a été déterminé de la manière suivante pour les films de TiC :

$$Q_{tot} = Q_{\text{TiCl}_4} + Q_{\text{total H}_2} + Q_{\text{C}_3\text{H}_6} \quad (16)$$

et pour les films de TiN en utilisant l'ammoniac et l'azote, respectivement :

$$Q_{tot} = Q_{\text{TiCl}_4} + Q_{\text{total H}_2} + Q_{\text{NH}_3} \quad (17)$$

$$Q_{tot} = Q_{\text{TiCl}_4} + Q_{\text{total H}_2} + Q_{\text{N}_2} \quad (18)$$

Le débit total d'hydrogène dans tous les cas est défini par la quantité utilisée pour transporter la phase vapeur de tétrachlorure de titane plus une quantité de dilution :

$$Q_{\text{total H}_2} = Q_{\text{H}_2(\text{vecteur})} + Q_{\text{H}_2(\text{dilution})} \quad (19)$$

et le débit de tétrachlorure de titane est défini en fonction de sa tension de vapeur saturante à 60 °C, à savoir ~ 67 hPa [2] de la manière suivante :

$$Q_{\text{TiCl}_4} = \frac{Q_{\text{H}_2(\text{vecteur})}}{\left(\frac{P_{tot} - P_{\text{TiCl}_4}}{P_{\text{TiCl}_4}}\right)} = \frac{Q_{\text{H}_2(\text{vecteur})}}{\left(\frac{1013 - 67}{67}\right)} \quad Q_{\text{TiCl}_4} = \frac{Q_{\text{H}_2(\text{vecteur})}}{14.2} \quad (20)$$

Enfin, la dilution du précurseur de titane (α) est définie en fonction du débit total de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{Q_{tot}}{Q_{\text{TiCl}_4}} \quad (21)$$

Dans cette étude, on a fait varier α pour une température de dépôt, $T_{\text{dépôt}} = 1000$ °C, et une pression totale, $P_{\text{tot}} = 1013$ hPa constantes, afin d'étudier l'effet de la variation du débit de TiCl_4 . Les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des films sont indiquées dans le tableau II.1.

Avant de commencer le chauffage du substrat, les lignes des gaz et l'intérieur du réacteur ont été purgés avec un débit important d'argon (1 L/mn) pendant 5 mn. De même, le substrat a été préalablement chauffé en présence d'un mélange Ar- H_2 afin d'éviter toute contamination. Lorsque le substrat a atteint la température désirée, il a été mis en présence d'hydrogène pur pendant 5 mn pour réduire la surface du substrat. Après le dépôt, le substrat a été refroidi en présence d'hydrogène.

Pour réaliser les dépôts, le substrat était orienté perpendiculairement au flux de gaz. Le précurseur de titane était préalablement envoyé de manière à favoriser la croissance d'une interphase ultramince de W/Ti (< 30 nm) et ainsi favoriser la formation de la solution solide W-Ti. Le mélange hydrogène-propène ou hydrogène-azote selon le dépôt envisagé était ensuite envoyé dans le réacteur. Dans ce travail, tous les débits des gaz (Q) sont donnés en cm^3/mn dans les conditions standards.

Tableau II.1. Conditions opératoires pour l'élaboration des films à pression atmosphérique.

Type de film	Q_{TiCl_4}	$Q_{\text{total H}_2}$	Q_{NH_3}	Q_{N_2}	$Q_{\text{C}_3\text{H}_6}$	Q_{tot}	α	durée du dépôt (mn)	vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{mn}$)
TiN à partir de NH_3	5	660	30	✘	✘	700	140	15	xxx
TiN à partir de N_2	55 *	1550 *	✘	100*	✘	1705 *	~ 30 *	5*	2*
	5 - 20	475-700	✘	100	✘	580-820	110-40	5-10	1.2-1.8
TiC	55 *	1550 *	✘	✘	15 *	1620 *	~ 30 *	3 *	5 *

* conditions préliminaires de dépôt.

Le tableau II.2 montre en détail les conditions opératoires pour les films de TiC.

II.1.6. Dépôts de TiN élaborés avec l'ammoniac (NH_3) comme source d'azote

L'étude de l'obtention des films de nitrure de titane a été commencée dans ce travail en utilisant l'ammoniac comme source d'azote. Les conditions opératoires utilisées pour leur étude sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II.2. Conditions opératoires pour l'élaboration des films de TiC à 1000 °C et $P_{\text{tot}}=1013$ hPa et 5 mn de dépôt. Tous les débits sont en cm^3/mn .

Q_{TiCl_4}	$Q_{\text{C}_3\text{H}_6}$	Q_{H_2} bulleur	$Q_{\text{total H}_2}$	Q_{tot}	α	$Q_{\text{total H}_2}/Q_{\text{TiCl}_4}$	durée de dépôt (mn)	vitesse de dépôt ($\mu\text{m}/\text{mn}$)
28	15	400	800	~ 845	30	28	5	2.2-2.4
21	15	300	700	~ 740	35	33	5	2.1-2.3
14	15	200	600	~ 630	45	43	5	2.1-2.3
7	15	100	500	~ 525	75	71	5	2.0-2.2
5	15	75	475	~ 500	100	100	5	1.2-1.4

Lorsqu'on introduit l'ammoniac, on observe la formation d'un solide d'aspect blanc-jaunâtre à l'intérieur des lignes de gaz. Il a été rapporté dans la littérature que l'ammoniac en présence de tétrachlorure de titane a tendance à former des composés du type $\text{TiCl}_4\cdot\text{NH}_3$. Ce composé est solide à une température inférieure à 100 °C et lorsqu'il est formé, il bouche le passage des gaz. Ainsi, l'alimentation en gaz ammoniac à l'intérieur du réacteur CVD a été assurée par une ligne séparée et il a été mélangé avec les autres gaz ($\text{H}_2 + \text{TiCl}_4$) juste avant l'entrée dans le réacteur.

Ainsi, le débit de tétrachlorure de titane alimenté au réacteur a été faible, afin d'éviter une formation excessive d'espèces du type $\text{TiCl}_4\cdot\text{NH}_3$. En conséquence, la vitesse de dépôt obtenue est faible.

Les films de TiN présentent un aspect jaune métallique avec une faible adhérence au substrat de W (décollement avec une simple manipulation à la main). La figure II.4 montre la morphologie caractéristique de la surface des dépôts. Ces films se présentent sous la forme d'une agglomération de grains avec une porosité importante (image à droite).

L'analyse de dépôts par diffraction des rayons X a été réalisée en utilisant un appareil PHILIPS PW 1820 avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$. Les résultats montrent que les films de nitrure de titane présentent une structure cubique à faces centrées (cfc) avec une orientation aléatoire, caractéristique d'un échantillon de poudres. De plus, une analyse des films à la microsonde X a révélé une contamination importante par l'oxygène (d'environ 10 % at.).

Bien que l'obtention des films de TiN de bonne pureté dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-NH}_3$ ait été déjà rapportée dans la littérature [1,11,12], les conditions opératoires utilisées sont totalement différentes, à savoir : température de dépôt comprise entre 700 °C et 900 °C, pression totale de dépôt comprise entre 5000 Pa et 10 Pa, et la vitesse de dépôt d'environ une vingtaine de nanomètres par minute.

Compte tenu de ces résultats préliminaires, nous avons décidé d'abandonner l'ammoniac comme source d'azote et nous avons orienté la suite de notre étude en utilisant le diazote.

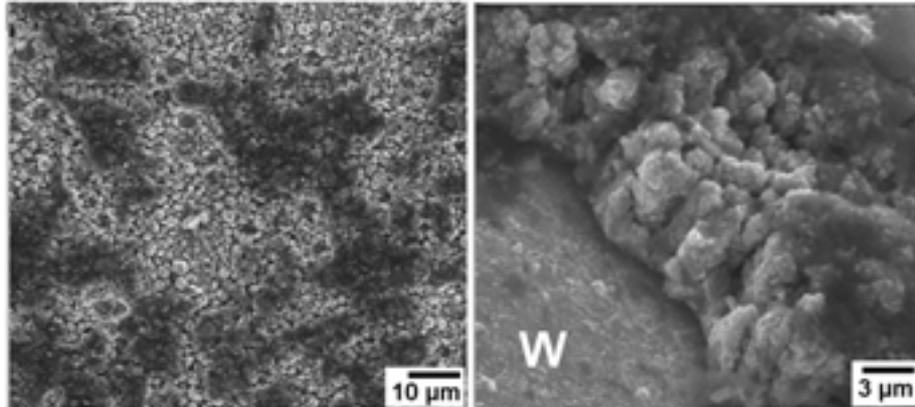


Figure II.4. Micrographies de dépôts de nitrure de titane élaborés avec de l'ammoniac comme source d'azote : surface des dépôts (image à gauche) et section des dépôts (image à droite).

II.1.7 Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N_2) comme source d'azote

L'utilisation de diazote (N_2) comme source d'azote ne présente aucune difficulté et son emploi est très favorable pour l'élaboration des films de nitrure de titane. Une étude préliminaire pour l'obtention des films de TiN a été entreprise afin d'évaluer leur faisabilité et leurs caractéristiques physico-chimiques. Les paramètres opératoires utilisés à cet effet se trouvent au tableau II.1. La vitesse de dépôt obtenue est d'environ $2.0 \mu\text{m}/\text{mn}$. La pureté des gaz utilisés était de 99.9 % pour $TiCl_4$, de 99.999 % pour H_2 et de 99.995 % pour N_2 .

II.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

II.2.1. Description de l'appareillage

Les techniques d'élaboration des films par voie physique sont très nombreuses (section I.3.1.). Dans ce travail de thèse, nous avons préparé divers types de films (titane, carbure de titane, nitrure de titane) par évaporation réactive assistée par plasma (ARE, plasma Activated Reactive Evaporation). Pour la détermination des conditions préliminaires, les couches ont été déposées sur des substrats de verre, ensuite les films ont été élaborés sur des substrats plans de W de $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ et de $12 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$.

Le dispositif d'élaboration des films utilisé dans ce travail est un système L560 Leybold. Il permet l'élaboration de films par pulvérisation cathodique, par évaporation réactive et par évaporation réactive assistée par plasma. Cet appareil permet également d'élaborer des multicouches.

La figure II.5 montre un schéma du dispositif utilisé pour la fabrication de ces films. La procédure de préparation des substrats a été la même que celle suivie pour les films obtenus par CVD (voir section II.1.2.).

Dans cette technique, le substrat de W était fixé sur un porte-substrat polarisé négativement et placé à une distance de 15 cm de la source de titane. Après introduction dans l'enceinte, la pression était abaissée à 5×10^{-5} Pa grâce à un pompage turbo moléculaire équipé d'un piège d'azote liquide. Avant chaque dépôt, la surface de l'échantillon était soumise à un décapage ionique ($P_{Ar} = 0.5$ Pa, $E = -1200$ V) pendant 5 mn de manière à enlever de la surface toute pollution (H_2O , oxydes, impuretés, etc.) et à activer des sites de croissance. Le titane était ensuite déposé en évaporant au canon à électrons une charge de titane (pureté 99.8%) à travers un plasma d'argon (pour les films de titane) ou un plasma réactif (de propène pour les films de carbure de titane et d'azote pour les films de nitrure de titane). La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche ont été mesurées par un dispositif à quartz, préalablement étalonné.

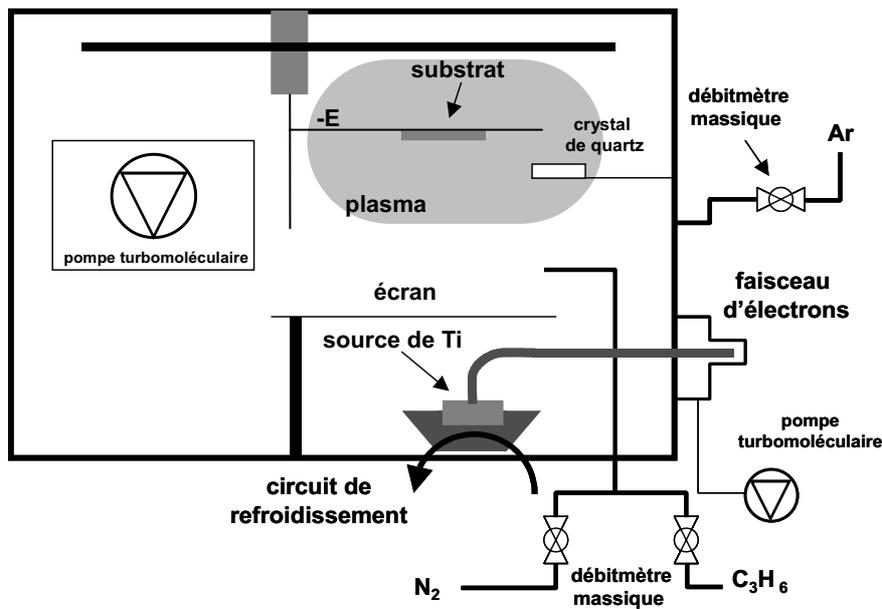


Figure II.5. Schéma de l'appareillage PVD-ARE pour la préparation des films.

II.2.2. Elaboration des films à basse température

Dans cette étude, nous avons élaboré des films de Ti et des films de carbure et de nitrure de titane à basse température.

Dans la littérature [13,14], l'élaboration des films de carbure de titane par évaporation réactive est souvent rapportée en utilisant l'acétylène comme source de carbone. Dans ce travail, le propène a été choisi pour deux raisons différentes :

garder la même source de carbone utilisée pour l'élaboration de films par CVD, éviter les vitesses de dépôt très basses obtenues souvent en utilisant du méthane ou de l'acétylène.

D'après le diagramme de phases, le système W-Ti forme une solution solide complète (figure I.2a). De ce fait, il est envisageable qu'avec la production d'une couche intermédiaire de **W-Ti** entre le substrat de W et une couche de TiC, (W/W-Ti/TiC) par exemple, on puisse obtenir un système à gradient de propriétés. En effet, la présence de la couche intermédiaire permettrait d'assurer une transition entre les propriétés mécaniques du W et du TiC qui sont différentes.

Ainsi, dans cette étude, nous avons élaboré des films de titane pur et ensuite nous avons déposé une couche de carbure ou de nitrure de titane. Les paramètres expérimentaux utilisés pour l'élaboration des films sont montrés dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres expérimentaux pour l'élaboration des films à température ambiante.

Type de film	P _{Ar} (Pa)	P _{C₃H₆} (Pa)	P _{N₂} (Pa)	Densité de puissance (W/cm ²)	Vitesse de dépôt (µm/mn)
Titane	0.1	✗	✗	0-0.3	0.6
Carbure de titane	✗	0.1	✗	0.2 – 0.4	0.4 – 0.6
Nitrure de titane	✗	✗	0.1	0.1 – 1.0	0.4 – 0.6

II.2.3. Elaboration des films à 500 °C et 600 °C

Il est bien connu que dans le cas des films déposés par CVD, l'énergie d'activation de la réaction est assurée par une température élevée. Au contraire, dans la technique d'évaporation réactive, la formation des composés est assurée par l'énergie cinétique des espèces gazeuses et la présence d'un plasma active souvent cette formation.

Dans cette étude, des films de carbure et de nitrure de titane ont également été élaborés par évaporation réactive assistée par plasma en chauffant le substrat à 500 °C et 600 °C, afin de combiner la formation des espèces par des effets cinétiques mais également par des effets thermiques. Le dispositif ARE est représenté sur le schéma de la figure II.6. Un élément chauffant est placé sur le porte-substrat. La température est mesurée par un thermocouple touchant la partie arrière du substrat et les espèces sont activées par une antenne soumise à une tension R.F.

Dans le cas des films élaborés à température ambiante (figure II.6a), le substrat est polarisé directement. L'énergie des espèces arrivant à la surface est beaucoup plus importante que dans le second cas (figure II.6b) où le substrat n'est pas polarisé mais où l'activation thermique favorise la diffusion de surface.

En revanche, une température de dépôt modérée doit favoriser un niveau de contraintes thermiques moins élevé que dans le cas de la CVD.

Les conditions opératoires utilisées pour l'élaboration des couches en chauffant le substrat sont données dans le tableau II.4.

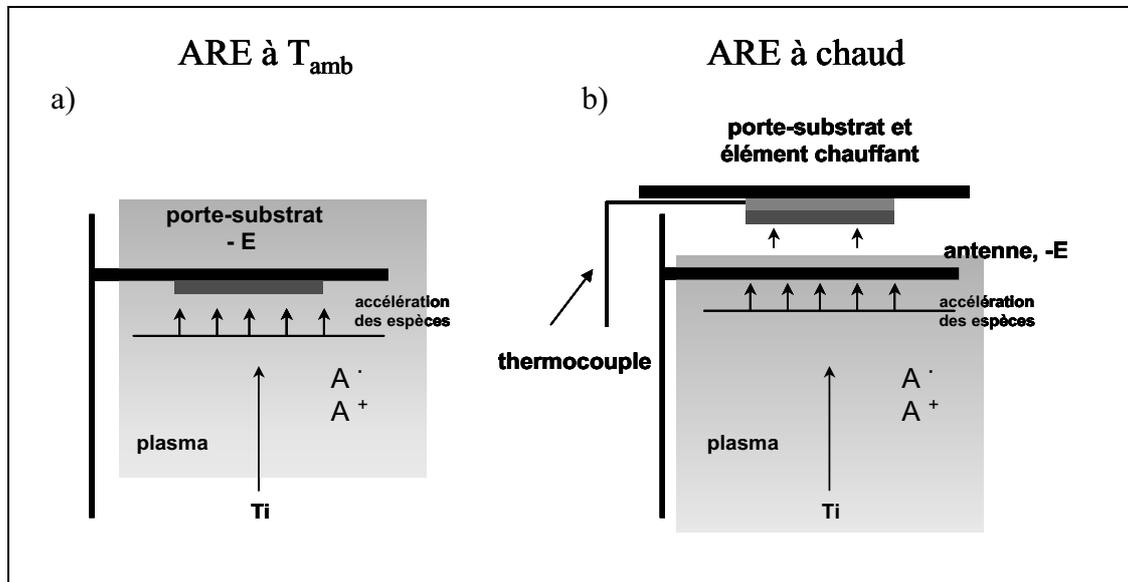


Figure II.6. Diagramme schématique de la technique de ARE : a) température ambiante b) en chauffant le substrat.

Tableau II.4. Conditions opératoires pour l'élaboration des couches en chauffant le substrat.

Type de film	$P_{C_3H_6}$ (Pa)	P_{N_2} (Pa)	Densité de puissance du plasma (W/cm^2)	Température de dépôt ($^{\circ}C$)	Vitesse de dépôt ($\mu m/mn$)
Carbure de titane	0.3	✘	0.2 – 0.3	500 et 600	0.5
Nitrure de titane	✘	0.1	0.2 – 0.3	500 et 600	0.5

II.2.4. Traitement thermique post-dépôt

L'étude de l'élaboration des films obtenus par ARE a été entreprise dans le but d'essayer de diminuer la température de dépôt évitant ainsi, un niveau des contraintes thermiques trop élevé qui pourrait provoquer la fissuration du film.

Or, même si les films sont élaborés à basse température, il est nécessaire de faire une évaluation de la tenue à la fissuration à une température proche de laquelle le revêtement doit fonctionner (~ 1200 °C). Nous avons choisi d'homogénéiser la température d'obtention des dépôts CVD et la température de recuit à 1000 °C, afin de pouvoir comparer le comportement à la fissuration.

Pour évaluer la tenue à la fissuration, un traitement thermique a été fait pour les films de carbure et de nitrure de titane, ainsi que pour les films de titane/carbure de titane et titane/nitrure de titane, élaborés par ARE. La figure II.7 donne le schéma du dispositif de recuit.

La procédure expérimentale pour le traitement thermique est décrite ci-dessous :

pompage de l'enceinte du four ($< 5 \times 10^{-5}$ Pa)

dégazage de l'échantillon à 200 °C sous vide (1×10^{-5} Pa maximum)

remplissage de l'enceinte avec du gaz Ar purifié (four du Ti à 800 °C) à une pression totale de 400 hPa - 500 hPa

chauffage de l'échantillon à 1000 °C à une vitesse de 100 °C/mn

durée du recuit, 30 mn

refroidissement de l'échantillon à une vitesse d'environ 75 °C/mn.

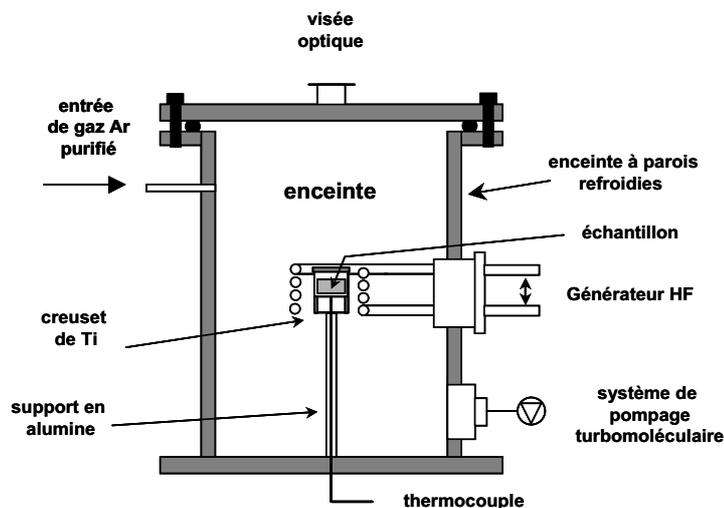


Figure II.10. Schéma du dispositif pour le traitement thermique.

Références bibliographiques

- [1]. T. Kodas, M. Hampden-Smith: « The chemistry of metal CVD ». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).
- [2]. M.L. Pearce, W. Marek, Formation of silicon and titanium carbides by chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 51, p. 84-87 (1968).
- [3]. L. Vandenbulcke, Thermodynamic approach to the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500 K; comparison with experimental results, *Proc.8th Internat. Conf. on CVD*, p. 32-43 (1981).
- [4]. S. Boiteau-Auvray. « Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC? » Thèse : ICMCB - CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, No. d'ordre: 1832, (1997).
- [5]. K.G. Stjernberg, H. Gass, H.E. Hintermann, The rate of chemical vapour deposition of TiC, *Thin Solid Films*, vol. 40, p. 81-88 (1977).
- [6]. E.A. Hauptfear, L.D. Schmidt, Kinetics and multiple steady states in the chemical vapour deposition of titanium carbide, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p. 1793-1801 (1993).
- [7]. F. Teyssandier, M.D. Allendorf, Thermodynamics and kinetics of gas-phase reactions in the Ti-Cl-H system, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, p. 2167-2178 (1998).
- [8]. W. Chen, J.T. Roberts, Surface chemistry of TiCl₄ on W(100), *Surf. Science*, vol. 359, No. 1-3, p. 93-106 (1996).
- [9]. J.P. Dekker, P.J. van der Put, H.J. Veringa, J. Schoonman, A kinetic study of titanium nitride chemical vapour deposition using nitrogen, hydrogen and titanium tetrachloride, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 3, p. 787-795 (1994).
- [10]. Ch.-Ch. Jiang, T. Goto, T. Hirai, Non-stoichiometry of titanium nitride plates prepared by chemical vapour deposition, *J. Alloys Comp.*, Vol. 190, p. 197-200, (1993).
- [11]. A. Bouteville, L. Imhoff, J.C. Remy, Thermodynamics of the formation of TiN from TiCl₄-NH₃-H₂ on a patterned oxidized silicon substrate, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, p. 3251-3256 (1996).
- [12]. B. Drouin-Ladouce, J.P. Piton, L. Vandenbulcke, CVD of titanium carbide at moderate temperature from titanium subchlorides, *J. de Physique IV C5*, p. 367-376 (1989).
- [13]. K. Nakamura, Y. Fukube, K. Inagawa, The application of TiC and TiN thick films by PVD processes, *Proc. of the 3rd Intern. Conf. on Titanium*, vol. 3, p. 2245-2253 (1982).
- [14]. D.E. Wolfe, J. Singh, Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapour deposition, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 124, p. 142-153 (2000).

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE DEPOTS ELABORES PAR CVD ET PAR ARE

	Page
Chapitre III. CARACTERISATION DE DEPOTS ELABORES PAR CVD ET PAR PVD	75
III.1. Films obtenus par CVD	79
III.1.1. Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N ₂) comme source d'azote	79
III.1.2. Influence de la dilution α sur la vitesse de dépôt de TiN et sur la morphologie des films	80
III.1.3. Dépôts de TiC élaborés avec du propène (C ₃ H ₆) comme source de carbone	82
III.1.3.1. Etude préliminaire	82
III.1.3.2. Effet de la dilution α de TiCl ₄ sur la morphologie des dépôts	84
III.1.3.3. Effet de la dilution α de TiCl ₄ sur la vitesse de dépôt	86
III.1.3.4. Effet de la dilution α sur la taille des grains	87
III.1.3.5. Détermination du mode de croissance	89
III.2. Films élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)	91
III.2.1. Dépôts de Ti	92
III.2.2. Dépôts de carbure de titane élaborés à basse température	93
III.2.2.1. Morphologie des dépôts de TiC _{0,6}	95
III.2.3. Dépôts de nitrure de titane élaborés à basse température	96
III.2.3.1. Influence de la pression totale d'azote sur la composition des dépôts de nitrure de titane	96
III.2.3.2. Effet de la puissance du plasma	98
III.2.4. Elaboration d'une couche intermédiaire de Ti	100
III.2.5. Dépôts élaborés à moyenne température	102
III.2.5.1. Dépôts de carbure et de nitrure de titane	102
III.3. Evaluation de la stabilité en température et de la tenue à la fissuration	104
III.3.1. Films de Ti	104
III.3.2. Films de TiC _{0,6} et de TiN	106
III.3.3. Films de TiC _{0,6} -Ti	109
III.3.4. Films élaborés à moyenne température	110
III.4. Conclusions	114
Références bibliographiques	116

CHAPITRE III

CARACTERISATION DE DEPOTS ELABORES PAR CVD ET PAR ARE

Ce chapitre présente les caractéristiques physico-chimiques des dépôts élaborés par CVD et par ARE, ainsi que la démarche conduisant à l'obtention d'un dépôt stable et étanche à l'uranium liquide.

Dans une première partie, nous présentons une caractérisation de la microstructure et du comportement à la fissuration des films de TiN déposés en fonction de la dilution du précurseur de titane (α). Nous réalisons ensuite une étude expérimentale du dépôt de TiC en fonction de cette dilution α et des paramètres opératoires conduisant à l'obtention d'un dépôt de TiC stœchiométrique et non fissuré. Afin de mieux expliquer ce comportement, nous présentons une étude de la germination de TiC et de son mode de croissance.

La deuxième partie de ce chapitre aborde la caractérisation de la microstructure et le mode de croissance des dépôts de carbure et de nitrure de titane élaborés à basse et moyenne température par ARE. Nous présentons ensuite une évaluation de la tenue à la fissuration. La corrélation des résultats permet la détermination des meilleures conditions opératoires pour l'élaboration d'un dépôt non fissuré pour la protection d'un dispositif de W.

La caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à effet de champ (FESEM) a été réalisée au Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS) par G. Chollon.

Chapitre III CARACTERISATION DE DEPOTS ELABORES PAR CVD ET PAR PVD

III.1. Films obtenus par CVD

III.1.1. Dépôts de TiN élaborés avec du diazote (N₂) comme source d'azote

La figure III.1 montre le diffractogramme d'un dépôt caractéristique de TiN élaboré avec des conditions préliminaires (cf. au tableau II.1., page 67). Une analyse de la structure cristalline des films de nitrure de titane a montré la présence de la structure cubique à faces centrées (cfc) de TiN, (JCPDS 38-1420) avec un paramètre de maille très proche du paramètre théorique.

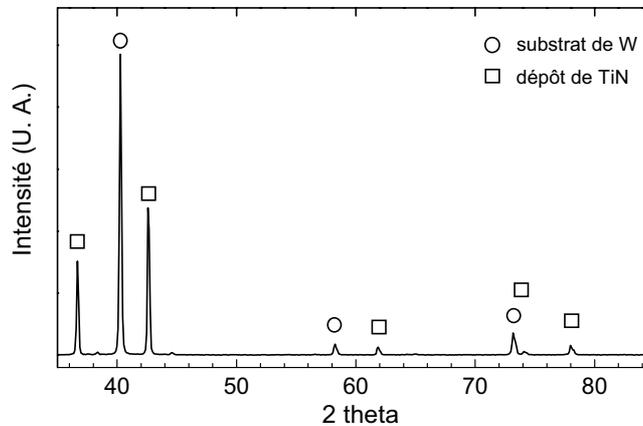


Figure III.1. Diffractogramme de rayons X d'un dépôt caractéristique de nitrure de titane élaboré à partir de N₂ comme source d'azote.

Il a été rapporté dans la littérature que les films de nitrure de titane obtenus en utilisant le tétrachlorure de titane comme source métallique sont souvent contaminés par du chlore. Cette contamination est plus importante lorsque la température de dépôt est faible (par exemple, dans le cas de la CVD assistée par plasma) [1]. La présence de chlore dans les films induit la formation des défauts structuraux, la détérioration partielle de la cristallinité et par conséquent une diminution des propriétés mécaniques. C'est pourquoi, une évaluation de la composition chimique des couches s'est avérée nécessaire.

Cette évaluation a été faite par microsonde X (SX 100 CAMECA) et par spectroscopie d'électrons Auger (VG Microlab 310-F) sur des échantillons en section transverse (profil en ligne) et sur la surface du dépôt en faisant un décapage ionique avant chaque analyse (profil en profondeur). Lors des analyses chimiques, la présence du chlore n'a pas été détectée et cela a été aussi confirmé par la forme des raies de diffraction X de la phase de nitrure de titane (étroite). La quantité d'oxygène, lors des analyses en profondeur sur toute l'épaisseur de la couche, n'a pas dépassé 3 % at.

Une analyse de la morphologie des dépôts au microscope électronique à balayage (MEB) a montré une fissuration intra-granulaire importante sur toute la surface du film (figure

III.2.) présentant une morphologie pyramidale. Cette fissuration induite lors du refroidissement permet une relaxation des contraintes résiduelles dans le revêtement (section I.1.5., page 11).

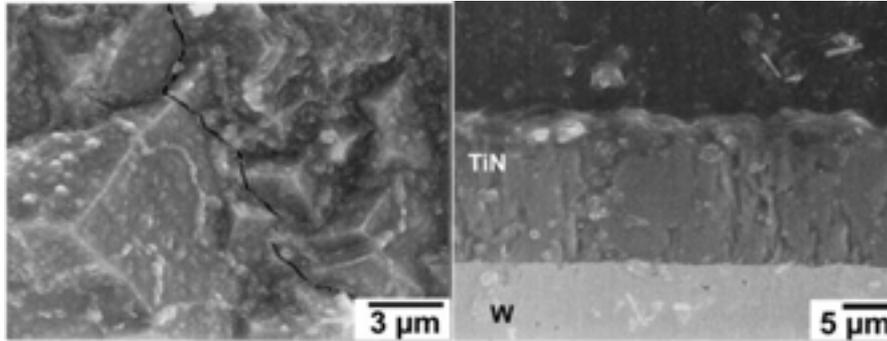


Figure III.2. Micrographie de la surface d'un dépôt de TiN/W élaboré par CVD dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ à 1000 °C.

Etant donné l'application envisagée pour ce type de dépôts, il est évident que la présence de fissuration est rédhibitoire. Une étude plus approfondie des paramètres opératoires a été entreprise afin d'essayer d'éviter cette fissuration. A cet effet, le débit total de gaz, Q_{tot} , a été réduit et la dilution α ($Q_{\text{tot}}/Q_{\text{TiCl}_4}$) a été modifiée (tableau II.1).

Une réduction de Q_{tot} , permettrait de réduire les espèces gazeuses dans le réacteur favorisant une croissance plus contrôlée. Il a été rapporté dans la littérature qu'une atmosphère gazeuse fortement diluée favorise la formation d'espèces de titane [2]. L'étude de la dilution de précurseur de titane nous est donc apparue pertinente.

III.1.2. Influence de la dilution α sur la vitesse de dépôt de TiN et sur la morphologie des films

La figure III.3 montre l'effet de la dilution du tétrachlorure de titane et du débit total d'hydrogène sur la vitesse de dépôt de TiN. La vitesse de dépôt est calculée en divisant l'épaisseur de la couche obtenue par la durée des dépôts. La vitesse de dépôt décroît lorsque α augmente, c'est à dire, lorsque l'espèce TiCl_4 est raréfiée mais aussi lorsque $Q_{\text{total H}_2}$ diminue. Cependant, l'espèce gazeuse de TiCl_4 est plus facilement adsorbée sur les sites de croissance que les espèces gazeuses de H_2 et de N_2 [3]. De ce fait, on pourrait raisonnablement expliquer la diminution de la vitesse de dépôt de TiN par un effet plus marqué de la diminution du précurseur métallique et seulement un faible effet de la diminution des espèces hydrogénées.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Cheng *et al.* [3]. Ils ont rapporté une diminution de la vitesse de croissance de TiN avec une diminution de la pression partielle de H_2 , de N_2 ou de TiCl_4 .

De même, une augmentation de la dilution α (diminution du débit de TiCl_4) s'accompagne d'une légère diminution de la taille des cristaux sur la surface de dépôt (figure III.4.). Bien que $Q_{\text{total H}_2}$ ait aussi diminué, le rapport $Q_{\text{total H}_2}/Q_{\text{TiCl}_4}$, lui, a augmenté. Ceci se traduit par une augmentation relative des espèces hydrogénées aptes à réduire les espèces de TiCl_4 . Le nombre de sites de croissance (germination et coalescence) est ainsi préférentiellement augmenté au détriment de la croissance des cristaux déjà existants.

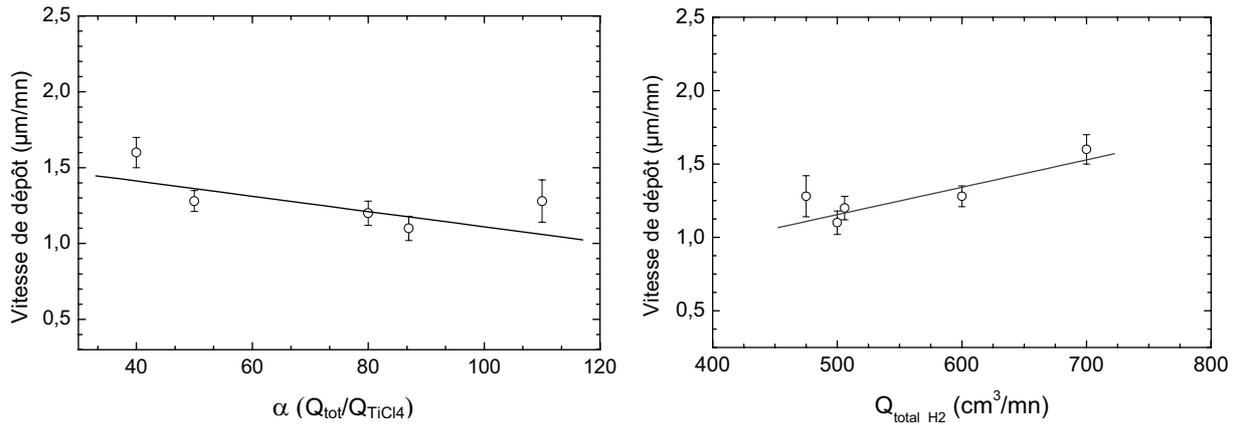


Figure III.3. Effet du débit de TiCl_4 et de H_2 sur la vitesse de dépôt de TiN .

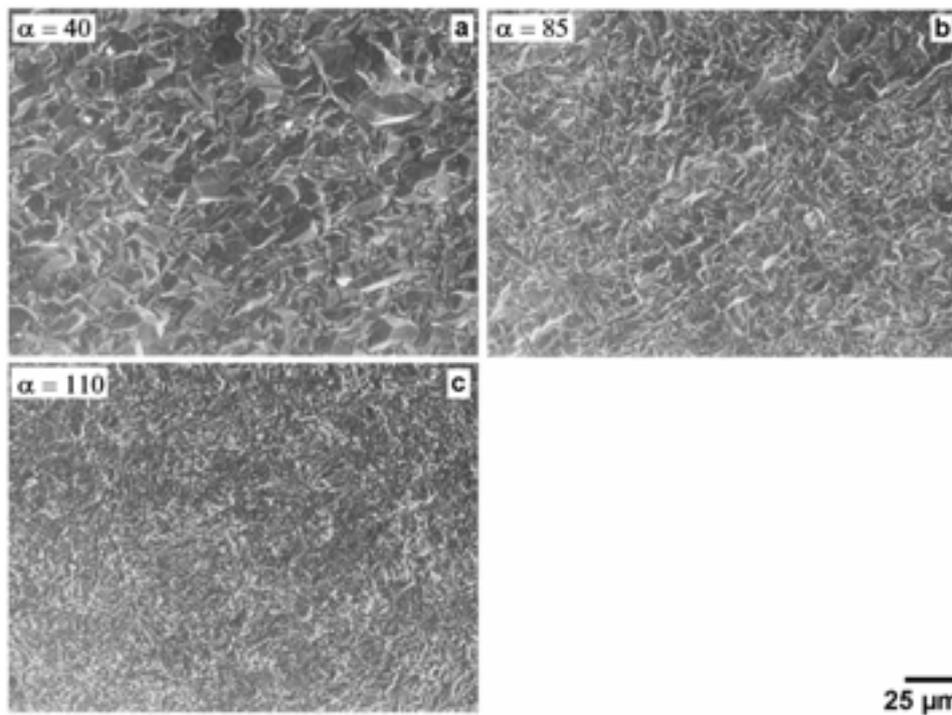


Figure III.4. Effet de la dilution α de TiCl_4 sur la morphologie des dépôts de TiN d'environ $10 \mu\text{m}$, élaborés à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ et un débit total de : a) $820 \text{ cm}^3/\text{mn}$, b) $610 \text{ cm}^3/\text{mn}$, c) $580 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

Ces résultats montrent que le *transfert de masse* (transport des réactifs de la phase gazeuse à la surface) constituerait l'étape limitante dans la CVD de TiN et non la cinétique de réaction. Ce même comportement a été rapporté par Cheng *et al.* [3] pour le même système mais dans un domaine de température compris entre 900 °C et 1200 °C.

Par ailleurs, le fait d'avoir réduit le débit total des gaz, de 1700 cm³/mn, à environ 850 cm³/mn, a considérablement réduit la fissuration des films. Dans le premier cas, la fissuration est intra-granulaire, alors que pour ce dernier, elle est inter-granulaire. De la même manière, l'observation au MEB de la surface des dépôts montre que la fissuration est réduite lorsque la dilution α augmente de 40 à 110 (figure III.4). Ceci pourrait s'expliquer par un niveau plus faible des contraintes dans le film favorisé par une meilleure répartition des contraintes résiduelles sur un nombre de cristaux plus important (pour une même épaisseur de dépôt) et/ou par une augmentation de la contrainte élastique, selon le modèle de Hall-Petch [4]. La contrainte élastique la plus élevée qui peut être supportée par les films de TiN élaborés par CVD est donnée par la résistance élastique. Cette dernière est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille de grain.

La diffraction de rayons X montre que la phase cristalline obtenue est toujours TiN stœchiométrique. Ces résultats ont été confirmés avec les analyses chimiques obtenues par spectroscopie d'électrons Auger.

Bien que la fissuration des films de TiN ait été considérablement réduite par la dilution des réactifs, elle n'a pas pu être évitée. *Par conséquent, l'utilisation des films de TiN en tant que revêtements protecteurs du tungstène ne peut être envisagée.*

C'est pourquoi, à la suite de cette étude nous nous sommes intéressés à l'élaboration de films de carbure de titane obtenus par CVD.

III.1.3. Dépôts de TiC élaborés avec du propène (C₃H₆) comme source de carbone

III.1.3.1. Etude préliminaire

Boiteau-Auvray dans son travail doctoral a rapporté l'obtention des films de TiC sur des fibres de tungstène dans un réacteur vertical à parois froides [2]. Pour notre étude, nous avons apporté les modifications nécessaires au réacteur CVD de manière à élaborer des films de TiC sur des substrats plans de tungstène (schéma de la figure II.1., page 61). Les paramètres opératoires utilisés pour l'étude de faisabilité se trouvent au tableau II.1. (page 67) La vitesse de dépôt obtenue dans cette étude préliminaire était assez élevée (d'environ 5.0 $\mu\text{m}/\text{mn}$), entraînant ainsi une certaine porosité dans la couche.

Les résultats de diffraction de rayons X à la figure III.5 montrent la présence de la phase stœchiométrique cfc du carbure de titane (JCPDS 32-1383) avec une orientation préférentielle selon les plans (220).

La texture des dépôts a été quantifiée à partir des diffractogrammes de rayons X à l'aide du coefficient de texture, T^* , exprimé selon l'équation suivante :

$$T^*_{(h'k'l')} = \frac{I_{h'k'l'}}{I^o_{h'k'l'}} = \frac{1}{\left\{ (1/n) \sum_o^n \left(\frac{I_{hkl}}{I^o_{hkl}} \right) \right\}} \quad (22)$$

où, $h'k'l'$ sont les indices de Miller des plans texturés, I l'intensité des pics mesurée après avoir traité le diffractogramme de rayons X (élimination du bruit de fond et élimination de $K\alpha_2$), I^o l'intensité standard pour un échantillon orienté aléatoirement. Une valeur supérieure à 1 indique le degré de texturation.

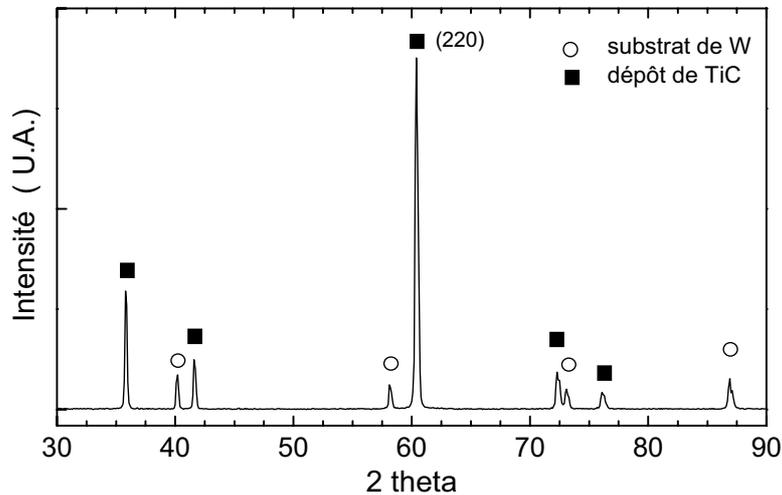


Figure III.5. Diffractogramme de diffraction de rayons X d'un dépôt caractéristique de carbure de titane élaboré dans le système $TiCl_4-H_2-C_3H_6$; épaisseur du film, environ $10 \mu m$.

Les films de TiC obtenus sous ces conditions présentent un $T^*_{(220)}$ selon les plans (220) compris entre 3 et 3.5 pour une épaisseur de dépôt d'environ $10 \mu m$ (cf. au diffractogramme d'une poudre de TiC, annexe II). Une étude plus approfondie de l'évolution de l'orientation préférentielle des films et la construction des figures de pôles sera présentée au chapitre IV.

La composition chimique des films de TiC a été évaluée par spectroscopie d'électrons Auger. Les résultats ont confirmé la présence d'une phase stœchiométrique de TiC avec une teneur en oxygène inférieure à 3 % at.

La figure III.6 montre une morphologie caractéristique de la surface et de la section des dépôts de TiC. Ces films sont composés de grains colonnaires allongés selon la direction de croissance, présentant des dômes sur la surface du dépôt (figure III.6b). Les films montrent une fissuration intra et inter-granulaire importante sur leur surface due à une relaxation des contraintes d'origine thermo-mécanique.

Selon l'observation au MEB, les fissures sont toujours dirigées perpendiculairement à la surface du substrat (figure III.6c) et perpendiculairement entre elles en surface du dépôt (figure III.6a-b). Ce comportement s'explique par une formation des fissures toujours selon une direction perpendiculaire à la contrainte maximale (rupture en traction suivant la normale à la surface). La fissuration permet de relaxer les contraintes. Toute contrainte résiduelle proche de la fissure devrait se trouver en direction parallèle à celle-ci. Ainsi, l'état des contraintes sur cette section de la couche serait de plus en plus faible.

Si une deuxième fissure se forme à un endroit différent de la première, elle aura tendance à se diriger perpendiculairement à la première vérifiant ainsi l'hypothèse précédente. Ce phénomène a été aussi observé par Eroglu *et al.* [5] pour des films de TiC déposés des substrats en graphite.

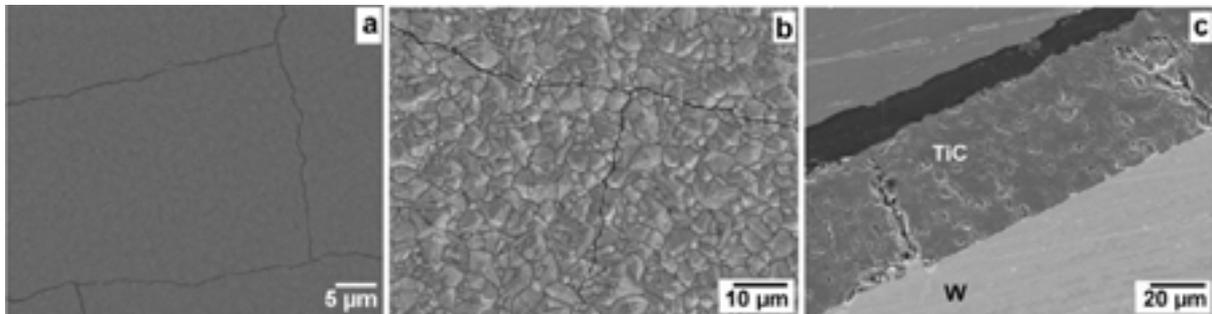


Figure III.6. Micrographies d'un dépôt caractéristique de TiC élaboré avec un $Q_{\text{tot}} \approx 1620 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et une dilution $\alpha = 30$, à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: a) image obtenue avec des électrons retrodiffusés, mettant en relief la fissuration, b) image obtenue avec des électrons secondaires, c) section du dépôt.

L'image de la figure III.6c montre la section après polissage. La croissance colonnaire liée à une vitesse de dépôt élevée a provoqué une légère porosité sur toute l'épaisseur de la couche. Il est clair que la fissuration du dépôt a traversé toute l'épaisseur de la couche sans provoquer aucun endommagement au substrat.

III.1.3.2. Effet de la dilution α de TiCl_4 sur la morphologie des dépôts

Afin d'avoir un meilleur contrôle des conditions de dépôt, le débit total de gaz, Q_{tot} , a été réduit de manière à étudier l'effet de la dilution du précurseur de titane (α) sur la morphologie des films et leur comportement à la fissuration (voir tableau II.2).

La figure III.7 montre la morphologie des films pour différentes valeurs de α . Si on compare la micrographie de la figure III.6a avec celle de la figure III.7a, on peut considérer qu'une réduction du débit total des gaz (de $1620 \text{ cm}^3/\text{mn}$ à $840 \text{ cm}^3/\text{mn}$) n'a aucune influence sur le comportement à la fissuration des films. Le seul changement observé a été une légère

diminution de la vitesse de dépôt entraînant une modification de la morphologie de surface des dépôts pour une même épaisseur et une même valeur de dilution α .

La morphologie de surface évolue d'une structure colonnaire avec des plaquettes en surface à une structure semi-colonnaire en forme de "chou-fleur". La figure III.7a montre une surface composée de plaquettes possédant une taille d'environ $3 \mu\text{m}$ ($\alpha = 30$). Ces plaquettes ou grains colonnaires présentent une forte orientation préférentielle de croissance selon les plans (220) perpendiculaires à la surface du substrat.

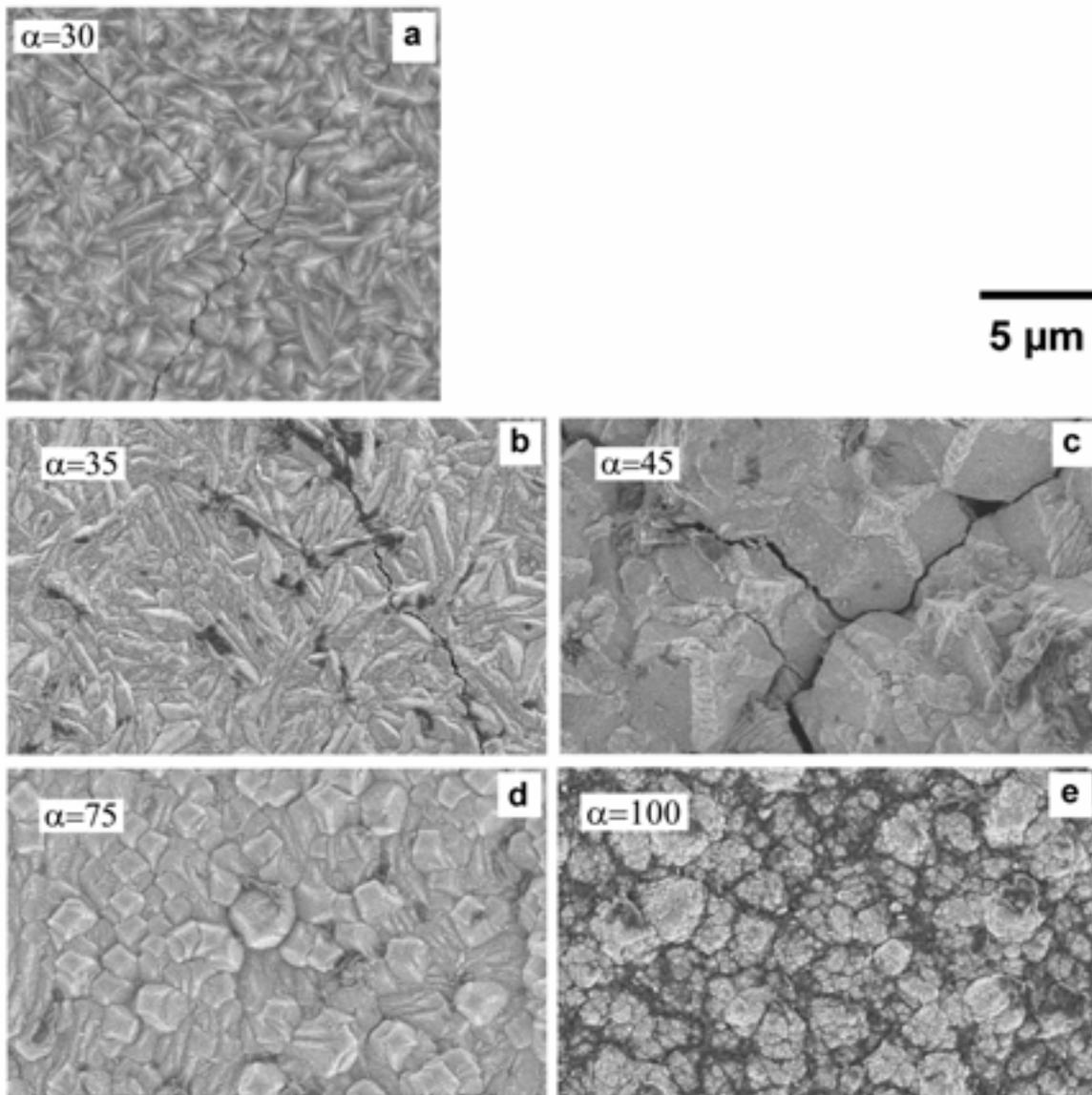


Figure III.7. Effet de la dilution de TiCl_4 (α) sur la morphologie de surface des films de TiC élaborés à 1000°C ; épaisseur des films : a) $11.5 \mu\text{m}$, b) $11.0 \mu\text{m}$, c) $11.0 \mu\text{m}$, d) $10.5 \mu\text{m}$, e) $6.5 \mu\text{m}$.

Lorsque la dilution α augmente (Q_{TiCl_4} diminue), les plaquettes observées initialement en surface deviennent plus arrondies avec une orientation plus marquée selon les mêmes plans de croissance (figure III.7b). Les films déposés à $\alpha = 45$ présentent des grains aciculaires de taille entre $2 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ (figure III.7c). A la surface de ces derniers films, on observe la présence de grains d'une taille très fine, $< 0.5 \mu\text{m}$, et la fissuration de la couche se situe préférentiellement près des bords du substrat. La partie centrale de l'échantillon ne présente aucune fissuration.

Pour une dilution $\alpha > 75$, la morphologie des films change considérablement, présentant des grains d'une taille plus homogène (figure III.7d-e). On note une croissance semi-colonnaire et le dépôt ne montre aucune fissuration. Les couches de TiC sont composées d'une agglomération de nanocristallites homogènes donnant lieu aux cristaux en forme de dômes. Aucune fissure n'a pu être observée. Cette absence de fissures peut être attribuée à l'affinement de la taille des grains entraînant une augmentation des joints de grains ayant pour effet de relaxer les contraintes, ce qui pourrait empêcher la propagation des fissures.

Le niveau de contraintes résiduelles dans les films obtenus à une dilution $\alpha > 75$ est certainement plus important que celui obtenu à une dilution $\alpha < 45$, sans atteindre cependant la valeur de la contrainte à la rupture pour provoquer la fissuration. Ces résultats seront discutés de manière plus quantitative au chapitre suivant.

III.1.3.3. Effet de la dilution α de TiCl_4 sur la vitesse de dépôt

La figure III.8a montre la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la dilution α . Cette vitesse diminue très légèrement, lorsque la dilution α augmente (diminution de Q_{TiCl_4}).

Du tableau II.2 (page 59), on peut remarquer que le débit total de gaz, Q_{tot} , n'a pas été maintenu constant, cependant il a été rapporté dans la littérature [2] que celui-ci n'a aucune influence sur la vitesse de dépôt des films de TiC dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ déposés sur des filaments de W à 1000°C , pour un Q_{tot} compris entre $600 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et $2400 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

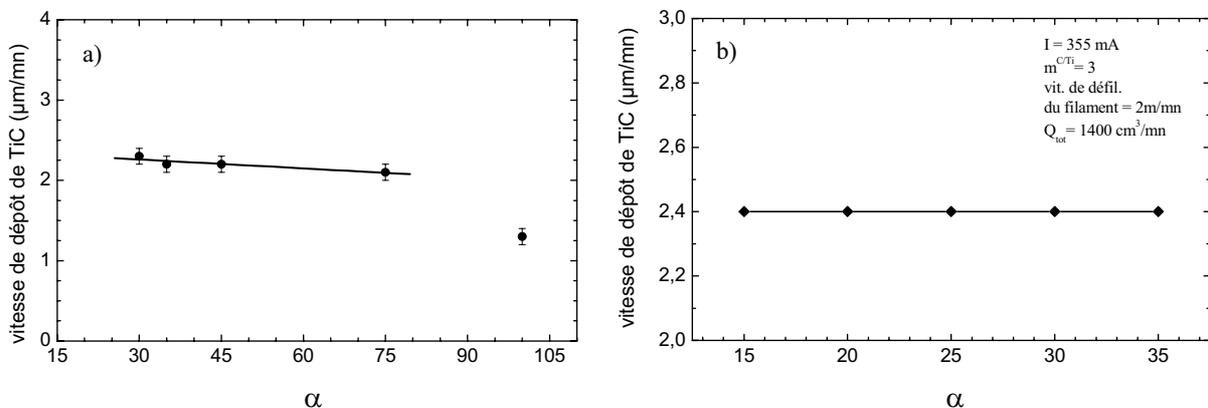


Figure III.8. Influence de la dilution de TiCl_4 (α) sur la vitesse de dépôt de TiC, a) résultats obtenus dans ce travail, b) résultats obtenus par Boiteau-Auvray [2].

Takahashi *et al.* [6] ont étudié l'effet du débit d'hydrogène, Q_{H_2} , et du débit de propane, $Q_{C_3H_8}$, sur la vitesse de dépôt de TiC en fonction de la température. Dans le premier cas, la vitesse de dépôt augmente lorsque Q_{H_2} augmente pour atteindre un maximum à $Q_{H_2} = 420 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, la vitesse de dépôt atteint un maximum lorsque $Q_{C_3H_8} \approx 20 \text{ cm}^3/\text{mn}$ à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions de saturation). Nos résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature.

Dans notre étude, les conditions utilisées sont très proches de la saturation ($Q_{\text{total } H_2}$ et $Q_{C_3H_8}$) pour des valeurs de dilution α comprises entre 15 et 75. Une faible diminution de la vitesse de dépôt pour $\alpha = 100$ peut s'expliquer par une diminution du précurseur de titane disponible pour la formation de TiC.

Ceci nous laisse penser que la cinétique de dépôt de TiC pour des valeurs de dilution α proches de 100 est limitée par *le transport de réactifs*. Cette étape semble être moins importante pour des valeurs de dilution inférieures à 75 (augmentation de Q_{TiCl_4}) où une saturation serait assurée. Dans ce dernier cas, la CVD de TiC est alors limitée par *les réactions de surface*. Cela a été rapporté par Boiteau-Auvray [2] pour des valeurs de dilution comprises entre 15 et 35 (figure III.8b), où la vitesse de dépôt de TiC était indépendante de α et de la pression partielle d'hydrogène.

III.1.3.4. Effet de la dilution α sur la taille des grains

La taille des cristallites, L [nm], définie comme le domaine de diffraction le plus petit, a été déterminée à partir des diffractogrammes de rayons X pour chaque famille de plans $\{hkl\}$, grâce à l'équation de Scherrer en mesurant la largeur à mi-hauteur β .

$$L = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

où, λ [nm] est la longueur d'onde des rayons X utilisés, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ pour une radiation Cu K α , et θ l'angle de diffraction.

Pour la détermination de β liée à la couche, la largeur inhérente à l'appareil de diffraction a été mesurée en utilisant un échantillon de silicium pur en poudre et ensuite elle a été soustraite de la valeur obtenue à partir des raies de diffraction, car la forme des raies de diffraction observée dans cette étude est du type Lorentzien.

Lorsque α augmente (diminution de Q_{TiCl_4}), le rapport Q_{H_2}/Q_{TiCl_4} , augmente également. La figure III.9 montre l'influence de la dilution α sur la taille des cristallites pour des films de TiC. Lorsque la dilution α augmente, la taille des cristallites diminue avec une faible diminution de la vitesse de dépôt. Ceci nous laisse à penser que l'excès d'hydrogène favorise une formation préférentielle de germes pour la croissance de TiC. La formation de TiC est favorisée par une production de sous-chlorures ayant lieu près du substrat. Ainsi, la réduction de $TiCl_4$ par l'hydrogène entraîne la formation de $TiCl_3$ et de $TiCl_2$. En conséquence, un excès d'hydrogène favorise d'une part, la formation de espèces de Ti pour la

formation de germes de TiC et d'autre part, un accroissement du rendement de la réaction. En effet, la croissance d'une couche mince de Ti pur a été rapportée par Boiteau-Auvray [2] pour des valeurs de dilution très importantes ($\alpha = 140$).

Pour des faibles valeurs de dilution, $\alpha < 45$, on pourrait considérer que la formation de TiCl_3 (désorbé de sites de croissance) est plus importante que dans le cas d'une forte dilution, et une grande partie se dépose sur les parois du réacteur. Compte tenu du fait que le système est saturé, ce comportement favorise la croissance des germes déjà existants plutôt qu'une nouvelle formation sur les sites de croissance.

En revanche, lors de l'élaboration des couches de TiC avec une dilution $\alpha = 100$, la formation du dépôt violet (TiCl_3) n'a pas été observée sur les parois du réacteur. Ceci nous laisse à penser que tout le TiCl_3 généré lors de la réduction a été consommé, favorisant la formation de nouveaux germes de TiC. Ce comportement serait imposé par une quantité plus importante d'espèces hydrogénées.

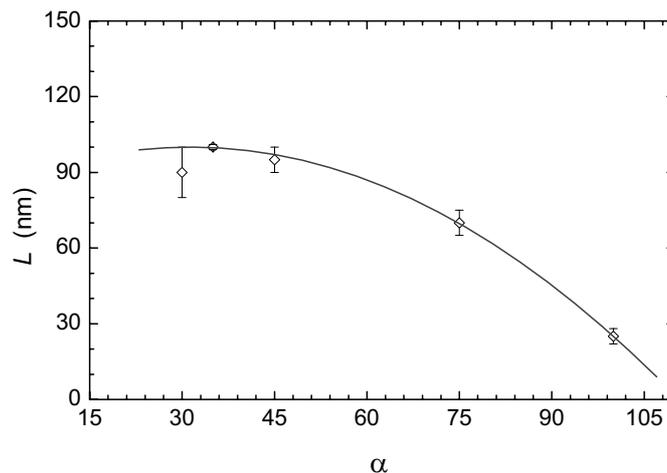


Figure III.9. Influence de la dilution α sur la taille L de cristallites dans les films de TiC.

Afin de vérifier l'hypothèse précédente, une étude sur la germination des dépôts de TiC sur des substrats de W a été entreprise. Les conditions de dépôt ont été les mêmes que celles utilisées pour l'élaboration d'une couche de quelques microns à l'exception évidente de la durée de dépôt (5 s et 30 s).

Les résultats obtenus pour cette étude de germination sont montrés à la figure III.10. La composition chimique des germes a été déterminée par spectroscopie d'électrons Auger. Les pics Auger du titane et du carbone ont été préalablement étalonnés avec une poudre commerciale de TiC stœchiométrique (99.9 % de pureté). Ces analyses ont confirmé leur nature chimique.

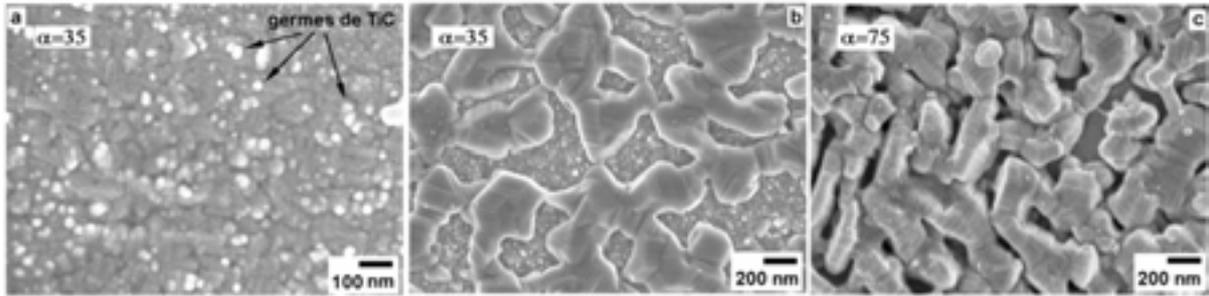


Figure III.10. Micrographies des dépôts de TiC aux premières secondes de dépôt : a) $\alpha = 35$ et 1-2 s, b) $\alpha = 35$ et 30 s, c) $\alpha = 75$ et 30 s.

Une analyse de la taille des germes et des cristaux a été faite à l'aide du MEB à haute résolution. Dès les premières secondes de dépôt (de 1 s à 2 s) les germes de TiC présentent une taille d'environ une trentaine de nanomètres pour une valeur de $\alpha = 35$ (figure III.10a). Lorsque la durée de dépôt augmente à 30 s, les germes existants croissent pour donner lieu à des cristaux d'une taille comprise entre 200 nm et 300 nm (figure III.10b). Par ailleurs, lorsque la dilution α augmente de 35 à 75, la taille des germes diminue d'environ 20 nm - 30 nm et leur nombre augmente (figure III.10b-c). La taille de cristaux dans ce dernier cas est comprise entre 150 nm et 200 nm.

D'une manière générale, ces résultats ont confirmé qu'un excès d'hydrogène dans la phase gazeuse favorise la formation des germes de TiC avec pour conséquence, une diminution de la taille des grains.

L'intensité des contraintes résiduelles dans un matériau en couches minces est également liée à l'étape de germination et croissance des couches minces, déterminant ainsi son comportement vis-à-vis de la fissuration. Dans le cas de films de TiC déposés avec un $\alpha = 100$, la présence des cristallites d'une taille très faible (25 nm) a évité la fissuration de la couche. Ceci peut s'expliquer par un mécanisme de type Hall-Petch [4].

III.1.3.5. Détermination du mode de croissance

Les différents modes de croissance les plus rencontrés ont été présentés dans la section I.4.9. Au cours de ces modes de croissance, deux étapes essentielles sont distinguées : la première concerne l'adsorption des espèces réactives sur le substrat et la deuxième concerne l'agglomération de certaines espèces adsorbées pour donner lieu à une phase solide (germination hétérogène). La croissance du film s'effectue ensuite par une adsorption de nouvelles espèces provenant toujours de la phase vapeur par diffusion sur les sites de croissance favorisés par les défauts cristallins [7].

L'étude de la germination nous a permis de déterminer le mode de croissance pour les dépôts de TiC. Le mécanisme de formation de TiC souvent rencontré a été présenté à la section II.1.3.(page 63).

La figure III.11a montre le dépôt de TiC obtenu après 5 s de dépôt. Tout d'abord, la formation des premiers germes de TiC s'est effectuée sur des sites préférentiels favorisés par des défauts sur la surface du substrat de tungstène et ensuite ces germes ont conduit à la formation des plusieurs cristaux. Après 30 s de dépôt, lors de la formation de cette première couche, d'autres processus d'adsorption et désorption ont lieu et conduisent à la précipitation de nouveaux germes sur des sites de croissance situés sur la surface des premiers cristaux entraînant ainsi la formation d'une deuxième couche (figure III.11b). L'effet de la dilution α sur la croissance du dépôt de TiC s'explique par le même mécanisme à la différence près que la quantité de germes formés s'augmente lorsque la dilution α augmente.

Une micrographie du dépôt obtenu après environ 5 s de dépôt pour $\alpha = 75$ est donnée à la figure III.11c et la surface de départ du substrat de W est montré à la figure III.11d. Sur l'image de la figure III.11c, on observe une quantité plus importante de germes (indiqués par les flèches) et de cristaux de TiC possédant une taille inférieure à ceux obtenus avec $\alpha = 35$. Les résultats des mesures de la taille des cristallites réalisées par diffraction des rayons X ont montré la même tendance.

En ce qui concerne la texture des films on pourrait considérer que l'orientation cristallographique que présentent les premiers germes créés sur les sites de croissance du substrat est aléatoire et qu'elle est contrôlée par des aspects thermodynamiques (minimisation de l'énergie de surface). Lorsque la taille de ces germes augmente, les cristaux formés présenteraient déjà une orientation préférentielle (figure III.11b-c). Ainsi, la croissance des cristaux donnerait lieu à une compétition entre différents plans cristallographiques. Les plus favorables d'un point de vue énergétique seraient privilégiés. La formation de nouveaux germes par adsorption et désorption sur la surface des cristaux devrait être influencée par leur orientation. Cela explique que la dilution α puisse changer la texturation. L'évolution de l'orientation préférentielle sera discutée dans le prochain chapitre.

Cette étude a permis l'élaboration d'un dépôt de TiC par CVD à 1000 °C et un $\alpha > 75$. En ajustant la dilution, on peut diminuer la taille des grains du dépôt et améliorer la résistance à la fissuration. Ce dépôt réfractaire pourrait être utilisé comme revêtement protecteur pour un dispositif de W.

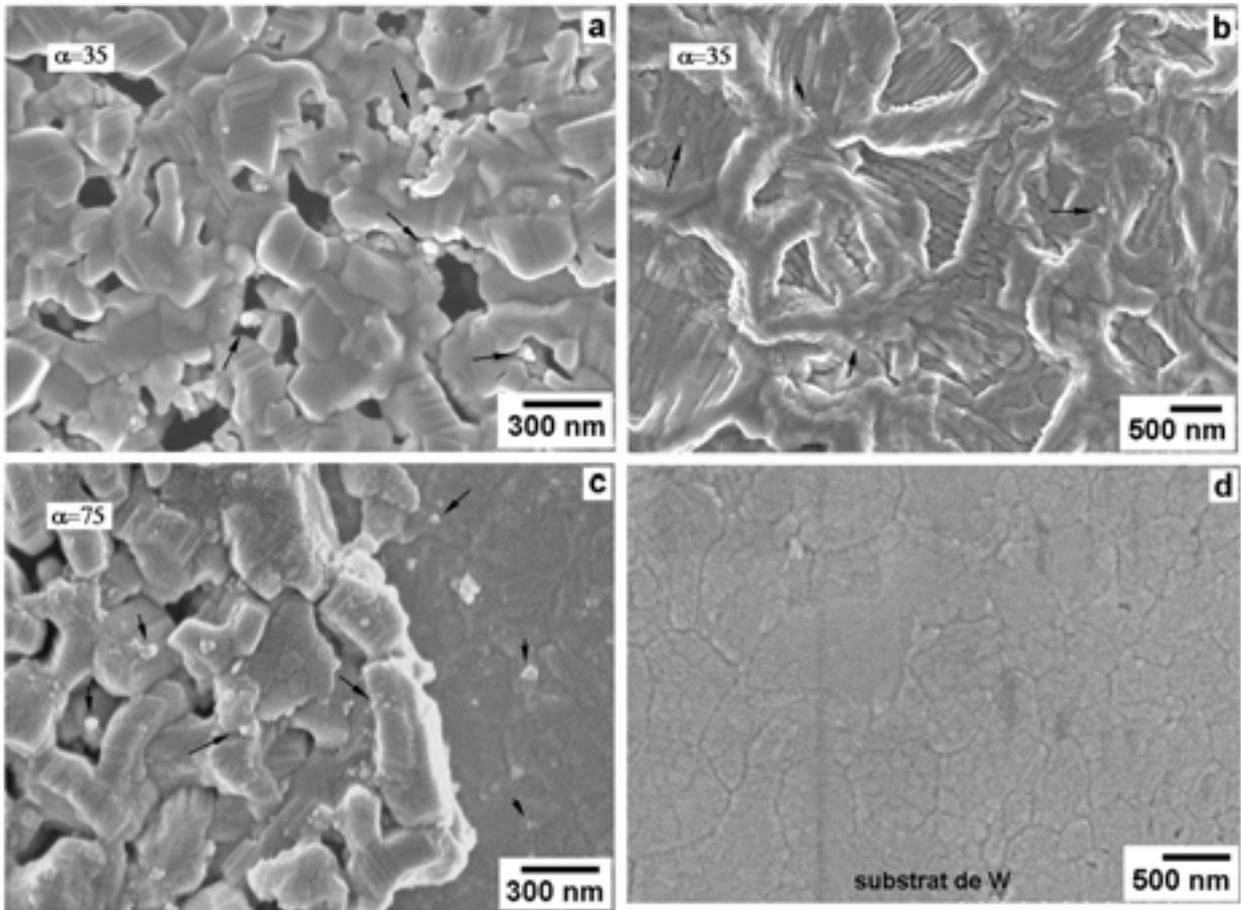


Figure III.11. Micrographies de dépôts de TiC, a) $\alpha = 35$, 5 s de dépôt, b) $\alpha = 35$, 30 s de dépôt, c) $\alpha = 75$, 5 s de dépôt, d) surface du substrat de W.

III.2. Films élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)

Dans le cas de la CVD, il est nécessaire de travailler à haute température (1000 °C) et cela s'est traduit dans la plupart des cas par une fissuration importante des dépôts à cause des contraintes résiduelles d'origine thermique qui s'établissent entre le substrat et le revêtement. Pour remédier à ce problème, l'élaboration des films par ARE à basse et moyenne température a été explorée.

III.2.1. Dépôts de Ti

Dans un premier temps, des films de Ti ont été élaborés par évaporation simple, c'est-à-dire, sans plasma d'argon, à une température de dépôt estimée entre 200 °C et 300 °C. Ces conditions ont permis l'élaboration des films avec une structure cristalline bien définie (α -Ti). La largeur des raies de diffraction sur leur base suggère la présence des cristallites avec une taille d'environ 25 nm. Dans un deuxième temps, des films de Ti ont été élaborés à une vitesse de 0.6 $\mu\text{m}/\text{mn}$ par évaporation de Ti à travers un plasma d'argon.

La variation de la puissance du plasma entre 0.2 W/cm^2 et 0.3 W/cm^2 n'entraîne aucune variation de la microstructure et des caractéristiques cristallines de la couche. La figure III.12 montre un diffractogramme de rayons X caractéristique d'une couche de Ti obtenue à 0 et 0.2 W/cm^2 sur un substrat de W (voir tableau II.3., page 62). La phase cristalline obtenue a toujours été la phase hexagonale compacte de titane, α -Ti (JCPDS 44-1294) avec un coefficient de texture $T^*_{(002)} \sim 4$.

Une évaluation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction de la phase de titane nous a permis d'estimer la taille des cristallites grâce à l'équation de Scherrer. Celle-ci varie entre 40 nm et 25 nm. Les résultats montrent que la taille des cristallites diminue lorsque la densité de puissance du plasma augmente de 0 à 0.2 W/cm^2 . Cet affinement peut s'expliquer par un effet de ré-pulvérisation induite par une énergie plus importante des ions d'argon arrivant à la surface du dépôt.

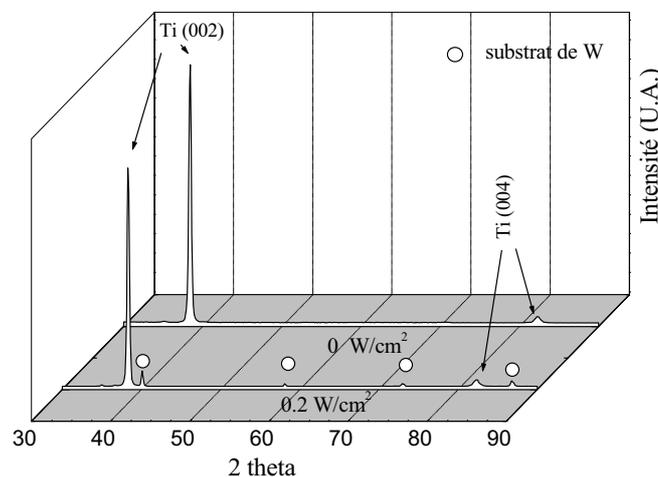


Figure III.12. Diffractogramme de rayons X des dépôts de Ti élaborés à une puissance de plasma de 0 et 0.2 W/cm^2 , pendant 10 mn de dépôt.

Les couches de Ti montrent une structure colonnaire avec des grains allongés selon une direction parallèle à la direction de croissance. Ces grains présentent des micro-dômes en surface (figure III.13). La morphologie des films est très similaire à celle décrite comme *zone*

I dans le modèle de Thornton pour des films élaborés à une basse température de dépôt et une faible pression d'argon [8]. La croissance colonnaire est favorisée, car les phénomènes de diffusion sont négligeables à basse densité de puissance.

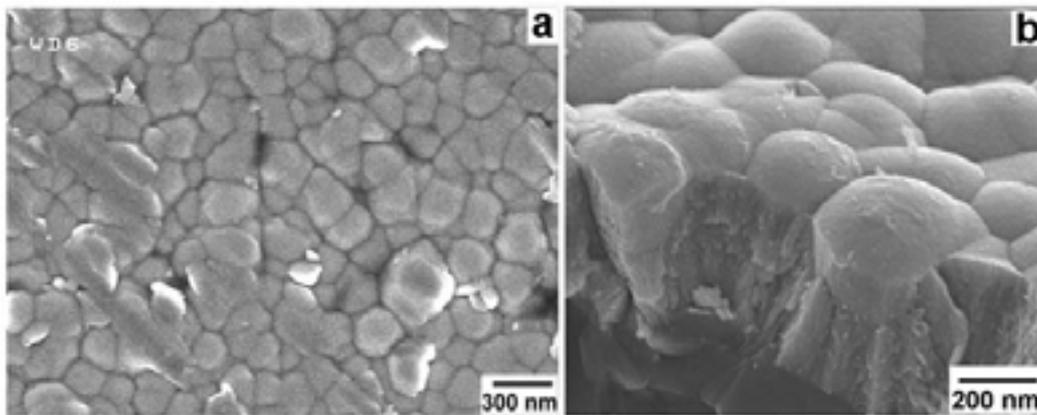


Figure III.13. Micrographie caractéristique des films de Ti élaborés par évaporation assistée par plasma, a) surface de la couche, b) section du dépôt.

Afin de vérifier la pureté des films, des profils en profondeur ont été réalisés par spectroscopie électronique Auger en mesurant l'intensité des raies LM3 et KL1 de titane et d'oxygène respectivement. Un décapage par bombardement ionique sur une profondeur d'environ 10 Å a été effectué entre chaque analyse afin d'éviter la contamination d'oxygène provenant de l'atmosphère. Les analyses montrent une teneur en oxygène de 5 % at. sur toute l'épaisseur du film.

III.2.2. Dépôts de carbure de titane élaborés à basse température

La figure III.14a montre un diffractogramme de rayons X d'un dépôt de carbure de titane élaboré à une vitesse de dépôt d'environ 0.6 $\mu\text{m}/\text{mn}$. Les résultats montrent la présence de la phase cfc de TiC selon le fichier JCPDS 32-1383, indiqué par les carrés noirs. Les raies de diffraction associées à la couche présentent un élargissement sur leurs bases. Dans la littérature [9], ce phénomène a été associé à :

- la présence de défauts structuraux (lacunes, dislocations, etc.),
- une diminution de la taille des cristallites,
- la présence de contraintes résiduelles élevées dans la couche.

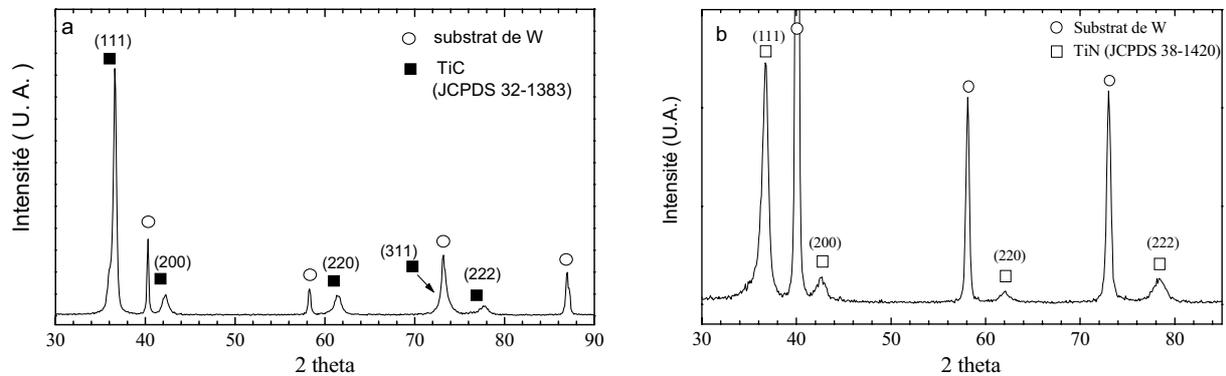


Figure III.14. Diffractogrammes de rayons X caractéristique des films a) de carbure de titane, b) de nitrure de titane, élaborés à 0.2 W/cm^2 et une pression totale de 0.1 Pa .

Or, l'évaporation réactive assistée par plasma est une technique qui permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées, qui favorise la croissance colonnaire des couches avec une faible taille des cristallites, mais que dans certains cas induit un niveau des contraintes résiduelles élevées. L'ensemble de ces facteurs entraîne une microporosité importante.

Ainsi, l'élargissement observé sur la base des raies de diffraction pour les films de carbure de titane peut être lié à un effet mélangé de tous les phénomènes précédents. De plus, les raies de diffraction des rayons X associées à la phase de carbure de titane présentent un décalage vers les angles 2θ plus élevés. Ce comportement suggère un paramètre de maille, a , plus petit que celui de la phase théorique.

Un calcul du paramètre de maille a été entrepris en réalisant le graphique a en fonction de $\cos^2 \theta$. L'extrapolation à un angle 2θ élevé, c'est-à-dire à $\cos^2 \theta = 0$, a permis d'obtenir le paramètre de maille de la phase déposée : $a_{\text{couche}} = 0.4312(4) \text{ nm}$.

Il est connu que la phase de carbure de titane TiC_x , admet un domaine d'existence compris entre 0.5 et 0.98, où a_{TiC_x} varie en fonction de sa composition, figure III.15, (voir section I.2.2., page 14). Ainsi, la valeur du paramètre de maille de la couche a été associée à une composition théorique, aboutissant à $\text{TiC}_{0.59}$.

Les analyses chimiques réalisées par microsonde X et par spectroscopie d'électrons Auger ont confirmé la présence de la phase sous-stœchiométrique de carbure de titane, correspondant à $\text{TiC}_{0.6}$.

De ce fait, les films de carbure de titane obtenus dans ce travail ont été associés à la phase de $\text{TiC}_{0.6}$.

D'après le diagramme de phases du système U-Ti-C, la phase de carbure de titane de plus en plus riche en titane se trouve en équilibre thermodynamique avec la phase liquide

d'uranium. Ainsi, l'obtention de la phase de $TiC_{0.6}$ dans ce travail semblerait favorable à son application comme revêtement protecteur de tungstène vis-à-vis de l'uranium liquide.

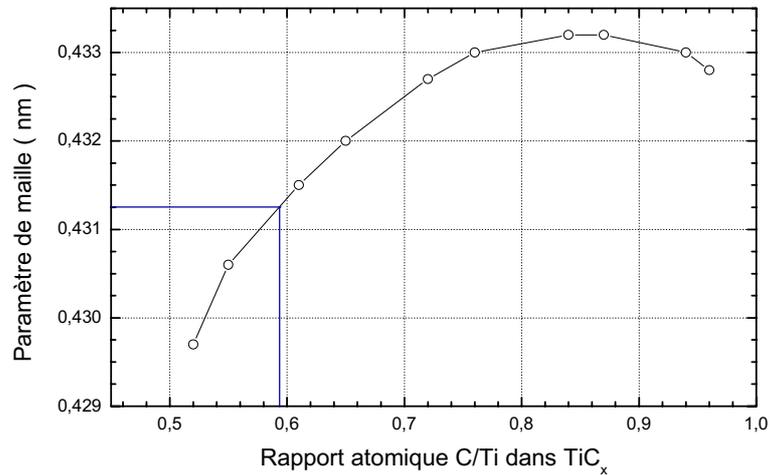


Figure III.15. Variation du paramètre de maille du carbure de titane en fonction du rapport C/Ti [10].

III.2.2.1. Morphologie des dépôts de $TiC_{0.6}$

Les films de $TiC_{0.6}$ élaborés dans ce travail présentent une morphologie composée de grains allongés dans la direction de croissance avec des micro-dômes en surface (figure III.16).

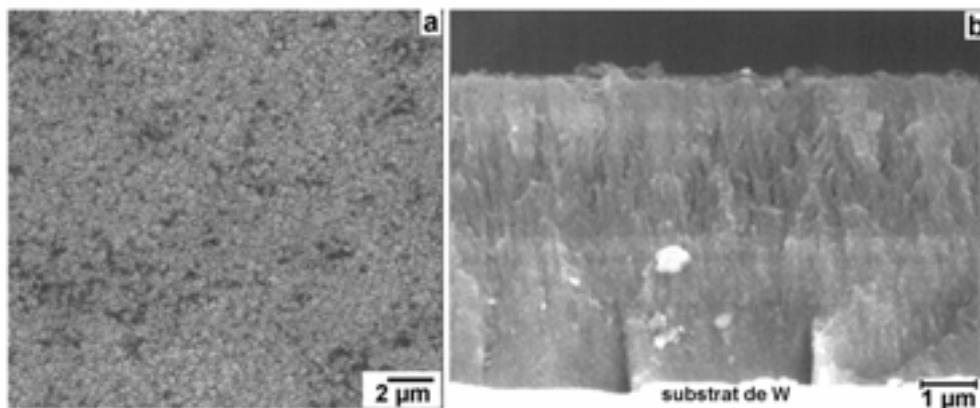


Figure III.16. Micrographie caractéristique des dépôts de $TiC_{0.6}$ élaborés par ARE à basse température et une pression totale de 0.1 Pa.

Les dépôts élaborés à basse température et à une puissance du plasma comprise entre 0.2 W/cm^2 et 0.3 W/cm^2 ne présentent pas de fissures sur la surface. Cependant, un traitement thermique a été réalisé, afin d'évaluer leur tenue à la fissuration. Les résultats sont présentés à la section III.3.

III.2.3. Dépôts de nitrure de titane élaborés à basse température

Le système ARE L560 Leybold utilisé pour ce travail permet l'élaboration de films de carbure ou de nitrure de titane par un simple changement de l'atmosphère réactive. Ainsi, des films de nitrure de titane ont été élaborés sur des substrats de verre et de tungstène.

La figure III.14b montre les résultats de diffraction de rayons X pour un film de nitrure de titane élaboré sur un substrat de W. Les raies de diffraction observées sur le spectre ont été associées à celles de la phase δ -TiN avec une structure cfc (JCPDS 38-1420). L'élargissement de toutes les raies de diffraction suggère une taille des cristallites très faible et/ou la présence de défauts cristallins.

Les dépôts de nitrure de titane élaborés dans ce travail présentent un aspect cuivré métallique. Dans la littérature, la couleur caractéristique de TiN_x a été associée à la teneur en azote [11]. Ainsi, lorsque $x < 1$, TiN présente un aspect argenté, et lorsque $x > 1$ il présente un aspect cuivré. TiN stœchiométrique présente un aspect doré.

D'après les résultats de diffraction, la phase associée au dépôt de nitrure de titane possède un paramètre de maille très proche de celui de la phase stœchiométrique. Ainsi, une évaluation de la composition chimique s'est donc avérée nécessaire.

Cette étude a été réalisée par spectroscopie d'électrons Auger, en faisant une analyse en profondeur, et confirmée par microsonde X. Les résultats montrent la présence de titane avec une teneur en azote d'environ 30 % at. et une teneur élevée en oxygène (environ 20 % at.), bien que les gaz utilisés dans ce travail présentent une pureté élevée (N_2 : N60 et Ar purifié sur du titane à $800 \text{ }^\circ\text{C}$), et que la pression dans le système ARE était abaissée à $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ avant de fixer la pression totale à 0.1 Pa avec le gaz de réaction (azote).

Ces résultats nous laissent à penser que les atomes d'oxygène sont placés sur les sites octaédriques correspondants à l'azote (dissolution d'oxygène), compte tenu de sa proximité dans les valeurs du rayon atomique (0.078 nm pour N et 0.066 nm pour O). Les analyses réalisées dans cette étude n'ont pas révélé la présence d'une phase cristalline d'oxyde de titane.

III.2.3.1. Influence de la pression totale d'azote sur la composition des dépôts de nitrure de titane

Les dépôts de nitrure de titane ont été élaborés sur des substrats de verre sous azote N60, à une pression d'azote de 0.1 à 0.02 Pa, une vitesse de dépôt d'environ $0.3 \text{ } \mu\text{m/mn}$ et une densité de puissance du plasma de 0.4 W/cm^2 .

Les résultats de diffraction des rayons X montrent toujours la présence de la phase cfc de TiN texturée selon les plans (111), quelle qu'en soit l'épaisseur.

Le tableau III.5 montre les résultats des analyses chimiques réalisées à la microsonde X ainsi que l'aspect que présentent les dépôts élaborés en fonction de la pression.

Tableau III.5. Composition chimique et résistivité électrique des dépôts de nitrure de titane en fonction de la pression d'azote.

P _{totale} (Pa)	épaisseur (μm)	aspect du dépôt	composition (% at.)			Résistivité ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
			Ti	N	O	
0.1	2.5	cuivré foncé	55	30	15	770
0.08	2.5	cuivré	55	35	10	300
0.06	1.0	cuivré clair	55	38	7	300
0.02	1.0	doré foncé	53	40	7	300
P_{N_2} 0.01 *	1.0 *	doré *	51	46	3	120
P_{Ar} 0.50						

* dépôt de TiN élaboré par pulvérisation cathodique

Les résultats des analyses chimiques montrent que lorsque la pression d'azote diminue, la teneur en oxygène diminue et celle en azote augmente.

Le tableau III.5 montre que les couches de TiN obtenues par pulvérisation cathodique réactive avec le même azote contient beaucoup moins d'oxygène. Dans ce cas, le plasma est confiné dans un faible volume, alors que pour l'ARE, les surfaces internes soumises aux rayonnements sont beaucoup plus importantes. Il s'en suit un dégazage inévitable des parois qui a pour effet d'apporter de l'oxygène à la vapeur de titane.

De plus l'azote réactif N60, bien que de très haute pureté apporte toujours des impuretés d'oxygène. Or, lors de l'élaboration de TiN par pulvérisation cathodique, la pression partielle d'azote est de 1×10^{-2} Pa, alors qu'elle est comprise entre 2×10^{-2} Pa et 1×10^{-1} Pa lors de l'élaboration par ARE. Le tableau III.5 montre précisément que lorsque les pressions partielles d'azote sont proches pour les deux techniques, les teneurs en oxygène et les résistivités sont proches. Ce sont donc bien les impuretés contenues dans l'azote N60 qui induisent l'oxygène des couches.

La résistivité des couches minces est généralement très sensible à la teneur en oxygène. Afin de confirmer les analyses chimiques, nous avons élaboré des couches de TiN sur des substrats de verre de manière à mesurer leur résistivité.

Les mesures ont été réalisées en utilisant la méthode de quatre pointes à l'aide de l'équation de Pauw [12] (cf. à l'annexe III). Les résultats sont rassemblés au tableau III.5.

D'après ces résultats, lorsque la teneur en oxygène diminue, la conductivité augmente. Bien que cette propriété soit beaucoup influencée par la présence d'oxygène dans les films, la résistivité de TiN élaboré par ARE à basse pression (0.02 Pa) est très proche de celle rapportée dans la littérature pour des films de TiN élaborés par pulvérisation cathodique (de 50 à 200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) [13], pour des films de TiN élaborés par CVD (de 100 à 200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$) [14], et beaucoup plus basse que celle rapportée par Fabreguette *et al.* [12] pour des films de TiN_xO_y élaborés à 500 °C par MOCVD ($\sim 10^5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$). La résistivité électrique de TiN massif est d'environ 20 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ [10].

III.2.3.2. Effet de la puissance du plasma

Les diffractogrammes de rayons X des couches de TiN montrent tous un élargissement des raies sur leur base.

Afin d'essayer de modifier ce comportement, des films de nitrure de titane ont été déposés sur des substrats en W en faisant varier la densité de puissance du plasma de 0 à 1.0 W/cm^2 à une vitesse de dépôt comprise entre 0.4 μm et 0.6 $\mu\text{m}/\text{mn}$.

Les films élaborés à 0 W/cm^2 (évaporation simple) présentent un élargissement très important des raies de diffraction lié à la présence d'une microporosité très élevée. Lorsque la puissance du plasma augmente, la vitesse de dépôt diminue légèrement. Ceci s'explique par un effet de densification favorisé par une énergie plus élevée des particules dans les plasma.

Les résultats de diffraction des rayons X à la figure III.17 montrent toujours la présence d'une structure cfc de TiN avec une orientation préférentielle selon les plans (111) et un léger décalage des raies vers les angles 2θ plus élevés (cf. au diffractogramme d'une poudre de TiN, annexe II). Ceci peut être lié à la présence d'oxygène dans la structure du TiN entraînant une compression de la maille [15]. L'élargissement de la base des raies de diffraction est toujours présente, ce qui suggère la présence de cristallites de taille très fine.

Ainsi, une évaluation de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer a été faite. Les résultats montrent une légère évolution de la taille des cristallites, comprise entre 25 nm et 45 nm pour une variation de la puissance du plasma de 0 à 1 W/cm^2 .

L'observation de la section des dépôts révèle une croissance colonnaire avec des cristaux allongés selon la direction de croissance. Ce mode, caractéristique d'une *zone I* d'après le modèle de Thornton, entraîne une microporosité importante. A la différence des films de $\text{TiC}_{0.6}$, les cristaux effilés montrent une forme pyramidale sur la surface (figure III.18).

Il faut mentionner que la variation de la densité de puissance du plasma a aussi influencé la taille des pyramides sur la surface. Etant donné la faible taille des cristaux, la morphologie des couches a été observée en utilisant un microscope électronique à balayage à effet de champ (FE-SEM, Hitachi S-4500).

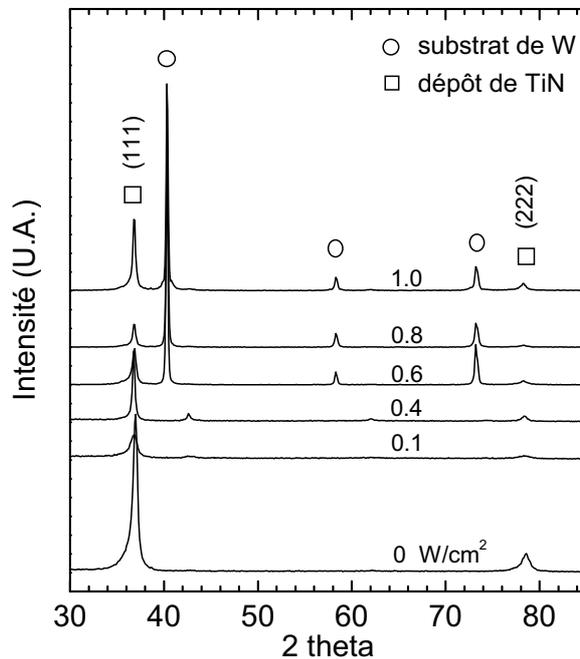


Figure III.17. Diffractogrammes de rayons X des dépôts de nitrure de titane élaborés par ARE en fonction de la puissance du plasma.

La surface caractéristique des films élaborés avec une densité de puissance de 0.1 W/cm^2 montre que la taille des grains est d'environ 30 nm (figure III.18a.). Lorsque cette densité augmente, la taille des cristaux pyramidaux sur la surface augmente aussi à 80 nm (figure III.18b-d). Cet accroissement de la taille peut être lié à une mobilité et à une coalescence des joints de grains (effets de diffusion) favorisés par une énergie plus importante des ions et des particules dans le plasma.

Une augmentation de la diffusion des espèces a aussi été rapportée par Thornton [8] pour des films épais, donnant lieu à une transformation de la *zone I* en une zone de transition. Bien entendu, ce comportement favorise la réduction de la microporosité.

L'utilisation d'argon dans l'atmosphère gazeuse entraîne également la densification des films. Ainsi, des couches de nitrure de titane ont été élaborées en faisant varier la composition de l'atmosphère réactive avec l'addition de 25% et 50% d'argon à une pression totale de 0.1 Pa . Les seuls effets observés ont été une faible réduction de la largeur des raies de diffraction X sur leur base et une faible diminution de l'épaisseur du dépôt, ce qui suggère une réduction de la microporosité et/ou une augmentation de la taille des cristallites avec une meilleure compacité. Ce comportement a été favorisé par les ions Ar^+ présents dans le plasma. La texture des films reste la même, selon les plans (111). D'autre part, la diminution de la pression partielle d'azote dans l'atmosphère réactive dans ce travail, n'a aucun effet sur la composition chimique des films.

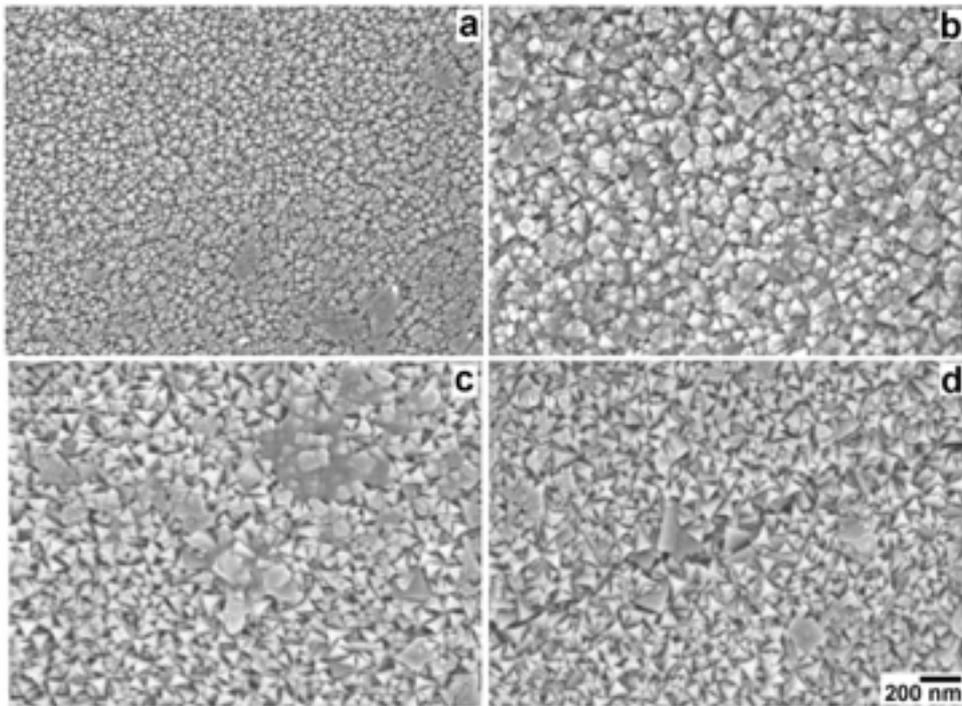


Figure III.18. Micrographies des dépôts de nitrure de titane élaborés en fonction de la densité de puissance du plasma : a) 0.1, b) 0.4, c) 0.8, d) 1.0 W/cm².

Les dépôts de nitrure de titane élaborés par ARE dans ce travail, quelles que soient les conditions d'élaboration, ne présentent aucune fissuration sur la surface. Cependant, il reste à étudier leur tenue en température pour évaluer leur stabilité mécanique.

Il est connu que les techniques d'évaporation physique, comme les techniques de pulvérisation favorisent généralement un état des contraintes en compression induit par l'énergie cinétique des particules incidentes. L'absence de fissuration sur les dépôts de carbure et de nitrure de titane élaborés dans ce travail sera étudiée au chapitre suivant.

III.2.4. Elaboration d'une couche intermédiaire de Ti

Un dépôt intermédiaire de Ti favorise la formation d'une solution solide W-Ti pour former le système W/W-Ti/TiC_{0.6} à gradient de propriétés. En effet, la présence d'une couche intermédiaire permettrait d'accommoder les propriétés mécaniques et physiques différentes du W et du TiC.

D'après le diagramme de phases, le système W-Ti forme une solution solide (figure I.2a, page 9). De ce fait, il a été envisagé d'élaborer une couche intermédiaire de Ti pour favoriser la formation de cette solution solide entre le substrat de W et le film de TiC_{0.6} et former ainsi un système W/W-Ti/TiC_{0.6} par traitement thermique. Par ailleurs, la phase de carbure de titane riche en titane se trouve en équilibre thermodynamique avec la solution solide W-Ti.

Ceci nous laisse à penser qu'un système du type W/Ti/TiC_{0.6} ou W/Ti/TiN pourrait évoluer lors de son utilisation vers un système W/W-Ti/TiC_{0.6} ou W/W-Ti/TiN présentant une bonne stabilité thermodynamique et un gradient de propriétés, allant d'une phase ductile à une phase fragile, tout en maintenant l'équilibre thermodynamique.

Tous les films ont été élaborés selon les conditions opératoires décrites au tableau II.3. (page 62). Les bi-couches ont été réalisées par évaporation de titane dans un premier temps, puis en rajoutant le gaz réactif dans un deuxième temps.

Pour les deux systèmes, Ti-TiN et Ti-TiC_{0.6}, les phases cristallines présentes sont les mêmes que celles trouvées pour chaque film individuellement.

La présence du film de titane n'a aucun effet sur la croissance de TiN ; la morphologie et la texturation de cette dernière sont les mêmes. Une croissance colonnaire est observée tant pour la couche de Ti que pour la couche de TiN (figure III.19a-b). En revanche, cette couche intermédiaire a légèrement modifié la morphologie de croissance du TiC_{0.6} (figure III.19c). Dans ce cas, la structure colonnaire est toujours présente mais avec des dômes présentant une forme de "chou-fleur" d'une taille comprise entre 0.5 µm et 1 µm (cf. à la figure III.16a). Ces dômes sont composés de micro-cristaux d'une forme globulaire (figure III.19d) caractéristique d'une croissance développée par une agglomération d'atomes et un faible effet de diffusion, lié à une faible température de dépôt (200 °C - 300 °C).

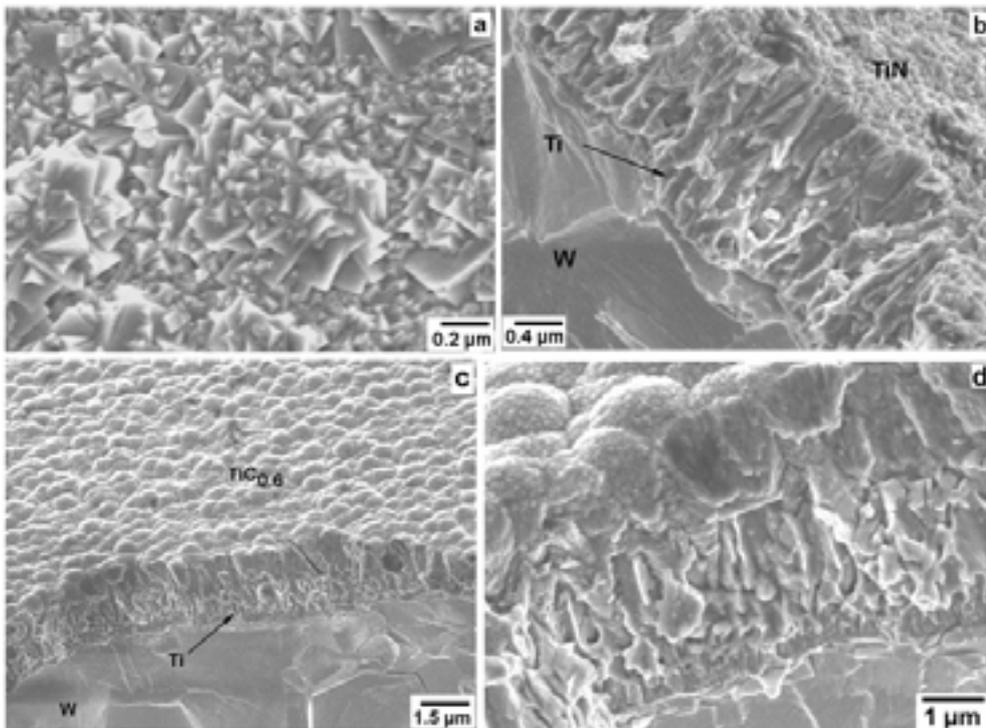


Figure III.19. Divers dépôts élaborés par ARE : a) micrographie de la surface, b) section de fracture d'un film de TiN déposé sur une couche intermédiaire de Ti, c) micrographie de la surface, d) section de fracture d'un film de TiC_{0.6} déposé sur une couche intermédiaire de Ti.

De plus, lorsque le rapport entre la température de dépôt et la température de fusion T/T_f est faible, les couches minces des matériaux possédant une structure cubique centrée (cc), cubique à faces centrées (cfc), ou hexagonale compacte (hc) croissent le plus souvent selon des plans de plus grande compacité parallèles à la surface du substrat. Dans le cas de Ti, de TiC et de TiN, les plans les plus compacts sont (002) pour le Ti et (111) pour le TiC et le TiN.

Compte tenu de ce fait et en considérant que les premiers germes formés sur la surface du substrat présentent un aspect à facettes [16], la croissance des cristaux de TiN se développe selon une compétition entre les différents plans cristallographiques et conduisant à une croissance caractéristique de la *zone I*. Ces phénomènes favorisent une croissance colonnaire avec des grains montrant un aspect à facettes sur la surface (figure III.19a-b). Ce type de croissance a aussi été rapportée par Cheng *et al.* [3] pour des films de TiN élaborés par CVD.

A la différence des couches de TiC élaborées par CVD dans ce travail (section III.1.3.5), la croissance et la texture des cristaux de TiN élaborés par ARE seraient déterminées par des contributions différentes (contributions physiques). Ceci sera discuté au chapitre suivant.

Dans le cas des films de carbure de titane élaborés par ARE dans ce travail, l'énergie disponible pour la diffusion de surface et la mobilité atomique sont négligeables. De plus, le flux d'atomes étant normal à la surface du substrat, la formation des germes sphériques est favorisée par une minimisation de l'énergie libre de surface. Ces phénomènes favorisent une croissance de cristaux caractéristique de la *zone I* du modèle de Thornton avec l'orientation présentant les premiers germes (voir section I.2.6.2., page 20). Lorsque l'épaisseur devient plus importante, d'autres phénomènes jouent un rôle important sur la morphologie mais également sur l'orientation des grains. Ainsi, la croissance des cristaux de carbure de titane se développe en forme colonnaire présentant des dômes en surface (figure III.19a-b).

Par ailleurs, le film intermédiaire de Ti n'a aucun effet à ce stade de l'étude sur la fissuration du système W/Ti/TiC_{0,6} ou W/Ti/TiN.

III.2.5. Dépôts élaborés à moyenne température

Les films obtenus à basse température par la technique ARE présentent du fait de leur morphologie une porosité relativement élevée. Par ailleurs, les dépôts obtenus à 1000 °C par CVD sont très compacts mais fissurés du fait des contraintes thermiques. Il nous a paru donc séduisant de procéder à l'élaboration des dépôts à températures intermédiaires (500 °C et 600 °C). Dans ce domaine, il paraît possible de bénéficier des effets conjugués de l'activation chimique due au plasma et thermique due à la température pour assurer la diffusion des espèces.

III.2.5.1. Dépôts de carbure et de nitrure de titane

Pour les films de TiC et de TiN, le fait d'avoir augmenté la température de dépôt à 500 °C et 600 °C a éliminé la texturation caractéristique des films élaborés à basse température. Les phénomènes de diffusion sont favorisés par un accroissement de l'énergie

des espèces dans le plasma, mais principalement par une énergie d'activation plus importante induite par la température. Dans le cas du carbure de titane, une température de 600 °C a été suffisante pour l'obtention des films stœchiométriques.

Par ailleurs, les raies de diffraction caractéristiques de la phase cfc de TiN présentent toujours un léger décalage vers les angles 2θ plus élevés. Ce décalage s'explique par un paramètre de maille plus faible que le paramètre théorique associé à la présence d'oxygène dans le réseau cristallin.

En outre, une température de dépôt de 500 °C n'a pas modifié la sous-stœchiométrie de la phase de carbure de titane. En revanche, un co-dépôt $\text{TiC}_{0.6}\text{-Ti}$ a été mis en évidence avec une dispersion très homogène de la phase $\alpha\text{-Ti}$. De plus, les raies caractéristiques de la phase de carbure de titane ne sont pas bien définies et présentent également un élargissement important sur leur base (figure III.20).

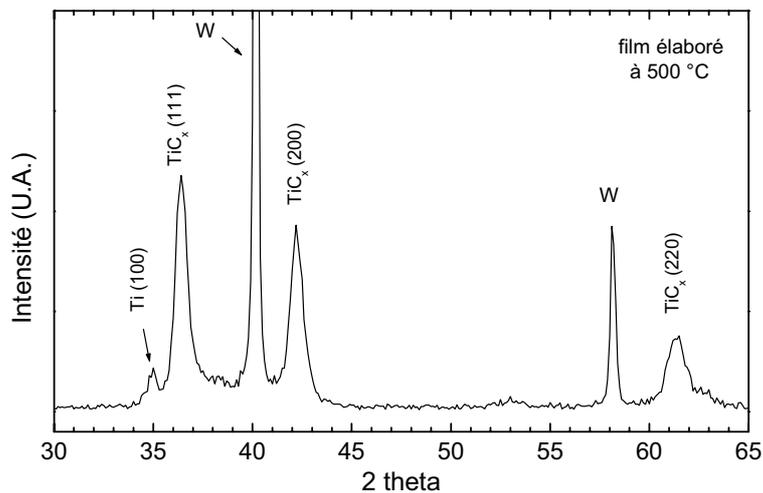


Figure III.20. Diffractogramme de rayons X d'un dépôt de carbure de titane élaboré à 500 °C par ARE.

La dispersion très homogène de la phase de titane a conduit à un affinement de la structure, toujours colonnaire. Le fait d'avoir augmenté la température de dépôt a modifié la morphologie des micro-dômes sur la surface, allant d'une forme de dômes (dépôt élaboré sans chauffer le substrat, figure III.19c) à une forme des plaquettes (dépôt à 500 °C, figure III.21a).

Bien que la température de dépôt soit augmentée, la valeur de la température homologue, T/T_f , reste basse (0.16). Cela explique le mode de croissance colonnaire, caractéristique d'une zone de transition *zone T*, d'après le modèle de Thornton. Dans ce cas là, les effets de diffusion induits par la contribution du plasma et la contribution de la température ont entraîné un changement de région sur le diagramme de Thornton (figure III.21b).

En revanche, cet accroissement de la température, par exemple, à 600 °C, n'est pas suffisant pour modifier la structure colonnaire des films (figure III.21c). Cependant, la microporosité caractéristique d'une croissance colonnaire a été réduite justement par une amélioration de la diffusion de surface. Cette hypothèse est confirmée par la présence d'une phase non texturée (figure III.21d), dont le diffractogramme est tout à fait comparable à celui d'un échantillon de poudre.

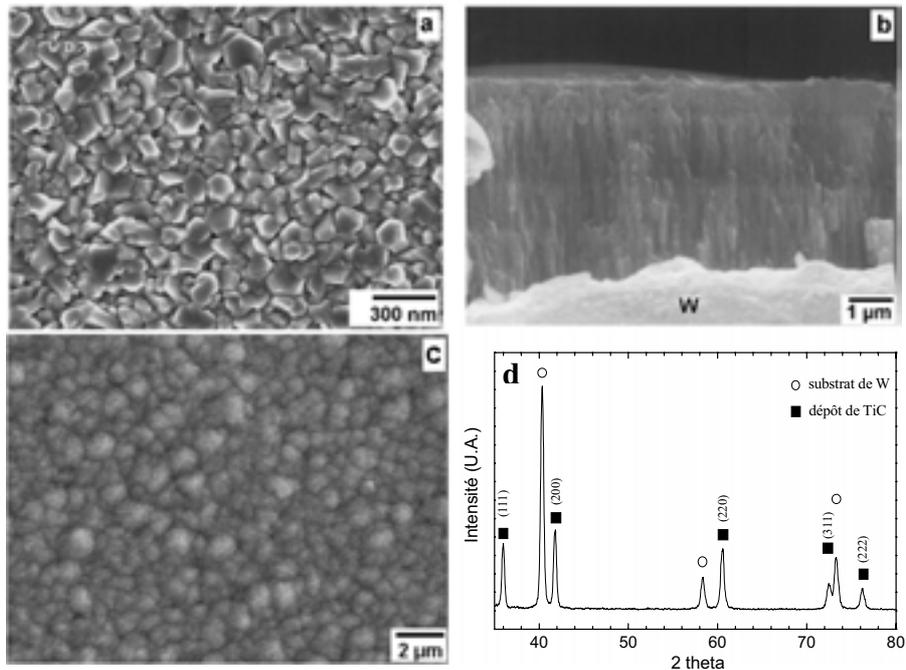


Figure III.21. a) surface et b) section d'un dépôt composé de deux phases cristallines différentes : $\text{TiC}_{0.6}\text{-Ti}$, élaboré à 500 °C par ARE, c) micrographie de la surface et d) diffractogramme de rayons X d'un film de TiC élaboré à 600 °C par ARE.

III.3. Evaluation de la stabilité en température et de la tenue à la fissuration

III.3.1. Films de Ti

Les différents dépôts élaborés sur des substrats de W par ARE à basse et moyenne température sont résumés au tableau III.6. Lorsque le substrat n'est pas chauffé, la température de dépôt est généralement comprise entre 200 °C et 300 °C à cause du bombardement ionique et pour la gamme de puissance utilisée lors de ces travaux.

Les dépôts élaborés par ARE dans ce travail, quelles que soient les conditions d'élaboration, ne présentent aucune fissuration sur la surface. Cette absence de fissuration est liée à la présence d'un niveau de contraintes en tension et juste en dessous de la contrainte à la rupture.

Compte tenu de la température à laquelle ces films seraient utilisés en tant que revêtements (~ 1200 °C), une évaluation de la tenue à la fissuration s'est avérée nécessaire. Les films ont été chauffés à la température à laquelle les dépôts CVD ont été élaborés (1000 °C), sous atmosphère d'argon pendant 30 mn (voir section II.2.4., page 64)

Tableau III.6. Dépôts élaborés par ARE à basse et moyenne température

film	T _{dépôt} (°C)	épaisseur (µm)	phases cristallines	orientation préférentielle
Ti		5	α-Ti	(002)
TiC _{0,6}		5 à 10	δ-TiC	(111)
TiN	~ 300	0.5 à 10	δ-TiN	(111)
TiC _{0,6} -Ti		10-5	δ-TiC-α-Ti	(111) – (002)
TiN-Ti		2-1	δ-TiN-α-Ti	(111) – (002)
TiC _{0,6}	500	5	δ-TiC – α-Ti	(111) et aléatoire pour la phase α
TiC	600	5	δ-TiC	aléatoire
TiN	500 et 600	5 à 10	δ-TiN	aléatoire

Dans le cas des films de Ti, ce traitement thermique a entraîné la formation de la solution solide W-Ti par une diffusion d'atomes de W vers le réseau de Ti (figure III.22a). La consommation de la phase α-Ti n'a pas été complète, figure III.21b.

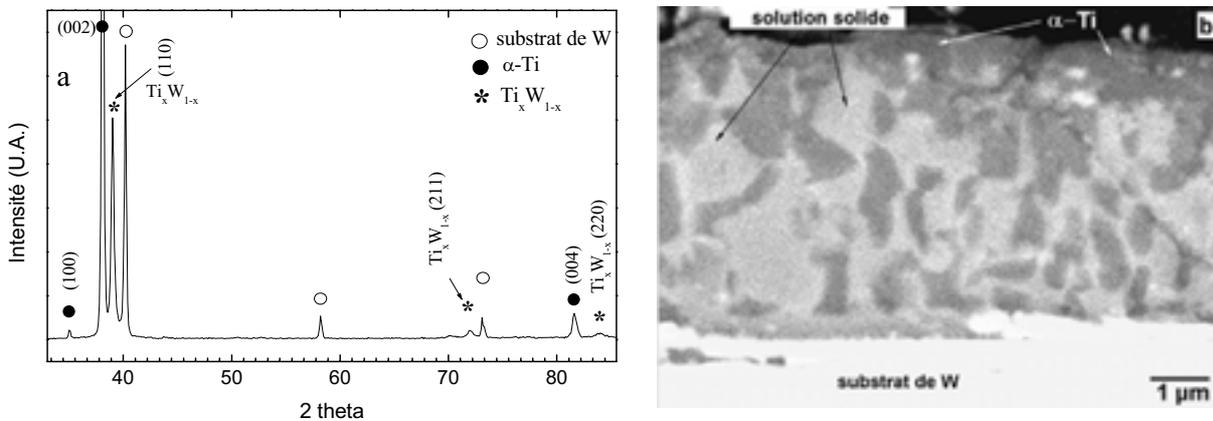


Figure III.22. a) Diffractogramme de rayons X b) image de la section (en électrons retrodiffusés) d'une couche de Ti après le traitement thermique à 1000 °C pendant 30 mn.

Le système W-Ti présente une solution solide et son paramètre de maille varie en fonction de la quantité de chaque élément, allant de $a = 0.33$ nm pour la phase cubique centrée de Ti (β -Ti) à $a = 0.3158$ nm pour W avec une structure cc. Bien que la phase α -Ti n'ait pas été transformée complètement, les raies de diffraction (002) et (004) ont été décalées vers les angles 2θ plus grands conduisant à une variation des paramètres de la maille : $a = 0.295(5)$ nm et $c = 0.471(8)$ nm.

Il semblerait que lors de la diffusion des atomes de W vers le réseau de Ti, il y ait eu un rejet de l'oxygène, présent initialement dans la maille de Ti, (voir section III.2.1). Cet oxygène serait réinséré dans les grains de Ti se trouvant près de ceux de la solution solide, entraînant en conséquence, une stabilisation de la phase α -Ti. Ce comportement explique la présence de la solution solide Ti_xW_{1-x} et la phase α -Ti. La texture de la phase hexagonale de titane n'a pas changé lors du recuit. Ceci nous laisse à penser que l'oxygène a occupé certains sites octaédriques du réseau hexagonal ; l'oxygène est un alpha stabilisant pour le titane.

III.3.2. Films de $TiC_{0.6}$ et de TiN

Pour des couches de $TiC_{0.6}$ et de TiN de 5 μm d'épaisseur, le traitement thermique a entraîné un décollement de la couche provoqué par une fissuration excessive, figure III.23. Pour les cas des films de $TiC_{0.6}$, ce traitement a induit, tout d'abord, une densification de la couche par une élimination des défauts structuraux (lacunes, micro-pores) et ensuite un décollement de la couche (figures III.23a).

Le comportement à la fissuration pour un échantillon de TiN élaboré par ARE avec une atmosphère réactive (80 % N_2 – 20 %Ar) est différent. Il est connu que l'utilisation d'argon dans l'atmosphère lors de l'évaporation réactive favorise la compacité des films, mais il entraîne également un niveau de contraintes plus élevé.

Ainsi, l'ouverture et la forme des fissures observées sur cet échantillon (figure III.23c) semblent être associées principalement à une relaxation des contraintes internes et seulement à une faible contribution de l'effet de densification. Le cas contraire est illustré par le film de TiN élaboré avec une atmosphère réactive de 100 % N_2 , où la fissuration du film est plutôt liée à une élimination des défauts internes (densification), figure III.23b. L'élimination des micro-pores provoque une fissuration très ouverte, alors que l'élimination des lacunes conduit à une fissuration plus irrégulière.

En général, les films de $TiC_{0.6}$ élaborés par ARE à basse température présentent une micro-porosité importante. Ce phénomène a aussi été observé pour les films de $TiC_{0.6}$ déposées avec une couche intermédiaire de Ti. Or, la température élevée (1000 °C) employée pour le traitement thermique a favorisé l'élimination de ces défauts mais également, ce traitement thermique a provoqué un grand niveau de contraintes thermiques lors du refroidissement, dépassant la contrainte à la rupture. Cela explique les deux modes de fissuration observés sur la surface de la couche, le premier lié à la relaxation des contraintes (figure III.23d) et le deuxième lié à la densification, figure III.23e.

L'origine des micro-pores entraînés lors des procédés de nucléation et de coalescence a été rapportée par Nakahara [17]. Cet auteur fait une corrélation directe entre la rugosité

microscopique de la surface et la probabilité de formation des pores. Lorsque la rugosité de surface du substrat est importante, les effets d'ombre sont favorisés et par conséquent, les atomes provenant de la phase vapeur ne remplissent pas complètement les sites. Ainsi, lorsque l'épaisseur du film augmente, des lacunes et/ou des micro-pores sont créés sous la surface. Bien entendu, cette micro-porosité est plus importante lorsque la mobilité atomique est déficiente, conduisant à une croissance colonnaire.

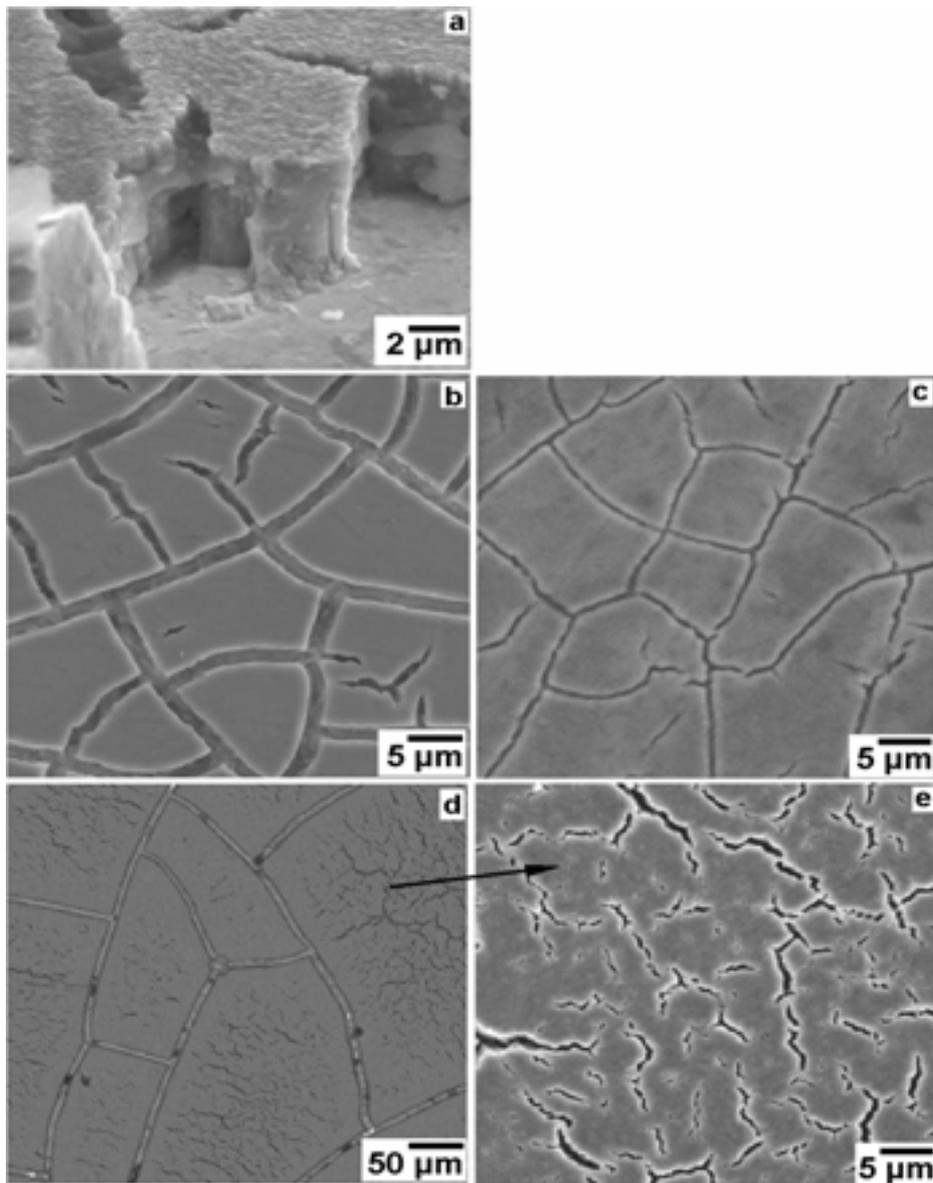


Figure III.23. Micrographies des dépôts après un traitement thermique à 1000 °C pendant 30 mn, a) surface et section d'un dépôt de $TiC_{0.6}$, b) surface d'un dépôt de TiN (atmosphère réactive, 100 % N_2), c) surface d'un dépôt de TiN (atmosphère réactive, 80 % N_2 -20 %Ar), d) surface de $TiC_{0.6}$, d'un dépôt $TiC_{0.6}$ -Ti, e) agrandissement de d).

Les micro-pores peuvent se présenter dans trois sites différents : aux joints des grains, à l'intérieur des grains et à la jonction entre différentes colonnes. Ainsi, lors du traitement thermique, l'élimination de l'excès de ces défauts (lacunes et micro-pores) peut se produire suivant plusieurs directions (figure III.24) :

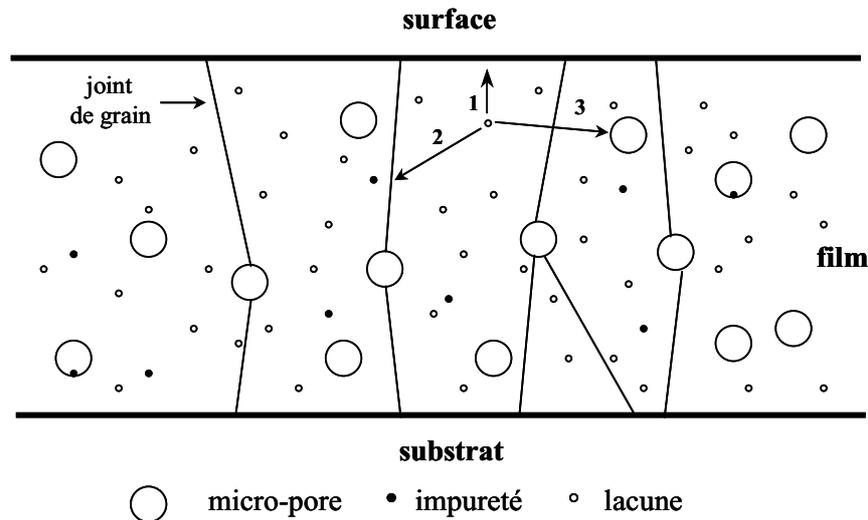


Figure III.24. Diagramme schématisant la présence de défauts (micro-pores et lacunes) et les différents chemins pour leur élimination.

vers la surface du film : cela peut conduire à une réduction de l'épaisseur.

vers les joints des grains,

vers les micro-pores existants, entraînant la croissance du pore.

Ceci nous laisse à penser que les couches de $\text{TiC}_{0.6}$ et de TiN élaborées à basse température dans ce travail présentent une microporosité très importante due à la présence des lacunes et des micro-pores incorporés dans le film lors de l'élaboration. D'autre part, lorsqu'on augmente le nombre d'ions Ar^+ (avec une atmosphère réactive $\text{N}_2\text{-Ar}$), la couche est obtenue avec une compacité plus élevée. Cependant, le niveau des contraintes dans la couche devient plus important.

Après le traitement thermique, les raies de diffraction caractéristiques de la phase de $\text{TiC}_{0.6}$ et de TiN sont devenues plus étroites. Ceci s'explique par une élimination partielle des défauts internes, une légère augmentation de la taille des cristallites et par une relaxation des contraintes dans la couche. Ce recuit a mis en évidence la porosité importante des dépôts élaborés par ARE. L'orientation des films n'a pas changé.

D'autre part, la température n'a eu aucun effet sur la composition du film ni sur l'interphase substrat/film, car le système W-TiC_x se trouve en équilibre thermodynamique (voir figure I.2b, page 9).

III.3.3. Films de TiC_{0,6}-Ti

Pour le cas des dépôts bicouches, TiC_{0,6}-Ti, un comportement similaire a été observé. Après le traitement thermique, le film supérieur (TiC_{0,6}) présente une fissuration importante entraînée par deux mécanismes différents : la *relaxation des contraintes résiduelles* (une caractéristique particulière de ce type de fissuration est la rencontre des fissures à 90°, cf. à la figure III.6a, page 72) et la *densification de la couche*.

Le traitement thermique a favorisé la formation de la solution solide W-Ti à l'interphase substrat/Ti pour donner lieu au système W/W_{1-x}Ti_x/Ti/TiC_{0,6}. Un comportement similaire a été observé pour le système W/W_{1-x}Ti_x/Ti/TiN. La composition chimique de la solution solide a été évaluée par spectroscopie d'électrons Auger. La teneur en Ti dans la solution solide est comprise entre 30 % et 40 % at.

La présence de cette solution solide, de caractère ductile, a empêché la propagation des fissures (formées sur la couche supérieure) jusqu'à la surface du substrat (figure III.25).

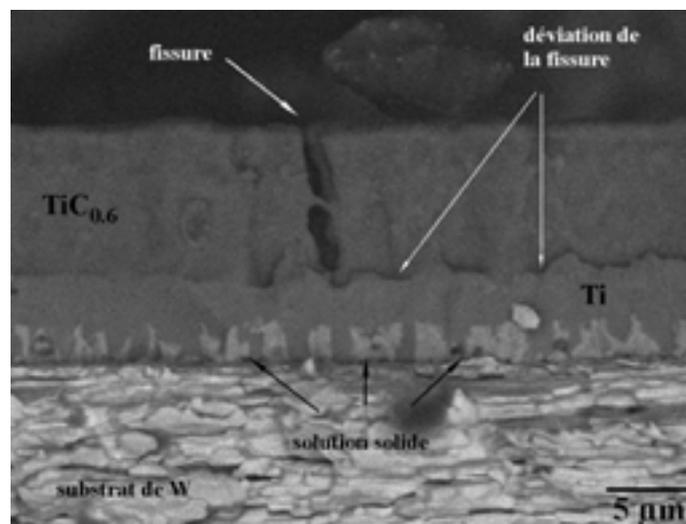


Figure III.25. Section d'un dépôt de TiC_{0,6}-Ti recuit à 1000 °C (image prise avec des électrons retrodiffusés).

Les différents dépôts élaborés par ARE à basse température (TiC_{0,6}, TiN, TiC_{0,6}-Ti, TiN-Ti) présentent une fissuration après le traitement thermique. Dans les deux derniers cas, cette fissuration est arrêtée par la couche intermédiaire. Ce comportement empêche leur utilisation comme revêtements protecteurs.

III.3.4. Films élaborés à moyenne température

Le traitement thermique n'a pas eu une influence sur l'adhérence des dépôts, car aucun décollement n'a été observé. Cependant, tous les films présentent des fissures en surface arrivant jusqu'à l'interphase film/substrat. Il est important de signaler que le comportement à la fissuration est différent pour chaque type de dépôt.

Pour les films de TiC et de TiN, le fait d'augmenter la température de dépôt à 600 °C permet d'obtenir des films de composition stœchiométrique avec une diminution considérable de la microporosité (figures III.26a-b et III.26e-f, respectivement). Toutefois, cette température n'est pas assez élevée pour éliminer la structure colonnaire, toujours présente. Dans ce cas, la fissuration est le résultat d'une relaxation des contraintes résiduelles induites lors de la croissance des films, car la rencontre des fissures se présente souvent à 90°. Contrairement aux dépôts précédents, seule la micro-fissuration est présente.

Un comportement différent et caractéristique d'une fissuration induite par une densification existe pour les films de TiN élaborés à 500 °C (figure III.26c-d). Dans ce cas, l'accroissement de la température de dépôt est juste suffisante pour augmenter la diffusion et éliminer l'orientation préférentielle. Cependant, la micro-porosité toujours présente est induite par la vitesse de dépôt élevée (~ 0.5 µm/mn).

Le traitement thermique a entraîné une migration de cette micro-porosité vers les joints de grains par une mobilité des dislocations. Cela a également entraîné une croissance des grains (voir tableau III.7), ainsi qu'une densification accompagnée d'une fissuration de la couche en forme irrégulière. Ce comportement a été confirmé par une réduction de la largeur de la base des raies de diffraction des rayons X.

Tableau III.7. Caractéristiques cristallines des dépôts de TiC et TiN élaborés à moyenne température.

film	T _{dépôt} (°C)	Avant le recuit			Après le recuit à 1000 °C		
		phases présentes	a (nm)	Taille des cristallites (nm)	phases présentes	a (nm)	Taille des cristallites (nm)
TiN	600	δ-TiN	0.423(5)	60	δ-TiN	0.424(0)	110
TiN	500	δ-TiN	0.423(0)	50	δ-TiN	0.424(0)	100
TiC	600	δ-TiC	0.432(6)	65	δ-TiC	0.432(7)	70
TiC	500	δ-TiC	0.429(6)	~ 25	δ-TiC	0.430(5)	95
		α-Ti	---	---	β (Ti _x W _{1-x})	0.324	95

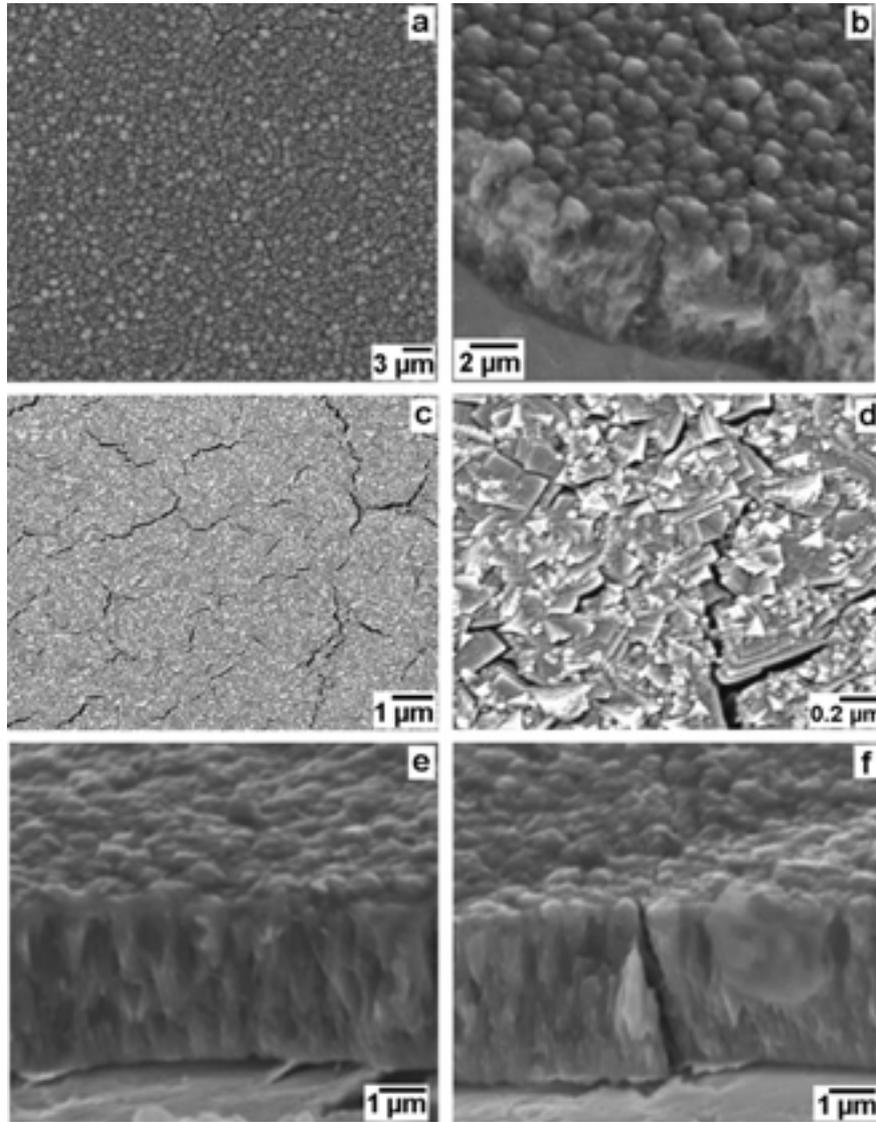


Figure III.26. Micrographies de la surface et la section de fracture des dépôt élaborés à moyenne température et recuit à 1000 °C pendant 30 mn : a-b) dépôt de TiC élaboré à 600 °C, c-d) dépôt de TiN élaboré à 500 °C, e-f) dépôt de TiN élaboré à 600 °C.

Les micrographies des dépôts de TiC et de TiN élaborés à 600 °C montrent que les films présentent une bonne compacité associée au mode de fissuration obtenu après le recuit. Par ailleurs, la nature cristalline des films n'a pas été modifiée par le traitement thermique. En effet, le paramètre de maille des films de TiN élaborés à 500 °C et 600 °C et de TiC élaboré à 600 °C est celui de la phase stœchiométrique (tableau III.7).

Dans le cas des films de carbure de titane élaborés à 500 °C, un co-dépôt a été mis en évidence avec une dispersion homogène de la phase α -Ti. D'après les résultats de diffraction des rayons X, il semblerait que la présence de titane, avec une taille de cristallites assez faible,

ait limité la croissance des grains de la phase de carbure de titane. Ceci a entraîné le développement d'une structure colonnaire assez compacte caractéristique de la *zone II* d'après le modèle de Thornton. De même, le fait d'avoir chauffé le substrat a légèrement favorisé la diffusion de surface entre les grains et a contribué à l'élaboration d'un film légèrement plus dense.

La figure III.27 présente le diffractogramme de rayons X caractéristique d'un dépôt de carbure de titane élaboré à 500 °C. Il présente l'évolution de la structure cristalline obtenue après le traitement thermique. Les raies caractéristiques ont été associées à celles du substrat, à la phase cfc de carbure de titane et à une nouvelle phase formée à partir du titane.

Le traitement thermique n'a pas modifié la stœchiométrie de la phase de carbure de titane, $TiC_{0.6}$, avec un paramètre de maille de 0.430(5) nm. Cependant, une diffusion de tungstène provenant du substrat vers le réseau de titane a conduit à la formation d'une phase $\beta-Ti_xW_{1-x}$ de caractère ductile (figure III.28) avec un paramètre de maille de 0.324 nm.

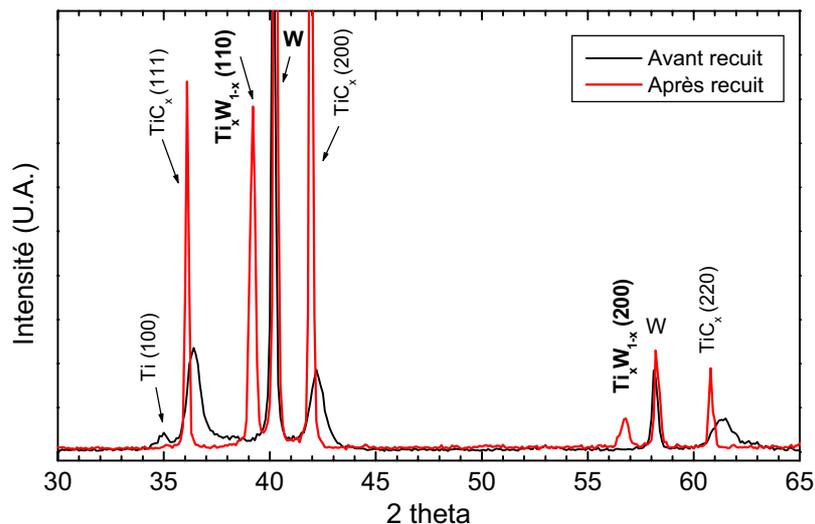


Figure III.27. Diffractogramme de rayons X d'un dépôt de carbure de titane élaboré à 500 °C par ARE avant recuit, spectre noir, et après traitement thermique, spectre rouge.

Par ailleurs, l'évolution du dépôt de Ti sur un substrat de W lors du traitement thermique avait déjà mis en évidence la formation de la solution solide Ti_xW_{1-x} sur une épaisseur importante (environ 5 μm). Dans le cas du système $TiC_{0.6} - Ti/W$, lors de ce recuit, la présence de la phase de carbure de titane ne modifie pas ce comportement pour deux raisons qui semblent liées par une corrélation étroite:

La stabilité thermodynamique du carbure de titane vis-à-vis de la solution solide (W-Ti),

La dispersion homogène du titane présentant une interconnexion des grains.

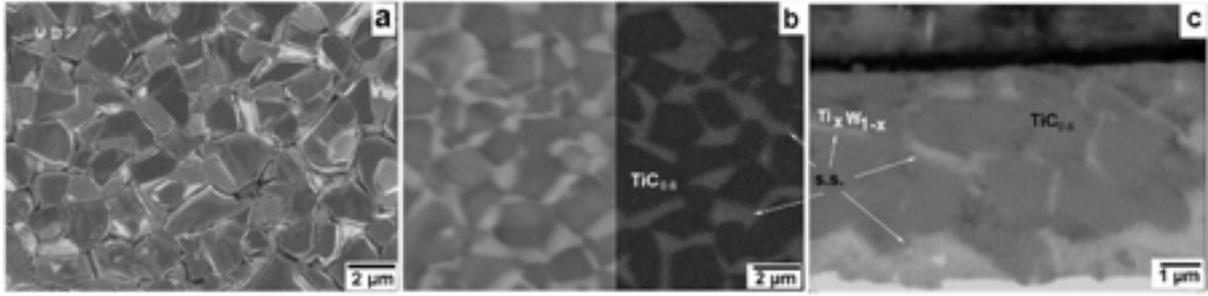


Figure III.28. Micrographies d'un dépôt caractéristique de carbure de titane élaboré à 500 °C par ARE et recuit à 1000 °C, a) surface du dépôt (image prise avec des électrons secondaires au MEB à effet de champ), b) image de la surface du dépôt prise au MEB classique (à gauche : avec des électrons secondaires, et à droite : avec des électrons retrodiffusés), c) section du dépôt, montrant la dispersion homogène sur toute l'épaisseur de la couche.

Ainsi, la dispersion homogène de la solution solide $\beta\text{-Ti}_x\text{W}_{1-x}$ sur toute la couche est favorisée grâce à la dispersion initiale du Ti mais également au coefficient d'interdiffusion du W assez élevé.

La solution solide W-Ti est formée par un flux d'atomes de W (rayon atomique estimé, 0.1394 nm [10]) vers le réseau du Ti (rayon atomique, 0.1467 nm [10]). Bien entendu, le flux d'atomes de W vers le titane est compensé par un flux de lacunes du titane vers le W (effet de Kirkendall). La coalescence de ces lacunes pourrait être responsable des défauts observés sur le substrat, figure III.29.

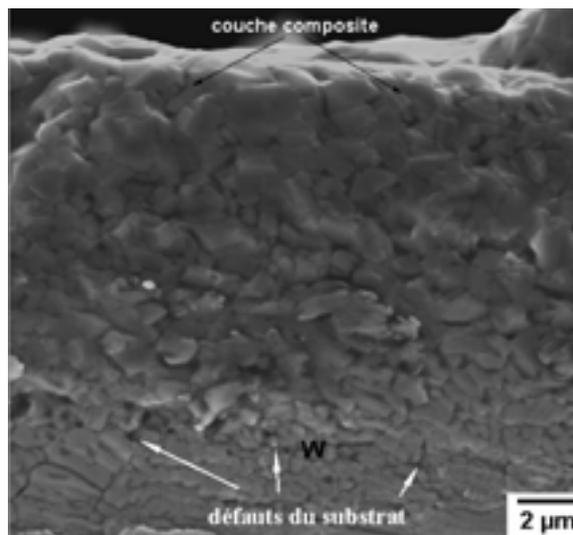


Figure III.29. Section du dépôt d'une couche composite $\text{TiC}_{0.6}\text{-Ti}_x\text{W}_{1-x}$.

D'autre part, les films élaborés par la technique ARE présentent une grande quantité de lacunes et de micro-pores (voir section III.3.2.). Ceci nous laisse à penser que la diffusion observée dans le système W/(Ti – TiC_{0.6}) a également été favorisée par ces défauts dans le réseau du titane.

D'après les résultats de diffraction des rayons X, le traitement thermique entraîne aussi une croissance de la taille des cristallites de la phase de carbure de titane, de 25 nm à 95 nm. D'ailleurs, la structure colonnaire caractéristique de la couche après son élaboration est modifiée, donnant lieu à une structure caractéristique des grains recristallisés. La couche ne présente aucune fissure sur la surface.

Une étude de la composition chimique de la solution solide β -Ti_xW_{1-x} réalisée par spectroscopie d'électrons Auger a permis de faire une estimation plus précise du rapport de chaque élément. Ainsi, la phase ductile est composée de 60% at. Ti – 40 % at. W en présence d'une phase sous-stœchiométrique, TiC_{0.6} de caractère fragile.

D'autre part, une analyse d'images à deux dimensions a permis de déterminer la quantité de chaque phase, à savoir, 25 % de Ti_{0.6}W_{0.4} et 75 % de TiC_{0.6}.

Ces résultats suggèrent la formation d'une *couche composite*, formée d'une phase ductile β -Ti_xW_{1-x} au sein d'une phase de TiC_{0.6}, de caractère fragile. Ce système permet d'éviter la grande différence des propriétés mécaniques et physiques entre le W et le TiC, tout en gardant les propriétés réfractaires.

Ainsi, ce dépôt pourrait être utilisé comme revêtement protecteur pour un dispositif de W vis-à-vis de l'uranium liquide.

III.4. Conclusions

L'effet des différents paramètres opératoires conduisant à l'élaboration des dépôts de TiN et de TiC par CVD et par ARE ont été étudiés. Ce travail expérimental a permis la détermination des meilleures conditions pour l'obtention d'un dépôt réfractaire et étanche.

La caractérisation de la microstructure des films de TiN obtenus par CVD montre qu'une augmentation de la dilution α ($Q_{\text{total}}/Q_{\text{TiCl}_4}$) a entraîné une réduction de la taille des cristaux avec une réduction considérable de la fissuration. Cependant, le comportement à la fissuration n'a pas pu être évité complètement.

D'autre part, l'accroissement de la dilution α , dans le cas des films de TiC, entraîne le changement, d'un régime contrôlé par les réactions de surface vers un régime contrôlé par le transport des réactifs et conduit à l'obtention d'un dépôt stœchiométrique non fissuré, composé de nano-cristallites.

Les films élaborés par ARE présentent une structure colonnaire non fissurée avec une quantité élevée des défauts structuraux et un grand niveau des contraintes internes. Après le traitement thermique à 1000 °C, une densification et/ou une relaxation des contraintes ont eu

lieu. Ceci s'est traduit par une fissuration des dépôts, pour les films de carbure de titane comme pour les films de nitrure de titane élaborés à basse et moyenne température.

L'élaboration des films de carbure de titane à basse température favorise la microporosité et une sous stœchiométrie. Une augmentation de la température de dépôt favorise légèrement les effets de diffusion conduisant à l'obtention de dépôts plus denses et stœchiométriques.

Dans le cas des films de carbure de titane élaborés à 500 °C, une co-déposition de carbure de titane avec une dispersion homogène de titane a été mise en évidence. Le recuit à 1000 °C a conduit à la formation d'une couche mince composite non fissurée du type $Ti_xW_{1-x}/TiC_{0.6}$.

Enfin, cette étude a permis l'élaboration de revêtements protecteurs non fissurés. Par CVD à haute température (1000 °C), en jouant sur la dilution α , la taille des grains d'un dépôt céramique de TiC a été contrainte, améliorant ainsi la résistance à la fissuration. Par ARE, à moyenne température, une couche composite formée d'une solution solide ductile ($Ti_{0.6}W_{0.4}$) dispersée au sein d'une phase fragile ($TiC_{0.6}$) a permis également d'améliorer la stabilité mécanique du revêtement dont la mise en oeuvre pourrait être envisagée pour protéger des creusets de tungstène contre l'uranium liquide.

Références bibliographiques

- [1]. N. Kikuchi, Y. Oosawa, A. Nishiyama, Titanium nitride coating by plasma CVD, Proc.9th Int. Conf. on CVD, p. 728-744 (1984).
- [2]. S. Boiteau-Auvray. « Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC? », Thèse : ICMCB - CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, No. d'ordre: 1832, (1997).
- [3]. H.-E. Cheng, M.-J. Chiang, M.-H. Hon, Growth characteristics and properties of TiN coating by chemical vapour deposition, J. Electrochem. Soc., vol. 142, p. 1573-1578 (1995).
- [4]. E.O. Hall. « Yield point phenomena in metals and alloys ». MacMillan, (1970).
- [5]. S. Eroglu, B. Gallois, Residual stresses in chemically vapour deposited coatings in the Ti-C-N system, J. de Physique IV C3, p. 155-162 (1993).
- [6]. T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, The chemical vapour deposition of titanium carbide coatings on iron, J. Electrochem. Soc., vol. 114, p. 1230-1235 (1967).
- [7]. D. Lespiaux. « Processus de nucléation/croissance et caractérisation microstructurale de céramiques base SiC obtenues par CVD/CVI dans le système Si-C-H-Cl. Thèse : ENSPCB, BORDEAUX I, No. d'ordre: 766, (1992).
- [8]. J.A. Thornton, High rate thick film growth, Annual Rev. of Mater. Sci., vol. 7, p. 239-260 (1977).
- [9]. K.P. Klung, L.E. Alexander: « X ray diffraction procedures », Wiley-Interscience Pub., (1974).
- [10]. H.O. Pierson: « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications ». Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [11]. S. Zhang, W. Zhu, TiN coating of tool steels: a review, J. Mater. Proc. Technol., vol. 39, p. 165-177 (1993).
- [12]. F. Fabreguette, L. Imhoff, M. Maglione, B. Domenichini, Maria C., M. de Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, M. Sacilotti, Correlation between the electrical properties and morphology of low pressure MOCVD titanium oxynitride thin films grown at various temperatures, Chem. Vap. Deposition, vol. 6, p. 109-114 (2000).
- [13]. S. Inoue, T. Ohba, H. Takata, K. Koterazawa, Effect of partial pressure on the internal stress and the crystallographic structure of r.f. reactive sputtered Ti-N films, Thin Solid Films, vol. 343-344, p. 230-233 (1999).
- [14]. A. Bouteville, L. Imhoff, J.C. Remy, Low temperature rapid thermal low pressure chemical vapor deposition of <111> oriented TiN layers from the TiCl₄-NH₃-H₂ gaseous phase, Microelectron. Eng., vol. 37, p. 421-425 (1997).

- [15]. Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, A. Tanimoto, T. Nakai, K. Kato, K. Nogi, Characterization of $Ti(N_xO_y)$ coatings produced by the arc ion plating method, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 98, p. 934-938 (1998).
- [16]. K. Bartsch, A. Leonhardt, E. Wolf, Deposition of multilayer hard coatings using kinetically controlled chemical vapour deposition processes, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 54-55, p. 193-197 (1992).
- [17]. S. Nakahara, Microporosity in thin films, *Thin Solid Films*, vol. 64, p. 149-161 (1979).

CHAPITRE IV

ESTIMATION DE LA TEXTURE ET DES CONTRAINTES RESIDUELLES DES DEPOTS

	Page
Chapitre IV. ESTIMATION DE LA TEXTURE ET DES CONTRAINTES RESIDUELLES DES DEPOTS	119
IV.1. Etude de la texture	123
IV.1.1. Dépôts élaborés par CVD	124
IV.1.2. Dépôts élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)	128
IV.2. Evaluation des contraintes résiduelles	133
IV.2.1. Méthode de $\sin^2\psi$ pour évaluer les contraintes internes	134
IV.2.2. Films élaborés par CVD	137
IV.2.3. Films élaborés par ARE	139
IV.3. Conclusions	143
Références bibliographiques	146

CHAPITRE IV

ESTIMATION DE LA TEXTURE ET DES CONTRAINTES RESIDUELLES DES DEPOTS

Dans ce dernier chapitre, nous présentons une estimation de l'orientation préférentielle ainsi que des contraintes internes pour des films élaborés par CVD et par ARE.

Dans un premier temps, après avoir défini le coefficient de texture, nous présentons les résultats caractéristiques des films de TiC et de TiN élaborés par CVD et nous ferons une corrélation entre les différents paramètres expérimentaux. Pour la présentation des résultats des films élaborés par ARE, nous suivons la même démarche. Ces résultats sont comparés ensuite avec les figures de pôles correspondantes.

La quantification de la texture à partir des figures de pôles a été réalisée au LPEC (Université de Maine) par M. Morales sous la direction de D. Chateigner.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, après avoir fait une brève description de la méthode de $\sin^2\psi$ pour l'évaluation des contraintes résiduelles, nous présentons les résultats de l'étude, afin d'établir les relations entre les paramètres expérimentaux, les caractéristiques de la microstructure et le niveau de contraintes internes dans les différentes couches. Le comportement à la fissuration de tous les revêtements est corrélé avec l'état des contraintes et la taille des grains.

L'évaluation des contraintes résiduelles par la méthode de $\sin^2\psi$ a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie (ENI de Tarbes) par J.D. Beguin sous la direction de P. Faure.

Chapitre IV ESTIMATION DE LA TEXTURE ET DES CONTRAINTES RESIDUELLES DES DEPOTS

IV.1. Etude de la texture

Les films de TiC et de TiN élaborés par des techniques de dépôt en phase vapeur (CVD et PVD) présentent souvent une orientation préférentielle très marquée, et celle-ci est différente pour chaque technique d'élaboration (cf. aux sections III.1.3.1., page 82 et III.2.2., page 93). Cette orientation préférentielle ou texturation a une influence prépondérante sur les propriétés et la performance des revêtements. Selon les résultats d'un film mono-cristallin de TiN, la dureté du film est anisotrope et fortement influencée par l'orientation. La dureté est maximale pour une orientation selon les plans (111) [1], alors que les films de TiC présentant une orientation selon les plans (200) ont de meilleures performances de coupe [2].

Pour les films de TiC et de TiN élaborés par les diverses techniques de PVD, l'orientation la plus fréquemment observée est celle selon les plans (111) [1,3,4]. Néanmoins, celle-ci peut changer avec les paramètres opératoires, tels que la composition de l'atmosphère gazeuse, la pression partielle des gaz, la vitesse de dépôt, la polarisation du substrat, etc.. Par exemple, pour des films de TiC, une polarisation négative du substrat a pour effet de modifier l'orientation de la croissance des plans (200) vers les plans (111) [5]. Pour des films de TiN, une même évolution de la texture a été observée par Rickerby *et al.* [6] avec un accroissement de l'épaisseur. Greene *et al.* [7] ont observé, contrairement à ces résultats, un changement de l'orientation des plans (111) vers les plans (200) en faisant varier le rapport (J_i/J_{Ti}) du flux d'ions Ar au flux d'espèces neutres de titane (Ti). L'énergie des ions étant constante.

En revanche, des études rapportées dans la littérature, sur la texture des films élaborés par CVD, montrent que les plans (200), (220) et (111) ont une tendance à se développer parallèlement à la surface du substrat [2].

La texturation des divers dépôts élaborés dans ce travail de thèse a été une caractéristique constamment présente. Elle est aussi différente pour chaque technique de dépôt, car les mécanismes de croissance sont différents.

La texture des dépôts de TiC et de TiN, réalisés dans le cadre de cette étude, a été quantifiée à partir des résultats de diffraction des rayons X à l'aide du coefficient de texture, T^* , exprimé selon l'équation suivante [6]:

$$T^*_{(h'k'l')} = \frac{I_{h'k'l'}}{I^o_{h'k'l'}} \left\{ \frac{1}{n} \sum_o^n \left(\frac{I_{hkl}}{I^o_{hkl}} \right) \right\} \quad (24)$$

où, $h'k'l'$ sont les indices de Miller des plans texturés, I l'intensité des pics, mesurée après avoir traité le diffractogramme de rayons X (élimination du bruit de fond et élimination de $K\alpha_2$), I^o l'intensité standard pour un échantillon orienté aléatoirement et n le nombre des raies de diffraction sur le diffractogramme. Une valeur égale à 1 correspond à une orientation totalement aléatoire et une valeur supérieure à 1 indique le degré de texturation. De plus, les valeurs comprises entre 0 et 1 résultent du fait que l'intensité est trop faible.

IV.1.1. Dépôts élaborés par CVD

Les films de TiC élaborés sur des substrats polycristallins de W par CVD présentent une orientation préférentielle selon les plans (220). Pour des faibles épaisseurs ($< 1 \mu\text{m}$), une orientation aléatoire a été mise en évidence et lorsque l'épaisseur du film augmente, une orientation très marquée selon les plans (220) avec un T^* supérieur à 4 a été observée, figure IV.1.

Ces résultats suggèrent qu'aux premiers instants de dépôt, les films ont une tendance à croître de façon aléatoire et que la texture en (220) se développe lorsque l'épaisseur devient plus importante. Cette compétition s'étend sur une épaisseur d'environ $3 \mu\text{m}$. Bien que la croissance d'autres plans cristallographiques ait lieu, leur présence est presque négligeable. Etant donné que l'orientation préférentielle des films de TiC n'est pas apparente aux premiers instants de dépôt, la germination et la croissance des premiers cristaux sembleraient être déterminées par une compétition de croissance entre les différents plans cristallographiques.

Ce comportement peut être expliqué par le *modèle de sélection évolutive*, proposé par Van der Drift [8]. Dans le cas d'une compétition de croissance entre plusieurs cristaux, la vitesse de croissance de chaque cristal selon la direction verticale (perpendiculaire) à la surface du substrat détermine leur probabilité d'existence. Ainsi, les cristaux possédant une vitesse de croissance élevée auraient une grande probabilité d'existence au détriment des autres. D'après ce modèle, deux facteurs ont une influence sur le développement de la texture : la germination des premiers cristaux d'une part et leur croissance d'autre part.

Les films de TiC élaborés dans ce travail présentent près de l'interphase du substrat des grains aciculaires avec une taille faible ($< 1 \mu\text{m}$). Lorsque l'épaisseur du film augmente, la taille de certains grains augmente pour former des colonnes. La croissance de celles-ci se développe par une consommation de grains possédant une orientation moins favorable.

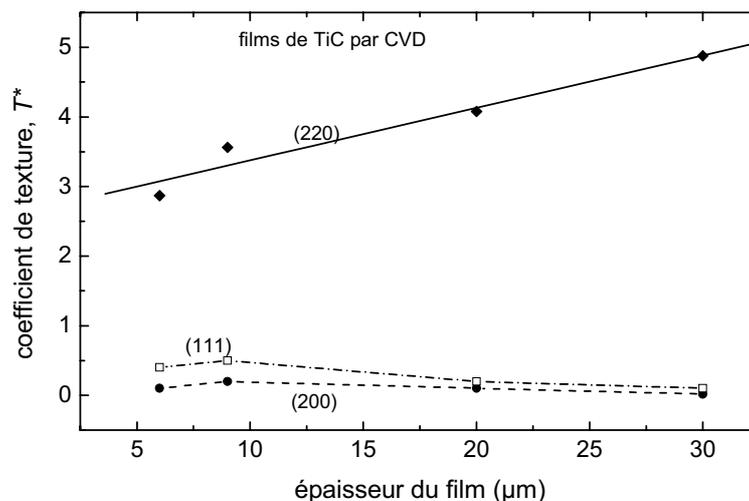


Figure IV.1. Effet de l'épaisseur des dépôts de TiC élaborés par CVD, à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ et en utilisant une dilution $\alpha=30$, sur le coefficient de texture. Nombre de raies de diffraction, $n=3$.

En outre, une variation de la dilution α ($Q_{\text{total}}/Q_{\text{TiCl}_4}$) n'a pas modifié l'orientation des films de TiC, figure IV.2a. Bien qu'il existe une diminution considérable de $T^*_{(220)}$ pour les dépôts élaborés avec un $\alpha = 45$, on peut considérer qu'un accroissement de l'épaisseur favoriserait la croissance préférentielle de ces plans (220). Les figures de pôles sont en bon accord avec ces résultats (voir annexe IV pour l'obtention des figures de pôles).

La figure IV.3 montre les figures de pôles normalisées, pour l'orientation (200), (220) et (111) et la figure de pôles inverse caractéristique d'un film de TiC élaboré avec une dilution $\alpha = 30$.

La figure des pôles pour l'orientation (200) présente une distribution des pôles à environ 45° . Ceux-ci sont associés aux directions $\langle 220 \rangle$ avec une densité de distribution d'environ 400 m.r.d.. et ils sont également présents sur la figure de pôles de l'orientation (111) avec une distribution plus faible (tache jaune).

Par ailleurs, la figure correspondant à l'orientation (220) présente une densité de distribution d'environ 490 m.r.d., avec 5° de déviation. En général, ces résultats montrent que l'orientation (220) est parallèle à la surface du film, allongée selon la verticale alignée avec $\langle 111 \rangle$. La texture caractéristique de ces films est égale à 5.3 m.r.d..

Les films de TiN élaborés par CVD avec une dilution $\alpha = 30$ et une faible épaisseur ($\sim 1 \mu\text{m}$), montrent également une orientation aléatoire. Pour les films d'une épaisseur d'environ $10 \mu\text{m}$, une augmentation de la dilution α favorise légèrement le développement de la texture selon les plans (111), figure IV.2b. A des faibles valeurs de α , l'atmosphère gazeuse riche en TiCl_4 favorise la croissance des cristaux orientés fortement selon les plans (220). Lorsque α augmente (diminution du débit de TiCl_4), une texture selon les plans (111) est observée.

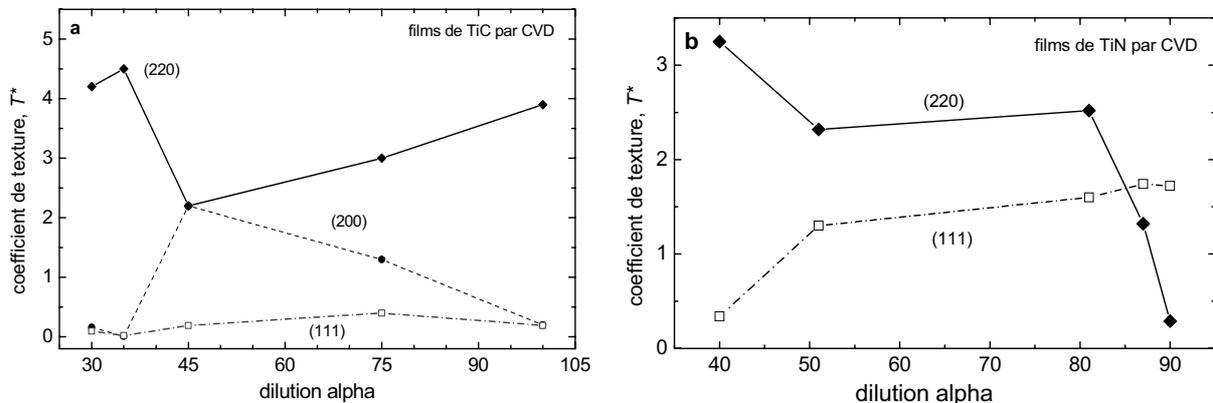


Figure IV.2. Effet de la dilution α sur la texture des dépôts de a) TiC (pour $n=3$), b) TiN (pour $n=2$) élaborés sur des substrats de W par CVD à 1000°C , l'épaisseur des films est d'environ $10 \mu\text{m}$.

Ceci suggère que la texture des films se développe selon une compétition de croissance entre les différents plans cristallographiques. Le changement d'orientation des plans (220) vers les plans (111) pourrait être associé à une augmentation du nombre de germes produits lors de la croissance de la couche. Ceux-ci seraient favorisés par un excès d'espèces hydrogénées et une diminution des espèces de TiCl_4 dans l'atmosphère réactive. Ce comportement a également entraîné une diminution de la vitesse de dépôt.

Bien que TiN et TiC soient des matériaux présentant la même structure cristallographique, la cinétique de croissance CVD est différente. La vitesse de croissance de TiN est inférieure à celle de TiC en utilisant le même précurseur métallique. Cela pourrait aussi expliquer les différences sur la germination et la croissance des premiers cristaux et par conséquent les différences sur la texturation.

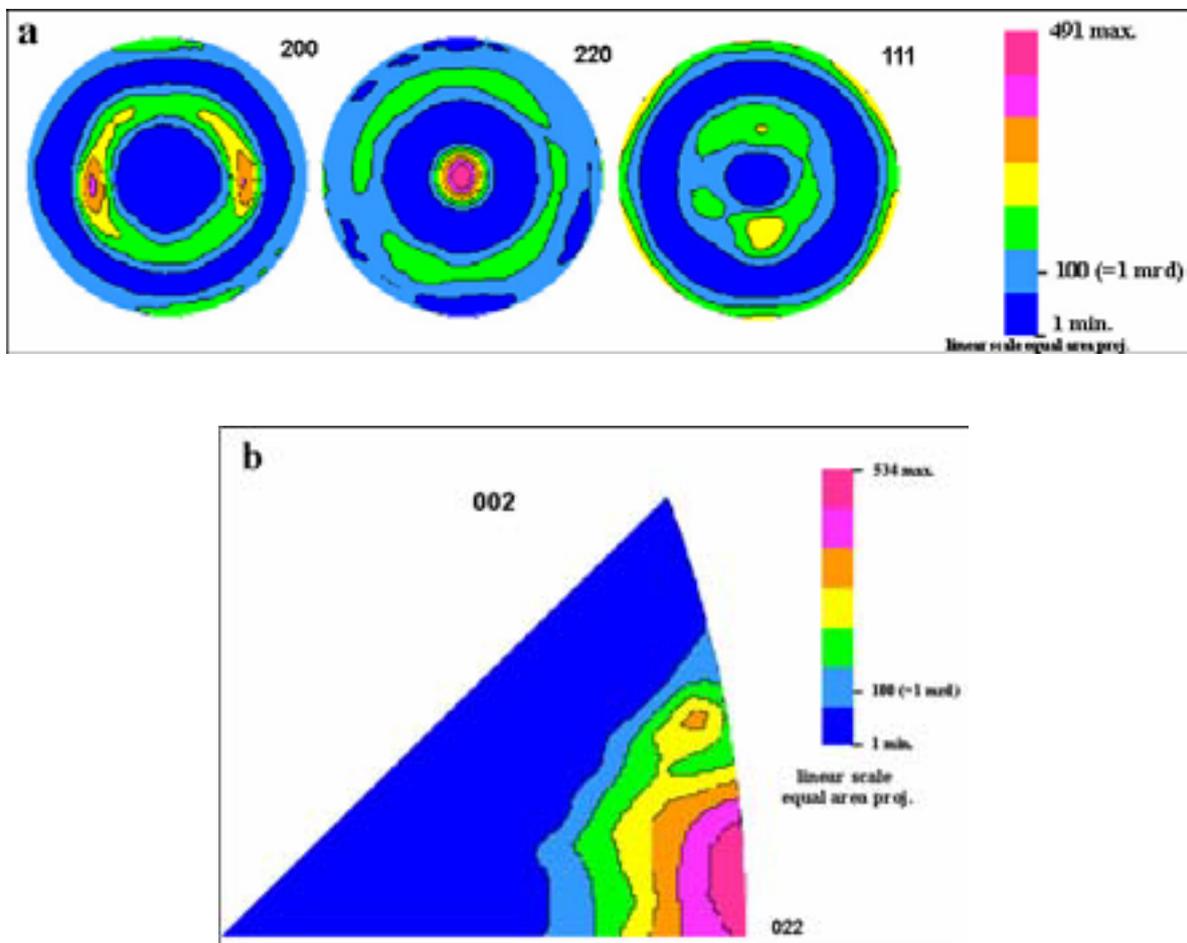


Figure IV.3. a) figures de pôles normalisées, pour l'orientation (100), (110) et (111) et b) figure de pôles inverse pour l'orientation (001) d'un film caractéristique de TiC élaboré par CVD avec une dilution $\alpha = 30$.

Par ailleurs, les substrats de W (avec $a_w = 0.315$ nm) utilisés dans ce travail présentaient les plans (110) majoritairement parallèles à la surface et les films de TiC étaient orientés selon la même direction. Ceci nous laisse penser que la texture des films puisse être imposée par l'orientation cristallographique de la surface du substrat.

Afin de vérifier ce comportement, des films de TiC ont été élaborés sur des substrats présentant une structure ou composition de surface différente (tableau IV.1).

Dans tous les cas, l'orientation des films de TiC a été imposée par le substrat. Lorsqu'on a élaboré un dépôt de TiC sur une surface orientée préférentiellement selon les plans (220), la couche a suivi cette orientation pour une épaisseur comprise entre 5 μm et 10 μm . Même si l'épaisseur est plus importante dans le cas d'un substrat d'acier inoxydable, le coefficient de texture, $T^*_{(220)}$ est plus faible. Ceci peut s'expliquer par la différence du paramètre de maille du substrat et de la couche, $a_{\text{acier inox.}} = 0.287$ nm et $a_{\text{TiC}} = 0.4327$ nm, respectivement.

Dans le cas d'une structure de surface différente, par exemple, une surface orientée préférentiellement selon les plans (111), la croissance de la couche a été changée des plans (220) aux plans (111). D'autre part, lorsque le substrat a présenté deux familles de plans majoritairement parallèles à la surface de dépôt ($\{111\}$ et $\{220\}$), la croissance de la couche de TiC se fait par une compétition des deux orientations.

Ces résultats confirment que la texturation des films de TiC a été imposée par le substrat. Néanmoins, on ne peut pas considérer que la croissance de la couche soit obtenue selon un seul plan spécifique, car la présence d'autres plans cristallographiques a été remarquée.

Il semblerait donc, que l'orientation du substrat joue un rôle prépondérant sur la formation orientée des germes (germination préférentielle), favorisant ainsi, une augmentation de la vitesse de dépôt selon la direction verticale.

Tableau IV.1. Dépôts de TiC élaborés par CVD sur différents substrats, à une vitesse de dépôt de 2 $\mu\text{m}/\text{mn}$

substrat		film de TiC	
Nature de la surface	orientation préférentielle	épaisseur (μm)	T^* (hkl)
W	(110)	5	3 (220)
Acier inox. (304)	(110)	10	1.5 (220)
TiN	(220)	5	3 (220)
(W-Ti) C_{1-x}	(111)	5	3.5 (111)
(W-Ti) C_{1-x}	(111)	10	1.5 (111)
	(220)		2 (220)

Selon ces observations, on peut conclure que la croissance des films de TiC et de TiN se développe selon une compétition de croissance entre les différents plans cristallographiques. Ceux qui présentent la vitesse de croissance la plus élevée perpendiculairement à la surface imposent la direction de texturation. Dans le cas des films de TiN, cette vitesse de croissance est imposée par la composition de l'atmosphère gazeuse, tandis que pour les films de TiC celle-ci est imposée par la structure de la surface du substrat.

IV.1.2. Dépôts élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE)

Dans le cas des films élaborés par PVD, selon Rickerby *et al.* [9], le développement de la texture a lieu en trois étapes :

Germination. Il y a une nucléation et croissance des germes sur la surface du substrat à partir de la phase vapeur. Leur distribution, leur orientation et leur taille dépendra des paramètres expérimentaux.

Compétition de croissance. Certains germes orientés préférentiellement vont croître plus rapidement que d'autres.

Stabilisation de la croissance. Une fois que l'orientation préférentielle est établie, la formation d'autres germes est imposée par l'orientation des cristaux déjà existants. Cela n'empêche pas totalement la croissance des cristaux ayant une orientation différente, mais celle-ci sera presque négligeable.

Dans la littérature, l'évolution de la texture a été rapportée en **termes d'énergie de surface** du film (contributions thermodynamiques) et des facteurs d'énergie cinétique (contributions physiques) [9]. Dans le cas de films de TiN, il a été proposé que les atomes de Ti et de N dans la structure de TiN s'arrangent eux-mêmes dans le plan présentant l'énergie de surface la plus faible (le plan (111) en condition d'équilibre et le plan (200) en condition hors-équilibre [3]). Néanmoins, cela n'est pas le cas des matériaux possédant une structure cfc du type NaCl, puisque les plans de plus basse énergie de surface sont les plans (200). L'évolution de la texture ne peut pas être expliquée par ce mécanisme seulement, car l'énergie de surface ne varie pas avec l'épaisseur du film.

Cette texture a aussi été expliquée par Pelleg *et al.* [10] en introduisant l'énergie de déformation. Dans ce cas, l'orientation préférentielle du film serait imposée par une **minimisation de l'énergie totale**, comme résultat d'une compétition entre l'énergie de déformation et de l'énergie de surface.

Ces mêmes auteurs ont fait une évaluation de l'énergie de surface en considérant l'énergie de sublimation et le nombre de liaisons coupées. Dans le cas d'une structure cfc du type NaCl, le nombre de liaisons coupées par unité de surface pour le plan (200) est plus faible que pour le plan (111) [10]. En conséquence, l'énergie de surface pour le plan (200) est plus faible que pour le plan (111). Quant à l'énergie de déformation, U_{hkl} , pour un cas bi-dimensionnel, elle a été considérée comme : $U_{hkl} = \varepsilon^2 E(1-\nu)$, où ε est la déformation, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson. Selon les calculs de ces auteurs, le plan qui présente l'énergie de déformation la plus basse est le plan (111). De plus, ils ont montré que

l'énergie de surface est indépendante de l'épaisseur du film, alors que U_{hkl} augmente linéairement avec celle-ci.

De plus, il est connu que les *contraintes internes* (de nature intrinsèque) induisent également une orientation préférentielle pendant la croissance des films.

Ces deux dernières considérations sont étroitement liées, car les contraintes intrinsèques peuvent induire une quantité considérable d'énergie de déformation dans la couche.

Les films de carbure et de nitrure de titane ($TiC_{0.6}$ et TiN), élaborés par évaporation réactive assistée par plasma (ARE) dans cette étude, présentent toujours une texturation selon les plans (111). La figure IV.4 présente les valeurs du coefficient de texture, T^* , en fonction de l'épaisseur des films de TiN élaborés avec une densité de puissance de 0.4 W/cm^2 . Il est clair que pour des films de faible épaisseur ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), la texture selon les plans (111) est déjà présente. Lorsque l'épaisseur augmente, $T^*_{(111)}$ devient plus élevée et $T^*_{(200)}$ reste négligeable. Un comportement similaire a été observé pour des films de $TiC_{0.6}$ élaborés avec les mêmes conditions.

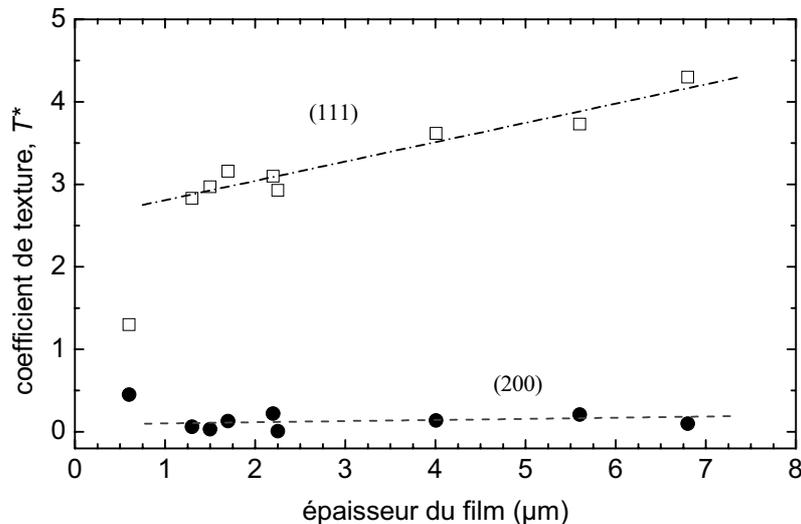


Figure IV.4. Effet de l'épaisseur des films de TiN élaborés à $0.6 \mu\text{m/mn}$ par ARE sur la texturation. (Nombre de raies de diffraction, $n=2$).

Ces résultats indiquent que l'orientation des films aurait pu être induite par la polarisation négative du substrat en raison de la présence du plasma. Afin d'explorer ce comportement, des films de TiN ont été élaborés en fonction de la puissance du plasma avec une épaisseur comprise entre $1.5 \mu\text{m}$ et $2.0 \mu\text{m}$, figure IV.5.

Selon ces résultats, la présence du plasma n'a eu aucune influence sur la texturation des films. En effet, un coefficient de texture, $T^*_{(111)}$, très similaire a été obtenu pour les films déposés par évaporation simple (densité de puissance égale à 0) et pour les films élaborés avec une densité de puissance assez élevée ($T^*_{(111)} \sim 3$).

La nature du substrat n'a pas eu plus d'influence sur la texturation des films, car l'orientation préférentielle a été la même sur différents substrats, tels que verre amorphe, acier inoxydable, alumine, et carbure cimenté.

Lors des études de faisabilité réalisées dans ce travail, l'élaboration des films de Ti pur a été également étudiée. Ceux-ci présentent une forte texturation selon le plan le plus compact pour un système hexagonal, (002).

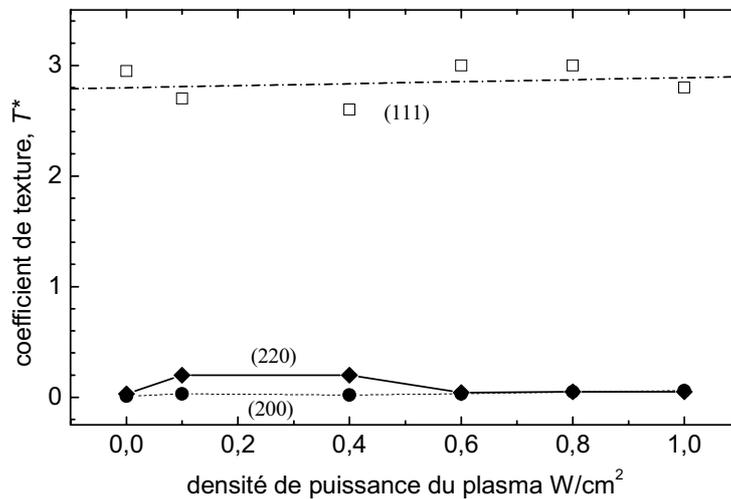


Figure IV.5. Effet de la densité de puissance du plasma sur la texturation des films de TiN présentant une épaisseur comprise entre $1.5 \mu m$ et $2.0 \mu m$, vitesse de dépôt = $0.6 \mu m/mn$. (Nombre de raies de diffraction, $n=2$).

La croissance des couches minces de matériaux possédant une structure cubique centrée (cc), cubique à faces centrées (cfc), ou hexagonale compacte (hc) conduit souvent à une croissance des plans les plus compacts parallèles à la surface du substrat. Dans le cas de Ti et de TiC et TiN, les plans les plus compacts sont les plans (002) et (111) respectivement. Bien qu'il s'agisse de deux structures différentes, la compacité de ces deux plans est la même.

Tous ces résultats suggèrent que la texturation des films de Ti, de $TiC_{0.6}$ et de TiN a été induite probablement par un mécanisme de minimisation de l'énergie totale, tout en considérant l'énergie de surface et l'énergie de déformation.

Les figures de pôles sont en bon accord avec tous les résultats de texturation montrés ci-dessus. La figure IV.6 montre les figures de pôles normalisées, pour l'orientation (200), (220) et (111) et la figure de pôles inverse caractéristique d'un film de TiN élaboré par ARE à

basse température. Des trois orientations analysées, la seule figure qui présente une distribution de pôles importante a été celle de (111) avec une densité de distribution d'environ 2150 m.r.d.. Ainsi, les résultats montrent qu'il s'agit d'une texture de fibre avec l'orientation (111) inclinée 5° par rapport à la normale de l'échantillon (cf. à l'annexe IV, figure AIV.2a). De plus, la figure de pôles inverse indique une très forte texturation, égale à 52 m.r.d..

De même, les figures de pôles obtenues pour les films de Ti indiquent une texture de fibre selon l'orientation (002) avec l'axe c incliné 5° par rapport à la normale de l'échantillon (S), et une forte texturation (~50 m.r.d.).

Dans la littérature, il est souvent rapporté qu'une variation des paramètres opératoires entraîne une évolution de la texture des films [3,4,11]. Or, dans ce travail de thèse le seul paramètre qui a favorisé le développement de l'orientation préférentielle a été une augmentation de l'épaisseur du film. Ceci pourrait être lié à un accroissement du niveau des contraintes intrinsèques et/ou une augmentation de l'énergie de déformation.

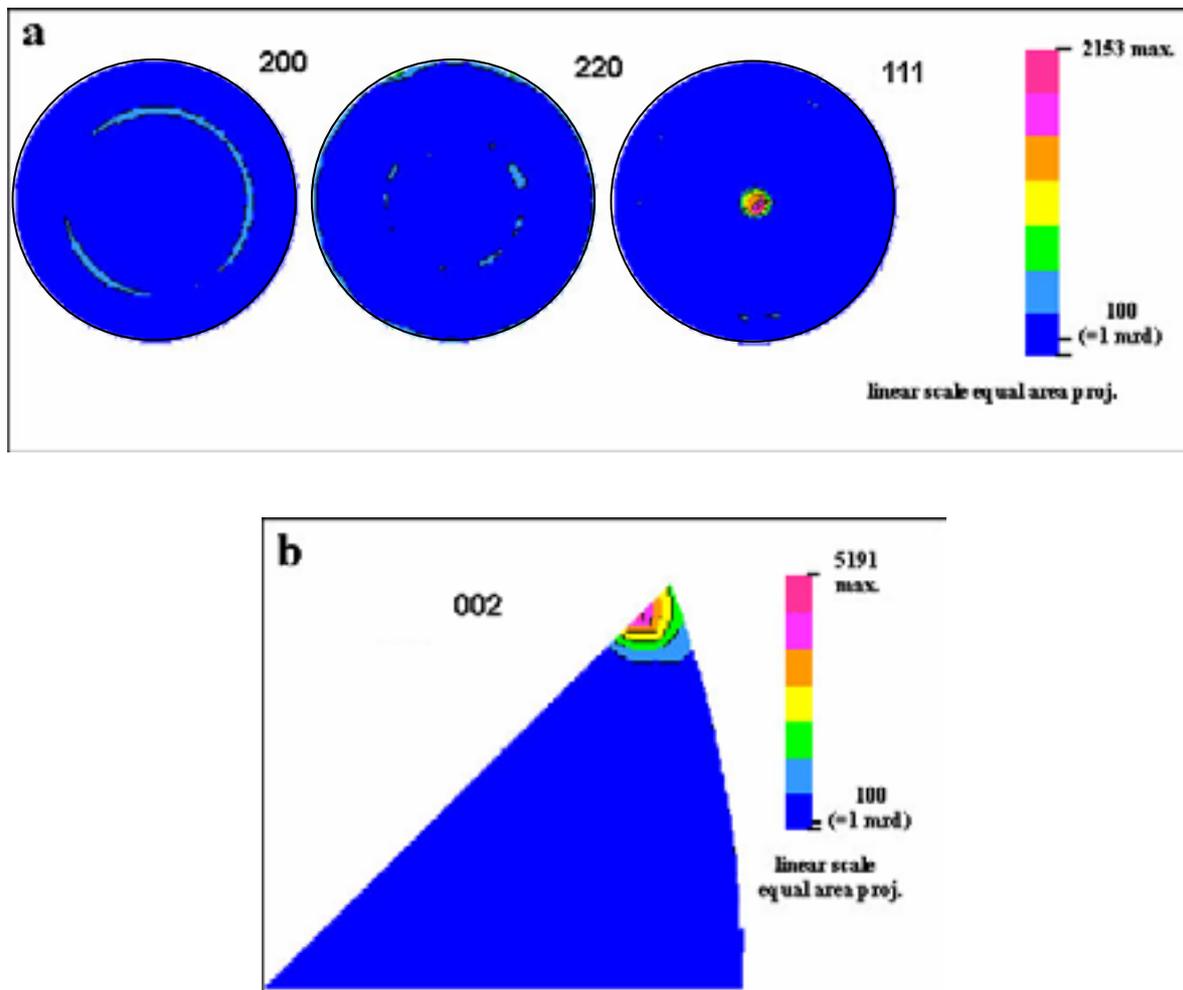


Figure IV.6. a) figures de pôles normalisées, pour l'orientation (100), (110), (111), b) figure de pôles inverse pour l'orientation (001) d'un film caractéristique de TiN d'environ 7 µm d'épaisseur, élaboré par ARE à basse température.

Afin d'étudier l'orientation des germes dès les premiers instants de dépôt (3 s) et de déterminer si la croissance des dépôts s'est développée par une compétition entre différents plans cristallographiques, des dépôts flash de Ti, de TiC_x et de TiN ont été élaborés sur des grilles en cuivre préalablement traitées avec une couche de carbone. Ces substrats ont été ensuite analysés au microscope électronique à transmission (MET, JEOL 2000 FX à 200 kV).

Les dépôts ont été élaborés avec une densité de puissance de 0.2 W/cm^2 pour Ti et 0.4 W/cm^2 pour $\text{TiC}_{0.6}$ et TiN. La similitude des résultats entre $\text{TiC}_{0.6}$ et TiN, nous a conduit à de présenter seulement les résultats de TiN.

La figure IV.7 montre les résultats de MET. Les dépôts de Ti présentent une taille de cristallites $< 25 \text{ nm}$ alors que dans le cas de TiN, ceux-ci sont inférieurs à 30 nm . Ces résultats sont en bon accord avec l'évaluation de la taille des cristallites faite par diffraction de rayons X.

Etant donné que la taille des cristallites est très faible, la réponse obtenue sur les clichés de diffraction se présente sous forme d'anneaux, un pour chaque famille de plans. Le degré de texturation peut être associé à l'intensité des anneaux de diffraction. Ainsi, si certains plans $\{hkl\}$ se trouvent orientés perpendiculairement au faisceau d'électrons, l'anneau de diffraction devrait présenter une forte intensité et la réponse liée aux autres plans devrait être négligeable ou absente.

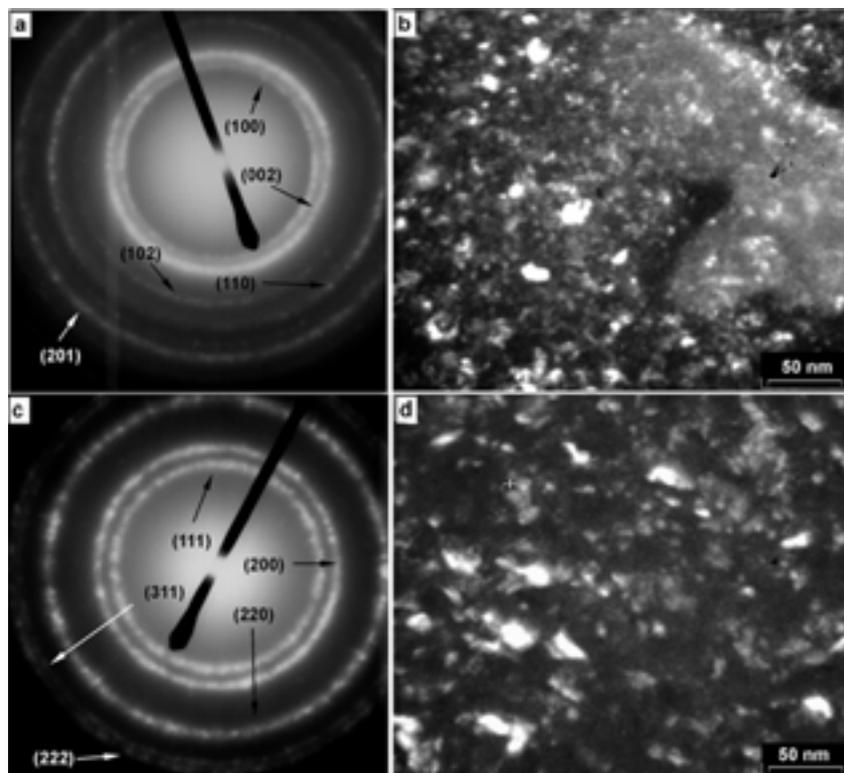


Figure IV.7. Clichés de diffraction d'électrons et images en champ noir pour des germes de Ti (a, b) et des germes de TiN (c, d).

Selon les résultats obtenus, les films de Ti et de TiN présentent une orientation aléatoire aux premiers instants de dépôt, car l'intensité de plusieurs familles de plans est importante. Les images en champ noir nous donnent une information du nombre, de la taille et de la distribution des cristallites qui présentent les plans perpendiculaires au faisceau transmis. Celles-ci ont été prises avec l'anneau de diffraction le plus intense : (002) pour le Ti et (111) pour le TiN.

Lorsque l'épaisseur de dépôt augmente, une orientation très marquée est mise en évidence selon les plans (002) pour les films de Ti et selon les plans (111) pour les films de TiC_x et TiN. Il est clair que dans tous les cas, le plan parallèle à la surface de dépôt est celui présentant la compacité la plus élevée.

Ces résultats pourraient être associés à la vitesse d'évaporation de titane assez élevée et à une mobilité atomique très faible, étant donnée la température de dépôt (estimée entre 200 °C et 300 °C). Par ailleurs, lorsque les films de TiC et de TiN ont été élaborés en chauffant le substrat (500 °C et 600 °C), les effets de diffusion ont été favorisés entraînant ainsi une relaxation de contraintes et/ou de l'énergie de déformation et par conséquent une croissance totalement aléatoire.

Il a été rapporté dans la littérature que plus la pression totale (et par conséquent, la pression du gaz) est basse, plus élevée est l'énergie cinétique de espèces [12]. Tous les films élaborés dans ce travail ont été déposés à une pression assez basse (0.1 Pa). En conséquence, l'énergie des espèces lors de l'évaporation est très élevée, d'autant plus que la vitesse d'évaporation du titane était également très élevée.

De ce fait, il semblerait donc que lorsque l'épaisseur des films augmente, le niveau de contraintes internes, entraîné par les espèces, augmente également. Ce comportement conduit à une croissance dominée par l'énergie de déformation, favorisant ainsi la texture selon les plans (111). Par contre, lorsque l'épaisseur des films est très faible (limitée aux premières dizaines de nanomètres) l'énergie de surface est prépondérante. De ce fait, l'orientation est aléatoire.

Tous ces résultats confirment que la texturation pour les films élaborés à basse température par ARE se produit selon une compétition de croissance entre les plans (200) avec l'énergie de surface la plus basse et les plans (111) présentant l'énergie de déformation la plus faible. Pour les films élaborés à moyenne température, l'accroissement de la mobilité atomique a conduit à une orientation aléatoire.

IV.2. Evaluation des contraintes résiduelles

L'amélioration des performances d'une couche mince pour une application particulière exige une meilleure compréhension de leurs propriétés et de la corrélation existante entre celles-ci, les techniques d'élaboration et les paramètres expérimentaux.

De plus, il est important de considérer l'état des contraintes internes qui sera développé lors de sa croissance, mais également, après son élaboration, car celui-ci joue un rôle prépondérant sur les propriétés mécaniques.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons fait une corrélation entre la nature des différents dépôts, la technique d'élaboration et leurs propriétés afin d'expliquer leur mode de croissance et leurs caractéristiques cristallines.

Il est donc logique de nous intéresser à l'évaluation des contraintes résiduelles dans le but de mieux comprendre le comportement à la fissuration de la plupart des dépôts obtenus dans cette étude et l'absence de fissuration pour deux types de films présentant une bonne adhérence au substrat.

IV.2.1. Méthode de $\sin^2\psi$ pour évaluer les contraintes internes

La technique de diffraction des rayons X permet d'évaluer l'état des contraintes internes des dépôts dans la région de pénétration de rayons X (quelques microns), par la méthode de $\sin^2\psi$ [13,14]. Le principe de cette méthode consiste à considérer la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallographiques (hkl) comme jauge de déformation ($\varepsilon_{\varphi\psi}$) pour différentes orientations de l'échantillon. Cette orientation est caractérisée par :

l'angle φ , qui représente l'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à la surface (**S**),

l'angle ψ , qui représente l'angle entre la normale à la surface et le vecteur de diffraction (**Q**). Ce dernier est défini comme la normale aux plans de diffraction.

La figure IV.8 représente la définition des angles φ , ψ , 2θ , des vecteurs **Q** et **S** et des directions 1, 2, 3, par rapport à l'échantillon et au faisceau de rayons X.

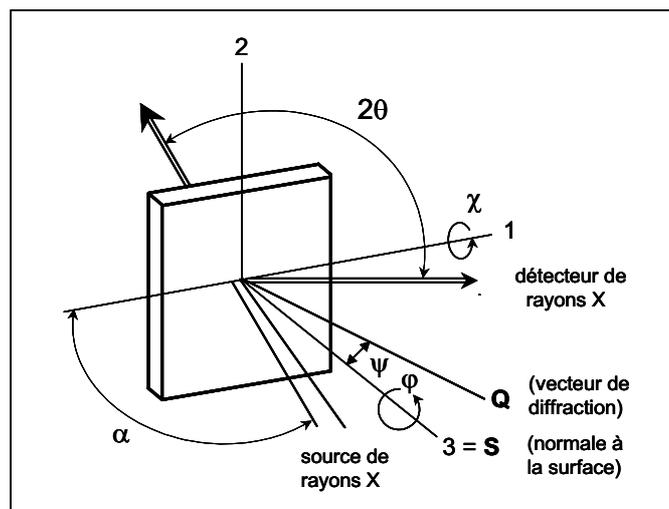


Figure IV.8. Définition des différents angles, des coordonnées, 1, 2, et 3 et des faisceaux de rayons X incident et diffracté dans la méthode $d - \sin^2\psi$ [13].

Pour un matériau orienté aléatoirement, la relation entre la distance interréticulaire mesurée et $\sin^2 \psi$ est linéaire et la valeur de la contrainte résiduelle résulte de la pente de la droite.

Si l'on considère, en plus, que l'épaisseur, e , de la couche est beaucoup plus faible que celle du substrat : $e_{\text{couche}} \ll e_{\text{substrat}}$, on se trouve dans le cas d'un état plan des contraintes dans le plan de la couche, où $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\varphi}$ et $\sigma_{33} = 0$ (cf. à l'annexe V), et la relation entre la déformation et la contrainte est donnée par l'expression suivante [15] :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{[d_{hkl}(\varphi, \psi) - d_o]}{d_o} = \frac{1}{2} s_2^{hkl} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + 2s_1^{hkl} \sigma_{\varphi} \quad (25)$$

où, $d_{hkl}(\varphi, \psi)$ est la distance interréticulaire expérimentale selon la direction donnée par les angles φ et ψ , d_o étant la distance interréticulaire d'un matériau non contraint et $\frac{1}{2} s_2^{hkl}$ et s_1^{hkl} représentant les constantes élastiques de la famille de plans $\{hkl\}$ étudiées.

Les constantes élastiques (s) de diffraction dépendent des plans (hkl) et des constantes macroscopiques ou "macro" (E, ν). Elles sont souvent calculées à partir des constantes élastiques d'un monocristal à l'aide des modèles linéaires d'élasticité, tels que le modèle de Reuss (qui considère une contrainte identique dans tous les grains), le modèle de Kröner-Eshelby (qui considère une cohérence totale) et le modèle de Voigt (qui considère une déformation similaire dans tous les grains) [15] où l'on peut écrire :

$s_{1 \text{ (macro)}} = s_{1 \text{ (hkl)}} = -\nu/E$ et $1/2 s_{2 \text{ (macro)}} = 1/2 s_{2 \text{ (hkl)}} = (1 + \nu)/E$, où ν est le coefficient de Poisson et E le module d'Young du dépôt.

L'étude de diffraction des rayons X pour l'évaluation des contraintes résiduelles (σ_{φ}) a été faite en montage ψ à l'aide d'un appareil Philips X-PERT MRD avec un détecteur linéaire à localisation spatiale. La source de rayons X était constituée d'une anti-cathode de cuivre. Le filtrage de la raie $K\beta$ est assuré par un dispositif optique adapté (fentes croisées et filtre nickel). Les paramètres utilisés pour le tube étaient de 40 kV et 30 mA. Pour la détermination des constantes élastiques, nous avons utilisé le modèle de Voigt.

La mesure de la déformation a été conduite en considérant des plans avec une valeur de 2θ élevée, afin d'augmenter la précision de la mesure des déplacements angulaires. Onze mesures de d_{hkl} ont été effectuées en faisant varier ψ ($-60^\circ > \psi > +60^\circ$) pour les plans (422) ou (511,333). La figure IV.9 montre les cas pour trois valeurs différentes de ψ .

En outre, les raies de diffraction ont été traitées en considérant les aspects suivants :

une élimination de $K\alpha_2$, par traitement mathématique

une correction de polarisation

une correction linéaire du bruit de fond

un positionnement angulaire par la méthode du "centre de gravité".

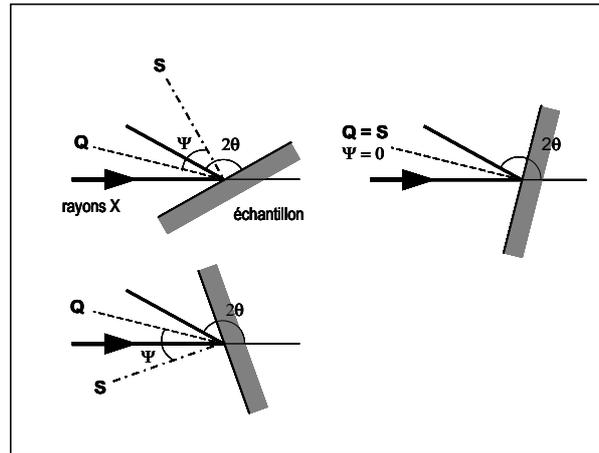


Figure IV.9. Schéma pour trois valeurs différentes de l'angle ψ dans la méthode $d\text{-sin}^2\psi$ [13].

Dans la littérature, divers auteurs [16-18] ont mis en évidence un état de contrainte en compression pour des films de TiN réalisés par PVD. Il est nécessaire de rappeler que le niveau des contraintes internes dans un film est la résultante d'une *composante thermique* (σ_{ther}) due aux différences entre le coefficient de dilatation thermique et le module d'Young du substrat et du film et une *composante intrinsèque* (σ_i) induite lors de la croissance du film et due à la nature, à la morphologie et à la cristallinité du matériau (cf. à la section I.1.5., page 16). Ce niveau de contrainte est très dépendant des conditions opératoires et des propriétés du couplage film/substrat. Ainsi, les contraintes internes du film peuvent être exprimées par l'expression suivante :

$$\sigma_{film} = \sigma_{ther} + \sigma_i = \left[(\alpha_{film} - \alpha_{subst})(T_{dépôt} - T_{amb}) \left(\frac{E_{film}}{1 - \nu_{film}} \right) \right] + \sigma_i \quad (26)$$

où α_{film} et α_{subst} [K^{-1}] sont les coefficients de dilatation thermique (CDT) du film et du substrat respectivement, $T_{dépôt}$ [K] la température de dépôt et T_{amb} la température à laquelle la mesure de diffraction de rayons X est réalisé. Les valeurs des contraintes thermiques ont été calculées à partir de l'équation 26, en utilisant les données suivantes (voir tableau I.III, page 21): $E_{TiC} = 470$ GPa, $\nu_{TiC} = 0.3$, $\alpha_{TiC} = 7.40 \times 10^{-6} K^{-1}$, $E_{TiN} = 250$ GPa, $\nu_{TiN} = 0.19$, $\alpha_{TiN} = 9.35 \times 10^{-6} K^{-1}$ [19]. Les résultats sont montrées au tableau IV.2.

IV.2.2. Films élaborés par CVD

La figure IV.9 présente la relation entre $d_{(422)} - \sin^2\psi$ pour les films de TiC et de TiN élaborés par CVD. Dans le cas des films de TiC avec une épaisseur d'environ 30 μm , les différents points montrent une légère déviation de la linéarité. Ceci s'explique par un gradient des contraintes internes sur toute l'épaisseur du film. Etant donnée l'épaisseur des films de TiN (10 μm), ce comportement est moins marqué.

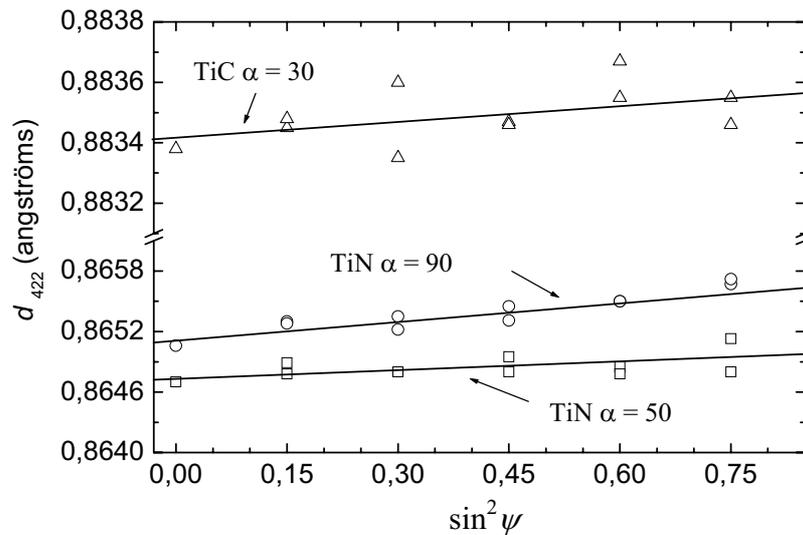


Figure IV.9. Relation de $d_{(422)}$ en fonction de $\sin^2\psi$, pour des films de TiC et de TiN élaborés par CVD.

Par ailleurs, dans le cas de la CVD, on peut considérer que la contribution de la composante intrinsèque est très faible, car la température de dépôt est élevée et celle-ci favorise l'élimination des défauts internes et permet une bonne cristallinité des films. En revanche, la contribution de la composante thermique joue un rôle prépondérant.

Les films de TiC et de TiN élaborés par CVD présentent un état de contraintes en tension très faible, 75 MPa pour TiC et de 55 MPa à 175 MPa pour TiN (tableau IV.2). Bien que le niveau de contraintes thermiques, développé lors du refroidissement, soit très élevé pour les deux types de films (de 1.9 GPa à 1.5 GPa). Cette différence s'explique par la fissuration du dépôt qui permet de relaxer les contraintes thermo-mécaniques. De plus, une fissuration intra-granulaire montre que les fissures ne se sont pas formées lors de la croissance des films. Un même comportement a été observé par Eroglu *et al.* [20] pour des films de TiC et de TiN élaborés sur des substrats de carbone par CVD à 1200 °C.

Pour tous les films élaborés par CVD dans ce travail, les raies de diffraction X montrent une intensité importante et une bonne séparation des pics $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Cela suggère une très faible micro-déformation des grains et une bonne cristallinité des films.

L'influence de la dilution α du précurseur de titane a été discutée au chapitre précédent. Or, tant pour les films de TiN que pour les films de TiC, lorsque celle-ci augmente, l'état des contraintes internes augmente également.

Un effet remarquable de l'accroissement de la dilution α a été la diminution de la taille des cristaux entraînant une augmentation du nombre des joints de grains. Le niveau des contraintes thermiques développées lors du refroidissement est exactement le même quelle que soit la dilution α utilisée. Cependant, une taille des grains plus petite (pour le cas d'une dilution α plus grande) permet une meilleure distribution des contraintes internes (σ_φ ou σ_{film}) et diminue considérablement la fissuration.

Tableau IV.2. Divers films élaborés par ARE et par CVD

film	technique de dépôt	T _{dépôt} (°C)	épaisseur (µm)	indices de Miller (hkl)	σ_{therm} calculées (MPa)	Contraintes Internes, (MPa) évaluées par $\sin^2 \psi$	état du film
TiC	CVD $\alpha = 30$	1000	30	422	1930	75 ± 40	fissuré
TiN	CVD $\alpha = 50$	1000	10	422	1470	55 ± 30	fissuré
TiN	CVD $\alpha = 90$	1000	10	422	1470	175 ± 20	micro-fissuré
TiN	ARE *	200-300	5	422	425	290 ± 30	non fissuré
TiN	ARE *	500	10	422	720	190 ± 60	non fissuré
TiN	ARE *	600	5	422	870	55 ± 60	micro-fissuré
Ti _x W _{1-x} /TiC _x	ARE	500 recuit à 1000	5	511, 333	1300 **	480 ± 70 **	non-fissuré

* films non traités thermiquement

** pour la phase TiC_{0.6}

La contrainte élastique maximale qui peut être supportée par les films de TiC et de TiN est déterminée par la limite d'élasticité (σ_y). Celle ci est inversement proportionnelle à la taille moyenne des grains (d), et définie par la relation de Hall-Petch [21], figure IV.10 :

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (27)$$

où σ_o est une constante dont les dimensions sont celles d'une contrainte [Pa] et k un paramètre dont la valeur dépend du matériau. De ce fait, les films de TiN présentant une taille des grains plus petite possèdent une limite d'élasticité plus grande et en conséquence ils sont plus résistants à la fissuration

La forte texturation des films de TiC élaborés par CVD n'a pas permis d'évaluer l'état des contraintes résiduelles par la méthode de $\sin^2 \psi$. Cependant, les résultats présentés ci-

dessus nous permettent de penser que la diminution de la taille des grains (de 90 nm pour une dilution $\alpha = 30$ à 25 nm pour une dilution $\alpha = 100$) a permis d'augmenter la limite d'élasticité dans les films.

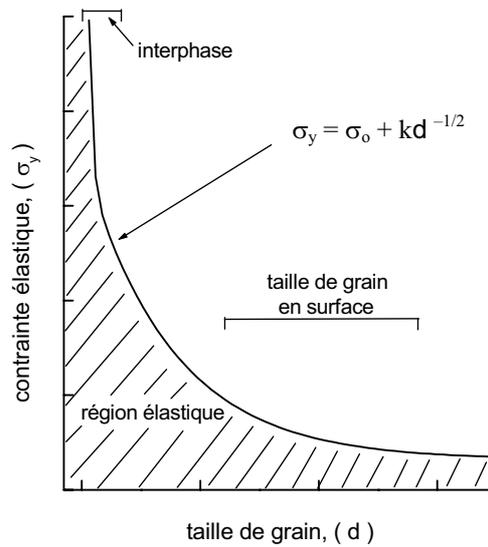


Figure IV.10. Variation schématique de la contrainte élastique avec la taille moyenne du grain pour des couches élaborés par PVD.

IV.2.3. Films élaborés par ARE

Au contraire de la CVD, dans les techniques de dépôt physique telles que la pulvérisation cathodique et l'évaporation réactive assistée par plasma (ARE), la composante intrinsèque a une contribution importante sur les contraintes internes dans les films, quelle que soit leur nature. De la même manière que pour les films élaborés par CVD, les contraintes thermiques ont été calculées pour les films de TiN élaborés à basse et moyenne température par ARE. Les résultats sont montrés au tableau IV.2.

Etant donné la grande différence des propriétés mécaniques et physiques du système TiN/W, les contraintes thermiques sont toujours en tension et elles augmentent linéairement lorsque la température de dépôt augmente (équation 26).

La figure IV.11 présente la relation existante entre $d_{(422)} - \sin^2\psi$ pour des films de TiN élaborés par ARE à différentes températures de dépôt. Pour les trois échantillons, la valeur de la distance interréticulaire augmente linéairement lorsque $\sin^2\psi$ augmente. Les valeurs des contraintes internes (σ_φ) obtenues à partir de ces résultats sont montrées au tableau IV.2.

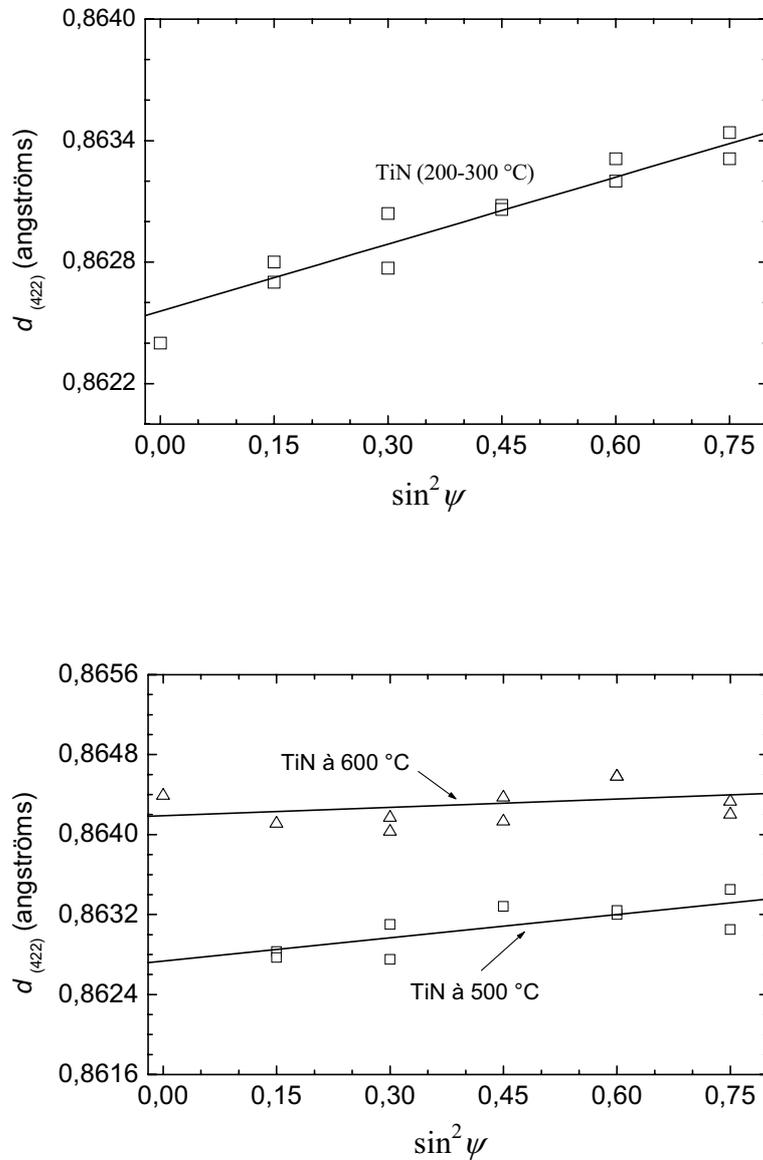


Figure IV.11. Relation de $d_{(422)}$ en fonction de $\sin^2 \psi$, pour des films de TiN élaborés par ARE à différentes températures.

Pour les couches élaborées par ARE dans cette étude, ces contraintes (σ_φ) étaient en tension. Or, il est évident que la valeur de σ_φ est plus faible que celle de la composante thermique, σ_{therm} . Ce comportement pourrait être associé à la présence d'oxygène dans les films de TiN entraînant un état de contraintes intrinsèques, σ_i , en compression. Un comportement similaire a été rapporté par Campell [22].

Le niveau de ces contraintes serait légèrement plus faible que le niveau des contraintes thermiques. Lorsque la température de dépôt augmente, la contribution de la composante intrinsèque devient plus importante, à cause de la densification du film.

Il a été rapporté dans la littérature [18], que pour les dépôts élaborés par pulvérisation cathodique, lorsque les conditions opératoires favorisent la présence des particules possédant un grande énergie cinétique, les contraintes intrinsèques deviennent compressives et cela entraîne une microstructure plus dense. En revanche, la présence de particules avec une faible énergie entraîne des contraintes en tension conduisant à une microstructure poreuse caractéristique de la *zone I* du diagramme de Thornton. Ces résultats peuvent être extrapolés à l'évaporation réactive.

Pour les films élaborés à basse température (figure IV.12a), une structure colonnaire, caractéristique d'une *zone I*, avec une micro-porosité importante a été mise en évidence (section III.2.2.). Le niveau des contraintes intrinsèques développées dans les films serait légèrement en compression et la résultante serait un état de contraintes en tension (290 MPa).

Lorsque la température de dépôt augmente l'élimination des défauts internes (micro-pores et lacunes) est favorisée et cela conduit à l'élaboration de films légèrement plus compacts, caractéristiques de la *zone T* (figure IV.12b). L'interaction entre cristaux colonnaires devient plus importante et comme la microstructure n'est plus capable de se relaxer totalement, la composante intrinsèque, σ_i , devient plus grande. Bien entendu, lorsque la température d'élaboration augmente, les contraintes thermiques, σ_{therm} , augmentent également et les deux composantes s'équilibrent. Le résultat de cet équilibre est un état de contraintes internes, σ_φ , de 190 MPa pour les films élaborés à 500 °C et de 55 MPa pour les films élaborés à 600 °C, bien que dans ce dernier cas, il y ait eu une relaxation des contraintes par une micro-fissuration.

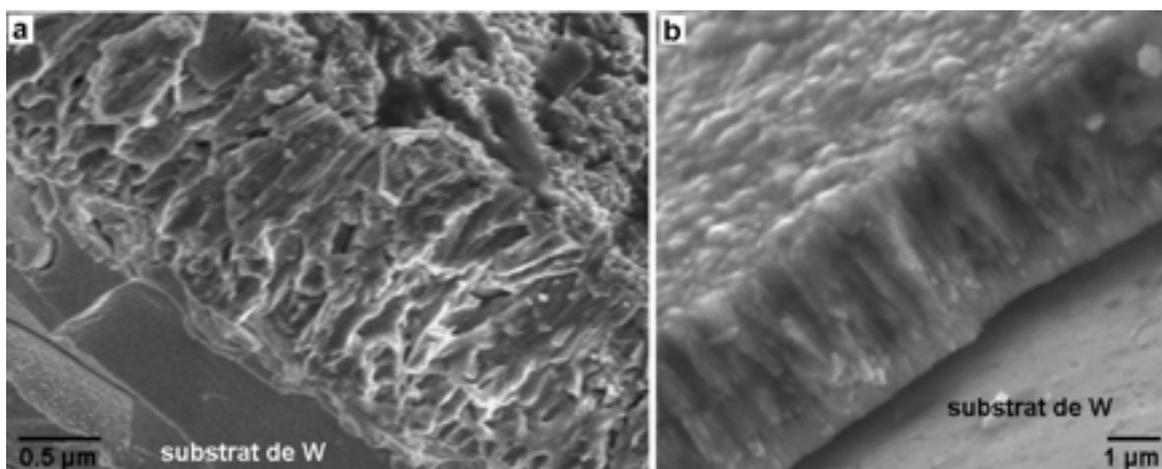


Figure IV.12. Micrographies de la section des films de TiN élaborés par ARE, a) à basse température et b) à 600 °C.

La corrélation du coefficient de dilatation thermique avec les contraintes internes (σ_ϕ) est particulièrement intéressante lorsque l'on considère qu'une relaxation de ces contraintes pourrait entraîner une fissuration et/ou un décollement du film. Parfois, cette relaxation conduit à une variation du paramètre de maille [6,23]. Selon l'observation au MEB réalisée dans cette étude, une relaxation importante des contraintes n'a pas eu lieu, puisque les films n'ont pas été fissurés ni décollés du substrat, sauf à 600 °C comme l'indique le tableau IV.2.

Hoffman *et al.* [12] ont rapporté que la nature et le niveau des contraintes dans un film élaboré par pulvérisation sont déterminés par l'énergie des particules. De ce fait, il semblerait que le niveau des contraintes intrinsèques développé dans ce travail soit le résultat de l'énergie cinétique des espèces dans le plasma imposée par la pression totale (0.1 Pa) et la grande vitesse d'évaporation du titane.

Lorsqu'on a procédé au traitement thermique (1000 °C pendant 30 mn et un refroidissement à température ambiante), les films de TiC et de TiN ont développé une fissuration importante. Ceci s'explique par une élimination de la micro-porosité, principalement pour les films élaborés à basse température, et une relaxation des contraintes thermiques par fissuration, développées lors du refroidissement.

De tous les films élaborés par ARE, le seul matériau qui n'a pas développé une fissuration après le traitement thermique a été le film de carbure de titane déposée à 500 °C. L'étude de la cristallinité a mis en évidence la présence d'une co-déposition de la phase α -Ti avec la phase δ -TiC_{0.6}. De plus, le traitement thermique a favorisé la formation d'une solution solide : β (Ti_xW_{1-x}) au sein de la phase δ -TiC_{0.6}, figure IV.13.

Comme la présence de la solution solide a été mise en évidence par l'apparition des plans (110), (200) et (211), l'évaluation des contraintes internes dans cette phase n'a pas été possible. Ainsi, les contraintes internes n'ont été évaluées que pour la phase de carbure de titane (TiC_{0.6}).

La figure IV.14 montre la relation entre $d_{(511, 333)} - \sin^2 \psi$ pour la phase de TiC_{0.6}. Cette phase présente un état de contraintes en tension de $\sigma_\phi = 480$ MPa. La déviation à la linéarité s'explique soit par un gradient des contraintes sur la profondeur de pénétration des rayons X soit par la texturation du film, ou pour une combinaison de ces deux effets.

Les contraintes thermiques développées dans la phase de carbure de titane (TiC_{0.6}) lors du refroidissement sont estimées à environ $\sigma_{therm} = 1300$ MPa, en utilisant $\alpha = 6.7 \times 10^{-6}$ °C⁻¹ et $E = 410$ GPa. Pourtant, on ne peut pas considérer que cela soit réellement le niveau des contraintes thermiques dans la couche, car il y a la présence de la solution solide (W-Ti) capable de supporter une partie des efforts et de se déformer plastiquement afin de permettre une accommodation des déformations.

La présence d'un dépôt composite présentant deux phases de nature différente, une phase fragile en tension et une phase ductile a entraîné la formation d'un système très stable d'un point de vue mécanique.

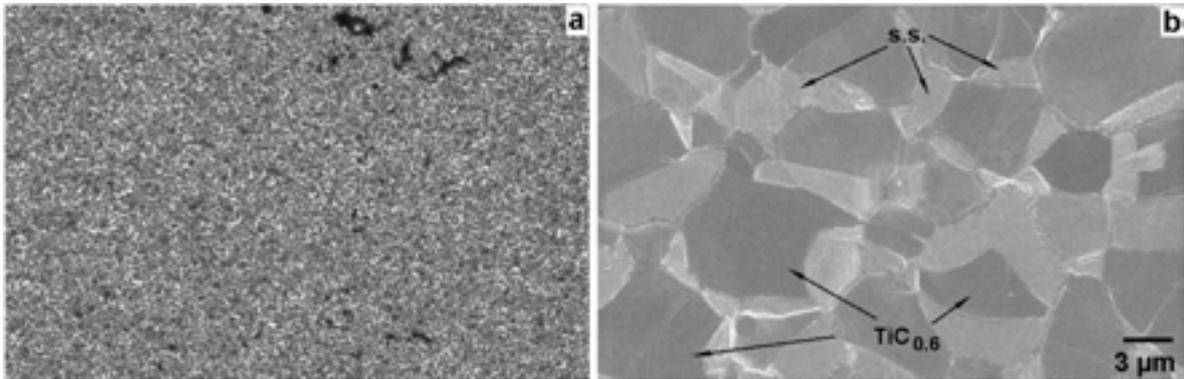


Figure IV.13. Micrographies de la surface d'un dépôt caractéristique de carbure de titane a) déposée à 500 °C et b) recuit à 1000 °C, couche formée de la phase de $TiC_{0.6}$ et de la solution solide, s.s., (Ti_xW_{1-x}) .

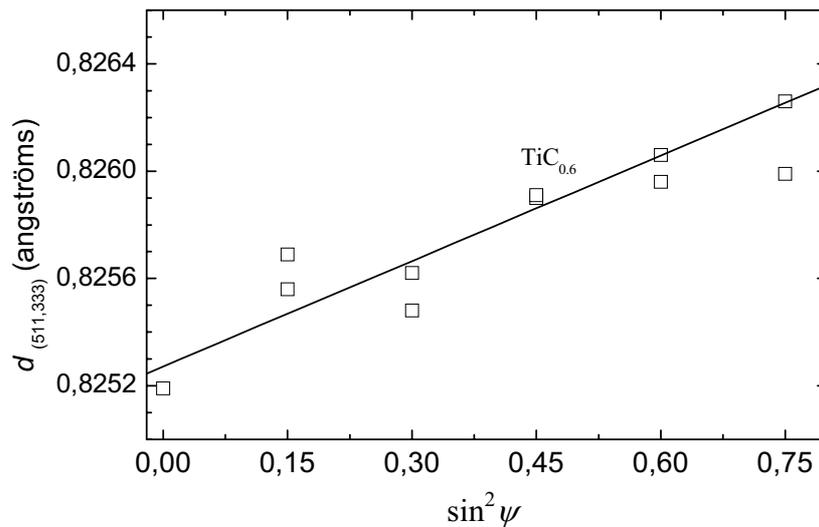


Figure IV.14. Relation de $d_{(511,333)}$ en fonction de $\sin^2 \psi$, pour la phase de $TiC_{0.6}$ présente dans le dépôt $Ti_xW_{1-x} - TiC_{0.6}$.

IV.3. Conclusions

Les films de TiC et de TiN élaborés par CVD et par ARE ont présenté une orientation préférentielle très marquée. Ainsi, une estimation de la texture a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide du coefficient de texture et les résultats ont été confirmés par les figures de pôles correspondantes.

Une caractéristique commune aux deux types de dépôts et aux deux techniques d'élaboration a été une croissance aléatoire aux premiers instants de dépôt. La croissance postérieure s'est développée par une compétition entre les différents plans cristallographiques,

restant uniquement les plus favorables. Les paramètres gouvernant cette compétition ont été différents selon la nature du dépôt.

Les films de TiC élaborés sur des substrats polycristallins de W par CVD ont présenté une orientation selon les plans (220) avec un coefficient de texture, $T^*_{(220)}$, plus important lorsque l'épaisseur du film augmente. De plus, l'utilisation des substrats avec une structure cristalline différente a permis de déterminer que l'orientation préférentielle a été imposée par le substrat. D'autre part, une variation de la dilution α de titane n'a pas modifié l'orientation des films de TiC.

En revanche, pour les films de TiN élaborés par CVD, une augmentation de la dilution α a changé la texture des plans (220) vers les plans (111), associée à une augmentation du nombre de germes produits lors de la croissance de la couche. Dans ce cas, l'excès d'espèces hydrogénées a favorisé la croissance des grains avec une orientation $\langle 111 \rangle$ au détriment des autres.

Quant aux films de TiC et de TiN élaborés par ARE à basse température, ils ont présenté une orientation aléatoire aux premiers instants de dépôt et une orientation préférentielle très marquée selon les plans (111) lorsque l'épaisseur augmente. Dans ce cas, le seul paramètre qui a influencé ce comportement a été l'épaisseur du film associée à la vitesse de dépôt assez élevée et à la mobilité atomique négligeable. Le coefficient de texture, $T^*_{(111)}$, est plus important lorsque l'épaisseur augmente. Ceci peut s'expliquer par une minimisation de l'énergie de déformation lors de la croissance des films.

Bien que TiN et TiC soient des matériaux montrant la même structure cristalline, ils présentent des mécanismes de croissance différents. Ce phénomène est une des principales raisons expliquant une texturation différente pour une même technique de dépôt.

Etant donné que pour les films élaborés par ARE à basse température la mobilité atomique sur la surface de dépôt est négligeable, l'évolution de la texture est gouvernée par des aspects physiques (minimisation de l'énergie de déformation), alors que dans le cas des films élaborés par CVD, cette orientation est imposée par des aspects thermodynamiques, tout en considérant la cinétique de dépôt de chaque film.

Ceci explique qu'une orientation préférentielle selon les plans (220) (avec une énergie de surface plus faible) soit présente, en général, pour les films élaborés par CVD, tandis que la texture selon les plans (111) soit présente pour les films élaborés par ARE.

Dans le but de mieux comprendre le comportement à la fissuration de la plupart des dépôts révélée par l'étude de la microstructure, une évaluation des contraintes internes a été réalisée par la méthode de $\sin^2\psi$. Cette étude nous a permis d'en tirer les conclusions suivantes :

Le niveau des contraintes internes dans la couche a été la résultante des deux composantes différentes : la composante thermique et la composante intrinsèque.

Dans le cas des films de TiC et de TiN élaborés par CVD, la contribution de la composante intrinsèque a été très faible, car la température de dépôt élevée favorise

l'élimination des défauts internes. En revanche la contribution de la composante thermique a joué un rôle prépondérant.

Ces films ont montré un état de contraintes internes en tension, 75 MPa pour TiC et de 55 MPa à 175 MPa pour TiN. Bien que le niveau de contraintes thermiques, développé lors du refroidissement, soit très élevé, il a été relaxé provoquant une fissuration importante des films.

Une augmentation de la dilution α de titane a favorisé une réduction considérable de la taille de grain et la résistance à la fissuration a été augmentée. Cependant, pour les films de TiN, le niveau des contraintes thermiques développé a été supérieur à la contrainte à la rupture et cela a provoqué la fissuration ou micro-fissuration des films.

Dans le cas des films de TiC élaborés avec une dilution $\alpha = 100$, la présence des grains d'une taille moyenne de 25 nm a augmenté leur résistance à la fissuration et a permis une meilleure accommodation des contraintes internes.

Contrairement aux films élaborés par CVD, ceux-ci déposés par ARE ont présenté un niveau des contraintes internes influencé considérablement par la contribution de la composante intrinsèque. Bien que la température de dépôt ait été faible (de 300 °C à 600 °C), le niveau de contraintes thermiques a été important, entraînant un état de contraintes internes en tension.

Les films de TiN élaborés par ARE ont montré un état de contraintes internes en tension et ce niveau diminue lorsque la température de dépôt augmente. Ce comportement a été associé à la présence d'oxygène dans les films provoquant un état de contraintes intrinsèques en compression, mais toujours plus faible que les contraintes thermiques.

Les films élaborés par ARE à basse et moyenne température n'ont présenté aucune fissuration en surface. De plus, le traitement thermique a conduit à une densification des films (élimination des micro-pores et des lacunes) et a entraîné le développement d'un niveau de contraintes thermiques plus élevé conduisant à la fissuration des dépôts. La forme de fissures très irrégulière suggère que cela a été la résultante d'une densification plutôt que d'une relaxation des contraintes.

Le seul matériau qui n'a pas développé une fissuration après le recuit a été le film de carbure de titane élaboré à 500 °C. Une co-déposition de la phase α -Ti avec la phase δ -TiC_{0,6} a été mise en évidence et le recuit a favorisé l'obtention d'une couche composite formée de TiC_{0,6}/Ti_xW_{1-x}. La phase de TiC_{0,6} a présenté un état de contraintes en tension au sein d'une solution solide (Ti_xW_{1-x}) capable de se déformer plastiquement.

La présence d'un dépôt composite formé d'une phase fragile (TiC_{0,6}) au sein d'une phase ductile (Ti_xW_{1-x}) a entraîné la formation d'un système très stable mécaniquement.

Références bibliographiques

- [1]. J.-H. Huang, Y.-P. Tsai, G.-P. Yu, Effect of processing parameters on the microstructure and mechanical properties of TiN film on stainless steel by HCD ion plating, *Thin Solid Films*, vol. 355-356, p. 440-445 (1999).
- [2]. S. Eroglu, B. Gallois, Texture analyses of chemically vapor deposited coatings in the Ti-C-N system by wide film Debye-Scherrer X-ray diffraction technique, *J. de Physique IV C3*, p. 177-182 (1993).
- [3]. J.-E. Sundgren, Review Paper: Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films*, vol. 128, p. 21-44 (1985).
- [4]. U.C. Oh, J.H. Je, Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 1692-1696 (1993).
- [5]. L.-Y. Kuo, P. Shen, On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals - effects of electric field, substrate temperature and second phase, *Mater. Sci. & Eng. A*, vol. 276, p. 99-107 (2000).
- [6]. D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, X-ray diffraction studies of physically vapour deposited coatings, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 37, p. 111-137 (1989).
- [7]. J.E. Greene, J.-E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 2928-2930 (1995).
- [8]. A. van der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Repts.*, vol. 22, p. 267-288, (1967).
- [9]. D.S. Rickerby, P.J. Burnett, Correlation of process and system parameters with structure and properties of physically vapour-deposited hard coatings, *Thin Solid Films*, vol. 157, p. 195-222 (1988).
- [10]. J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films*, vol. 197, p. 117-128 (1991).
- [11]. L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov, High-flux low-energy (≈ 20 eV) N_2^+ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, p. 5395-5403 (1995).
- [12]. D.W. Hoffman, Stress and property control in sputtered metal films without substrate bias, *Thin Solid Films*, vol. 107, p. 353-358 (1983).
- [13]. A. Saerens, P. Van Houtte, B. Meert, C. Quaeyhaegens, Assessment of different X-ray stress measuring techniques for thin titanium nitride coatings, *J. Appl., Cryst.*, vol. 33, p. 312-322 (2000).
- [14]. B.D. Cullity: « Elements of X-ray diffraction ». Addison-Wesley Publishing Company, INC., (1978).

- [15]. I.C. Noyan, J.B. Cohen: « Residual stress - Measurement by diffraction and interpretation ». New York, Springer-Verlag, (1987).
- [16]. S. Inoue, T. Ohba, H. Takata, K. Koterazawa: Effect of partial pressure on the internal stress and the crystallographic structure of r.f. reactive sputtered Ti-N films, *Thin Solid Films*, vol. 343-344, p. 230-233 (1999).
- [17]. T. Hanabusa : X-ray measurement of stresses in deposited thin film with fiber texture, *Mater. Sci. Res. Intern.*, vol. 5, p. 63-73 (1999).
- [18]. H. Windischmann, Intrinsic stress in sputtered thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 9, No. 4, p. 2431-2436 (1991).
- [19]. H.O. Pierson: « Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications », Noyes Publications, New Jersey, USA., (1996).
- [20]. S. Eroglu, B. Gallois, Residual stresses in chemically vapour deposited coatings in the Ti-C-N system, *J. de Physique IV C3*, p. 155-162 (1993).
- [21]. J.-M. Dorlot, J.-P. Baïlon, J.Masounave: *Des Matériaux*. (1986).
- [22]. D.S. Campell: « Handbook of thin film technology ». McGraw-Hill, New York, (1970).
- [23]. J.-E. Sundgren, B.-O Johansson, S.-E. Karlsson, H.T.G. Hentzell, Mechanism of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide II: Morphology and structure, *Thin Solid Films*, vol. 105, p. 367-384 (1983).

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail avait pour but de concevoir un matériau susceptible de protéger un dispositif métallique de tungstène vis-à-vis d'un métal liquide agressif : l'uranium.

La démarche qui a été entreprise pour atteindre cet objectif s'est déroulée en 4 étapes qui consistaient à analyser les défaillances du système W/U, à procéder à une sélection des matériaux pour l'élaboration d'une couche mince susceptible d'améliorer les performances du système, à proposer des procédés d'élaboration adaptés pour ce dépôt et enfin à évaluer les différents choix ainsi que l'efficacité des dépôts proposés.

Le revêtement devait : présenter une bonne adhérence au substrat, montrer une bonne stabilité thermodynamique vis-à-vis du tungstène mais également, vis-à-vis du métal liquide, être réfractaire et résister aux chocs thermiques, être étanche (non fissuré) pour éviter tout contact entre le tungstène et l'uranium et posséder une bonne résistance à l'érosion.

La sélection des matériaux a été réalisée à partir de ceux présentant une bonne dureté et classés en fonction de leur liaison chimique. Lors de la sélection des matériaux susceptibles d'être appliqués comme revêtements, divers problèmes ont été rencontrés, car il a été difficile de satisfaire tout les critères simultanément.

Compte tenu des propriétés et des performances du revêtement, les composés à caractère métallique nous ont semblé être les mieux adaptés comme candidats pour la protection du dispositif et plus particulièrement le **nitruure et le carbure de titane**.

L'analyse de la stabilité thermodynamique, à partir des diagrammes d'équilibre révèle que d'une part, le W se trouve en équilibre avec la phase de carbure de titane, (TiC_x pour tout valeur de x), et d'autre part, que le carbure de titane riche en titane (TiC_x) se trouve également en équilibre avec l'uranium liquide (avec une faible quantité de carbone en solution).

Bien que les revêtements de TiC et de TiN soient produits par de nombreuses techniques de dépôt, l'étude bibliographique nous a conduit à retenir deux techniques d'élaboration, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à haute température et l'évaporation réactive assistée par plasma (ARE) à basse et moyenne température. Dans ce travail, nous avons essayé de mettre en valeur les avantages de chaque technique et de maîtriser les inconvénients.

Dans le cas de la CVD, les dépôts de TiC et de TiN ont été élaborés à pression atmosphérique en utilisant une atmosphère réactive de $TiCl_4-H_2-C_3H_6$ et $TiCl_4-H_2-N_2$ respectivement. La texturation des dépôts a été une caractéristique constamment présente. Dans les deux cas, il a été nécessaire de travailler à haute température (1000 °C) et cela s'est traduit par une fissuration importante des dépôts à cause des contraintes résiduelles d'origine thermomécanique qui se sont établies entre le substrat et le revêtement.

L'étude bibliographique de l'élaboration et de la caractérisation des films de TiC et de TiN obtenus par CVD et par ARE nous a également permis de remarquer que les propriétés

dépendent d'une part de **la nature des matériaux** et d'autre part **des paramètres opératoires** pour l'obtention du revêtement. Ainsi, il nous a semblé envisageable de contrôler la microstructure des revêtements et leur état de contraintes résiduelles, en faisant varier la dilution α du précurseur de titane ($Q_{\text{tot}}/Q_{\text{TiCl}_4}$).

Une augmentation de la dilution α a entraîné une réduction de la taille des grains avec une légère diminution de la vitesse de dépôt et une réduction considérable de la fissuration des dépôts.

Dans le cas des films de TiN, nous avons mis en évidence, pour la gamme des conditions utilisées, que la cinétique de dépôt est limitée par le *transfert de masse* (transport des réactifs de la phase gazeuse à la surface), alors que dans le cas de films de TiC, pour des valeurs de $\alpha < 75$, la cinétique de dépôt est limitée par *les réactions de surface* et pour des valeurs de $\alpha \sim 100$ la cinétique est limitée par *le transport de masse*. De plus, l'augmentation de la dilution α a changé la texture des plans (220) vers les plans (111), associée à une augmentation du nombre de germes produits lors de la croissance de la couche.

Bien que la fissuration des films de TiN ait été considérablement réduite par une augmentation de la dilution des réactifs, elle n'a pas pu être évitée. Par conséquent, l'utilisation des films de TiN en tant que revêtements protecteurs du tungstène n'a pas été retenue.

Cette augmentation de la dilution α du précurseur de titane a entraîné un changement de morphologie des dépôts de TiC, allant d'une structure colonnaire avec des plaquettes en surface à une structure semi-colonnaire avec des dômes et micro-dômes en surface. Ces films élaborés sur des substrats polycristallins de W présentent une orientation selon les plans (220) et cette texturation est plus importante lorsque l'épaisseur du film augmente, sans aucune influence de la dilution α . L'utilisation des substrats avec une structure cristalline différente nous a permis de déterminer que l'orientation préférentielle était imposée par le substrat.

Contrairement aux dépôts de TiN, la fissuration des revêtements de TiC a été complètement éliminée en utilisant une dilution $\alpha > 75$, favorisée par une réduction de la taille des grains qui entraîne un accroissement de la résistance à la fissuration. Ceci a été expliqué simplement par un argument de Hall-Petch.

Cette étude montre que le niveau des contraintes internes dans les dépôts de TiC et/ou de TiN est la résultante d'une composante thermique (liée aux matériaux) et d'une composante intrinsèque (liée au procédé de dépôt). Dans le cas des films élaborés par CVD, la contribution de la composante intrinsèque est très faible, car la température de dépôt élevée favorise l'élimination des défauts internes. En revanche, la contribution de la composante thermique joue un rôle prépondérant.

L'évaluation des contraintes internes par la méthode de $\sin^2\psi$ nous révèle que les films de TiN présentent un état de contraintes en tension très faible, car la plupart des contraintes ont été relaxées donnant lieu à une fissuration excessive.

Etant donné que les films de TiC présentent une forte texturation selon les plans (220), l'évaluation des contraintes internes n'a pas été possible. Toutefois, dans le cas des films de TiC élaborés avec une dilution $\alpha = 100$, la réduction de la taille des grains a augmenté leur résistance à la fissuration et a permis une meilleure accommodation des contraintes internes.

Pour modifier le développement des contraintes liées à la composante thermique, (température de dépôt élevée), nous avons exploré l'élaboration de ce type de dépôts à basse et moyenne température par ARE. Pour cela, nous avons conservé la même source de carbone pour l'élaboration des films de TiC, c'est-à-dire le propène. Ainsi, les dépôts de TiC et de TiN ont été élaborés dans une atmosphère réactive de propène et d'azote, respectivement.

L'élaboration des dépôts en utilisant cette technique a conduit à l'obtention des films sous-stœchiométriques de $\text{TiC}_{0.6}$, et des films de TiN avec une teneur en oxygène comprise entre 7 % et 15 % at.

La croissance de tous les dépôts s'est développée avec des grains aciculaires d'une taille très faible ($< 0.5 \mu\text{m}$) près de l'interphase du substrat, et la croissance postérieure s'est effectuée avec des grains colonnaires d'une taille $> 1 \mu\text{m}$, allongés selon la direction de croissance.

Ce type de films, élaborés à basse température, présentent une orientation aléatoire aux premiers instants de dépôt et une orientation préférentielle très marquée selon les plans (111) lorsque l'épaisseur augmente. Dans ce cas, le seul paramètre qui a réaffirmé ce comportement a été une augmentation de l'épaisseur du film. Ceci a été associé à la vitesse de dépôt assez élevée et à la mobilité atomique négligeable.

Pour les films élaborés par ARE, l'évolution de la texture est gouvernée par des aspects physiques (minimisation de l'énergie de déformation), étant donné l'absence de mobilité atomique, alors que dans le cas des films élaborés par CVD, cette orientation a été imposée par des aspects thermodynamiques, tout en considérant la cinétique de dépôt de chaque film.

Ceci explique qu'une orientation préférentielle selon les plans (220) (avec une énergie de surface plus faible) soit présente, en général, pour les films élaborés par CVD, tandis que la texture selon les plans (111) soit présente pour les films élaborés par ARE.

Pour les dépôts de $\text{TiC}_{0.6}$ et de TiN élaborés à basse température, une croissance caractéristique de la *zone I* du modèle de Thornton a été mise en évidence avec une quantité importante de défauts internes (micro-pores et lacunes), et lorsque la température de dépôt a été augmentée à 500 °C et 600 °C, la croissance de dépôts donne lieu à une croissance caractéristique de la *zone T* de ce modèle.

En outre, la présence d'une couche intermédiaire de Ti (par exemple, W/Ti/ $\text{TiC}_{0.6}$) n'a pas modifié la croissance du dépôt supérieur de $\text{TiC}_{0.6}$ ou TiN.

Le fait d'avoir augmenté la température de dépôt à 500 °C n'a pas modifié la sous-stœchiométrie de la phase de carbure de titane. En revanche, un co-dépôt $\text{TiC}_{0.6}$ -Ti a été mis en évidence avec une dispersion très homogène de la phase hexagonale de Ti.

Par ailleurs, les dépôts de carbure et de nitrure de titane élaborés par ARE dans ce travail, quelles que soient les conditions d'élaboration, n'ont présenté aucune fissuration sur la surface. Cependant, il restait à étudier leur tenue en température pour l'évaluation de la stabilité mécanique.

Les techniques de dépôt physique, et en particulier l'évaporation réactive, favorisent un état élevé des contraintes induit par l'énergie cinétique des particules incidentes. De ce fait, il était logique de considérer que l'absence de fissuration sur les dépôts de carbure et de nitrure de titane élaborés dans ce travail présentaient un état de contraintes en tension sans atteindre la contrainte à la rupture du film.

Contrairement aux films élaborés par CVD, ceux déposés par ARE présentent un niveau des contraintes internes influencé considérablement par la contribution de la composante intrinsèque. Bien que la température de dépôt soit faible (de 300 à 600 °C), le niveau de contraintes thermiques est important, entraînant un état de contraintes internes en tension.

Le traitement thermique réalisé sur les dépôts par ARE a joué un rôle prépondérant. Pour des couches de $\text{TiC}_{0.6}$ et de TiN élaborés à basse température de dépôt, ce traitement a induit, tout d'abord, une densification de la couche par une élimination des défauts structuraux (lacunes, micro-pores) et ensuite un décollement de la couche et une fissuration excessive.

Dans le cas des films présentant une couche intermédiaire de titane, le recuit a entraîné la formation de la solution solide W-Ti près de l'interphase du substrat évitant l'arrivée de la fissuration jusqu'au substrat, bien que, la couche supérieure de $\text{TiC}_{0.6}$ ou de TiN soit excessivement fissurée.

Pour les dépôts élaborés à moyenne température, la fissuration est provoquée principalement par une relaxation des contraintes internes.

Les différents dépôts élaborés par ARE à basse température ($\text{TiC}_{0.6}$, TiN , $\text{TiC}_{0.6}\text{-Ti}$, TiN-Ti) présentent une fissuration après le traitement thermique. Ce comportement a empêché leur utilisation comme revêtements protecteurs.

Quant aux films de carbure de titane élaboré à 500 °C, le recuit à 1000 °C a conduit à la formation d'une couche mince composite non fissurée de composition $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}/\text{TiC}_{0.6}$. Dans ce cas, la présence d'une deuxième phase de caractère ductile ($\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}$) au sein d'une matrice fragile ($\text{TiC}_{0.6}$) a permis, par un mécanisme de renforcement, de répartir les contraintes et augmenter la résistance à la fissuration, tout en gardant les propriétés réfractaires.

Une estimation des contraintes résiduelles, réalisée par la méthode de $\sin^2\psi$ pour la phase $\text{TiC}_{0.6}$, révèle un état de contraintes en tension au sein de la solution solide, capable de se déformer plastiquement. *Ainsi, ce dépôt pourrait également être utilisé comme revêtement protecteur pour un dispositif de W vis-à-vis de l'uranium liquide.*

Les revêtements retenus pour l'objectif fixé sont :

revêtement de TiC ($\sim 5 \mu\text{m}$) obtenu par le procédé CVD à condition d'adapter les paramètres de dépôt ($\alpha > 75$) et,

revêtement de $\text{Ti}_{0.6}\text{W}_{0.4}/\text{TiC}_{0.6}$ obtenu par le procédé ARE en profitant de la structure composite de ce dépôt.

ANNEXES

ANNEXE I

DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR, CVD

La CVD est une technique où un précurseur (inorganique ou métallorganique) est transporté dans la phase gazeuse dans un réacteur pour se décomposer sur la surface d'un substrat chaud. Cette décomposition donne lieu à la formation d'un dépôt solide sur le substrat et à l'élimination d'un produit volatil. Le mécanisme de dépôt CVD peut être représenté schématiquement par la séquence d'étapes suivantes (figure AI.1):

transport du mélange gazeux à l'intérieur du réacteur,

formation d'une couche limite lorsqu'on fait passer la phase gazeuse à une pression suffisante dans le réacteur et que le gaz se trouve sur le substrat,

diffusion des espèces gazeuses à travers la couche limite pour atteindre la surface du substrat,

adsorption chimique des espèces gazeuses sur la surface du substrat

réactions de surface entre les espèces adsorbées ou entre les espèces adsorbées et celles en phase gazeuse pour l'obtention d'un dépôt solide par nucléation et croissance

désorption des espèces produites par la réaction de formation du dépôt

diffusion des espèces produites à travers la couche limite

transport des espèces produites et n'ayant pas réagi, vers la sortie du réacteur.

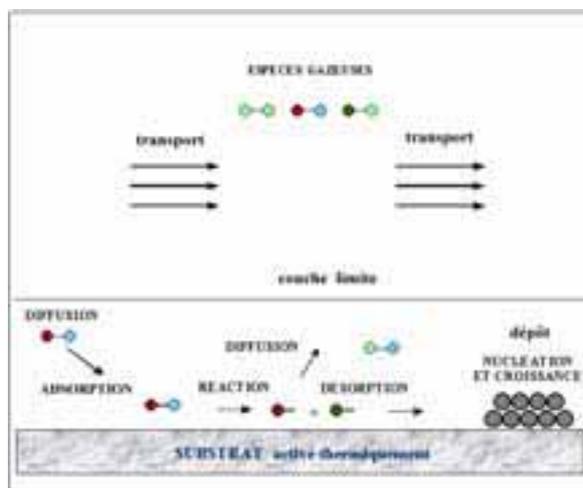


Figure AI.1. Schéma de principe du processus de dépôt CVD.

Bien entendu, la vitesse relative la plus basse est celle qui va limiter la vitesse globale de croissance du dépôt, ainsi, le procédé CVD peut être contrôlé par la vitesse de transport de masse ou par la vitesse des réactions de surface.

Néanmoins, pour certaines espèces et sur certaines conditions, les réactions chimiques peuvent aussi avoir lieu dans la phase gazeuse (réactions homogènes) entraînant la nucléation et formation des particules. Ce comportement peut provoquer l'élaboration des films avec des impuretés et ou défauts cristallins avec une faible adhérence au substrat.

Mécanisme limitant la vitesse de croissance du dépôt.

Lorsque le substrat possède une température assez élevée, la réaction se développe plus rapidement que la vitesse de transport des espèces gazeuses jusqu'au substrat. Par conséquent, le procédé est limité par ce **transport de masse**.

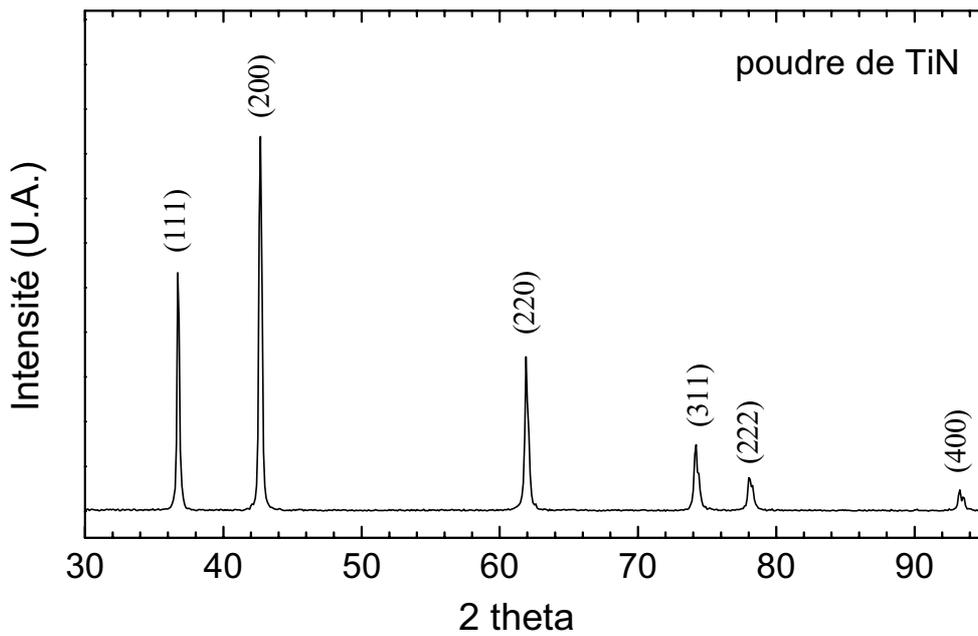
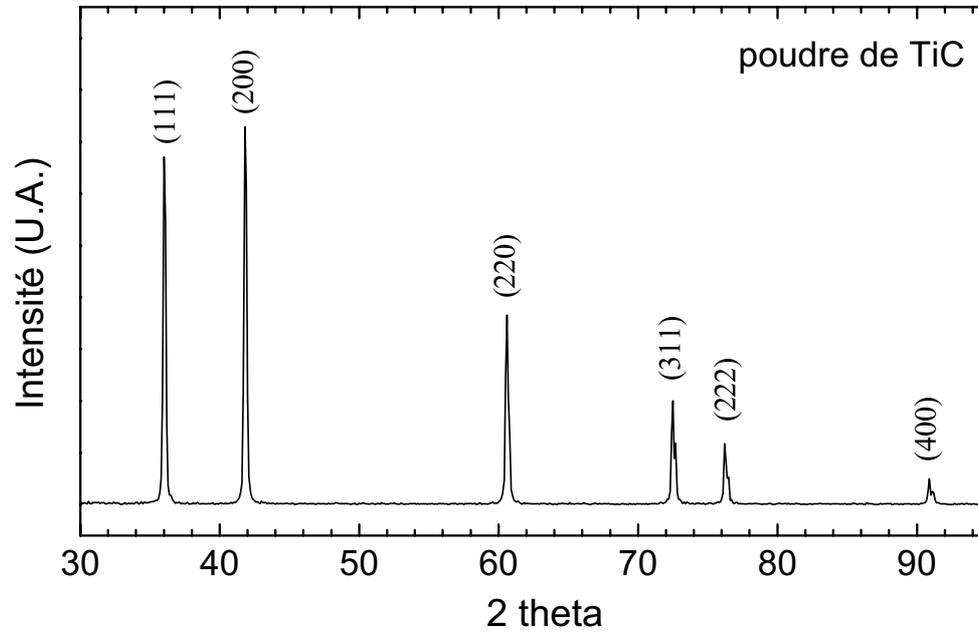
En revanche, si le transport de masse ainsi que la température sont assez élevés, la vitesse de croissance pourrait donc être limitée par la **vitesse d'alimentation de réactifs** au réacteur. Dans ce cas, la vitesse de croissance est indépendante de la température. Enfin, dans un procédé contrôlé par les **réactions de surface**, la vitesse de croissance augmente de manière exponentielle avec la température d'après la relation d'Arrhenius [1].

Références bibliographiques

- [1]. T. Kodas, M. Hampden-Smith: « The chemistry of metal CVD ». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).

ANNEXE II

DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X D'UNE POUDRE DE TiC ET DE TiN



ANNEXE III

EVALUATION DE LA RESISTIVITE ELECTRIQUE

La résistivité électrique ρ [$\mu\text{m}\cdot\text{cm}$], où la conductivité σ est inversement proportionnelle à la résistivité ($\sigma=1/\rho$), a été évaluée par la méthode de quatre pointes à l'aide de l'équation de Pauw [1,2] :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{AB\ CD} + R_{BC\ DA}}{2} \left(\frac{R_{AB\ CD}}{R_{BC\ DA}} \right) f \quad (\text{A1})$$

où d [cm] est l'épaisseur du dépôt, A, B, C et D les quatre pointes aux angles d'un carré de 1 cm^2 , $R_{AB\ CD}$ et $R_{BC\ DA}$ [$\mu\Omega$] les résistances obtenues avec l'appareil et f un facteur de correction prenant en compte l'homogénéité électrique du dépôt.

Les contacts A, B, C et D en forme de carré sont établis sur la surface de l'échantillon. Une première valeur de la résistance est obtenue en mesurant la tension (V , volts) entre deux contacts, alors qu'un courant (I , ampères) est imposé aux deux autres ($R=V/I$). En effectuant une permutation circulaire des contacts, et en procédant de la même façon que précédemment, une deuxième valeur de la résistance est obtenue.

Si les valeurs des résistances $R_{AB\ CD}$ et $R_{BC\ DA}$ sont similaires, f sera proche à l'unité et l'équation précédente devient :

$$\rho = 4.532 d R \quad (\text{A2})$$

L'épaisseur des films a été évaluée à l'aide d'un profilomètre et confirmée par microscopie électronique à balayage sur la section de dépôt.

Références bibliographiques

- [1]. L.J. Van der Pauw, Philips Res. Repts., vol. 13, (1958).
- [2]. F. Fabreguette, L. Imhoff, M. Maglione, B. Daria C., M. De Lucas, P. Sibillot, S. Bourgeois, M. Sacilotti, Correlation between the electrical properties and morphology of low pressure MOCVD titanium oxynitride thin films grown at various temperatures, Chem. Vap. Deposition, vol. 6, p. 109-114 (2000).

Etant donné que la diffraction dépend de plusieurs variables, telles que la masse volumique du matériau, l'épaisseur, le domaine de diffraction (l'intensité de diffraction est différente pour chaque famille de plans), la taille des particules, le niveau de contraintes, etc., une comparaison de la distribution de l'orientation devient très difficile. C'est pourquoi les intensités sont normalisées en densité de pôles ou densité de distribution ayant comme résultat les *figures de pôles normalisées*.

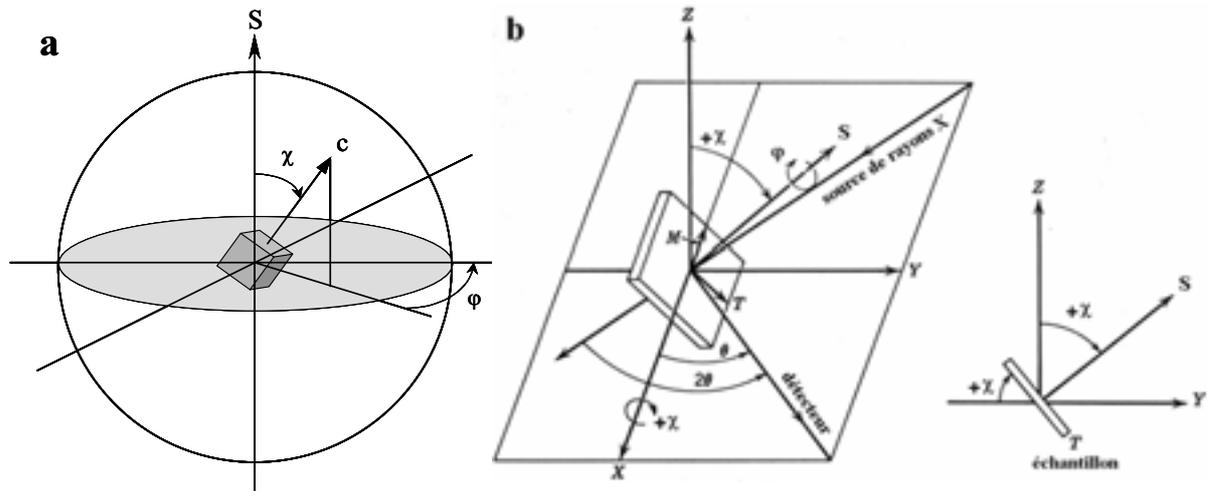


Figure AIV.2. a) représentation de l'orientation d'un cristallite sur la sphère de pôles [2] et b) géométrie de diffraction pour la fabrication des figures de pôles [1].

L'unité de pôles normalisés est le multiple de l'orientation aléatoire (multiple of random distribution, m.r.d.). Ainsi, un échantillon orienté aléatoirement aura une figure de pôles normalisée présentant un m.r.d. égale à l'unité et un échantillon texturé aura une densité minimale et maximale, la densité minimale étant 0 et la maximale tendant vers l'infini.

La figure de pôles montre la distribution d'une direction cristallographique donnée en fonction de certaines directions dans l'échantillon. Or, les résultats de texture peuvent également être représentés par une figure de pôles inverse, présentant la distribution d'une direction donnée sur l'échantillon en fonction des axes du cristal. Ainsi, le plan de projection d'une figure de pôle inverse est la projection standard du cristal et seul le triangle stéréographique est nécessaire pour représenter les résultats. La figure de pôles inverse est obtenue par une inversion mathématique des données de diffraction des rayons X d'une figure de pôles normalisée.

Références bibliographiques

- [1]. H.P. Klug, L.E. Alexander: «X-ray diffraction procedures - For polycrystalline and amorphous materials », John Wiley & Sons, New York, (1974).
- [2]. D. Chateigner. QTA Internet course. 2000. <http://lpec.univ-lemans.fr/qta/>.

ANNEXE V

LES CONTRAINTES ET L'EQUILIBRE DU PARALLELEPIPEDE

La contrainte dans un élément unitaire peut être définie par un vecteur \vec{T} , selon l'expression suivante (figure AV.1) :

$$\vec{T}(M, \vec{n}) = \frac{\vec{F}}{ds} \quad (A3)$$

où, \vec{F} est la force résultante sur une surface ds considérée, et \vec{n} la normale.

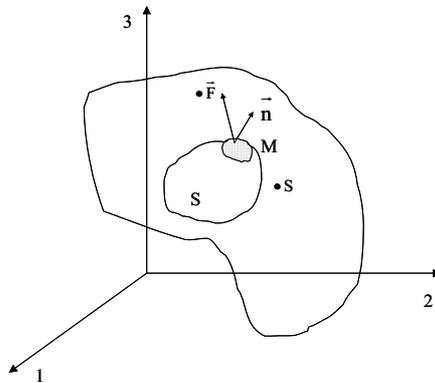


Figure AV.1. Définition du vecteur contrainte dans un élément unitaire.

Si l'on considère un système film-substrat, le vecteur contrainte (\vec{T}) s'exerçant sur chaque facette du film peut être décomposé suivant les trois axes de référence : $\vec{T}(M, \vec{x}) \Rightarrow \sigma_{11}, \sigma_{12}, \sigma_{13}, \dots$, où le premier indice représente la normale à la facette et le second la direction de la normale. Ainsi le tenseur des contraintes peut être décrit par 9 composantes, figure AV.2 :

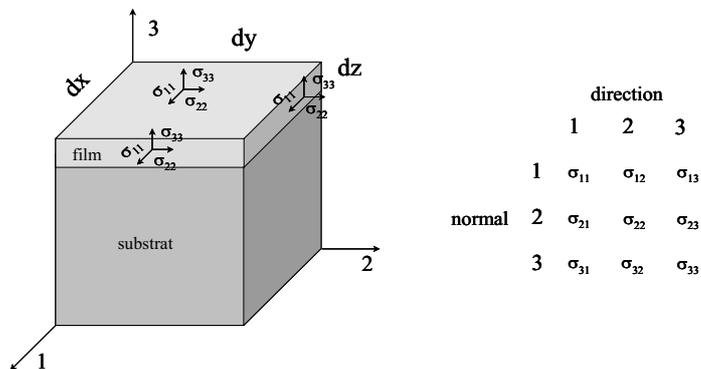


Figure AV.2. Etat des contraintes développées dans une couche.

Si l'on considère les repères 1, 2, 3, les éléments non diagonaux du tenseur contrainte s'annulent, restant seulement les contraintes selon les directions principales :

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{vmatrix}$$

RÉSUMÉ

Le carbure et le nitrure de titane ont été élaborés par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur. Ces procédés ont permis l'obtention d'un revêtement céramique épais et dense en vue de la protection d'un dispositif métallique en tungstène. L'influence des différents paramètres expérimentaux, propres à chaque procédé, a été étudiée sur la germination, la microstructure et la texturation des revêtements, tout en intégrant l'interaction avec le substrat. L'analyse des contraintes résiduelles, réalisée par la méthode de $\sin^2\psi$, a permis d'expliquer le comportement vis-à-vis de la fissuration de différents dépôts.

MOTS-CLES :

Carbure de titane

Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Evaporation réactive assistée par plasma

Nitrure de titane

Tungstène

Couche composite

ABSTRACT

Titanium carbide and titanium nitride were obtained by CVD and PVD techniques. These processes allowed the elaboration of a thick ceramic coating for protecting a tungsten metallic device. The influence of several experimental parameters, proper at each deposition technique, has been studied on the nucleation, the microstructure and the preferred orientation of the coatings, considering the interaction with the substrate. Residual stresses were estimated by $\sin^2\psi$ method and a correlation with the microstructure was done in order to explain the cracking behaviour of different coatings.

KEYWORDS :

Titanium carbide

Chemical vapour deposition (CVD)

Plasma assisted reactive evaporation

Titanium nitride

Tungsten

Composite thin film