HAL open science

Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets WC-Co : étude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration

Cyril Faure

To cite this version:

Cyril Faure. Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets WC-Co : étude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : 2010BOR14156 . tel-00575512

HAL Id: tel-00575512

https://theses.hal.science/tel-00575512v1

Submitted on 10 Mar 2011

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4156

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Cyril FAURE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie des Matériaux

Le 10 décembre 2010

Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets WC-Co. Étude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration.

Directeurs de thèse :

Angéline POULON QUINTIN, Jean-Pierre MANAUD

Rapporteurs :

Mme Élizabeth BAUER-GROSSE	Professeur, CP2S, Ecole des Mines de Nancy
M Jocelyn ACHARD	Professeur, LIMHP, Université Paris 13

Examinateurs :

M Claude DELMAS	Directeur de recherche CNRS, Directeur de l'ICMCB, Bordeaux
M Jacques GAILLARD	Directeur de l'entreprise A2C, Mérignac
M Yann LE PETITCORPS	Professeur, Université Bordeaux 1
M Jean-Pierre MANAUD	Ingénieur de recherche CNRS, ICMCB, Bordeaux
Mme Angéline POULON QUINTIN	Maitre de conférences, Université Bordeaux 1
M François SILVA	Ingénieur de recherche CNRS, LIMHP, Université Paris 13

Tableau des abréviations :

PVD	Dépôts physiques en phase vapeur
PCR	Pulvérisation cathodique réactive
CVD	Dépôts chimiques en phase vapeur
MWCVD	Réacteur CVD assisté par micro-ondes
PCD	Revêtement de diamant polycristallin
MCD	Dépôt de diamant de taille micrométrique
NCD	Dépôt de diamant de taille nanométrique
CDT	Coefficient de dilatation thermique
DLC	Diamond-like carbon, dépôt de carbone amorphe
OES	Spectroscopie d'émission optique
CRDS	"Cavity ringdown spectroscopy", spectroscopie d'absorption laser au sein d'une cavité
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	"Energy dispersive X-ray spectroscopy"
MEB	Microscopie à balayage
STEM	Microscopie électronique en transmission à balayage
BEN	"Bias enhanced nucleation"
pyrNCD	Dépôt de diamant NCD à morphologie pyramidale
TZT	Revêtement multicouche déposé par PVD et constitué de 9 alternances entre des couches de TaN (ép. 50nm) et de ZrN (ép. 30nm) revêtu par une couche TaN "épaisse" (ép. 500nm)
TZZ	Revêtement multicouche déposé par PVD et constitué de 9 alternances entre des couches de TaN (ép. 50nm) et de ZrN (ép. 30nm) revêtu par un film de TaN (ép. 50nm) et d'une couche ZrN "épaisse" (ép. 500nm)

Remerciements

Les travaux de recherches de ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB-UPR 9048). Je remercie sincèrement Mr Claude Henri DELMAS, directeur de l'ICMCB, de m'avoir permis de réaliser cette étude en m'accueillant au sein de son institut et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier Mme Élizabeth BAUER-GROSSE, professeur au sein du département de Chimie et Physique des Solides et des Surfaces (CP2S) de l'Institut Jean Lamour (IJL - UMR 7198) et Mr Jocelyn ACHARD, professeur à l'Université Paris 13 et rattaché au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions (LIMHP - UPR 1311), d'avoir accepté de juger mes travaux en qualité de rapporteurs. Je remercie sincèrement Mr Yann LE PETITCORPS, professeur de l'Université Bordeaux 1 rattaché au LCTS, Mr Jacques GAILLARD, directeur de l'entreprise A2C et Mr François SILVA, ingénieur de recherche au LIMHP, d'avoir accepté d'examiner cette étude.

Je remercie très chaleureusement Angéline POULON-QUINTIN, maitre de conférences à l'Université de Bordeaux 1, et Jean-Pierre MANAUD, ingénieur de recherches à l'ICMCB, de m'avoir sélectionné et de m'avoir encadré durant les trois années de cette aventure. Je remercie particulièrement Sonia GOMEZ, Lionel TEULE-GAY, Abbas HODROJ et Rodolphe DECOURT pour leur discussions scientifiques, leur aides, leur formations, ... et de m'avoir supporter durant toute la période de cette thèse.

Ce travail n'aurait jamais pu s'accomplir sans l'aide de nombreuses autres personnes et services, notamment la bibliothèque (S. TOULIN) le service RX (P. GRAVEREAU, E. LEBREAUD et S. PECHEV) et le CECAMA (M. LAHAYE et C. LABRUGERE). Je remercie particulièrement Mr Georges CHOLLON (LCTS) pour sa disponibilité et son aide en spectroscopie Raman, ainsi que l'ensemble du personnel du CREMEM pour la disponibilité de leur matériel. Je remercie également l'ensemble du personnel administratif et des services communs (atelier, cryogénie, informatique et infrastructure) de l'ICMCB pour leur disponibilité et leur efficacité.

Je souhaite remercier mes "voisins de bureau" : Amélie, Cécilse, Marion, Fabien, Guigui, Greg, Dr Hauss (qui m'a entrainé au "ju-ju"), Hossein, Hansang, Erwan, Antho et Marjo, Manu, Elias, Jean François, Max, Mathieu, Mehdi, Tom et Quentin ainsi que Delphine, Phong, Yoyo, Aurélien, Alex et Jérem qui ont contribué à instaurer une excellente ambiance de travail.

Je remercie enfin mes amis, ma famille et Liv pour leur attention et leur soutient permanents et indéfectibles.

Table des matières

Introduction générale **4**

Chapitre I : synthèse bibliographique **6**

Introduction **7**

I.Sélection des matériaux **9**

I.1.Classification des matériaux durs 9

I.2.Propriétés mécaniques des matériaux durs 9

I.3.Propriétés et performances recherchées pour les matériaux de la zone interfaciale 11

II.Performances des matériaux mis en jeu **14**

II.1.Le cermet WC-Co 14

II.2.Les couches interfaciales 16

II.2.a.Les barrières de diffusion au cobalt *16*

II.2.b.Les revêtements bénéfiques à la germination du diamant *18*

II.2.c.Les contraintes résiduelles *20*

II.3.Le diamant 22

II.3.a.Les propriétés du diamant *22*

II.3.b.Le dépôt de DLC (Diamond-Like Carbon) *23*

II.3.c.Le dépôt de diamant microcristallin (MCD) *24*

II.3.d.Le dépôt de diamant nanocristallin (NCD) *28*

III.Mécanismes de croissance des dépôts de diamant **31**

III.1 Les modes de croissance en CVD 31

III.2 Les mécanismes de germination du diamant microcristallin (MCD) 32

III.3 Les mécanismes de germination du diamant nanocristallin (NCD) 35

Conclusion **38**

Chapitre II : conception, réalisation, et caractérisation des barrières de diffusion **39**

Introduction **40**

I.Critères thermochimiques **42**

I.1.Evaluation de la stabilité thermochimique à l'interface substrat–« barrière de diffusion au cobalt » 42

I.2.Evaluation de la stabilité thermochimique du système bicouche 43
I.2.a.Le cas du silicium 44
I.2.b.Le cas du titane 44
I.2.c.Le cas du fer et du molybdène 45
I.3.Evaluation de la stabilité thermochimique du système bicouche durant la carburation .45
I.3.a.Le cas où seule la couche de germination est carburée 45
I.3.b.Le cas de la carburation des barrières 45
I.4.Conclusion 47
II.Estimation des contraintes thermomécaniques 48
II.1.Les contraintes thermomécaniques rapportées à des contraintes biaxiales 49
II.2.Les contraintes thermomécaniques estimées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics® 49
III.Conditions d'élaboration des couches intermédiaires 54
III.1.Nature et préparation des substrats 54
III.2.Conditions de dépôt des différents matériaux 55
IV.Analyse microstructurale de la zone interfaciale 56
IV.1.Caractérisation des zones interfaciales bicouches comprenant une couche de germination du diamant en molybdène 57
IV.2.Caractérisation des zones interfaciales bicouches comprenant une couche de germination du diamant en acier inoxydable 61
IV.3.Caractérisation des zones interfaciales constituées d'une barrière de diffusion au cobalt multicouche et co-déposée 64
Conclusion 69

<u>Chapitre III :</u> élaboration et caractérisation de la couche de diamant. 70

Introduction 71
I.Conditions de dépôt du diamant 71
I.1.Evaluation de la stabilité thermochimique à l'interface substrat–« barrière de diffusion au cobalt » 71
I.1.a.Les réacteurs CVD activés par plasma micro-onde 71
I.1.b.L'obtention de dépôts de diamant microcristallin (MCD) 72
I.1.c.La réalisation de dépôts nanocristallins (NCD) 75
I.2.Originalité apportée à la technique de dépôt utilisée 76
I.3.Présentation des différentes étapes du dépôt CVD 77
I.4.Élaboration du premier protocole de dépôt du diamant 78

I.4.a.Etude des conditions de germination et de croissance 78
I.4.b.Détermination des conditions de l'étape de croissance du dépôt..... 81
I.5.Conclusion 83
II.Dépôts de diamant sur les zones interfaciales bicouches 84
II.1.Couche de germination en molybdène 84
II.1.a.Résultats expérimentaux 84
II.1.b.Estimation des contraintes thermomécaniques..... 88
II.2.Couche de germination en acier inoxydable..... 91
II.3.Conclusion 93
III.Dépôt de diamant sur les barrières de diffusion multicouches 94
III.1.Elaboration d'un second protocole de dépôt de diamant 94
III.2.Les barrières de diffusions multicouches et copulvérisée 96
III.2.a.Résultats expérimentaux 96
III.2.b.Estimation des contraintes thermomécaniques..... 99
Conclusion 100

Chapitre IV : discussion..... 101

Introduction 102
I.L'étape de germination du diamant 102
I.1.La teneur élevée en méthane..... 102
I.2.La polarisation négative du substrat..... 104
I.3.Les différents effets intervenant lors du premier protocole 104
I.4.Les effets intervenants dans le second protocole..... 106
II.L'étape de croissance 107

Conclusions et perspectives..... 112

Annexe..... 117

Bibliographie..... 127

Introduction générale

Avec le développement des composites en fibres de carbone et des pièces composées d'empilements de matériaux, extrêmement durs et abrasifs, les outils de coupe ont dû évoluer. Pour augmenter leurs performances, ils ont évolué des aciers rapides HSS aux aciers recouverts de carbures ou nitrures (TiC, TiN ou TiCN notamment) puis, finalement, au cermet WC-Co.

Dans le secteur de la construction aéronautique, la recherche de meilleures performances s'est traduite par une évolution des matériaux utilisés. Dès 1950, le titane, de par la conjugaison de sa faible densité et de ses bonnes propriétés mécaniques, a remplacé les aciers et les alliages d'aluminium dans certaines parties du moteur, ainsi que dans les trains d'atterrissage *[ENS08].* Les matériaux composites renforcés par des fibres de carbone n'apparaissent dans la structure primaire des avions qu'après le premier choc pétrolier de 1973, dans un but d'alléger l'appareil et ainsi de diminuer sa consommation. Dans l'Airbus A380, pour la première fois, un avion civil est composé à 25 % de sa masse de matériaux composites (comprenant principalement des composites renforcés en fibres de carbone et du GLARE, i.e. *glass reinforced fibre metal laminate*) *[Air05].* Cette évolution vers des matériaux aux propriétés mécaniques toujours plus performantes rend leur usinage de plus en plus difficile à réaliser. En effet, ces matériaux composites sont extrêmement abrasifs. Leur usinage dégrade rapidement les outils de coupe en carbure de tungstène lié avec du cobalt *[ENS08, Air05, Jia06]*.

De ce fait, diverses approches sont entreprises pour augmenter la fiabilité et la durée de vie de ces outils pour l'usinage des matériaux composites ou l'usinage à grande vitesse des alliages métalliques. Ces approches portent à la fois sur les matériaux constitutifs des outils, sur leurs formes et les traitements de surface. On peut :

1. synthétiser des outils, à partir de matériaux massifs, possédant de meilleures propriétés mécaniques (résistance à l'usure, à la fissuration, à l'abrasion, avec un coefficient de frottement faible, dureté élevée, …). Une solution est la diminution de la taille des grains de carbure de tungstène, de quelques dizaines de micromètres à une taille submicronique,
2. optimiser la géométrie des outils en fonction du matériau à usiner *[Ili08],*
3. utiliser des revêtements fortement adhérents au substrat en WC conférant à l'outil des propriétés mécaniques spécifiques.

Le point de départ de notre étude est la protection des outils en carbure de tungstène lié par du cobalt. On utilisera une couche du matériau le plus dur existant dans la nature,

c'est à dire le diamant. Cependant, la synthèse de revêtements de diamant sur ces carbures cémentés se heurte à plusieurs difficultés :

- le cobalt présent dans le cermet favorise la formation de carbone graphitique sp^2 aux dépens du diamant (hybridation sp^3),

- le diamant est un matériau purement covalent. Il ne se lie chimiquement que difficilement aux autres matériaux,

- le diamant présente une faible densité de nucléation sur les substrats en carbure de tungstène sans traitement de surface préalable.

Avant de réaliser des dépôts de diamant sur ces substrats, il est nécessaire de réaliser une préparation de surface pour éliminer l'effet néfaste du cobalt. De nos jours, il existe trois types de préparation du substrat : les deux premières sont basées sur l'élimination chimique ou la passivation du cobalt présent à la surface du substrat, la troisième consiste à isoler le cobalt de la surface de l'outil en utilisant des revêtements intermédiaires.

Le choix pris dans notre étude s'est porté sur la réalisation d'une zone interfaciale multicouche afin d'améliorer la germination du diamant et d'atténuer les contraintes interfaciales induites par le procédé tout en améliorant l'adhérence finale du revêtement sur le cermet.

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique de l'état de l'art sur la réalisation de barrières de diffusion au cobalt ainsi que sur l'élaboration de couches de diamant microcristallines ou nanocristallines. Le chapitre II est une étude sur la stabilité thermochimique et la réalisation des différentes zones interfaciales envisagées vis-à-vis du substrat et de la couche de diamant. Les conditions de dépôt du diamant seront décrites dans le chapitre III. Ce chapitre comprendra aussi une étude du comportement des couches intermédiaires durant le dépôt CVD. Le chapitre IV est une discussion des résultats obtenus et présente une tentative d'explication des différents mécanismes qui pourraient être mis en jeu lors des dépôts de diamant réalisés au cours de ces travaux.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Introduction

La réalisation d'outils de coupe de plus en plus performants est un besoin vital pour l'industrie aéronautique. Dans un contexte de concurrence mondiale effrénée, l'enjeu est de trouver des solutions techniques nouvelles qui permettent, à la fois de réduire le coût de l'usinage et de garantir la qualité des surfaces usinées. Depuis une vingtaine d'années, des recherches sont réalisées pour recouvrir ces outils du matériau le plus dur à l'état naturel : le diamant. En effet, ce dernier présente des propriétés mécaniques de choix pour une application dans l'usinage, à savoir : la plus haute dureté, un coefficient de frottement faible sur des faces clivées [*Kob05*], une excellente diffusivité thermique de 1200W/m.K pour l'évacuation de la chaleur, une forte inertie chimique,… *[Sou06].*

Deux méthodes industrielles se sont développées pour fabriquer des outils de coupe diamantés :

- les outils PCD (Polycrystalline Diamond) : le diamant est brasé sur l'outil, généralement avec du nickel [*Liu08*], et parfois poli ;
- les outils revêtus : le diamant est déposé par des procédés CVD (Chemical Vapor Deposition) à basse pression.

La méthode de dépôt de diamant par CVD s'est développée pour concurrencer les revêtements PCD. Les dépôts de diamant sont réalisés en diluant un précurseur carboné (fréquemment le méthane) dans du dihydrogène ou un mélange de gaz rares (hélium ou argon) ou neutre (azote) avec du dihydrogène. Le cobalt, présent dans le carbure cémenté, a un effet catalytique sur la décomposition du méthane sous la forme de carbone graphitique *[Mon02]*. Il est donc nécessaire d'isoler le cobalt du carbone pour permettre la germination du diamant. La méthode principalement retenue industriellement est d'éliminer le cobalt en surface de l'outil par gravure chimique avant le dépôt. Cette gravure fragilise la surface du cermet. De plus, cette préparation des substrats est incohérente avec la tendance actuelle au développement des outils à plus haute ténacité, obtenus en augmentant la concentration de liant métallique (i.e. le cobalt). Sur les grains de carbure de tungstène, la germination du diamant est trop faible pour former une couche continue. On est donc contraint d'ensemencer cette surface par des particules de diamant submicroniques. Ces particules de diamant servent de sites de croissance pour le dépôt de diamant. Cette technique permet d'obtenir une couche continue de diamant microcristallin (MCD) mais privilégie l'adhérence mécanique du dépôt (ensemencement) sur une surface fragilisée. Les films de diamant ainsi obtenus ont une épaisseur allant jusqu'à 30µm et présentent, fréquemment, des grains

orientés selon la direction <111>. Cette orientation des grains de diamant entraîne la formation d'une surface rugueuse en 3D (cf Fig. I-1)

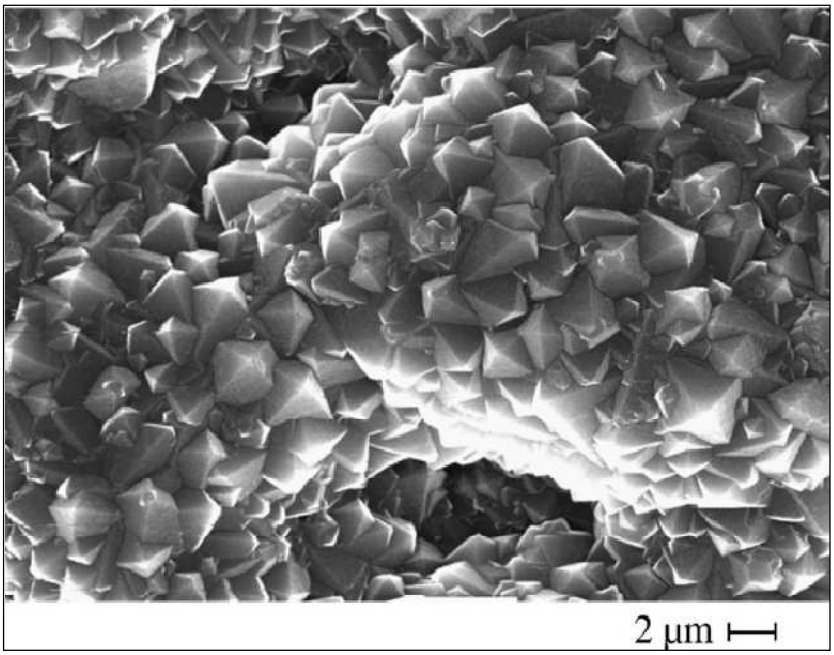


Figure I- 1 : Image MEB d'un revêtement de diamant constitué de grains de diamant facettés dans la direction <111> *[Xu07]*

Les outils recouverts par un dépôt de diamant MCD se révèlent être moins performants que ceux ayant un revêtement PCD. Cette différence de comportement est parfois attribuée à la différence de rugosité *[Net08]*, mais il est aussi possible que les différentes techniques de préparation des outils fragilisent leur surface et donc la tenue finale du dépôt.

I. Sélection des matériaux

I.1. Classification des matériaux durs

H. Holleck a élaboré, par PVD, des revêtements de matériaux durs pour protéger des outils de coupe *[Hol86, Hol95]*. A l'issu de ses travaux, l'auteur a classé ces matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques comme le montre la figure I-2.

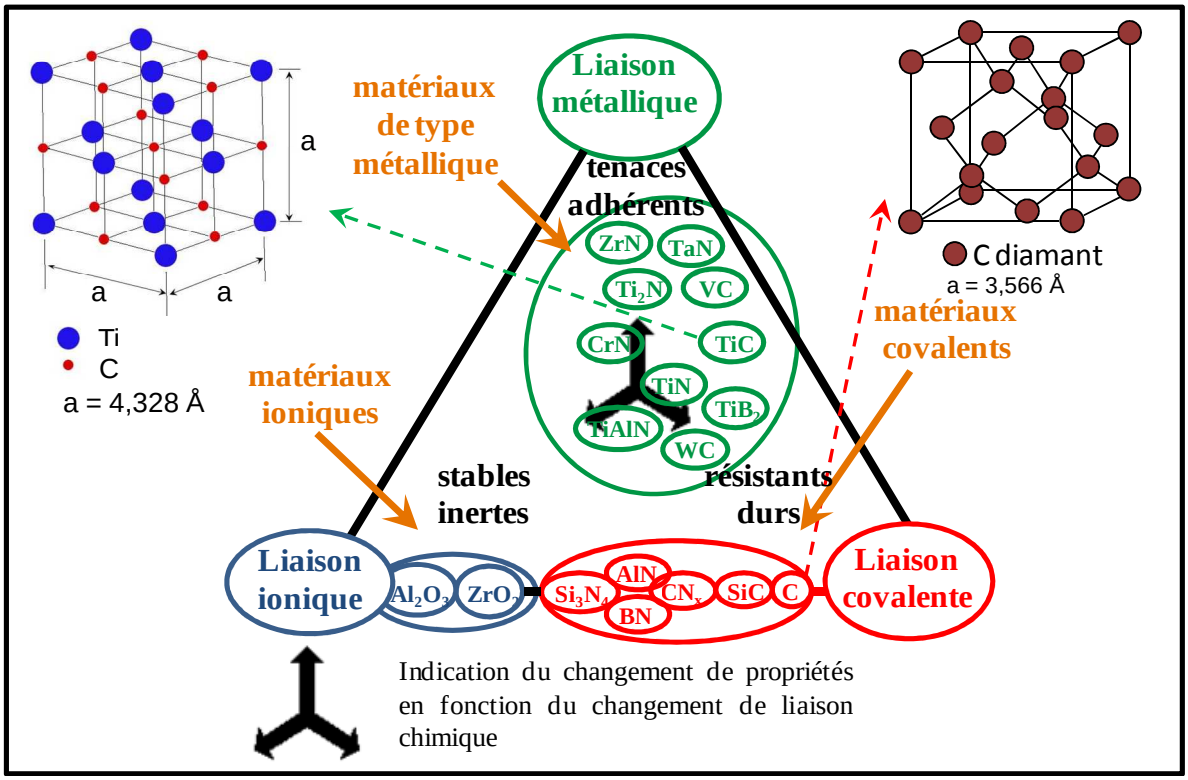


Figure I- 2 : Classement des matériaux en fonction de la nature de leurs liaisons chimiques [Hol95].

Cette classification regroupe les matériaux durs et réfractaires en trois catégories :

• les matériaux **à caractère métallique :** borures, carbures et nitrures de métaux de transition,

• les matériaux **à caractère covalent :** carbures et nitrures de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant,

• les matériaux **à caractère ionique :** oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane… .

La position des matériaux dans la figure I-2 rend compte de la nature de leurs liaisons chimiques et de leurs propriétés.

I.2. Propriétés mécaniques des matériaux durs

Les propriétés physiques tabulées de divers matériaux réputés durs sont résumées dans le tableau I.

Tableau I- 1 : Propriétés thermomécaniques de quelques matériaux durs *[Pie96]*

Type de carbure, nitrure ou borure	Matériaux	Densité	Température de fusion (℃)	Conductivité thermique (W/(m.K))	Coefficient d'expansion thermique (10^{-6}/K)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers ($HV_{0,1}$)	Coefficient de Poisson
Interstitiel	CrB_2	5,22	2170	20,5	10,5	400(1)	2050	
	Cr_3C_2	6,68	1810	21,5	7,9	344-400	1000-1800	
	HfB_2	11,20	3250	126 (1)	5,3 (1)	559 (2)	2900	0,15(2)
	HfC	12,67	3928	20,0	6,6	350-510	2610	0,18-0,2(2)
	HfN	13,80	3387	21,7	6,9	xxx	1630	
	Mo_2C	9,06	2520	21,5	5,1 (3)	535	1550-2450	0,24(4)
	NbB_2	7,21	3050	16,7	8,0	630(1)	2320	
	NbC	7,79	3600	14,2	6,6	338-580	1960	0,21
	NbN	7,30	2400	3,8	10,1	493	1330	
	TaB_2	12,60	3200	10,9	8,2	248	2260	
	TaC	14,50	3950	38,9	7,2	285-560	1670	0,24
	TaN	14,30	3093	8,78	3,2(5)	650(5)	1100	0,21(5)
	TiB_2	4,52	3225 (3)	24,3	6,6	480-563	1500-4500	
	TiC	4,91	3067	21,0	7,4	410-510	2800-3500	0,191
	TiN	5,40	2950	19,2	9,3	251	1800-2100	
	VB_2	5,10	2450 (3)	xxx	7,6	261	2090	
	VC	5,65	2830	38,9	7,2	430	2720	0,22
	VN	6,00	2177	11,3	8,7	357	1420	
	WC	15,80	2785 (3)	63,0	a :5,2 b :7,3	620-720	2200	0,18
	ZrB_2	6,09	3245 (3)	24,3	6,6	540(1)	2250	
	ZrC	6,59	3420	21,0	7,4	350-440	2590	0,191
	ZrN	7,32	2980	20,5	7,2	510(1)	xxx	0,19(6)
Covalent	AlN	3,16	2200	320	2,7	315	1200	
	B_4C	2,52	2450	20-35	4,3	290-450	4800	
	BN	3,48	3000 (sub)	300-600	4,9	650	3000-4300	
	Diamant	3,51	3850 (3) Graphitisation vers 1000℃	600-2100	1	910-1250	10000	0,07-0,16(4-7)
	β-SiC	3,21	2545 (décomposition)	43-145	3,8	430 -475	2450-2820	
	Si_3N_4	3,18	1900	25-36	2,8-3,2	260-330	1600-1800	

(1) Valeurs rapportées par H. Holleck *[Hol86],*
(2) Valeurs rapportées par E. Chabas et al *[Cha06]*
(3) Valeurs issues du Handbook 85th edition,
(4) Valeurs rapportées par A.J. McGinnis et al. *[Gin98]*
(5) Valeurs rapportées par J.F. Guillaumond *[Gui05]*,
(6) Valeurs rapportées par A. J. Perry *[Per90]*,
(7) Valeurs rapportées par Z. Xu et al. *[Xu07-2]*

Ce tableau montre que:

- tous ces matériaux possèdent une dureté et un point de fusion élevés (respectivement > 1000 $HV_{0,1}$ et >2000℃),
- le coefficient de dilation thermique (CDT) augmente, en général, des matériaux à liaison covalente vers les matériaux à liaison métallique.

Il faut cependant garder à l'esprit que ces plages de propriétés sont étroitement liées à la microstructure et au procédé d'élaboration des matériaux massifs. L'application de ces matériaux en tant que couches minces risque donc de modifier leurs propriétés thermomécaniques.

La température de décohésion des substrats de carbure de tungstène lié par du cobalt est d'environ de 1400℃ *[Mon02]*. Il est indispensable d'éviter, lors de la réalisation de la zone interfaciale, la décarburation des carbures cémentés qui peut entraîner la formation des phases ternaires η (Co_3W_3C ou Co_6W_6C) fragilisant l'outil. Cette condition impose l'utilisation de barrières de diffusion au cobalt thermodynamiquement stables vis-à-vis du carbure de tungstène.

I.3. Propriétés et performances recherchées pour les matériaux de la zone interfaciale

Les critères de sélection des matériaux pour la réalisation d'une zone interfaciale permettant la germination puis la croissance du diamant sur des substrats en carbures cémentés sont idéalement de :

- présenter une bonne adhérence avec le substrat,
- être thermochimiquement stables à la température de dépôt du diamant (comprise entre 700 et 950℃ en général),
- limiter ou bloquer la diffusion du cobalt vers la surface du substrat revêtu,
- réduire les contraintes thermomécaniques entre le substrat et le dépôt de diamant,
- favoriser la germination du diamant préférentiellement à celle du graphite.

Diverses contraintes sont rencontrées durant la sélection du ou des matériaux qui seront utilisés comme revêtements. Il est difficile de les satisfaire simultanément, ce qui impose des compromis.

Lors de ses travaux sur la thématique de la protection des outils par des revêtements de matériaux durs et réfractaires élaborés par des procédés PVD, H. Holleck [Hol86] a

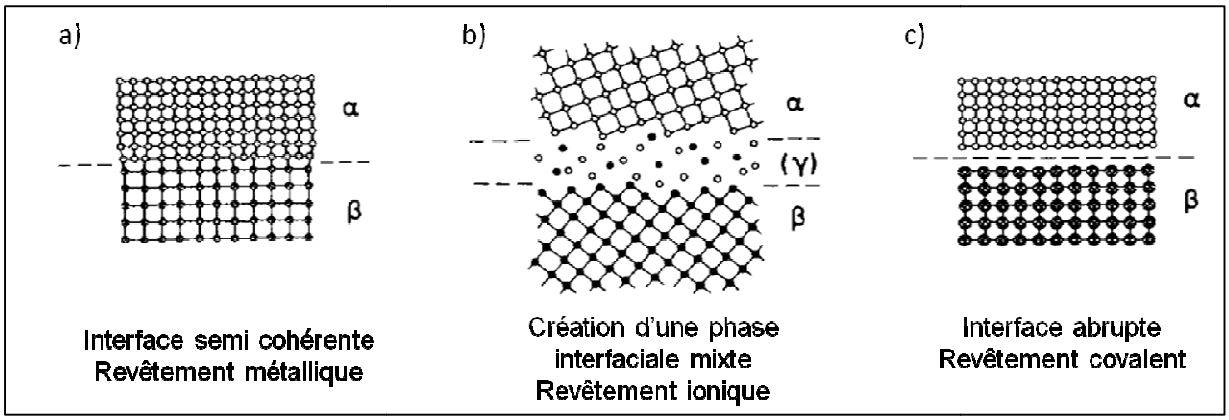
identifié différents types d'interfaces entre un substrat métallique et les différentes familles de ces matériaux (cf. Fig. I-3).

Pour ces substrats, les matériaux possédant un caractère métallique permettent d'obtenir des revêtements très adhérents grâce à la formation d'une interface cohérente ou semi-cohérente (à faible énergie de surface). Dans ce cas de figure, le revêtement se lie chimiquement au substrat (cf. Fig. I-3a).

Les matériaux à caractère ionique présentent une bonne stabilité chimique. Ils ont également une adhérence satisfaisante sur des substrats métalliques car ils réagissent pour former une interface mixte (i.e. il se forme un mélange d'oxydes à l'interface) (cf. Fig. I-3b), mais ils sont fragiles.

Les matériaux covalents possèdent de très bonnes propriétés mécaniques (résistants, durs, …), mais ils ont une faible adhérence sur les substrats métalliques car ils ne se lient que difficilement au substrat (cf. Fig. I-3c).

Dans la réalisation d'une zone interfaciale multicouche, la difficulté consiste à adapter les interfaces successives aux matériaux en présence. C'est ainsi que la création d'une zone interfaciale mixte ne peut se concevoir que par diffusion ou par pseudo-diffusion chimique. La pseudo-diffusion est une diffusion non naturelle, qui est forcée par l'utilisation, par exemple, d'un champ électrique (cas des dépôts ioniques).



<u>Figure I- 3:</u> Les trois types d'interfaces obtenues selon la nature du revêtement utilisé pour protéger un substrat métallique [*Hol86*].

Certains matériaux à caractère métallique réputés durs, comme **le nitrure de tantale**, sont utilisés en micro-électronique en tant que barrière de diffusion entre le cuivre et le silicium *[Gui05]*. De plus, la nature métallique du substrat plaide en faveur des matériaux à caractère métallique pour former des barrières adhérentes avec celui-ci. Les carbures et nitrures de métaux de transition (ex. CrN, TiC, Ti(C,N), TiN, …) *[Lop98, Bia06, Pol06, Pol06-2, Xu07, Man07, Sar08]* sont connus pour être des barrières de diffusion au cobalt, efficaces lors de la réalisation de dépôts de diamant sur des substrats de carbures cémentés. Les travaux de Manaud et al. *[Man07]* ont montré que des revêtements en nitrures de tantale ou

de zirconium de 1 µm d'épaisseur suffisent à bloquer significativement la diffusion du cobalt pour une température de dépôt du diamant de 880℃ p endant 6 h. Ces auteurs ont prouvé que ces deux barrières de diffusion au cobalt présentent un comportement différent durant le dépôt de diamant. Le nitrure de tantale se carbure pour donner TaC dans les conditions de dépôt du diamant (température du substrat de 850℃, précurseurs 1,5 % volumique de méthane dilué dans du dihydrogène et une pression totale de 40 hPa), tandis que le nitrure de zirconium reste stable. Le choix de ces matériaux en tant que barrière de diffusion peut nous permettre d'étudier l'effet de la carburation de la zone interfaciale sur la morphologie du dépôt de diamant.

Il est aussi connu que les métaux de transition, comme par exemple le titane, conduisent à une meilleure densité de germination du diamant que leurs carbures ou nitrures respectifs *[Pol06]*. Dans leurs travaux, Joffreau et al. *[Jof88]* ont mis en évidence des métaux qui favorisent la germination du diamant. Il parait alors nécessaire de s'arrêter sur un revêtement au moins bicouche *[Xu07]* :

- une première couche proche du substrat pour limiter la diffusion du cobalt, qui sera nommée par la suite « la barrière de diffusion au cobalt »
- une seconde couche, sur laquelle se formera le diamant, destinée à améliorer sa germination et son adhérence. Ce revêtement sera nommé « la couche de germination du diamant ».

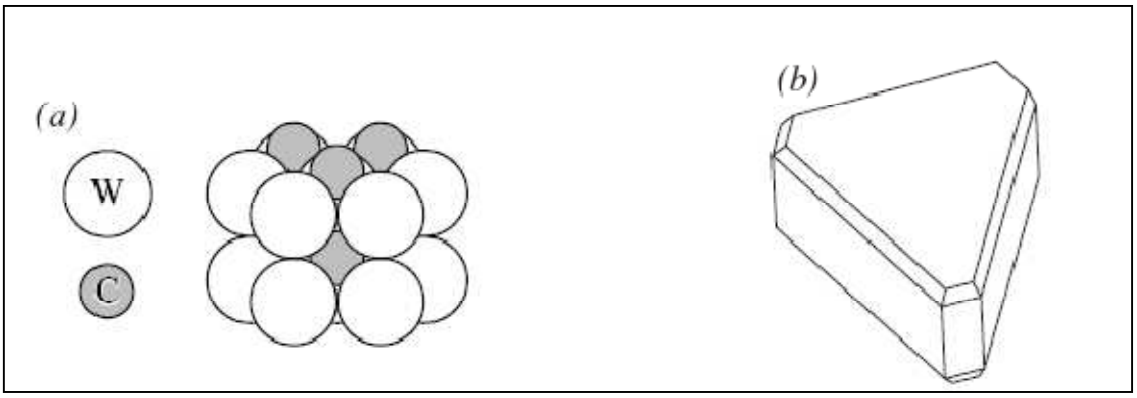
II. Performances des matériaux mis en jeu

II.1. Le cermet WC-Co

Le substrat considéré dans cette étude est un carbure cémenté WC-Co qui se compose de grains de carbure de tungstène de quelques microns cube liés entre eux par du cobalt.

Les grains de carbure de tungstène (WC) possèdent une structure cristalline hexagonale compacte avec empilement de plans de W et de C alternativement selon la direction <001> (cf. Fig. I-4-a). Les paramètres de maille de cette structure sont de a = 2,91 Å et c = 2,84 Å. Celle-ci donne aux monocristaux de WC leur forme caractéristique facettée (cf. Fig. I-4-b).

Le cobalt pur présente une transformation allotropique à 690 K. Pour des températures inférieures à cette transition, le cobalt est sous sa phase ε qui est de structure hexagonale compacte. Au dessus de cette température, la phase α, cubique faces centrées, devient thermodynamiquement stable.



<u>Figure I- 4 :</u> *(a)* Structure cristalline hexagonale du carbure de tungstène et *(b)* forme géométrique des monocristaux *[Bol00]*.

L'augmentation de la teneur en liant dans le cermet augmente la résistance de l'outil de coupe vis-à-vis de la propagation des fissures, mais en diminue sa dureté (cf. tableau 2). Les valeurs des propriétés thermomécaniques des substrats en carbures cémentés du tableau 2 sont données à titre indicatif car elles peuvent varier en fonction de la microstructure du cermet.

Tableau I- 2 : Propriétés thermomécaniques du carbure de tungstène en fonction de la teneur en cobalt *[Pie96]*

Matériaux	Densité	Température de fusion (℃)	Conductivité thermique (W/(m.K))	Coefficient d'expansion thermique (10^{-6}/K)	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers ($Hv_{0,1}$)	Ténacité ($MPa.m^{1/2}$)
WC	15,80	2785 (2)	63,0	a :5,2 b :7,3	620-720	2200	2-4
WC-3%Co	15,25	Décohésion	xxx	5,0*	670	1900	7-8,5
WC-6%Co	14.90	du cermet à	xxx	5,5*	640	1900	8,5-13
WC-12%Co	14,60	partir de 1400℃	xxx	6,2*	570	1400	13-16
Co	8.85	1493	92-100	11,5-14	199-215	160-370	120-150

* Valeurs rapportées par K. Mallika et R. Komanduri *[Mal99]*

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les outils de coupe, parmi lesquelles un procédé de métallurgie des poudres et un procédé MIM (moulage par injection métal). Par le procédé de métallurgie des poudres, les outils en carbures cémentés sont réalisés par compactage de poudre entre 200 et 400 MPa *[Dao09, Fan09]* et à une température de frittage variant de 1400 à 1600℃ *[San06]*. Les outils ayant des formes géométriques complexes et nécessitant une plus grande homogénéité du matériau sont préférentiellement obtenus par injection en utilisant le procédé MIM qui possède aussi un effet bénéfique sur la réduction de la porosité résiduelle (<20%).

Dans le procédé de métallurgie des poudres, le frittage du cermet est composé de plusieurs étapes *[Fre77]*. En effet, au dessous de 800℃, il n'y a quasiment aucun retrait mais la couche d'oxyde superficielle du cobalt est réduite et les contraintes sont relaxées. De 800 à 1100℃, le retrait reste faible et le cobalt mouille la surface du carbure de tungstène. Entre 1100℃ et la température de fusion du cobalt pur, dans les zones où le carbure a une forte énergie de surface, il se dissout dans le liant. La majorité du retrait s'effectue entre 1100℃ et la température de fusion du cobalt, le fr ittage du cermet s'effectue par dissolution – reprécipitation des grains de carbure de tungstène dans le liant liquide. Il existe différents ajouts de frittage soit pour limiter, comme le carbure de vanadium *[Tan97, Hua08, Pet04]*, la coalescence des grains de carbure durant ce phénomène de dissolution-reprécipitation, soit pour la favoriser, comme le nitrure de titane *[Bha92]*. En cas de défaut de carbone, pouvant résulter d'une atmosphère de frittage trop riche en oxygène, il est possible de dissoudre

suffisamment de tungstène dans le cobalt pour conduire à la formation d'une phase η (Co_3W_3C ou Co_6W_6C) qui fragilise de façon notable les outils de coupe.

De nos jours, il est possible de réaliser des poudres nanométriques de carbure de tungstène ou de mélange carbure de tungstène-cobalt par le procédé de « Spray Conversion ». Cette technique consiste à pulvériser une solution contenant un mélange de sels de tungstène et de cobalt, puis de convertir thermochimiquement les poudres obtenues en WC-Co sous une atmosphère carbonée (souvent un mélange CO/H_2) *[Sud98]*. Cependant, la diminution de la taille des grains de micrométrique à nanométrique entraîne une augmentation de leur énergie de surface et donc de leur réactivité. Cette élévation de la réactivité des poudres provoque, dans les conditions classiques de frittage du cermet, un fort grossissement des grains de WC dont la taille peut atteindre 7µm sans ajout de carbure de vanadium [*Hew09*, *Moh96*]. Pour l'instant seul le frittage flash permet de minimiser le grossissement des grains de carbure de tungstène à une taille submicronique (i.e. d'environ 100nm de long) *[Wu04]*. Ce changement de microstructure entraîne une modification des propriétés, ainsi un cermet contenant 10% de cobalt avec une taille de grains submicronique possède des propriétés mécaniques proches du cermet WC-3%Co obtenu dans les conditions classiques.

II.2. Les couches interfaciales

II.2.a. Les barrières de diffusion au cobalt

Compte tenu des travaux antérieurs rappelés en I-3, on se limitera pour notre étude aux barrières de diffusion au cobalt en nitrures de tantale et de zirconium du fait de leurs stabilités chimiques et de leurs adhérences au cermet WC-Co.

II.2.a.i. Structures cristallines

Le nitrure de tantale TaN présente deux formes allotropiques :

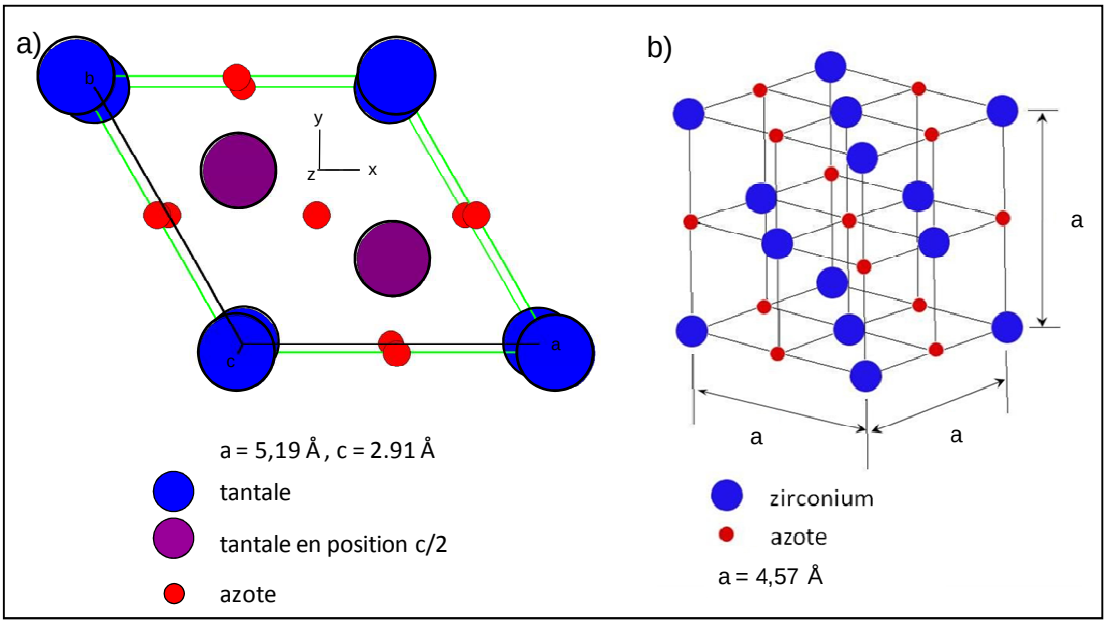
- le θ-TaN qui cristallise dans le système hexagonal compact (hc) (*P6/mmm*),

- le δ-TaN_{1-x} qui cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc) (*Fm3m* Fiche JCPDS 00-049-1283).

La forme stable à basse température du nitrure de tantale est la forme hexagonale compacte où l'azote occupe les sites octaédriques. Son groupe d'espace est le *P6/mmm* avec les

paramètres de mailles a = 5,19 Å et c = 2,91 Å (fiche JCPDS 00-039-1485). Cette structure cristalline est représentée en figure I-5a.

Le nitrure de zirconium cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl avec un paramètre de maille (a) de 4,58 Å. Son groupe d'espace est le *Fm3m.* Le réseau cristallin du ZrN, représenté en figure I-5.b, est constitué d'un système cubique à faces centrées (cfc) d'atomes de zirconium et d'atomes d'azote qui occupent tous les sites octaédriques.



<u>Figure I- 5 :</u> a) Structure de nitrure de tantale en phase hexagonale, groupe d'espace *P6/mmm* et b) structure du nitrure de zirconium en phase cubique faces centrées de type NaCl, groupe d'espace *Fm3m*.

II.2.a.ii Quelques caractéristiques de ces nitrures.

Les nitrures de tantale et de zirconium sont classés en tant que matériaux à caractère métallique notamment de par leurs propriétés électriques ou thermiques *[Pie96]*. Selon H. O. Pierson *[Pie96]*, ces matériaux massifs ont respectivement une résistivité électrique et une conductivité thermique de 135 à 250 µΩ.cm et de 8,78 W/m.K pour TaN et de 7 à 21 µΩ.cm et de 20,5 W/m.K pour ZrN. Les plages de valeurs pour ces propriétés sont liées à la microstructure des matériaux. Cependant, ces matériaux présentent aussi des degrés de liaison covalente et de liaison ionique qui expliquent leurs propriétés mécaniques élevées.

Les diagrammes de phase binaires Ta-N et Zr-N sont présentés sur la figure I-6. Ils montrent que ces nitrures présentent des domaines d'écart important à la stœchiométrie en azote. Le domaine d'existence de la phase cfc du nitrure de zirconium ZrN_{1-x} (x compris entre 0 et 0,33) est plus important que celui de la phase hc du TaN (cf. Fig. I-6) *[Mas90]*.

Cependant, seul le tantale peut former un nitrure intermédiaire Ta_2N. Enfin, l'azote possède une grande solubilité dans les deux métaux (14 %at et 24 %at respectivement pour le tantale et le zirconium en phase α). Il faudra donc lors de l'élaboration de ces nitrures en couches minces par pulvérisation réactive magnétron *[Man07]* contrôler soigneusement la pression partielle de diazote injecté.

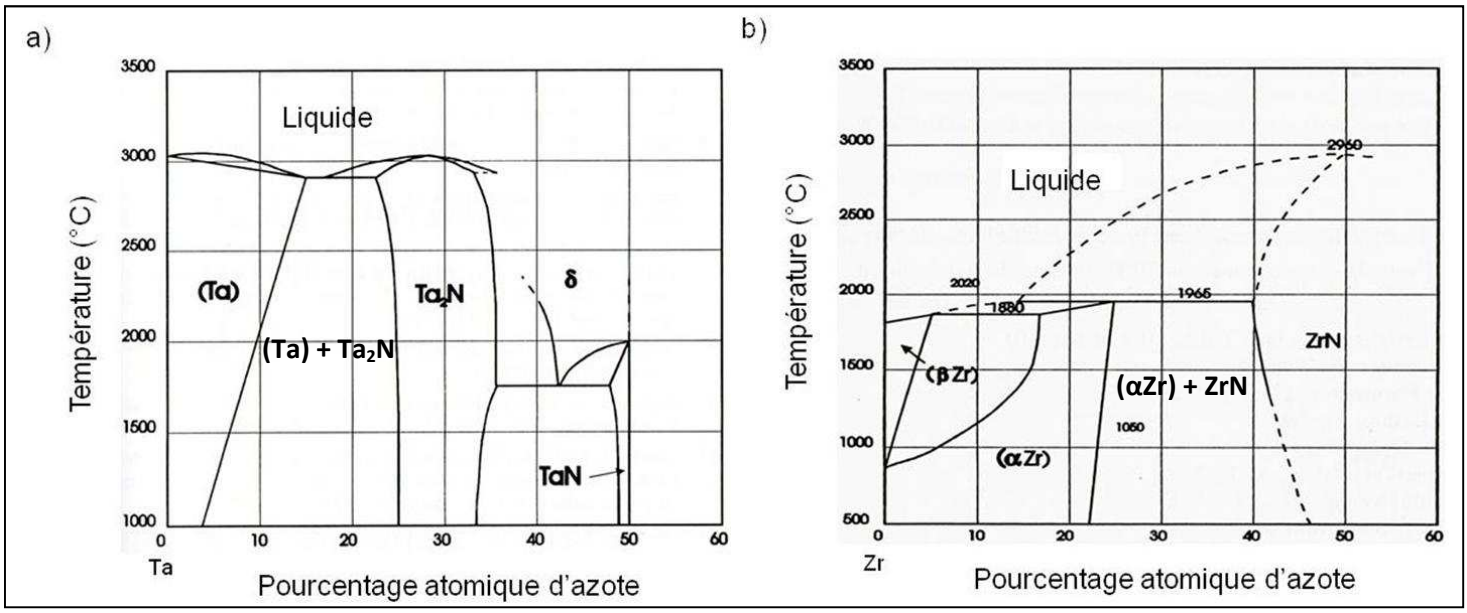


Figure I- 6 : Diagrammes de phases des systèmes (a) Ta-N et (b) Zr-N *[Pie96]*

II.2.b. Les revêtements bénéfiques à la germination du diamant

Joffreau et al. *[Jof88]* ont étudié l'influence, sur la densité de germination du diamant et la taille des grains formés, de la solubilité du carbone dans divers métaux massifs et leurs carbures. Dans le cas de la réalisation du dépôt de diamant sur un métal, la source de carbone, nécessaire à la croissance du film, sert aussi à carburer la surface du substrat. Les auteurs ont distingué plusieurs cas typiques de germination :

- les métaux qui se carburent peu,
- les métaux qui forment une couche épaisse de carbure,
- le cas du molybdène qui ne forme pas un carbure de type MC comme les autres métaux étudiés (M=Hf, Nb, Ta, Ti ou W), mais Mo_2C.

Les métaux, dont le carbure possède un faible coefficient de diffusion du carbone, solubilisent peu cet élément. C'est pourquoi ils ne forment qu'une couche mince de carbure et les zones en sursaturation en carbone sont peu nombreuses. Ceci conduit à une faible densité de germes et à la croissance des gros grains de diamant (cf. tableau I-3).

Les métaux, dont les carbures ont un coefficient de diffusion du carbone élevé, le dissolvent principalement pour former leurs carbures. L'accroissement de la couche de carbure a pour effet de diminuer le gradient de diffusion en carbone et donc de limiter sa

diffusion. Des zones de sursaturation en cet élément apparaissent et se répartissent de façon homogène sur la surface. Ceci conduit à une germination importante et à la formation de grains de diamant plus petits que dans le cas précédent. Dans le cas du titane massif, son carbure (TiC) diffuse tellement le carbone que la saturation du substrat massif n'est pas atteinte après 24 heures de dépôt [*Jof88*].

Seul le molybdène permet, selon ces auteurs, d'obtenir une couche continue de diamant dès 16 heures de dépôt. Seule la phase Mo_2C a pu être identifiée sous de telles conditions. De plus, ce carbure de molybdène possède un coefficient de diffusion intermédiaire par rapport à ceux des autres métaux (cf. tableau I-3). Ceci conduit au fait que la durée de carburation de la surface du molybdène est suffisamment longue pour induire une densité de germes du diamant conséquente et homogène. De plus, il se sature suffisamment rapidement en carbone pour permettre la croissance des grains de diamant ainsi germés.

Tableau I- 3 : Influence de la vitesse de diffusion du carbone sur la germination et la croissance d'un dépôt de diamant d'après les travaux de Joffreau et al. *[Jof88]*.

Substrat	Carbures formés	Coefficient de diffusion du C dans le carbure (en cm²/s)		Densité de germes de diamant (en germes/cm²)			Taille moyenne des grains de diamant (en µm)		
		métal	carbures	5h	16h	24h	5h	16h	24h
Hafnium	HfC	9.10^{-11}	---	260	280	---	10	40	---
Molybdène	Mo_2C	3.10^{-9}	8.10^{-12}	15000	couche continue	couche continue	5	couche continue	couche continue
Niobium	Nb_2C NbC	5.10^{-11}	--- 1.10^{-12}	1000	190	120	6	50	90
Tantale	Ta_2C TaC	2.10^{-9}	4.10^{-14} 2.10^{-14}	80	120	90	10	45	95
Titane	TiC	$1.-10^{-6}$	1.10^{-8}	50	250	420	8	35	50
Tungstène	W_2C WC	1.10^{-11}	--- 2.10^{-13}	120	100	100	10	55	100

L'étude réalisée par ces auteurs montre que, pour obtenir une bonne densité de germes du diamant, le choix du substrat doit prendre en compte le compromis suivant :

- Le substrat doit présenter une solubilité suffisante en carbone pour que les sites de sursaturation en cet élément, qui permettent de créer les germes de diamant, soient répartis de manière homogène.
- Cette solubilité doit être relativement modérée de manière à limiter la dissolution des germes de diamant, qui servent à initier la croissance du dépôt, au bénéfice de la formation du carbure.

Dans le cas de la réalisation d'un dépôt de diamant sur un substrat en carbure de tungstène-cobalt recouvert par une barrière de diffusion au cobalt et une couche de germination, seuls les deux revêtements peuvent se carburer. La solubilité en carbone de la couche de germination dépend du carbure formé, mais aussi de son épaisseur. Il devient donc possible d'utiliser des métaux à fort coefficient de diffusion du cobalt, comme le titane, pourvu que l'épaisseur de cette couche soit bien maitrisée.

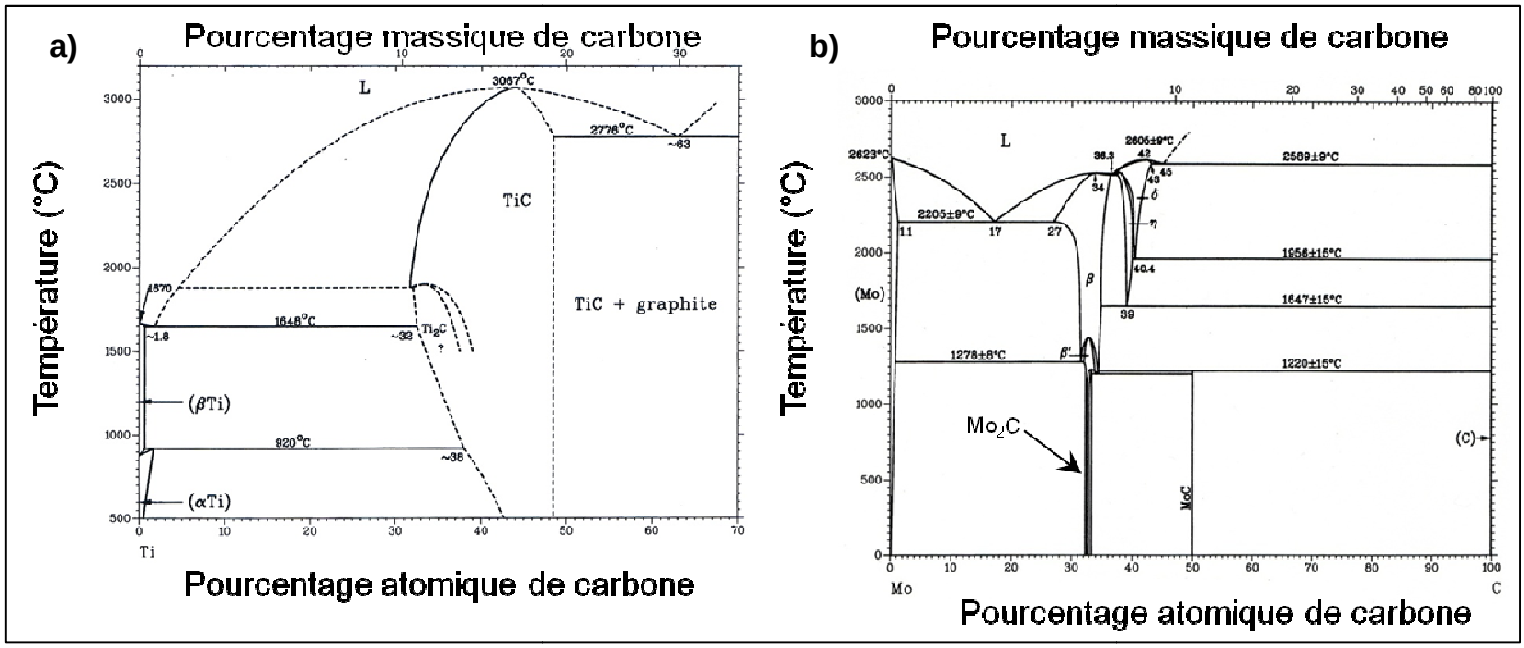


Figure I- 7 : Diagrammes de phases des systèmes (a) Ti-C et (b) Mo-C [Mas90].

Compte tenu de ce qui a été décrit précédemment, nous envisageons, pour accueillir le film de diamant, de déposer une zone interfaciale bicouche. Dès lors se pose la question des contraintes thermomécaniques engendrées dans un tel système.

II.2.c. Les contraintes résiduelles

Ce système bicouche ne doit pas seulement assurer les fonctions de barrière de diffusion au cobalt et de couche de germination du diamant, mais il doit, si possible, servir de « zone tampon » entre le substrat et le diamant.

La réalisation de la couche de diamant par CVD nécessite des températures de dépôt communément comprises entre 600 et 900℃. Cela entraîne la formation de contraintes interfaciales, principalement d'origine thermomécanique, qui s'établissent entre le substrat et le revêtement durant le refroidissement. Le refroidissement de la pièce revêtue entraîne une "contraction" de l'ensemble. Cependant, les deux matériaux n'ont pas forcément le même coefficient de dilatation thermique (CDT). Si le substrat possède un CDT

supérieur à la couche, par exemple celle en diamant, il se contracte plus que la couche durant le refroidissement, ce qui induit une mise en compression du dépôt par le substrat. Dans le cas inverse, la couche subit une mise en tension par le substrat.

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

$$\boldsymbol{\sigma_{couche}} = \int_{\text{Température de dépôt}}^{\text{Température ambiante}} \left(\frac{\mathbf{E_{couche}}}{\mathbf{1-\upsilon_{couche}}}\right).\left(\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{substrat}}(\mathbf{T}) - \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{couche}}(\mathbf{T})\right).\mathbf{dT} \qquad (1)$$

avec ν_x, E_x et α_x sont respectivement le coefficient de Poisson, le module d'Young et le coefficient de dilatation thermique (CDT) (x = couche ou substrat).

Pour pouvoir estimer les contraintes thermomécaniques entre un substrat dont l'épaisseur n'est pas élevée vis-à-vis de celle de la couche ou entre deux couches d'épaisseur proche, l'équation (1) est modifiée en *[Gin98]* :

$$\boldsymbol{\sigma_A} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{e_A}}.\int_{\text{Température de dépôt}}^{\text{Température ambiante}} \left(\frac{\mathbf{1-\upsilon_A}}{\mathbf{e_A.E_A}} + \frac{\mathbf{1-\upsilon_B}}{\mathbf{e_B.E_B}}\right)^{-1}.\left(\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{B}}(\mathbf{T}) - \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{A}}(\mathbf{T})\right).\mathbf{dT} \qquad (\mathbf{2})$$

avec : e_x : l'épaisseur de la couche,

A et B désignent respectivement les couches supérieures et inférieures.

En considérant que le coefficient de dilatation thermique des couches est invariable en fonction de la température, l'expression devient :

$$\boldsymbol{\sigma_A} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{e_A}}.\left(\frac{(\boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{B}} - \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{A}}).\mathbf{\Delta T}}{\frac{\mathbf{1-\upsilon_A}}{\mathbf{e_A.E_A}} + \frac{\mathbf{1-\upsilon_B}}{\mathbf{e_B.E_B}}}\right) \qquad (\mathbf{3})$$

Dans le cas de l'estimation des contraintes thermomécaniques qui se formeront à l'interface entre le diamant et le substrat revêtu, il faut que ce dernier ait un CDT proche de celui du diamant (10^{-6}/K), un module d'Young et un coefficient de Poisson faibles. Aucun des matériaux durs à caractère métallique ne répondent à toutes ces exigences. Cependant, le nitrure et le carbure de tantale ainsi que le carbure de molybdène Mo_2C (cf. tableau I-1) présentent les propriétés thermomécaniques les mieux adaptées pour accommoder ces contraintes.

Z. Xu et al. *[Xu07-2]* ont estimé, grâce à l'équation (3), les contraintes thermomécaniques entre un substrat en WC-6% Co d'épaisseur supposée infinie et une

couche de diamant à **-3,48GPa** pour un dépôt réalisé à **600℃** . Cette valeur négative signifie que la couche de diamant est en compression par rapport au substrat qui lui est en tension. A. J. McGinnis et al. *[Gin98]* ont effectué le même calcul pour un dépôt de 5 µm d'épaisseur de diamant sur un substrat en molybdène. Ces auteurs ont considéré qu'il se formait une couche continue de carbure de molybdène (Mo_2C) de 5 µm d'épaisseur à l'interface entre le substrat et le revêtement. Ils ont estimé, avec l'équation (4), la contrainte thermomécanique entre la couche de carbure de molybdène et la couche de diamant à **-2,47GPa** pour un dépôt effectué à **900℃** . Comme les contraintes thermomécaniques augmentent avec l'élévation de la température du dépôt, la présence d'une couche intermédiaire de carbure de molybdène de 5 µm d'épaisseur permettrait, selon ce calcul, d'atténuer ces contraintes de plus de 1GPa à l'interface avec le revêtement diamant par rapport à un substrat en WC-Co directement revêtu par du diamant.

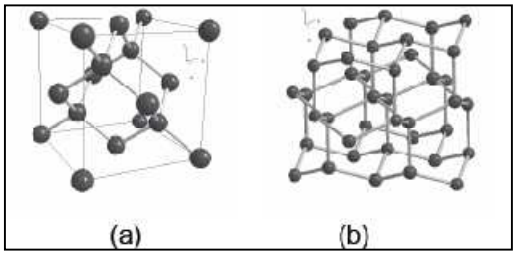
II.3. Le diamant

II.3.a. Les propriétés du diamant

Le diamant est une forme métastable du carbone. Il existe plusieurs variétés allotropiques du diamant, dont deux représentées à la Figure I- 8 :

- Le diamant cubique qui cristallise dans le système cubique faces centrées où les atomes de carbone occupent la moitié des sites tétraédriques. Son paramètre de maille est de a = 3,567 Å et son groupe d'espace est le $Fd\bar{3}m$.
- Le diamant hexagonal ou lonsdaleite, élément natif très rare *[wik]*. Sa structure cristalline est analogue à celle d'une structure de type wurtzite qui serait composée uniquement d'atomes de carbone.

Pour les deux variétés allotropiques, chaque maille élémentaire de diamant est composée de 8 atomes de carbone, chaque atome possède ainsi 4 proches voisins liés entre eux par une liaison sp^3 purement covalente (d_{C-C} = 1,5 Å) *[Rey07]*. Ces deux structures du diamant possèdent aussi la même densité.



<u>Figure I- 8 :</u> Structures allotropiques du diamant (Z=4). Diamant cubique (à gauche) et diamant hexagonal (à droite) *[Rey07]*.

Le diamant cubique est le matériau massif possédant la plus grande dureté connue. Il possède aussi une conductivité thermique excellente de 1200 W/m.K [Pie96] soit environ le triple de celle du cuivre (400 W/m.K). Dans la maille du diamant, les atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons sp^3 purement covalentes d'où son inertie chimique.

Cependant ce matériau présente divers inconvénients qui limitent son utilisation en tant que revêtement d'outils de coupe :

- Le diamant est une phase métastable du carbone. Il est sensible aux traitements thermiques qui peuvent, sous vide ou en atmosphère contrôlée, conduire à sa graphitisation *[Mic06]* ou à son oxydation à l'air ambiant qui débute dès 600℃. Ceci implique un contrôle de la température de l'outil durant l'usinage et l'utilisation d'un flux gazeux protecteur ou d'un lubrifiant par exemple.
- Le carbone étant un élément léger, il peut diffuser de la surface de l'outil en diamant vers les copeaux du matériau usiné. Les outils diamantés ne peuvent donc pas façonner les matériaux à fort coefficient de diffusion du carbone, comme le titane, sans s'user prématurément avec l'élévation de la température entre l'outil et la pièce à mettre en forme [*Bou05, Ask07*].

II.3.b. Le dépôt de DLC (Diamond-Like Carbon)

Les dépôts de DLC sont des dépôts amorphes de carbone. Ces revêtements sont constitués d'un mélange de deux hybridations du carbone (cf. Figure I- 9):

- le carbone sp^2 (est présent dans les feuillets de graphènes),
- le carbone sp^3 (qui permet la formation du diamant).

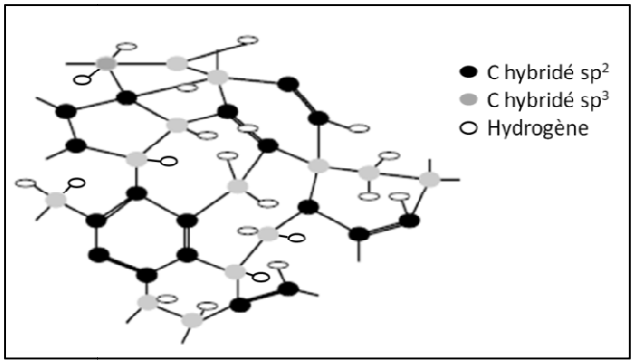
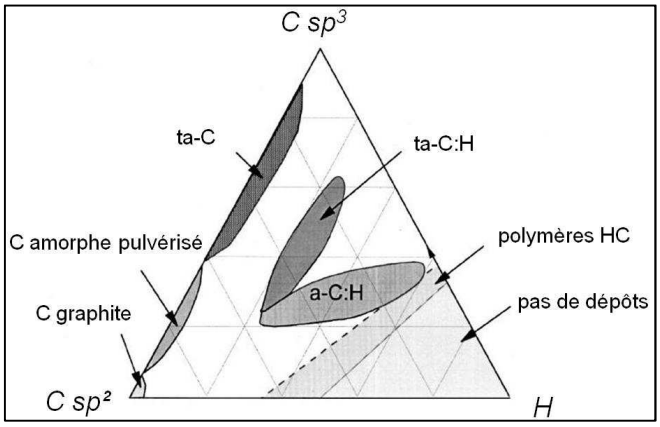


Figure I- 9 : Représentation schématique de la structure des revêtements DLC *[Cho04]*

Ils sont obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence ou par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma radiofréquence. Les propriétés des dépôts de DLC varient

en fonction du rapport sp^2/sp^3. Les dépôts de carbone tétraédrique amorphe hydrogéné (ta-C:H) ou non (ta-C) possèdent des duretés et des modules d'Young réduits (définis par $E^* = \frac{E}{1-\nu}$, avec E et ν respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson) plus élevés que les dépôts de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) ou non (a-C). La figure I-10 représente les différents types de dépôts DLC possibles. Ces films possèdent de bonnes propriétés mécaniques qui restent toutefois inférieures à celles du diamant. La présence de carbone hybridé sp^2 permet d'assurer un effet de lubrifiant solide. B. Yang et al. *[Yan07]* ont mesuré, pour un dépôt de carbone amorphe, par la méthode pion sur disque un coefficient de frottement de 0,15 contre un alliage d'aluminium alors que le cermet WC-6%Co possède un coefficient de frottement compris entre 0,6 et 0,8 contre un alliage d'aluminium contenant 0,25% de fer et 0,18% de silicium [*Jia06*].



<u>Figure I- 10 :</u> Diagramme de phase ternaire des dépôts de carbone amorphe. Les trois sommets correspondent respectivement au diamant (C sp^3), au graphite (C sp^2) et aux hydrocarbures (H) [*Fer00*]

II.3.c. Le dépôt de diamant microcristallin (MCD)

Les dépôts de diamant microcristallins (MCD) sont constitués par définition de grains de diamant de taille micrométrique. La morphologie de ces grains de diamant dépend fortement des conditions d'élaboration du dépôt. Les revêtements peuvent être extrêmement rugueux (cf. Fig. 1), avec l'apparition des faces (111) ou avec des faces planes lorsqu'ils contiennent principalement des faces (100) (cf. Fig. I-11). Les différentes conditions d'élaboration des dépôts de diamants par CVD assistée par micro-ondes sont détaillées dans le chapitre III au paragraphe I.1.a

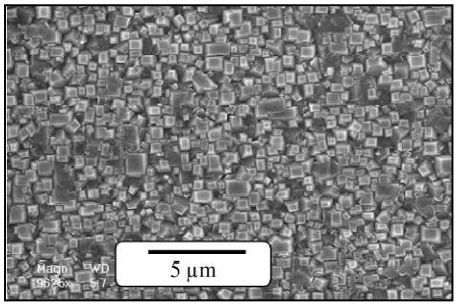


Figure I- 11 : Grains de diamant facettés (100) [*Cho04-2*].

Wild et al. *[Wil90]* ont étudié la texture cristallographique des films de diamant. Leurs expériences ont abouti à deux conclusions :

- La croissance de la couche de diamant obéit à un modèle de type Van der Drift. Les premiers germes de diamant possèdent une orientation cristalline quelconque. Du fait de la croissance colonnaire des grains, seuls ceux possédant la vitesse de croissance perpendiculairement à la surface la plus importante pourront se développer. Ce phénomène conduit à une texturation marquée du dépôt.
- Les différentes morphologies des dépôts de diamant s'expliquent en fonction du rapport entre les vitesses de croissance des faces (100) et (111), qui dépend des paramètres expérimentaux. Les auteurs ont donc introduit le paramètre α qui relie ce rapport de vitesse à la morphologie des grains de diamant. Ce paramètre est défini par l'équation suivante :

$$\alpha = \sqrt{3}\frac{v_{100}}{v_{111}} \qquad (5)$$

avec v_{100} et v_{111} les vitesses de croissance des faces (100) et (111) respectivement.

La figure I-12 présente les différentes morphologies des grains de diamant en fonction du paramètre α. Lorsque α = 1, les grains sont cubiques alors que pour α = 3 ils deviennent octaédriques. Pour une valeur de α intermédiaires, les grains présentent une morphologie cuboctaédrique.

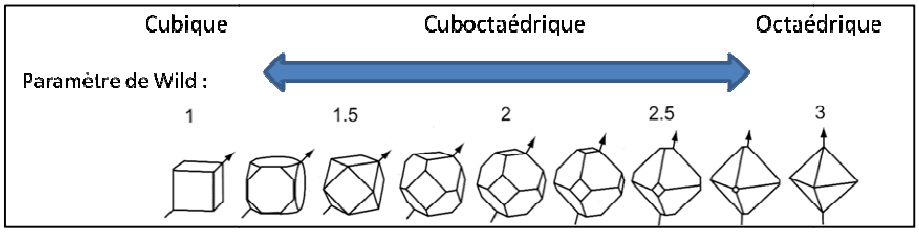
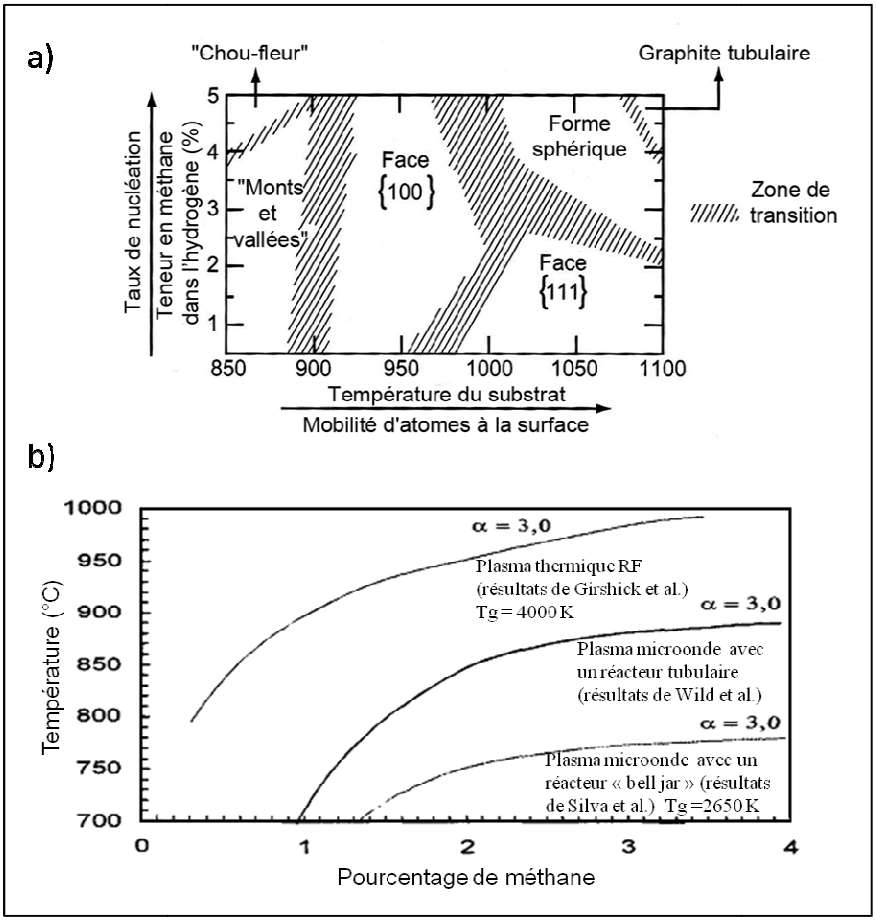


Figure I- 12 : Les différentes morphologies des grains de diamant de cubique (faces (100)) à octaédrique (faces (111)) en fonction de la valeur du paramètre de Wild *[Wil90]*.

Zhu et al. *[Zhu90]* ont classé les différentes morphologies des dépôts de diamant en fonction des conditions de température et de dilution du méthane dans le dihydrogène (cf. Fig. I-13-a). Les dépôts sont obtenus sur des wafers de silicium dans un réacteur tubulaire. Leurs résultats montrent que le passage des faces (100) vers les faces (111) n'est possible que pour une dilution du méthane dans le dihydrogène comprise entre 0,5 et 2,5 %. Cette transition s'obtient en élevant la température du substrat et elle est facilitée par la diminution de la teneur en méthane. Cependant, F. Silva et al. *[Sil96]* ont constaté que les conditions nécessaires pour obtenir un dépôt de diamant constitué de faces (111) (i.e. α = 3) varient en fonction du réacteur employé (cf. Fig. I-13-b). Ils ont aussi montré que la puissance micro-ondes permet de modifier les domaines d'existence des différentes morphologies des dépôts de diamant.



<u>Figure I- 13 :</u> a) Domaines d'existence des différentes morphologies du diamant dans un réacteur tubulaire *[Zhu90]* et b) conditions de température et de dilution du méthane dans le dihydrogène pour obtenir du diamant de morphologie octaédrique (α = 3) selon le type de réacteur employé *[Sil96]*. Ces dépôts sont obtenus sur des wafers de silicium.

L'obtention d'un revêtement diamanté de bonne qualité est maitrisée depuis plusieurs années. En 1998, K. Mallika et al. *[Mal99, 99-2]*, qui définissent leur facteur de qualité par le

pourcentage de l'intensité du pic du diamant par rapport à celle de la bande G du carbone graphitique (cf. annexe II.2 sur la spectroscopie Raman), ont formé sur nitrure de silicium un dépôt de diamant avec un facteur de qualité de ~0,93. La Figure I- 14 représente une série de spectres Raman issus des résultats de K. Mallika et R. Komanduri *[Mal99]* pour des dépôts de diamant sur des carbures cémentés liés avec 3, 6 et 12 % de cobalt. Malgré une élimination du cobalt de la surface par un traitement acide, l'augmentation de la teneur en liant dans le substrat entraîne une augmentation de l'intensité du pic de carbone graphitique, ce qui traduit sa diffusion vers l'interface avec le diamant, ainsi qu'un déplacement du pic du diamant vers la droite (« blue shift »), indiquant une élévation des contraintes interfaciales.

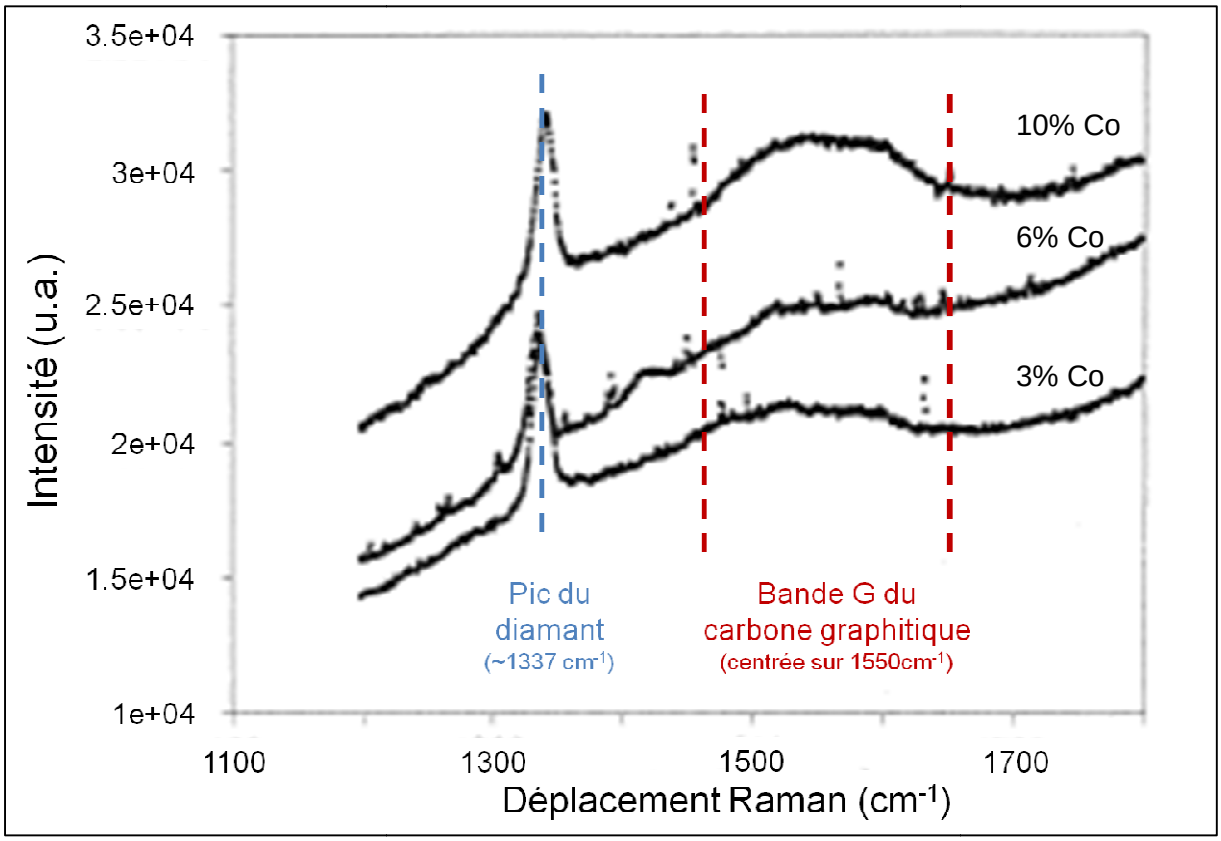


Figure I- 14 : Spectres Raman des dépôts de diamants sur du carbure de tungstène en fonction de la teneur en cobalt après une gravure acide du liant [Mal99].

L'adhérence de ces dépôts est mesurée de façon « qualitative » par comparaison de la propagation des fissures radiales et de la délamination des dépôts de diamant par des tests de microdureté *[Xu07, Mal99,-2, Mal01, Sun03]*. K. Mallika et R. Komanduri *[Mal99]* ont constaté que l'augmentation de la teneur en cobalt des substrats dégrade aussi l'adhérence de leurs revêtements diamantés. Cependant, contrairement à la technique du scratch-test, il n'y a pas de normalisation de ces essais. Les auteurs utilisent aussi bien des indenteurs Brinell (indenteur sphérique généralement en carbure de tungstène de 10 mm de diamètre),

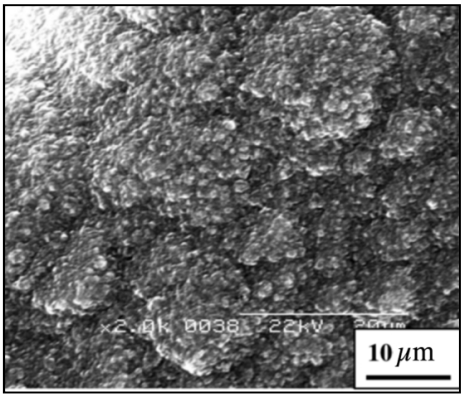
Rockwell A ou C (Cône de diamant de section circulaire à pointe arrondie sphérique de 0,2 mm) ou Vickers (pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136°).

L'usure des dépôts est évaluée par les tests d'usures classiques comme la technique pion sur disque *[Jia06, Kob05],* mais de nombreux auteurs réalisent directement des essais de coupe *[Pol06, Kob05, Pol02, Pol03, Pol04, Ito99, Cab06, Hu07, Alm06]*. Malheureusement, aucune norme n'est définie pour ces essais (matériau à usiner, vitesse et profondeur de coupe, …). La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que lors de ces essais les revêtements MCD permettent de doubler la durée de vie des outils en carbures cémentés *[Cab06, Pol06-3]*. La fin de vie de l'outil est toujours provoquée par la délamination du revêtement, ce qui traduit un manque d'adhérence sur le substrat *[Hu07, Hu08, Cho05]*. De plus, ils se montrent moins performants que les outils PCD *[Hu07, Hu08].*

Afin d'améliorer la tenue des revêtements de diamant, des études ont porté sur la formation de dépôts de diamant avec des grains de tailles nanométriques.

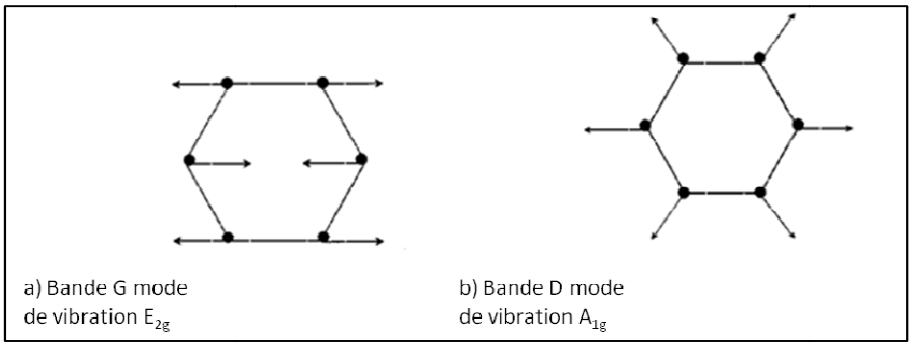
II.3.d. Le dépôt de diamant nanocristallin (NCD)

O. A. Williams et al. *[Wil06]* ont observé que les dépôts de diamant nanocristallin (ou NCD) sont constitués de grains de diamant de taille nanométrique (i.e. inférieure à 100 nm) liés entre eux par des joints de grains constitués de *diamond-like carbon* (DLC). Les différentes conditions d'élaboration de ces revêtements sont détaillées en annexe I.2.c. La micrographie MEB d'un dépôt de diamant NCD (cf. Fig. I-15) montre une morphologie « chou fleur » des clusters de grains de diamant de taille nanométrique. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence que les clusters de diamant NCD peuvent, selon les conditions d'élaboration, être texturés *[Sil05]* ou non *[Ask08]*.



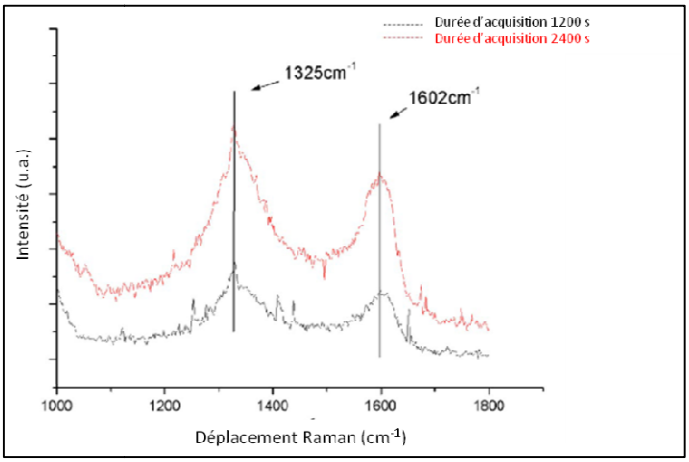
<u>Figure I- 15 :</u> Micrographie MEB d'un dépôt de diamant NCD [*Par03*]

Comme le dépôt contient désormais du DLC, la bande G du carbone sp² sur les spectres Raman est fortement exacerbée. A. C. Ferrari et J. Robertson *[Fer00]* et G. Gouadec *[Gou01]* soulignent que comme le DLC est un composé amorphe contenant un mélange de liaison de type sp² (pouvant former des graphènes) et sp^3, il comporte aussi la bande D du carbone hybridé sp². Cette bande provient du mode de vibration A_{1g} du réseau du graphène, représenté en Figure I- 16.b, qui ne se produit que dans les composés carbonés fortement désordonnés.



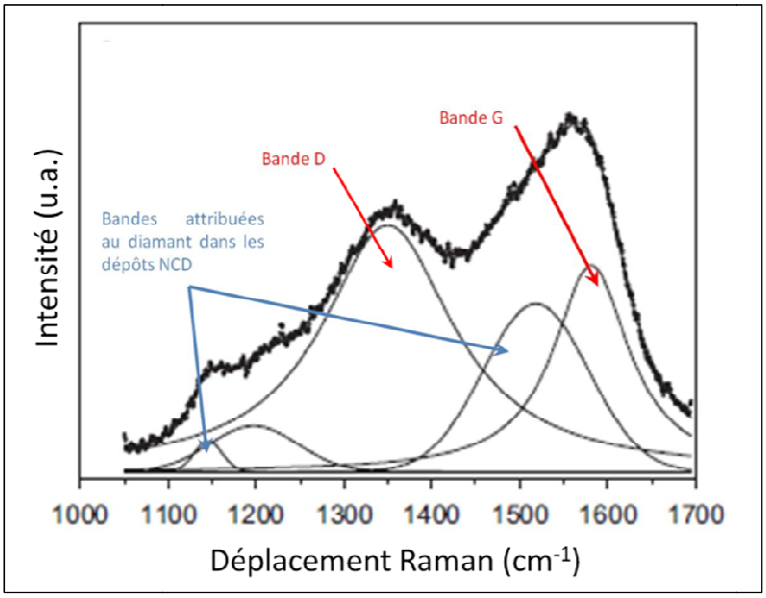
<u>Figure I- 16 :</u> Représentation schématique des modes de vibration E_{2g} et A_{1g} du carbone graphitique donnant, respectivement, les bandes G et D par spectroscopie Raman *[Fer00]*

A.C. Ferrari et J. Robertson *[Fer00]* précisent que la spectroscopie Raman est plus sensible au carbone hybridé sp² que celui hybridé sp^3. F. Silva et al. *[Sil96]* rapportent que cette différence de sensibilité est estimée pour être d'environ 75 fois en faveur du carbone sp². La raie du diamant sera donc fortement atténuée voire complètement masquée par la bande D. Ce phénomène est observé sur le spectre Raman, acquis par K.W. Sun et al. *[Sun08],* d'un nano-cristal de diamant (cf. Figure I- 17).



<u>Figure I- 17</u> : Spectre Raman d'un grain de diamant de 35 nm de diamètre selon les durées d'acquisition de 1200s et de 2400s *[Sun08]*.

Même si l'efficacité de la spectrométrie Raman semble compromise pour caractériser les dépôts de diamant NCD, à cause de la difficulté pour distinguer le pic du diamant noyé dans les raies carbone sp², l'intérêt de cette technique réside dans l'apparition de deux bandes caractéristiques du dépôt NCD. Ces deux bandes apparaissent dans des épaulements de la bande D entre 1140-1200 cm^{-1} et de la bande G entre 1450-1500 cm^{-1} et nécessitent une déconvolution des pics. F.A. Almeida et al. *[Alm07]* rapportent que ces bandes sont, normalement, assignées à la vibration C-H du trans-polyacetylène [trans-$(CH)_n$], mais elles sont largement acceptées comme représentatives du dépôt NCD. La Figure I- 18 est un spectre Raman d'un dépôt de NCD qui a été déconvolué par F.A. Almeida et al. *[Alm07]*. Cette déssommation permet d'observer la contribution de chaque raie dans le spectre.



<u>Figure I- 18 :</u> Spectre Raman déconvolué d'un dépôt NCD *[Alm07]*

Lors des essais de coupe de matériaux, la majorité des auteurs *[Cab06, 06-2, Xu07, Hu07, 08]* obtiennent une amélioration de la durée de vie des outils revêtus par du diamant NCD par rapport au revêtement MCD. Selon ces mêmes auteurs, les outils revêtus de NCD ont une durée de vie comparable à ceux en PCD. Cependant le revêtement cède toujours par délamination à l'interface avec le substrat. Les problèmes d'adhérences semblent être améliorés pour les revêtements NCD par rapport aux films MCD mais pas totalement résolus. Seul Amaral et al. [Ama07, Alm06] observent une diminution de la durée de vie des outils de coupe en NCD par rapport à ceux en MCD. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'utilisation d'une trop forte concentration en méthane lors de l'élaboration du revêtement de diamant NCD, ce qui entrainerait la formation d'espèces graphitiques.

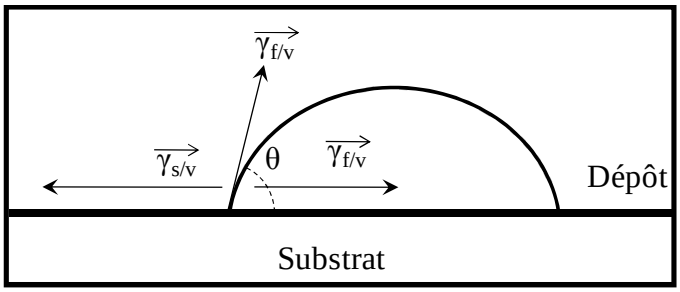
III. Mécanismes de croissance des dépôts de diamant

III.1 Les modes de croissance en CVD

Le mode de croissance des germes peut se faire en deux ou trois dimensions. Il est contrôlé par les différentes énergies de surfaces mises en présence. La figure I-19 représente schématiquement les différentes tensions qui interviennent pour un germe formé à la surface d'un substrat. Cet équilibre des forces s'écrit : $\overrightarrow{\gamma_{s/v}} + \overrightarrow{\gamma_{s/f}} + \overrightarrow{\gamma_{f/v}} = \vec{0}$, d'où la relation $\gamma_{s/v} = \gamma_{s/f} + \gamma_{f/v}.\cos\theta$

avec :

- $\gamma_{s/v}$: la tension superficielle du substrat
- $\gamma_{f/v}$: la tension superficielle du film
- $\gamma_{s/f}$: la tension superficielle entre le substrat et le film
- θ représente l'angle de mouillage du film sur le substrat.



<u>Figure I- 19 :</u> Représentation schématique des contributions des différentes tensions superficielles à l'interface triple entre le substrat, un îlot du film et le vide [*Mic95*].

A partir de cette relation, il est possible de distinguer deux des trois modes de croissance possible des premiers grains en CVD :

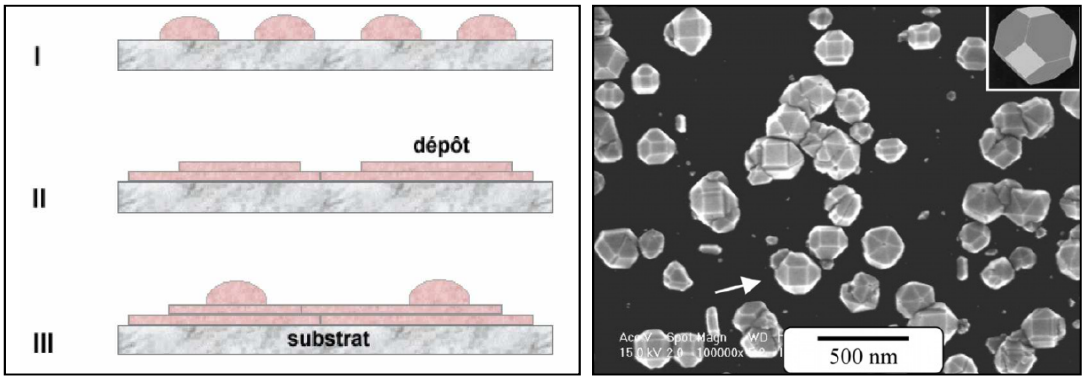
I. Le mode **Volmer-Weber (VW)** (cf. Figure I- 20.a.I) correspond à la croissance en trois dimensions (3D). Il s'obtient dans le cas où l'angle de mouillage est positif. C'est le plus commun en CVD, il conduit à la formation d'un dépôt polycristallin.

II. Le mode **Franck-van der Merwe (FM)** (cf. Figure I- 20.a.II) se présente lorsque l'angle de mouillage est nul. Il est obtenu durant la croissance des couches épitaxiques. 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 type de croissance conduit à la formation d'un dépôt monocristallin.

III. Le mode de croissance de **Stranski-Krastanov (SK)** (cf. Figure I- 20.a.III) est un mélange des deux modes précédents. Il se forme des germes en 3D après un début de croissance en couches.

Le diamant possédant la plus haute énergie de surface connue (4J/m^2) *[Wan97, Mic95]*, le mode de croissance Volmer-Weber est donc privilégié comme le prouve la micrographie MEB présentée en Figure I- 20.b.



<u>Figure I- 20 :</u> a) les principaux modes de croissance en CVD [Mon02] b) micrographie MEB de la formation de germes de diamant 3D après 30 min de dépôt sur du Si (001) [Cho04-2].

III.2 Les mécanismes de germination du diamant microcristallin (MCD)

Les auteurs s'accordent pour attribuer la croissance des films de diamant aux radicaux méthyles ($CH_3^{\bullet}$), à l'hydrogène monoatomique ($H^{\bullet}$) et à la molécule d'acétylène (C_2H_2) *[Sou06, Moj03]*. Les molécules d'acétylène, issues d'un hydrocraquage du méthane, seraient l'espèce réactive carbonée majoritaire au sein des réacteurs à filament chaud (HFCVD) *[Moj03]* et micro-ondes de type *bell-jar [Has98]*.

L'hydrogène radicalaire est supposé jouer un rôle clef sur la gravure préférentielle du carbone hybridé sp^2 et ainsi permettre la croissance du diamant *[Sou06, Moj03]*. Plusieurs études sur les plasmas de dihydrogène et de mélange de dihydrogène – méthane ont été réalisées pour tenter de déterminer les lois cinétiques gouvernant la croissance des revêtements de diamant *[Sil96, Cap00, Has98, 99]*.

Le modèle standard de la croissance du diamant, représenté en figure I-21, est un modèle simplifié ne prenant en compte que les deux espèces radicalaires $H^{\bullet}$ et $CH_3^{\bullet}$ *[Sou06,*

Bia06, Tav06, Pet07]. Les sites d'adsorption de la surface sont saturés par de l'hydrogène. Des atomes d'hydrogène monoatomique permettent d'activer ces sites selon la réaction :

$$\text{Substrat-H} + H^{\bullet} \rightarrow \text{Substrat}^{\bullet} + H_2$$

Le site vacant peut être occupé soit par un atome d'hydrogène, ce qui renvoie au début du cas précédent, soit par un radical méthyle. La germination du grain de diamant est alors amorcée.

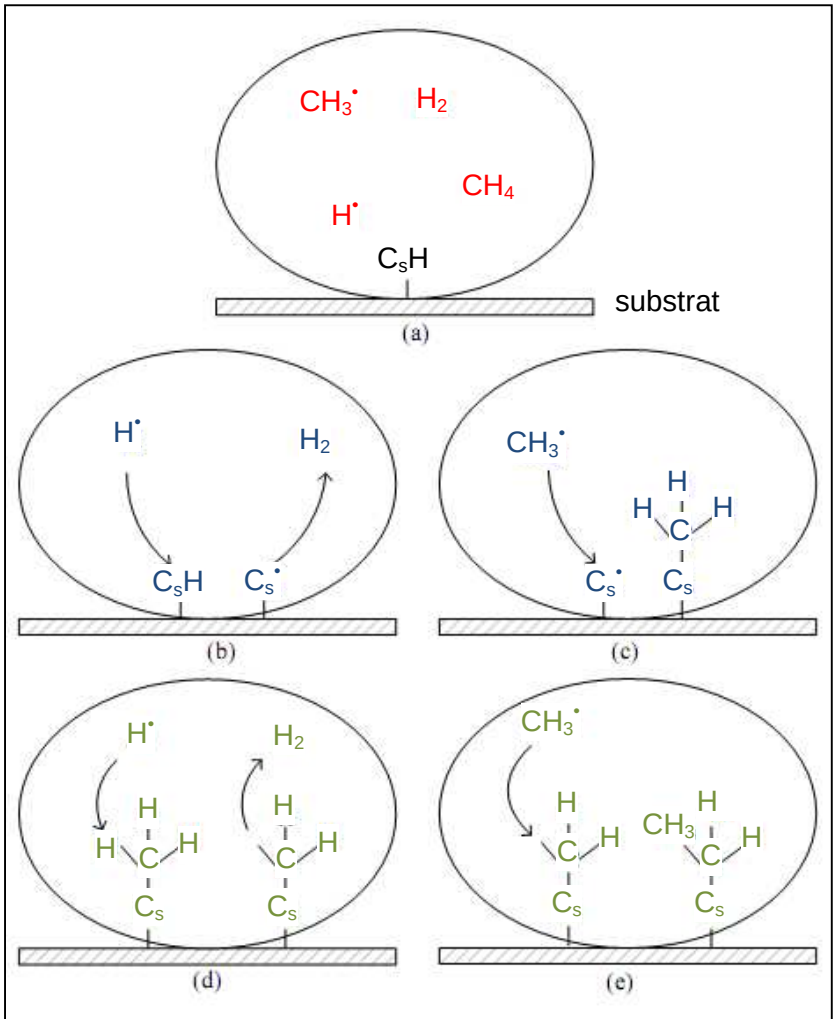
$$\text{Substrat}^{\bullet} + CH_3 \rightarrow \text{Substrat -}CH_3$$

La croissance du germe de diamant est obtenue par le même procédé avec l'élimination d'un atome d'hydrogène au niveau du groupement méthyle adsorbé qui se fait remplacer par un autre radical méthyle selon les deux réactions suivantes :

$$\text{Substrat -}CH_3 + H^{\bullet} \rightarrow \text{Substrat -}CH_2^{\bullet} + H_2$$

$$\text{Substrat -}CH_2^{\bullet} + CH_3 \rightarrow \text{Substrat -}CH_2\text{-}CH_3$$

Ce processus se répète jusqu'à l'élimination des atomes d'hydrogène.



<u>Figure I- 21 :</u> Représentation du mécanisme standard de la nucléation (b, c) et de la croissance (d, e) du diamant par CVD *[Pet07]*.

Frenklach et Spear *[Fre88]* ont élaboré, en 1998, un modèle de croissance du diamant en 4 étapes à partir des molécules d'acétylène :

1) L'hydrogène monoatomique active la surface du substrat comme pour le modèle standard.

$$C_{substrat}\text{-}H + H^{\bullet} \rightarrow C_{substrat}^{\bullet} + H_2$$

2) Addition d'une molécule d'acétylène sur le radical créé.

$$C_{substrat}^{\bullet} + C_2H_2 \rightarrow C_{substrat}\text{-}CH{=}CH^{\bullet}$$

3) Formation d'une liaison C-C entre la molécule adsorbée et un carbone de surface voisin.

$$C_{substrat}\text{-}CH{=}CH^{\bullet} + C'_{substrat}\text{-}H \rightarrow C_{substrat}\text{-}C^{\bullet}H\text{-}CH_2\text{-}\ C'_{substrat}$$

4) Création du nouveau fragment de diamant par addition d'une seconde molécule d'acétylène.

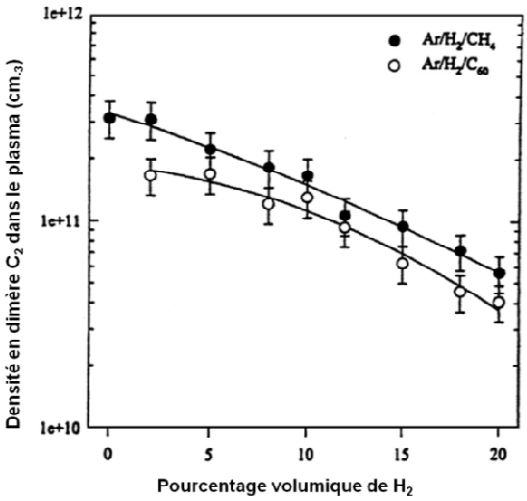
$$C_{substrat}\text{-}C^{\bullet}H\text{-}CH_2\text{-}\ C'_{substrat} + C_2H_2 \rightarrow \text{diamant} + H$$

Dans la littérature, le modèle standard de formation du diamant est majoritairement utilisé par rapport à celui qui a été développé par Frenklach et Spear.

III.3 Les mécanismes de germination du diamant nanocristallin (NCD)

Tout comme la croissance du diamant MCD, les mécanismes de germination du diamant NCD ne semblent pas totalement compris. De plus, comme il existe plusieurs procédés pour synthétiser des revêtements NCD (cf. Chapitre III §I.1.c), différents mécanismes ont été élaborés.

Dans le cas des films NCD obtenus en modifiant le rapport méthane/dihydrogène des précurseurs (augmentation de la teneur en méthane ou ajout d'un gaz rare ou neutre dans le mélange de gaz vecteur), des auteurs ont constaté la présence de la bande de Swan du dimère C_2 par spectroscopie optique d'émission (ou OES) *[Cap00, Gru94, Goy98]*. A. N. Goyette et al. *[Goy98]* remarquent que la concentration en dimère C_2 devient de plus en plus importante avec la diminution de la teneur en dihydrogène (cf. Fig. I-22).



<u>Figure I- 22 :</u> La densité en dimère C_2 en fonction de la teneur en dihydrogène au sein des précurseurs dans des décharges de $Ar/CH_4/H_2$ et $Ar/C_{60}/H_2$ [*Goy98]*.

Une forte majorité d'auteurs, comme Askari et al. *[Ask07, Ask07-2, Ask08, Ask08-2]*, a considéré que le diamant nanograins n'est obtenu que lorsque les dimères C_2 se forment dans le plasma. Rabeau et al. *[Rab07]* ont étudié les espèces présentes dans des plasmas de mélange $CH_4/H_2/Ar$ et $CH_4/H_2/He$, contenant 1% volumique de méthane et 85 à 99% volumique de gaz rare, par OES et par spectroscopie d'absorption laser au sein d'une cavité (« Cavity Ring Down Spectroscopy » ou CRDS). La technique CRDS permet de quantifier

les éléments du plasma, contrairement à l'OES qui ne décrit que qualitativement le plasma. D'après ces auteurs [Rab07], les analyses quantitatives ont détecté la présence de dimère C_2 que dans leurs plasmas de mélange CH_4/H_2/ Ar, la présence du dimère étant intrinsèquement liée à la présence de l'argon. Cependant, tous leurs dépôts sont constitués de NCD. La présence de dimère C_2 ne semble donc pas être indispensable pour obtenir une germination secondaire du diamant. Les analyses quantitatives des plasmas contenant de l'argon révèlent que la concentration en dimère est de l'ordre de 10^{12} radicaux/cm^3, ce qui est trop peu pour assurer la germination secondaire du diamant sans aucune autre contribution. Selon ces auteurs, la germination secondaire doit être favorisée par les radicaux et ions de gaz rare qui bombardent la surface de l'échantillon. Ce bombardement crée des défauts à la surface des grains qui forment de nouveaux sites de germination. Ces nouveaux sites entraînent une germination secondaire du diamant suffisante et nécessaire pour permettre l'obtention de diamant nanograins.

Dans le cas des dépôts de NCD synthétisés sous polarisation du substrat, les auteurs s'accordent sur le fait que la polarisation négative du substrat entraîne un bombardement ionique de la surface *[Wan97, Moj03, Stö98]*. Dans un premier temps, W.L. Wang et al. *[Wan97]* ont observé que la polarisation d'au moins -200V d'un substrat de Si (100) entraîne, dans un réacteur HFCVD, la formation de creux à la surface des substrats (cf. Fig. I-23 a et b). Les mesures de rugosité de leur substrat, après 15 minutes de polarisation, montrent que la germination du diamant s'effectue en bordure des accidents de relief engendrés par la polarisation du substrat (cf. Figure I- 23 b).

Ces auteurs ont ensuite étudié l'influence de la polarisation négative sur un substrat déjà recouvert par un dépôt de diamant MCD sur silicium. Ils ont réalisé un dépôt de diamant MCD couplé avec une polarisation du substrat de -340 V durant une 1h (cf. Fig. IV-6). Ce dépôt présentait des faces bien définies avant traitement (cf. figure IV-6 a). Après le traitement, ces faces sont fortement dégradées (cf. Fig. I-24 b). Les auteurs supposent que la polarisation engendre un flux d'ions qui détériore les faces planes et les rendent rugueuses. Les défauts, ainsi formés sur les faces, agiraient ensuite en tant que sites de germination ultérieure pour le diamant *[Li07].*

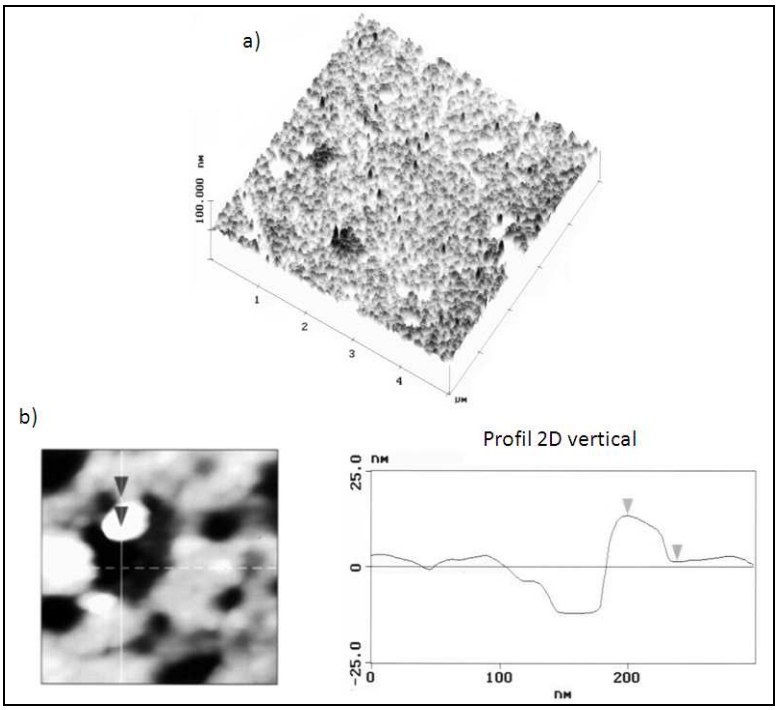


Figure I- 23 : Mesure de la rugosité du substrat a) en image 3D et b) en profil en ligne par AFM pour observer l'effet de la polarisation négative du substrat sur sa morphologie. (T=850°C, CH_4/H_2 = 1,5%, P= 40 hPa et t = 15 min) *[Wan97]*

La polarisation négative du substrat ne nécessiterait donc pas une augmentation de la teneur en méthane pour obtenir des revêtements de diamant NCD. Cette technique permet de s'affranchir de la diminution de la gravure du carbone hybridé sp^2 induite avec l'augmentation du rapport CH_4/H_2. Si cette polarisation est judicieusement maitrisée, elle devrait permettre de diminuer le risque de réaliser une couche carbonée épaisse autre que du diamant au niveau des interfaces.

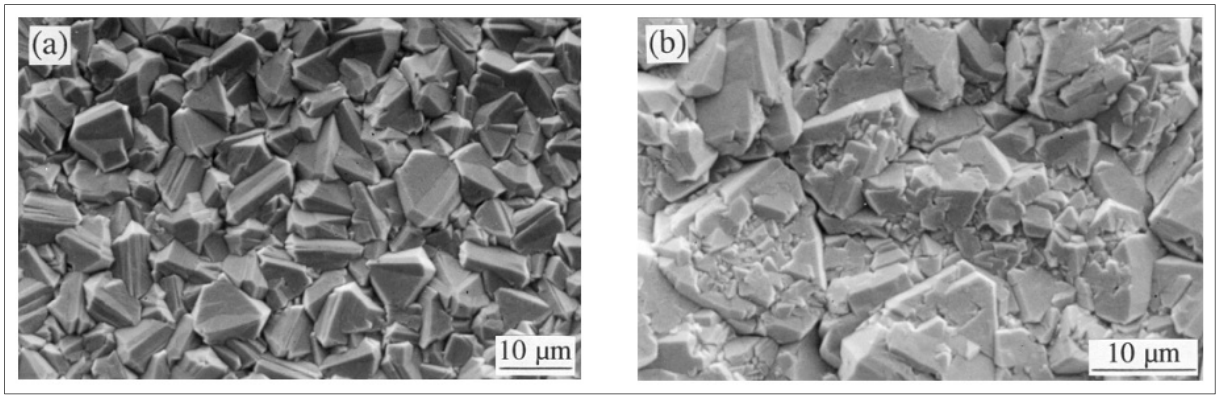


Figure I- 24 : Micrographie MEB d'un dépôt de diamant MCD a) avant et b) après un dépôt de diamant avec une polarisation négative du substrat de 1 h à -340 V (T = 850°C, CH_4/H_2 = 1,5%, P= 40 hPa) *[Wan97]*

Conclusion

De cette recherche bibliographique, il est possible de conclure que la protection des substrats en carbures de tungstène – cobalt par une interface multicouche *[Xu07]*, composée d'une « barrière de diffusion au cobalt » et d'une « couche de germination du diamant », semble être une voie prometteuse pour améliorer l'adhérence des revêtements de diamant. De plus, les matériaux durs de nature métallique, à l'instar des nitrures de tantale et de zirconium, qui présentent des liaisons à caractère iono-covalent sont les plus aptes pour réaliser des couches intermédiaires adhérentes aux substrats.

Plus précisément, les nitrures de tantale et de zirconium présentent les propriétés requises pour assurer la fonction « barrière de diffusion ». Le fait que, contrairement au nitrure de zirconium, celui de tantale se carbure dans les conditions de dépôt de diamant *[Man07]*, donne l'opportunité, au sein de la zone interfaciale, d'étudier l'effet de la solubilité du carbone sur la densité de germes du diamant.

Par ailleurs, Joffreau et al. [Jof88] ont observé que, pour des métaux massifs, la densité de germes du diamant dépend de la vitesse de diffusion et de la solubilité du carbone au sein du substrat. Si ces dernières sont trop importantes, les germes sont principalement dissous au sein du métal ; dans le cas inverse, la croissance des premiers germes se fait au détriment de la densité de germes. Il faut donc que le métal présente, comme pour le molybdène, une solubilité en carbone intermédiaire afin d'obtenir la meilleure densité de germination du diamant. En somme, le fait de déposer ces divers matériaux en couches minces, dont l'alternance et l'épaisseur peuvent être modulées, donne une opportunité supplémentaire de contrôler à la fois la quantité de carbone dissous dans la zone interfaciale et le délai de saturation de cette zone.

Les résultats de cette étude bibliographique plaident en faveur du développement de dépôts de diamant NCD réalisés à l'aide d'une application judicieuse d'un champ électrique négatif. Cette méthodologie laisse espérer une meilleure adhérence que celle obtenue pour les dépôts MCD parce que la répartition topographique des nanograins serait stériquement plus uniforme. L'utilisation d'un champ électrique permettrait de diminuer la présence d'espèces carbonées autres que sp^3 aux interfaces et elle pourrait, de plus, induire une pseudo-diffusion des nanograins de diamant dans la zone interfaciale.

Chapitre II

Conception, réalisation et caractérisation des barrières de diffusion

Introduction

L'utilisation de couches intermédiaires, pour permettre la germination du diamant, est apparue à partir de 1995 *[End96, Lop98]*. Cette préparation du substrat est une alternative au décapage chimique du cobalt superficiel qui fragilise les interfaces avec le diamant. Les barrières de diffusion utilisées sont principalement des nitrures et des carbures de chrome ou de titane, d'épaisseur supérieure à 2,5µm *[Xu07, Pol06, Pol06-2, Pol08, Xia09]*.

Cependant, des travaux antérieurs *[Mon02, Pol06-2, Sar08]* soulignent que contrairement à la réalisation de couches nitrurées, il est extrêmement difficile par les procédés PVD, d'obtenir des revêtements de carbures stœchiométriques pour les métaux de transition des groupes IV B à VI B. L'élément métallique peut alors être encore présent dans le revêtement. Or le cobalt peut former différentes phases avec la majorité des métaux et la fonction de "barrière de diffusion au cobalt" serait altérée. C'est pourquoi, nous avons orienté notre choix vers des "barrières de diffusion au cobalt" à base de nitrures.

Ces barrières devront permettre de bloquer la diffusion du cobalt du substrat vers la surface au contact du diamant. En revanche ces matériaux ne permettent pas d'obtenir une densité de germination du diamant supérieure ou équivalente à celle de leur métal constitutif *[Sar08]*. Cette différence pourrait s'expliquer par la faiblesse des coefficients de diffusion du carbone dans les carbures ou nitrures par rapport à celui du métal correspondant. Ceci entraîne, lors de la formation des premiers germes de diamant, une plus faible solubilisation du carbone dans le substrat qui nuit à la formation de nouveaux germes. Cependant, si cette solubilisation est trop importante, le phénomène de dissolution des germes de diamant dans le substrat prévaut sur leur croissance *[Jof88, Hau96]*. Un compromis doit être trouvé.

<u>En conclusion, les matériaux de la zone intermédiaires doivent</u> :

i) Favoriser l'adsorption des précurseurs gazeux

Ils doivent assurer une forte adhésion entre le substrat et le dépôt de diamant. La forte accroche entre le substrat et le système intermédiaire s'obtient en utilisant des matériaux à caractère métallique (cf. Chapitre I paragraphe I.3). Pour espérer former une liaison chimique entre les substrats revêtus et le dépôt de diamant, il faut que ceux-ci possèdent des liaisons "pendantes", c'est-à-dire des électrons non appariés. Or ces liaisons sont plus importantes à la surface des métaux *[Lay97]*. Elles favorisent alors l'adsorption des radicaux ou ions formés par le plasma.

ii) Valider le critère thermochimique

Comme le système retenu sera composé d'un empilement de plusieurs matériaux en couches minces, ceux-ci ne doivent pas décarburer le substrat ou réagir entre eux. La décarburation du substrat entraînerait la formation de phases ternaires η qui fragiliseraient

mécaniquement l'interface substrat-revêtement. Dans le cas où la barrière de diffusion au cobalt serait dégradée par la présence d'une couche de germination du diamant, le cobalt pourrait diffuser au sein de la barrière dénitrurée et former des composés intermétalliques *[Mas90]* dégradant aussi la formation des germes de diamant.

iii) Améliorer le critère thermomécanique

Les matériaux du système intermédiaire doivent aussi permettre d'accommoder les contraintes résiduelles présentes entre le substrat et le diamant. Il est connu que les contraintes présentes dans les couches minces sont la résultante d'une *composante intrinsèque* et d'une *composante thermique [Mon02]*. La composante intrinsèque est provoquée lors de la croissance du film, par la présence de défauts structuraux, de microporosité et/ou d'impuretés au niveau de l'interface ainsi que par la différence de réseau cristallin entre le substrat et le revêtement. La composante thermique est induite par la différence de coefficient de dilatation thermique (CDT) et des propriétés mécaniques (E, ν) entre le substrat et le revêtement. Leurs origines sont rappelées dans le chapitre I paragraphe II.2-c.

Ce chapitre présente une sélection des matériaux du "système intermédiaire" sans présence de diamant selon les critères précédemment décrits. Suivra la description de l'élaboration et l'étude de ces matériaux à l'état de couches minces.

I. Critères thermochimiques

L'évaluation de la stabilité thermochimique des différentes phases mises en présence se décompose en deux parties. Du fait que les réactions étudiées sont thermiquement activées, la première partie ne concerne que la stabilité entre le substrat et les différentes couches intermédiaires déposées par PVD dans les conditions de l'initiation du dépôt de diamant par CVD (cf. Chapitre III §I.3 et §I.4). Le logiciel Thermodata Software® *[Che02]* a été utilisé pour estimer les valeurs des potentiels chimiques des différentes phases susceptibles d'être présentes aux différentes interfaces. Ces diagrammes permettent de classer par valeurs croissantes l'enthalpie molaire libre de formation des différentes phases susceptibles d'être en présence pour une température donnée. Dans les conditions retenues (isotherme et isobare), l'enthalpie libre standard de formation des différentes phases correspond à leur potentiel chimique. Dans la seconde phase, l'étude s'est portée sur la stabilité des substrats revêtus vis-à-vis de leur possible carburation durant le dépôt de diamant.

Compte tenu du fait des faibles épaisseurs utilisées pour les différents revêtements, seul le critère thermodynamique de la réaction a été pris en compte aux dépens de celui de la cinétique.

Dans ce chapitre, les résultats des calculs thermochimiques sont donnés à 1100K (température maximale utilisée pendant le procédé de dépôt du diamant).

I.1. Evaluation de la stabilité thermochimique à l'interface substrat–« barrière de diffusion au cobalt »

Dans le chapitre I, deux barrières de diffusion ont été retenues pour leur caractère métallique, pour leur capacité élevée d'adhérence au substrat et pour leur efficacité à bloquer la diffusion du cobalt : les nitrures de tantale et de zirconium.

Les réactions $WC + MN \rightarrow W + MC + 1/2N_2$ (M = Ta ou Zr) ont une enthalpie libre positive (cf. Fig. II-1). Par conséquent, aucune réaction n'est attendue entre le substrat et les barrières de diffusions sélectionnées. D'après la base de données du logiciel Thermodata Software® *[Che02]*, le cobalt dont le nitrure se décompose dès 600K, ne peut pas réagir avec les barrières de diffusion en TaN ou ZrN.

De même, ces barrières doivent rester stables lorsqu'elles sont mises au contact de la couche de germination. Leur dénitruration engendrerait la formation de tantale ou de zirconium métallique qui fragiliserait l'interface avec le substrat, du fait de la formation d'intermétalliques η (Co_3W_3C ou Co_6W_6C) issus de la décarburation du WC et pourrait même engendrer la formation d'autres intermétalliques *[Mas90]*,

Pour des raisons similaires à celles citées précédemment, il est indispensable de former des dépôts de mononitrures stœchiométriques. En cas de sous stœchiométrie, il se pourrait que du métal libre reste mélangé au nitrure et puisse, par la suite décarburer le WC. De plus, l'enthalpie libre de la réaction Ta_2N + WC → TaN + TaC + W est négative à 1100K (-106kJ/mole). Une fragilisation de la surface du substrat pourrait alors être attendue.

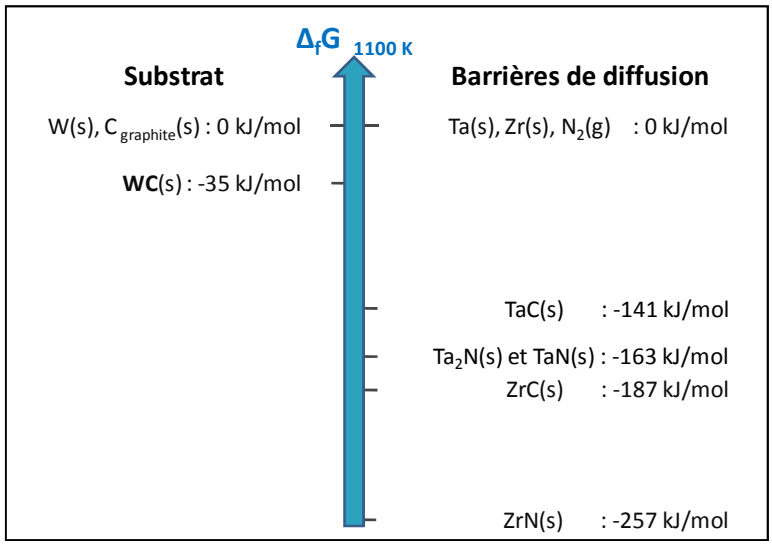


Figure II-1 : Diagramme des valeurs des potentiels chimiques des phases susceptibles d'être mises en présence à l'interface substrat - barrière de diffusion au cobalt à 1100 K

I.2. Evaluation de la stabilité thermochimique du système bicouche

A l'issue du chapitre I, aucun métal n'a été sélectionné pour assurer la fonction de « couche de germination du diamant ». Le silicium et le titane sont fréquemment utilisés en tant que substrat pour les dépôts de diamant. Il serait donc normal d'envisager leur application pour remplir cette fonction.

Joffreau et al. *[Jof88]* ont étudié l'influence du choix d'autres métaux (Hf, Nb, Ta, W et Zr) en tant que substrat pour la germination du diamant. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que, seul le molybdène présente un coefficient de diffusion du carbone suffisamment important et une saturation en carbone assez rapide (carburation en Mo_2C) pour obtenir une densité de germination du diamant élevée.

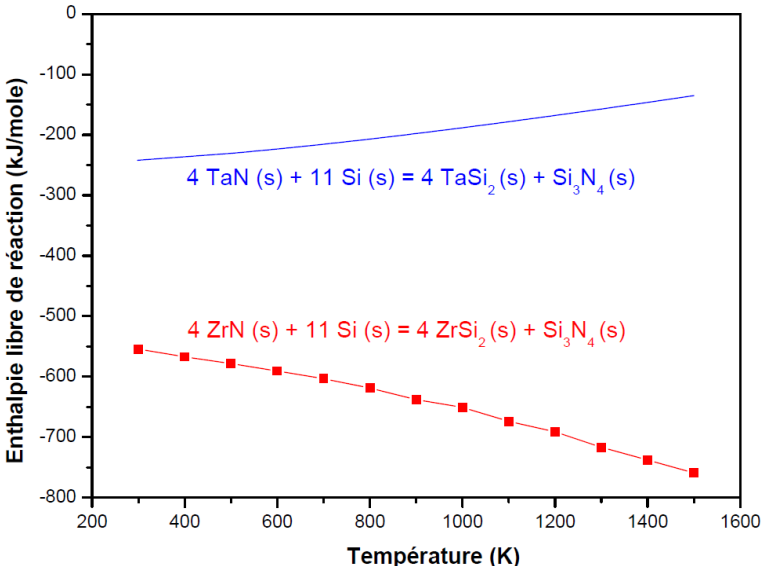
Le fait d'utiliser des **couches minces** pour favoriser la germination du diamant peut permettre d'utiliser des métaux avec de forts coefficients de diffusion du carbone comme le titane ou le fer *[Yeh92]*. En effet, la carburation n'étant possible que dans le revêtement, la saturation en carbone peut être modulée, dans ces systèmes, en optimisant leur épaisseur. Toutefois, il ne faut pas que ces métaux catalysent la formation d'espèces graphitiques (sp^2).

I.2.a. Le cas du silicium

En raison du grand nombre de siliciures qu'il est possible de former, les réactions entre la barrière de diffusion au cobalt et le silicium ne sont pas représentées. Quelle que soit la barrière retenue, la réaction la plus probable du point de vue thermodynamique avec le silicium est la suivante :

$$4\ MN(s) + 11\ Si(s) \rightarrow 4\ MSi_2(s) + Si_3N_4(s) \quad \text{(avec M = Ta ou Zr)} \quad (1)$$

L'enthalpie libre pour cette réaction est strictement négative sur une plage de température comprise entre l'ambiante et 1100K et même au delà (cf. Fig. II-2). Le silicium est donc trop réactif vis-à-vis des barrières utilisées pour être utilisé comme couche de germination du diamant. Il aura tendance à détruire les barrières en formant des siliciures thermodynamiquement très stables.



<u>Figure II-2</u> : Enthalpies libres des réactions 4MN + 11Si → 4MSi$_2$ + Si$_3$N$_4$ en fonction de la température (avec M = Zr *[Sho09]* ou Ta par Thermodata Software® [Che02])

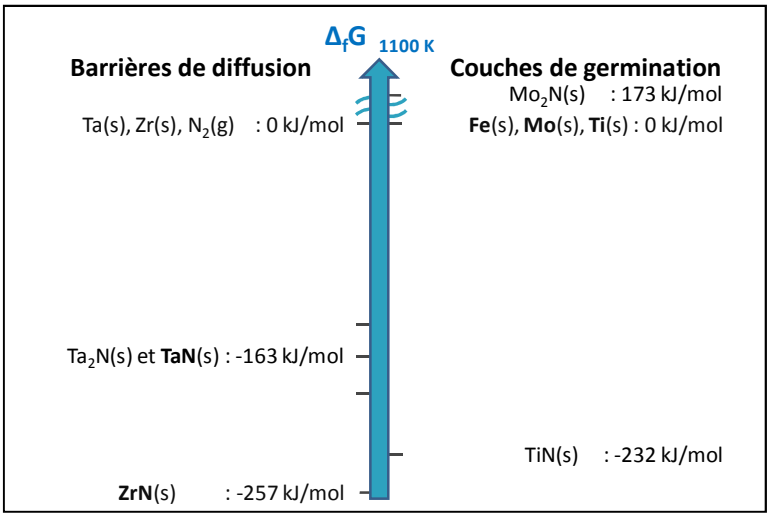
I.2.b. Le cas du titane

Le nitrure de tantale (TaN) est thermodynamiquement moins stable que celui de titane (TiN) (cf. Fig. II-3). Le revêtement bicouche TaN/Ti n'est donc pas stable. De plus, le nitrure de titane formé est relativement stable vis-à-vis de la carburation, ce qui pourrait dégrader l'effet "couche de germination" du diamant. Pour le revêtement bicouche ZrN/Ti, aucune réaction n'est attendue entre la barrière de diffusion et la couche de germination.

Comme l'utilisation de ce métal ne peut pas s'appliquer à TaN et à ZrN, dans des conditions similaires, il ne sera pas utilisé en tant que couche de germination par choix.

I.2.c. Le cas du fer et du molybdène

Les nitrures de fer se décomposent à partir d'une température supérieure à 913K *[Pas67]*, d'où leur absence dans le diagramme de potentiels chimiques (cf. Fig. II-3). De plus, le nitrure de molybdène est instable à la température de dépôt du diamant (cf. Fig. II-3). Par conséquent, ces deux métaux ne présentent aucun risque de dégradation de la barrière de diffusion durant le procédé.



<u>Figure II-3</u> : Diagramme des valeurs de potentiels chimiques des phases susceptibles d'être mises en présence à l'interface barrière de diffusion au cobalt - couche de germination non carburée à 1100K.

I.3. Evaluation de la stabilité thermochimique du système bicouche durant la carburation

I.3.a. Le cas où seule la couche de germination est carburée

La réalisation du film de diamant à 1100K peut entraîner la carburation de la couche de germination métallique (cf. Fig. II-4). Il est donc nécessaire de vérifier que cette couche carburée ne puisse pas déstabiliser la barrière de diffusion au cobalt.

Contrairement à leurs nitrures, les carbures de fer et de molybdène sont stables dans les conditions de dépôt. De plus, pour les barrières retenues, les nitrures TaN et ZrN sont thermodynamiquement plus stables que les carbures TaC et ZrC (cf. Fig. II-4). Il n'y a donc, d'après ces deux points, aucun risque de dénitrurer les barrières de diffusion par l'une ou l'autre des couches de germination carburées sélectionnées.

I.3.b. Le cas de la carburation des barrières

Les travaux de Joffreau et al. *[Jof88]* ont clairement montré l'effet de la dilution du carbone dans les substrats sur la densité de germination du diamant. Il est donc primordial

de vérifier si l'activité des précurseurs gazeux est suffisante pour carburer les barrières de diffusion au cobalt dans les conditions de dépôt CVD de notre étude, dont le détail est donné au Chapitre III §I.4.

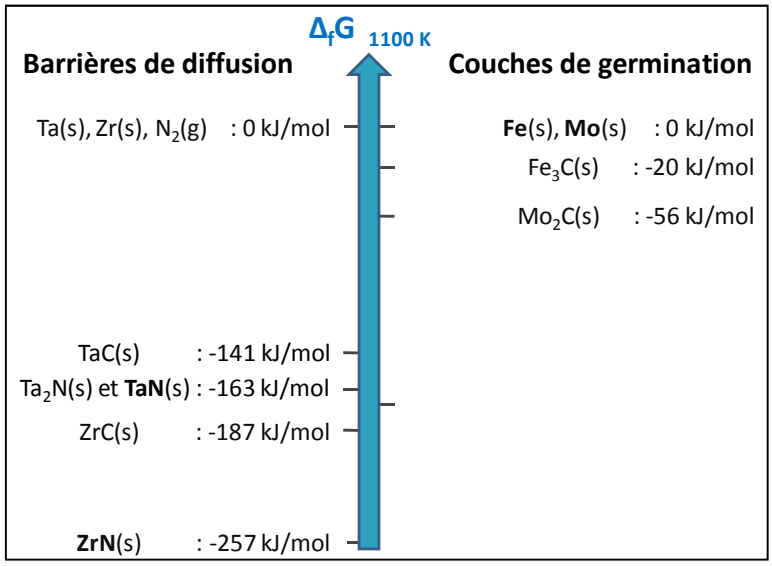


Figure II- 4 : Diagramme des valeurs des potentiels chimiques des phases susceptibles d'être en présence à l'interface barrière de diffusion – couche de germination carburée à 1100K.

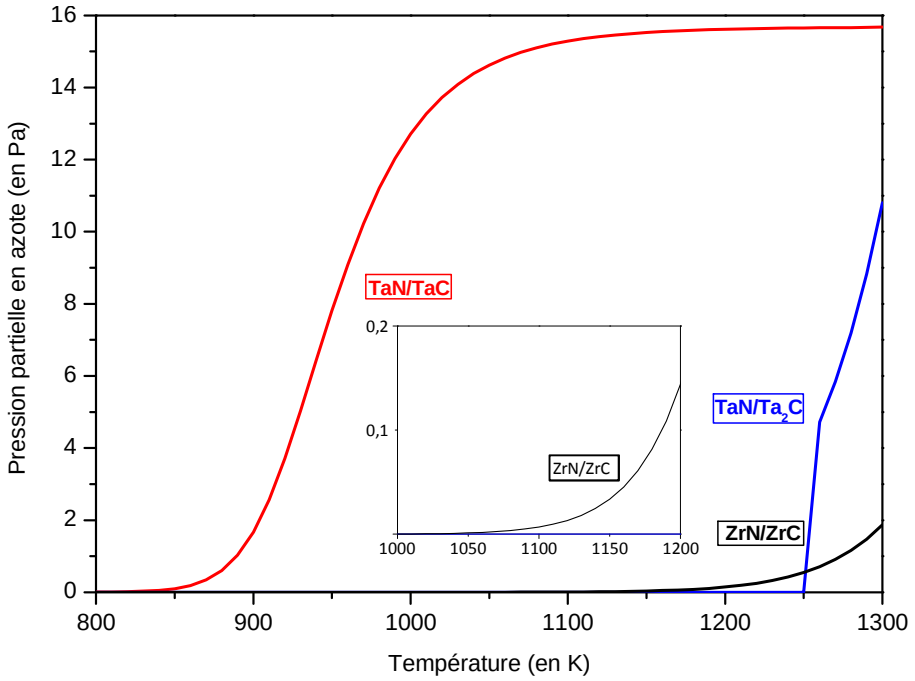
Le logiciel Thermodata Software® *[Che02]* ne permet de calculer et de prévoir que les réactions chimiques à l'équilibre et dans des réacteurs fermés. Certaines conditions retenues pour les dépôts CVD peuvent être retranscrites dans le logiciel (pression partielle des précurseur, pression totale, température,…). Cependant, l'assimilation du réacteur CVD, qui est une enceinte ouverte avec un régime d'écoulement des gaz permanent, à un réacteur fermé est une approximation forte mais indispensable. Afin d'étudier les profils de carburation des barrières de diffusion au cobalt, ces calculs ont été réalisés en fonction de la température et avec la quantité minimale de méthane pour les carburer selon l'équation (2) :

$$MN(s) + x\ CH_4(g) \rightarrow MC_x(s) + 2x\ H_2(g) + ½\ N_2(g) \quad \text{(avec M=Ta ou Zr)} \qquad (2)$$

La pression partielle de diazote dégagé permet de suivre, dans ces conditions, l'avancement éventuel de ces réactions en fonction de la température.

Les profils de carburation sont présentés en figure II-5. Pour la carburation de TaN en TaC, la forme asymptotique de la courbe présente avant d'atteindre le palier ne représente pas forcément la réalité. L'équilibre de la réaction sera déplacé vers la réalisation de la réaction du fait de l'élimination des produits et de l'apport des précurseurs gazeux. Toutefois, le nitrure de tantale se carburera en TaC, préférentiellement à la formation du sous carbure Ta_2C dès 850K. Aux températures de dépôt, comprises entre 1050 et 1170K, la barrière de

diffusion en TaN devrait être carburée à plus de 90 %, en réacteur fermé, si l'équilibre thermodynamique est atteint (cf. Fig. II-5). La carburation du ZrN en ZrC ne débute qu'à partir de 1040K mais elle reste très faible jusqu'à 1200K (<1%), d'où, a priori, la non carburation du ZrN dans notre procédé.



<u>Figure II- 5</u> : Evolution de la pression partielle de diazote en fonction de la température pour la réaction (2) (conditions : 0,8% CH_4/H_2 à une pression totale de 40hPa).

I.4. Conclusion

L'étude de la stabilité thermochimique, réalisée à l'aide du logiciel Thermodata Software® *[Che02]*, nous a permis de limiter le champ d'investigations en éliminant les systèmes qui ne présentent pas une stabilité thermochimique suffisante dans l'ensemble des conditions du dépôt du diamant. La "barrière de diffusion au cobalt", film proche du substrat, peut être constituée par les nitrures TaN ou/et ZrN. La sélection thermochimique plaide en faveur du fer et du molybdène pour assurer la fonction de la "couche de germination".

Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les carbures et nitrures réfractaires sont miscibles entre eux *[Pie96]* et qu'ils pourraient donner lieu à des phases ternaires ou quaternaires actuellement mal connues dans la littérature et que nous n'avons pas pu prendre en compte du fait que peu ou pas de données sont disponibles.

II. Estimation des contraintes thermomécaniques

Pour estimer la valeur des contraintes thermomécaniques, il est nécessaire de choisir diverses épaisseurs de matériau pour les différentes parties des systèmes bicouches. Les travaux de Manaud et al. *[Man07]* ont montré qu'une épaisseur de 1 µm suffisait pour que les barrières de diffusion au cobalt soient efficaces. La majorité des auteurs utilisent des barrières plus épaisses (de 2,5 µm à 8 µm *[Pol06, Pol06-2, Xu07, Pol08, Xia09]*). Donc en complément de ces travaux, les contraintes thermomécaniques seront estimées pour les épaisseurs de 1,5 µm et de 2 µm de ces revêtements (des épaisseurs plus faibles pouvant conduire à une efficacité moindre de cette barrière et plus épaisses à des problèmes d'adhésion). Le choix de l'épaisseur des couches de germination nécessite de faire un compromis afin d'obtenir une bonne densité de germination et réduire la dissolution des germes de diamant, or ces phénomènes ne peuvent être pris en considération dans cette simulation. Toutefois, l'expérience a montré qu'une épaisseur de 0,2 µm peut être suffisante, une épaisseur plus faible, combinée au relief des substrats et aussi de la couche de barrière de diffusion, ne conduit pas toujours à une couche continue. C'est pourquoi, les épaisseurs de 0,4 et 0,6 µm ont été étudiées. Rappelons que le système bicouche doit aussi permettre d'accommoder les contraintes thermomécaniques entre le substrat et la couche de diamant.

Pour cette dernière couche, l'épaisseur retenue de 5 µm est la même que celle utilisée par McGinnis et al. *[Gin98]*.

Les contraintes d'origine thermomécaniques ont été estimées par deux méthodes : la première se base sur l'expression des contraintes biaxiales d'origine thermomécanique pour des systèmes constitués de deux couches uniquement, la seconde par l'utilisation du logiciel de calcul par éléments finis COMSOL Multiphysics® *[Com08]* qui permet de prendre en compte le système complet (substrat + bicouche et sustrat + bicouche + diamant).

Les calculs de contraintes thermomécaniques ne se basent pas que sur le choix des épaisseurs des différents matériaux, mais aussi sur leurs propriétés. En effet, à température ambiante, la bibliographie ne s'accorde pas sur une valeur unique pour les propriétés thermomécaniques des matériaux mis en œuvres (cf. Chapitre I Tableau I-1). Les résultats ne seront que qualitatifs, car ils utilisent des propriétés thermomécaniques indépendantes de la température et les valeurs données pour des matériaux massifs. Les valeurs retenues pour chaque matériau de cette étude sont récapitulées en annexe (cf. Annexe 2 Tab. II-2).

II.1. Les contraintes thermomécaniques rapportées à des contraintes biaxiales

Dans un premier temps, l'estimation des contraintes thermomécaniques a été réalisée avec la formule n°3 du chapitre 1. Les résultats de ces estimations (tableau II-1), obtenus pour des zones interfaciales déposées à 673 K puis chauffées dans les conditions de dépôt CVD (i.e. 1073 K), permettent de constater qu'en fonction de la barrière de diffusion utilisée, les contraintes thermomécaniques générées dans la couche de molybdène sont en compression (valeurs négatives) avec le nitrure de tantale et en tension avec nitrure de zirconium. Le nitrure de tantale permettrait de diminuer l'intensité de ces contraintes. Les contraintes thermomécaniques augmentent avec l'épaisseur de la couche nitrurée (i.e. le film inférieur), ce qui nous conforte dans l'utilisation d'une barrière de diffusion la plus fine possible.

Tableau II-1 : Estimation des contraintes thermomécaniques, à 1073 K, dans la couche de molybdène par le calcul simplifié en fonction de l'épaisseur de chaque couche.

		Nitrure de tantale			Nitrure de zirconium		
		1µm	1,5µm	2µm	1µm	1,5µm	2µm
Molybdène	0,2µm	-265 MPa	-274 MPa	-279 MPa	380 MPa	398 MPa	408 MPa
	0,4µm	-240 MPa	-256 MPa	-265 MPa	333 MPa	363 MPa	380 MPa
	0,6µm	-220 MPa	-240 MPa	-252 MPa	297 MPa	333 MPa	355 MPa

Cette approche est limitée car, par exemple, elle écarte les contraintes thermomécaniques présentes dans la couche inférieure. Le calcul par élément fini, via le logiciel COMSOL Multiphysics® *[Com08]*, permettra de la compléter.

II.2. Les contraintes thermomécaniques estimées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®

COMSOL Multiphysics® *[Com08]* est un logiciel basé sur la méthode des éléments finis permettant de simuler des systèmes faisant intervenir un ou plusieurs phénomènes physiques tels que la mécanique des structures, le transfert de chaleur, etc. Grâce à ce programme, il est possible d'évaluer les contraintes thermomécaniques d'un système donné qu'il soit mono ou multiphasé, bicouche ou multicouches. Ce logiciel est basé sur la théorie des milieux continus (i.e. les éléments de calculs ne considèrent que les propriétés "macroscopiques" des matériaux sans décomposer celles des grains et des joints de grains).

Les maillages utilisés pour les systèmes bicouches considérés dans cette partie sont présentés en figure II-6. Les hypothèses prises en compte sont les suivantes :

1) le substrat et les couches sont continus et sans rugosité,

2) les interfaces sont continues, aucun glissement et aucune décohésion ne sont possibles,

3) aucune relaxation des contraintes par fissuration des couches ou des interfaces n'est possible.

La forte différence d'échelle entre l'épaisseur des revêtements (de l'ordre du micromètre) et le diamètre des substrats (16 mm) nous oblige à limiter les dimensions des "échantillons 2D simulés" à 1x1mm^2.

Afin de décrire correctement les phénomènes de la « proche surface », de diminuer les temps de calculs représentant le substrat, la couche a été découpée en deux blocs avec deux maillages différents (20µm et 980µm d'épaisseur, Fig. II-6). Les deux parties du substrat possèdent les mêmes propriétés thermomécaniques et leur interface est parfaite (i.e. sans chargement de contrainte).

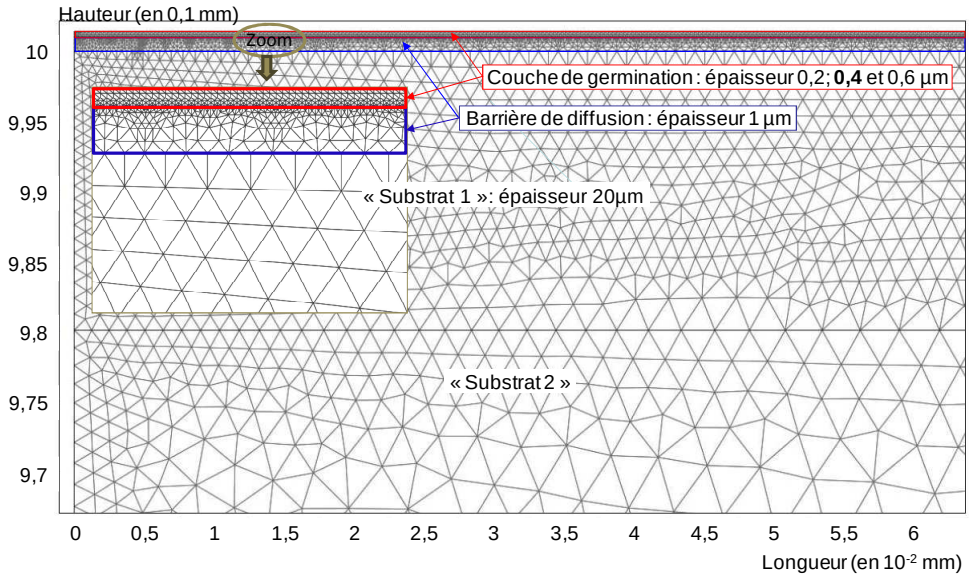


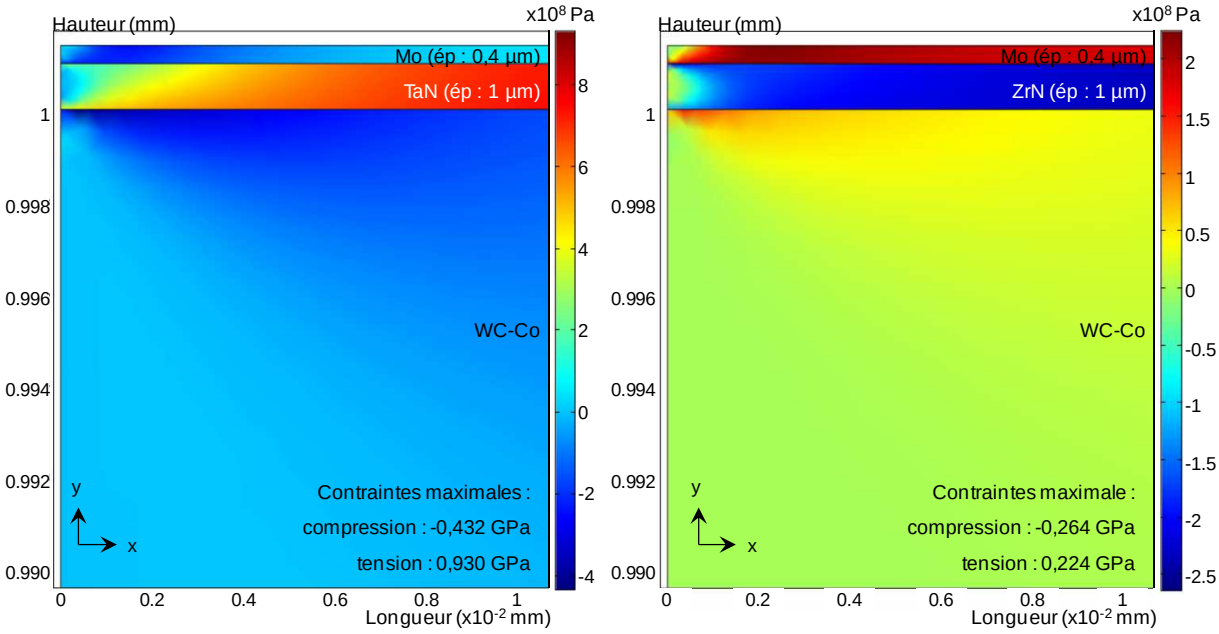
Figure II-6 : Modélisation des systèmes avec un « substrat bi-blocs » de 1 mm d'épaisseur et de largeur de 1 mm.

Ces calculs prennent en compte le substrat et le revêtement entier. Ils permettent donc de modéliser la répartition des contraintes dans chaque couche de la zone interfaciale (cf. Fig. II-7).

Le substrat a une forte influence sur la répartition des contraintes dans le cas du dépôt bicouche TaN/Mo et en a moins dans celui du ZrN/Mo. En effet, le nitrure de tantale a

une différence de coefficient de dilatation thermique (CDT) importante avec le substrat (cf. Annexe Tab. II-2), les contraintes en tension au sein du nitrure sont intenses, de l'ordre de 1GPa (cf. Fig. II-7 et Tab II-2). Dans la couche de germination les contraintes thermomécaniques devraient subir deux contributions. La première, conformément aux calculs simplifiés ($\alpha_{TaN}<\alpha_{Mo}$), provient des contraintes en compression de la couche de germination (jusqu'à -314MPa) par la barrière de diffusion au cobalt lors de l'élévation de la température de 673K à 1073K. Cette contribution n'est perceptible qu'en périphérie de l'échantillon, jusqu'à 7±0,2µm selon l'épaisseur de la couche de métal. Au delà de cette distance, la couche de germination du diamant est soumise à des contraintes thermomécaniques en tension induites par le substrat ($\alpha_{Mo}<\alpha_{WC\text{-}12\%Co}$), du fait de la faible épaisseur de la barrière de diffusion au cobalt. L'intensité de ces contraintes s'élève, d'après les estimations, jusqu'à 167MPa (cf. Tab. II-2). Les tableaux présentés dans cette étude ne comprennent pas la partie des contraintes thermomécaniques issues des bords. Or, pour les systèmes bicouches TaN/Mo, les contraintes en compression dans la couche de germination sont liées à un effet de bord, leurs intensités n'y sont donc pas récapitulées.

Dans le cas du film bicouche ZrN/Mo, les contraintes sont principalement localisées entre les deux couches, car ce nitrure et le substrat ont des CDT proches (cf. Fig. II-7 et Tab. II-2). Le fait de prendre en compte les contraintes thermomécaniques de l'ensemble des systèmes révèle que, contrairement à l'expression simplifiée utilisée par McGinnis et al. *[Gin98]*, ceux contenant la barrière en ZrN sont les moins contraints.



<u>Figure II-7 :</u> Répartition des contraintes thermomécaniques dans les zones interfaciales bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo déposées à 673 K et chauffées à 1073 K. Les valeurs positives sont des contraintes en tension, tandis que les négatives sont en compression

Les limites de résolution du calcul des contraintes thermomécaniques ont été atteintes avec l'utilisation d'une couche de germination d'épaisseur 200 nm. Les résultats n'étant pas fiables, ils ne sont pas présentés ici.

Tableau II-2 : Estimation des contraintes thermomécaniques présentes dans l'ensemble de la zone interfaciale pour des dépôts effectués par pulvérisation à 673 K et portés à 1073 K (pour une épaisseur de la barrière de 1µm)

Bicouche étudié	Epaisseur de la couche de germination du diamant	Contrainte dans la barrière de diffusion au cobalt (en MPa)		Contrainte dans la couche de germination du diamant (en MPa)
		compression	tension	tension
TaN/Mo	0,4 µm	---	930	154
TaN/Mo	0,6 µm	---	1022	167
ZrN/Mo	0,4 µm	-264	---	224
ZrN/Mo	0,6 µm	-290	---	249

Pour les deux systèmes TaN/Mo et ZrN/Mo, le passage d'une épaisseur de 400nm à 600nm, pour la couche de germination, n'entraine que des augmentations de contraintes thermomécaniques pour chaque partie de la zone interfaciale (cf. Tab. II-2). Ceci va à l'encontre du phénomène décrit par l'équation simplifiée. Il semble donc nécessaire de vérifier le comportement du système bicouche lorsque l'épaisseur de la barrière de diffusion augmente.

Les résultats obtenus montrent que, pour les deux systèmes bicouches utilisés, l'augmentation de l'épaisseur de la barrière de diffusion de 1µm à 2µm n'entraine aucune modification significative des contraintes thermomécaniques au sein même de cette couche (cf. Tab. II-3). Pour le système ZrN/Mo, les contraintes en compression de la couche de germination s'intensifient avec l'augmentation de l'épaisseur de la barrière de diffusion (hausse de +20%), alors qu'elles ne sont pas modifiées pour le système TaN/Mo. Cette différence s'explique, comme précédemment, par la différence de coefficient de dilatation thermique de chaque matériau mis en présence. Dans le cas du système ZrN/Mo, la couche de molybdène est mise en tension par le substrat et la barrière de diffusion. Pour le système TaN/Mo, la barrière de diffusion tend à comprimer le molybdène, l'intensité des contraintes en compression au niveau des bords de cette dernière couche augmente de -251MPa à -314MPa, soit +25%, avec l'élévation de l'épaisseur de la barrière de 1µm à 2µm. Au delà de la périphérie des échantillons, le substrat parvient à contraindre, malgré la présence de la barrière de diffusion, la couche de germination en tension.

Tableau II-3 : Estimation des contraintes thermomécaniques présentes dans l'ensemble de la zone interfaciale pour des dépôts effectués par pulvérisation à 673 K et portés à 1073 K (pour une épaisseur de la couche de germination de 400nm)

Bicouche étudié	Epaisseur de la barrière de diffusion au cobalt	Contrainte dans la barrière de diffusion au cobalt (en MPa)		Contrainte dans la couche de germination du diamant (en MPa)
		compression	tension	tension
TaN/Mo	1µm	---	930	154
TaN/Mo	1,5 µm	---	927	153
TaN/Mo	2 µm	---	924	153
ZrN/Mo	1µm	-264	---	224
ZrN/Mo	1,5 µm	-263	---	251
ZrN/Mo	2 µm	-263	---	269

Les résultats numériques montrent deux différences entre les deux approches :

- dans COMSOL Multiphysics® *[Com08]*, contrairement à l'équation simplifiée, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de molybdène entraine une augmentation des contraintes thermomécaniques au sein de cette couche,

- pour le calcul par éléments finis, l'intensité des contraintes thermomécaniques, pour chaque partie du système, est plus faible dans la zone interfaciale contenant du zirconium alors que, d'après le calcul simplifié, le système qui devrait être le moins contraint est celui contenant du nitrure de tantale.

L'équation utilisée par McGinnis et al *[Gin98]* entraine plus de simplifications que les calculs par éléments finis, elle ne sera plus utilisée. Les estimations du logiciel COMSOL Multiphysics® *[Com08]* indiquent que chaque revêtement doit être le plus fin possible pour limiter les contraintes thermomécaniques. Du fait de son fort écart de CDT avec le substrat, la barrière de diffusion du système bicouche TaN/Mo est le film qui subit, à 1073 K, les contraintes les plus intenses (de l'ordre de 1GPa). Les revêtements bicouches qui seront utilisés par la suite auront des épaisseurs de 1µm et 200nm ou 1µm et 400nm pour la barrière de diffusion et la couche de germination respectivement. L'épaisseur de la couche de germination de 200nm a été conservée, pour la partie expérimentale, malgré l'impossibilité de réaliser des estimations à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics®. Cette épaisseur de couche de germination a déjà été utilisée dans la littérature *[Pol08]*. De plus, cette réduction d'épaisseur devrait entrainer une diminution des contraintes thermomécaniques dans les systèmes bicouches l'utilisant.

III. Conditions d'élaboration des couches intermédiaires

III.1. Nature et préparation des substrats

Les substrats sont des disques de carbure liés par 10% de cobalt de nuance K40UF (diamètre : 16mm, épaisseur : 3,5mm) Ces carbures cémentés sont utilisés par la société Sofimag (France) pour réaliser des fraises et des forets destinés à l'usinage aéronautique. La taille maximale des grains de ces substrats est de l'ordre de 2,5µm (Fig. II-8). Des analyses par microsonde de Castaing (CAMECA SX 100) ont permis de quantifier la teneur en ajouts de chrome et de vanadium (respectivement de 0,4 ± 0,1% et de 0,12 ± 0,04%) destinés à limiter la coalescence des grains de carbure.

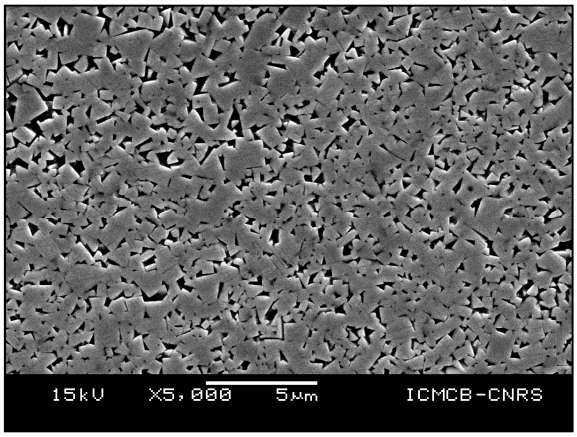


Figure II- 8 : Micrographies MEB d'une section de plaquette en WC-10%Co (nuance K40UF) utilisée comme substrat

Avant dépôt du système bicouches, la surface du substrat est préparée de la manière suivante :

- dégraissage avec de l'éther de pétrole,
- microbillage par particules d'Alumine α (pression 2 bar, distance 10 cm),
- nettoyage dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 1h puis finition par entrainement à la vapeur d'isopropanol.

Cette préparation destinée entre autres à mettre en compression l'extrême surface du substrat, engendre une rugosité quantifiée par profilométrie optique 3D (Rugosité moyenne : R_a = 500±50nm, Rugosité moyenne quadratique : R_q = 600±50nm).

Il est important de connaître ces valeurs car elles peuvent influencer la structure s'il y a des effets d'ombrages mais surtout peuvent perturber la continuité des couches déposées.

Ces effets d'ombrages devraient être limités du fait de distances pic-à-pic voisines ou supérieures à la rugosité totale des substrats.

III.2. Conditions de dépôt des différents matériaux

Les barrières de diffusion au cobalt ont été élaborées par pulvérisation cathodique RF de cibles métalliques, de tantale ou de zirconium, à travers un plasma réactif constitué d'un mélange diazote-argon (cf. Tab. II-4). Les conditions de dépôt, notamment le taux de dilution du diazote, ont été optimisées antérieurement *[Man07]* afin d'obtenir des nitrures stœchiométriques adhérents aux substrats. Les revêtements ont été réalisés dans deux réacteurs PVD (Leybold 560 et Plassys MP700). Les conditions de dépôt, pour des substrats chauffés à 673 K, sont détaillées dans le tableau II-4. D'après le modèle structural des couches minces développé par Messier pour les couches de faibles épaisseurs et les conditions de dépôt retenues, les films doivent être composés de grains fibreux à croissance colonnaire donnant une structure dense (zone T) [*Tho77, Mes84]*. Cette morphologie colonnaire s'est imposé du fait des difficultés techniques pour chauffer à plus hautes températures les substrats dans les conditions usuelles de dépôt par pulvérisation cathodique réactive. De plus, pour que les revêtements des nitrures tantale et de zirconium soient granulaires, la surface des substrats devrait être chauffée à plus de 2300℃ (cf. Annexe I [Tho77, Mes84]), ce qui entrainerait la fusion du cobalt et la décohésion de ces derniers.

Tableau II-4 : Paramètres de dépôt des couches intermédiaires par PCR à 673 K

Réacteur PVD	Type de dépôt	Pression totale (Pa)	Pression partielle de diazote (Pa)	Densité de puissance (W/cm^2)	Tension de la cible (V)	Vitesse de dépôt (nm/min)
Plassys MP700	TaN	0,5	0,05	2,3	-160	10
	ZrN	0,5	0,03	4,1	-280	15
	Inox 304	0,5	---	2,1	-155	14
	Mo	0,5	---	2,3	-190	20
Leybold 560	TaN	0,5	0,05	2,3	-590	11
	ZrN	0,5	0,03	4,1	-850	16
	Inox 304	0,5	---	2,1	-360	14
	Mo	0,5	---	2,3	-500	19

Par pulvérisation cathodique, il est difficile de pulvériser des matériaux ou alliages ferromagnétiques, à l'instar du fer pur. Ce métal ferme les lignes de champs du magnétron

sous la surface de la cible diminuant fortement les rendements. Le fer α a donc été substitué par de l'acier inoxydable 304 diamagnétique dont la composition est rappelée dans le tableau II-5. De plus, il est possible que les éléments d'alliage présents modifient le comportement du fer vis-à-vis de la graphitisation du méthane et jouent un rôle pendant le dépôt de diamant.

Tableau II-5 : Composition de l'acier inoxydable 304 utilisé en tant que cible

Eléments	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Si
Teneur (en % massique)	0 à 0,8%	17,5 à 20%	65,85 à 74,5%	0 à 2%	8 à 11%	0 à 0,045%	0 à 0,03%	0 à 1%

IV. Analyse microstructurale de la zone interfaciale

La rugosité du substrat influe directement sur celle des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique réactive (PCR). On constate une légère augmentation de la rugosité moyenne de 10 % R_a = 550 ± 50 nm et de la rugosité moyenne quadratique R_q = 620 ± 50 nm. Le relief induit par la préparation du substrat a été conservé. Cela devrait favoriser la germination du diamant lors du dépôt CVD.

Les dépôts de diamant par CVD étant réalisés entre 973 K et 1173 K, le comportement des barrières de diffusion au cobalt a été vérifié en les soumettant à des recuits à 1123 K sous hélium pendant 6h. La tenue en température de ces revêtements semble satisfaisante puisqu'ils ne présentent aucune fissure et aucune migration du cobalt après ce recuit. Une amélioration de la cristallinité des couches constatée par l'affinement des pics en diffraction des rayons X, la largeur à mi hauteur des pics correspondant au revêtement est réduite de moitié : elle passe de 0,204° et 0,584° à 0,109° et 0,286° pour les pics des plan (110) du molybdène et du TaN, respectivement (cf. Fig. II-9). Le film métallique subit une texturation lors de sa recristallisation : les rapports d'intensité I_{200}/I_{110} et I_{211}/I_{110} chutent de 7% et 2%, respectivement, à moins de 0,5% après recuit (cf. Fig. II-9). Pour le molybdène, les valeurs théoriques issues des fiches JCPDS des rapports I_{200}/I_{110} et I_{211}/I_{110} sont de 13% et 22%. Aucune autre modification n'a été obtenue par rapport aux résultats sans recuit.

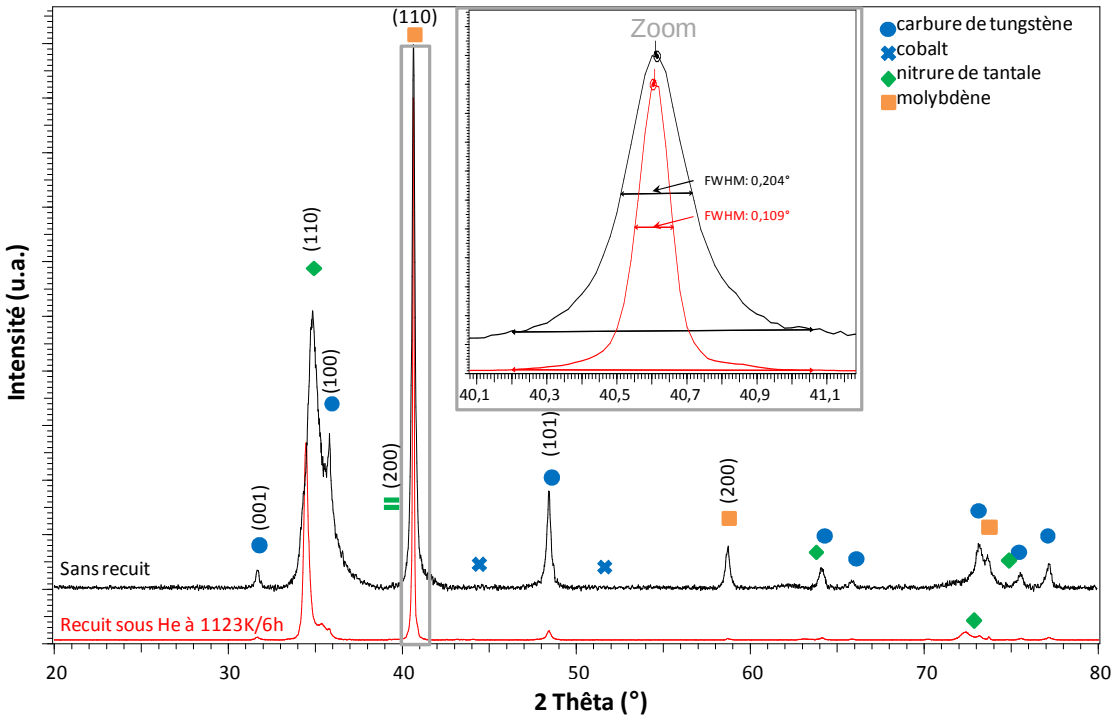
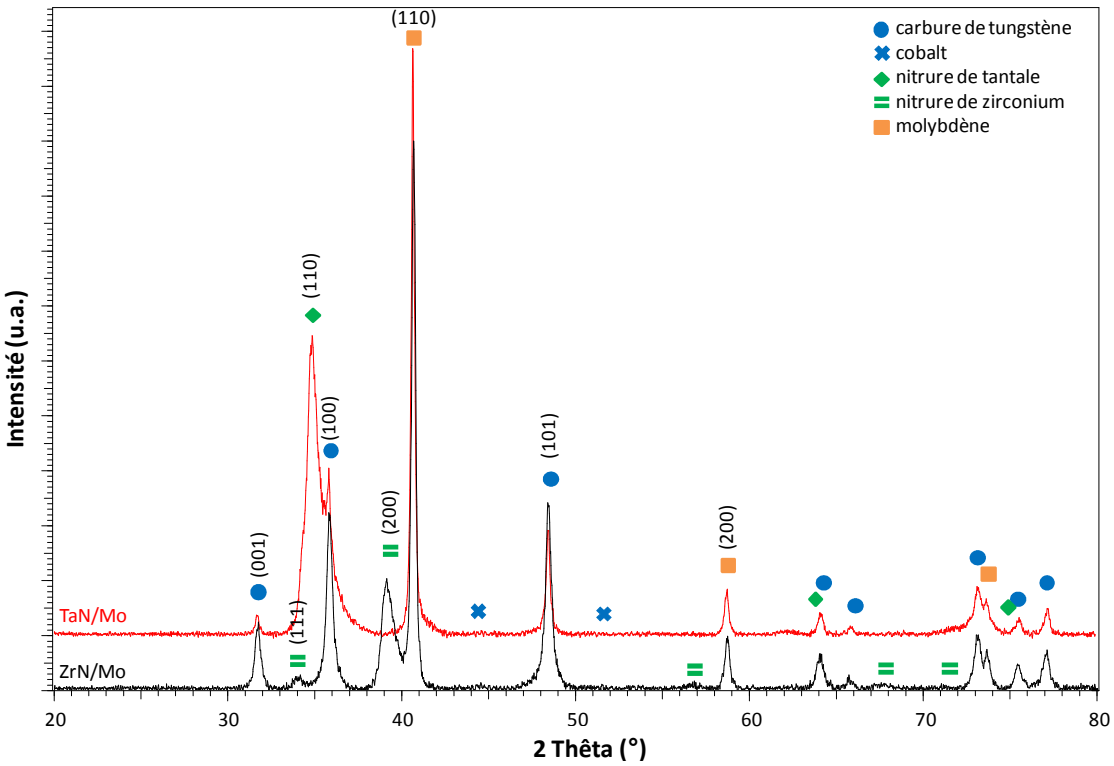


Figure II- 9 : Diagramme de DRX du revêtement bicouche $TaN_{1\mu m}/Mo_{0,4\mu m}$ avant et après recuit sous hélium à 850° durant 6h

IV.1. Caractérisation des zones interfaciales bicouches comprenant une couche de germination du diamant en molybdène

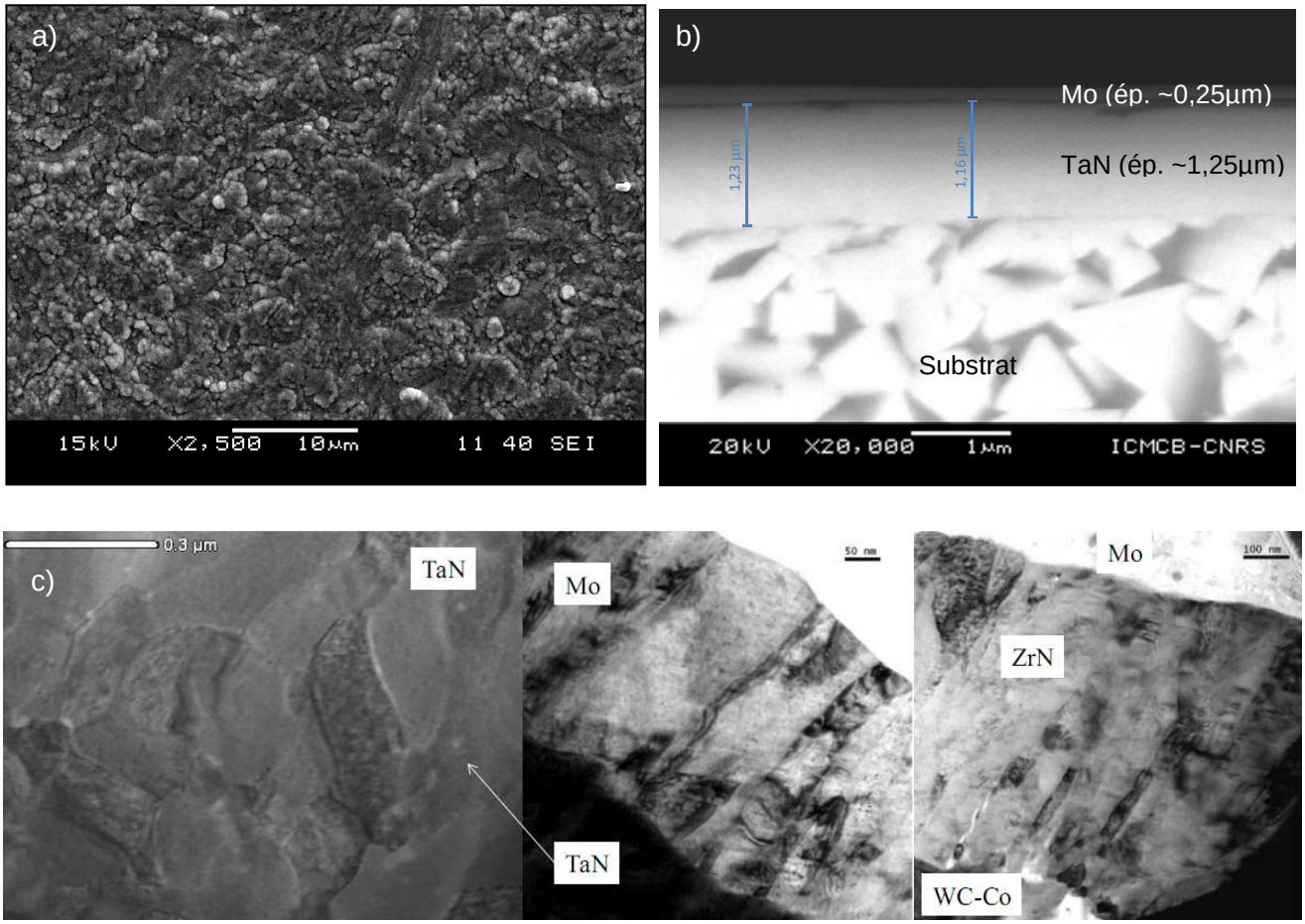
L'analyse DRX confirme qu'avec les conditions de dépôt retenues, les phases souhaitées ont été déposées. Aucune trace du sous nitrure Ta_2N, de tantale ou de zirconium pur n'a été détectée. Le revêtement de nitrure de tantale cristallise sous sa phase hexagonale tandis que le nitrure de zirconium ainsi que le molybdène ont une structure cubique. Les fiches JCPDS retenues pour l'identification des différentes phases sont récapitulées en annexe II.2.b. Le nitrure de tantale présente une texturation très marquée selon la direction (110). Même si elle est moins marquée le nitrure de zirconium est principalement texturé selon la direction (200) (cf. Fig. II-11). En effet, dans les fiches JCPDS, l'intensité maximale des pics est, pour le ZrN, celle de la direction (111) et non celle de la direction (200) comme constaté expérimentalement. Les différences entre les valeurs théoriques et expérimentales des rapports d'intensités des pics I_{200}/I_{110} et I_{211}/I_{110} du molybdène montrent que la couche de germination présente, elle aussi, une croissance préférentielle selon la direction (110).



<u>Figure II- 10</u> : Diagramme de diffraction des rayons X des revêtements bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo sur un substrat WC-Co (10%)

Malgré une rugosité initiale importante du substrat, l'observation de la surface après pulvérisation cathodique montre qu'elle est entièrement recouverte et l'observation des sections d'échantillons met en évidence la continuité des deux couches déposées successivement quel que soit le système (cf. Fig. II-11.a et b). La continuité ainsi que la densité du dépôt bicouche ont été validées par MET. L'isolation du cobalt de la surface du substrat semble être assurée par l'absence de fissure inter et intragranulaire des films. De part les conditions de dépôt utilisées (zone T) [Tho77, Mes84], les couches nitrurées sont constituées de grains fibreux denses (Fig. IV-3b). Pour la couche de molybdène (cf. Fig. II-11.c) la croissance colonnaire est plus marquée.

Les analyses par EDX de la surface du système bicouche ainsi que celles par EDX-STEM sur des sections et par analyses Auger (en profondeur, cf. Fig. II-12) confirment l'absence de Co dans le système bicouche après réalisation des dépôts à 673 K. De ce fait, et en accord avec les calculs thermodynamiques, aucune réaction, en spectroscopie Auger, n'a pu être décelée entre les composants de la zone interfaciale et le substrat. De plus, il n'y a pas d'interdiffusion à 673 K des éléments d'une couche dans l'autre. Ceci a été vérifié par des analyses chimiques en EDS-STEM.



<u>Figure II- 11</u> : Micrographie MEB a) de la surface, b) d'une coupe d'un revêtement bicouche TaN/Mo en contraste chimique (d'épaisseurs respectives 1µm et 0,2µm) et c) observation MET (champ clair) des deux films bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo sur un substrat à 10% de cobalt.

L'adhérence des revêtements bicouche a été testée par la méthode du « scratch test » selon la norme européenne EN 1071-3. Les conditions retenues sont : une charge appliquée orthogonalement à la surface croissante de 0 à 100N via un indenteur Rockwell C de rayon 0,2mm, une vitesse d'avance de 10mm.s^{-1} et une longueur de rayure de 10mm. Lorsque le substrat est revêtu par le système bicouche TaN/Mo (épaisseurs respectives 1µm et 0,4µm), l'interface entre le nitrure de tantale et le substrat cède brutalement à une charge de 80±5N, tandis que le molybdène s'arrache, de manière aléatoire, par écaillage à partir de la charge de 5N (cf. Fig. II-13). Dans le cas du dépôt bicouche ZrN/Mo, l'interface entre le nitrure de zirconium et le substrat n'a jamais cédé, même sous la charge maximale de 100N. Cependant, cette différence de comportement entre ces deux matériaux peut s'expliquer par des variations : d'accrochage mécanique, d'adsorption physique, de force électrostatique, de liaison chimique, de diffusion... ; cette différence d'adhérence n'est pas attribuable uniquement à la différence d'accommodation des contraintes thermomécaniques entre les deux systèmes.

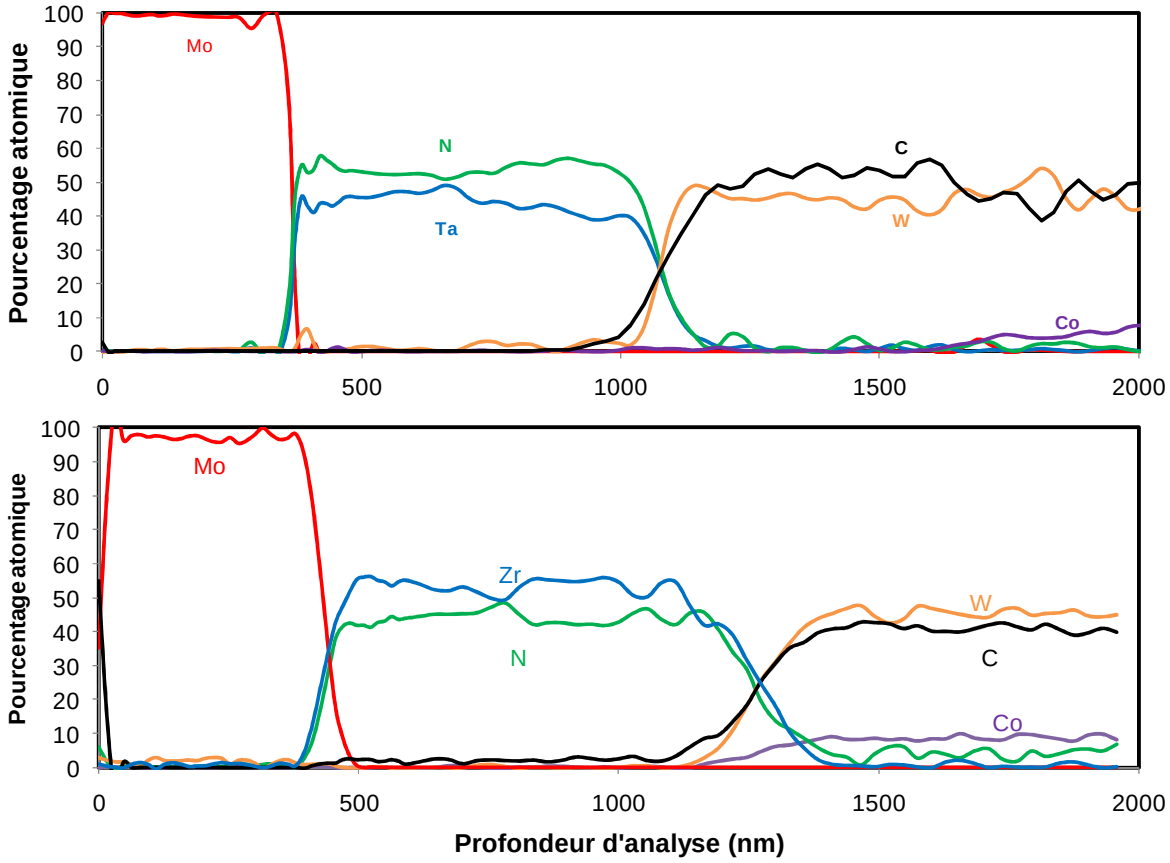


Figure II- 12 : Profil Auger des revêtements bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo (d'épaisseurs respectives de 1µm et de 0,4µm) sur un substrat de WC-10%Co

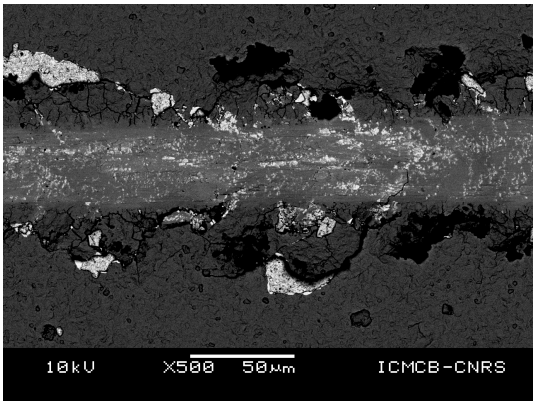


Figure II- 13 : Ecaillage du molybdène lors des essais de "scratch-test" sur le système bicouche ZrN/Mo

IV.2. Caractérisation des zones interfaciales bicouches comprenant une couche de germination du diamant en acier inoxydable

Une densité de puissance modérée appliquée à la cible en acier inoxydable (2,1W/cm²) a permis d'obtenir une vitesse de dépôt raisonnable sans modifier significativement la composition chimique de l'acier. Les analyses par microsonde de Castaing ont confirmé que, même si le chrome et le nickel se sont pulvérisés préférentiellement au fer, la composition du film reste celle d'un acier inoxydable 304.

Les dépôts d'acier inoxydable sont caractérisés par la présence des phases de fer-nickel, $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$, et de chrome-fer-nickel (Fig. II-14). Les intensités de leurs pics de diffractions des rayons X sont faibles par rapport à celles des substrats et des barrières de diffusion au cobalt.

Dans le cas du revêtement bicouche TaN/inox 304, une transition de phase apparait dans le nitrure de tantale. La barrière de diffusion contient un mélange de phases hexagonales (thermodynamiquement stable à température ambiante) et cubiques faces centrées. La phase cubique à faces centrées du nitrure de tantale (δ-TaN) correspond à la forme stable du nitrure à hautes températures. Son groupe d'espace est le Fm3m avec un paramètre de maille a= 4,34Å. Il est très probable que cette transition de phase puisse être :

- soit due à une meilleure accommodation des contraintes internes avec l'acier inoxydable 304 (remarque : la phase chrome-nickel-fer présente dans le dépôt d'acier inoxydable et le molybdène ont une structure cubique centrée, de groupe d'espace $Im\overline{3}m$ et de paramètres de maille respectifs a = 2,867Å et a = 3,147Å, soit une différence de 8,89%),

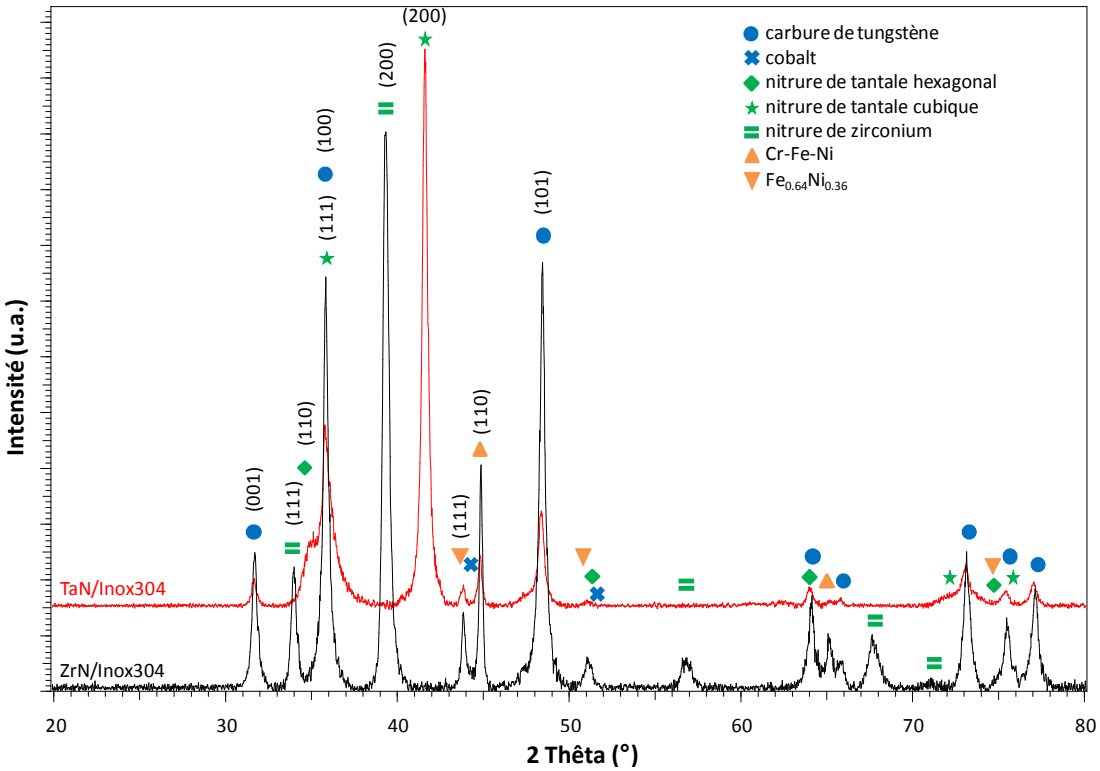
- soit provoquée par les fortes contraintes thermomécaniques localisées à l'interface entre les deux couches : TaN en tension à 1,7GPa et l'acier en compression à 1,3GPa (cf. Tab. II-6).

La forte différence de coefficient de dilatation thermique entre l'acier inoxydable et les autres matériaux utilisés induit d'intenses contraintes, supérieures à 1GPa, à l'interface avec la barrière de diffusion. A température ambiante, les barrières de diffusion au cobalt sont comprimées par la couche de germination. Or, il est en effet possible de stabiliser la forme haute température du nitrure de tantale par des hautes pressions *[Tas93, Mas93, Che05]*.

Comme le ZrN, contrairement au TaN, possède un coefficient de dilatation thermique intermédiaire à ceux du substrat et de l'acier, le choix de cette barrière permet de

réduire les contraintes en tension dans ce film. Cependant les contraintes restent très intenses. Leur répartition est similaire à celle du système TaN/Inox.

L'utilisation de l'acier inoxydable, en tant que couche de germination, entraine la formation d'intenses contraintes thermomécaniques dans les couches (jusqu'à 1,74GPa pour le TaN, cf. Tab. II-6), ce qui risque nuire aux propriétés d'adhérence. Cependant, lors des essais de rayures sur ces deux revêtements (TaN/Inox et ZrN/Inox), on n'observe aucune rupture de la barrière de diffusion. Le passage de la structure hexagonale à cubique semble donc favorable à la tenue mécanique du dépôt en TaN.



<u>Figure II-14</u> : Diagramme de DRX des zones interfaciales contenant une couche de germination en acier inoxydable

<u>Tableau II-6</u> : Estimation des contraintes thermomécaniques présentes dans l'ensemble des zones interfaciales contenant de l'acier inoxydable pour des dépôts effectués par pulvérisation à 673 K et portés à 1073 K avec le logiciel COMSOL Multiphysics® (épaisseur de la barrière de diffusion de 1µm)

Bicouche étudié	Epaisseur de la couche de germination du diamant	Contrainte en tension dans la barrière de diffusion au cobalt (en GPa)	Contrainte en compression dans la couche de germination du diamant (en GPa)
TaN/Inox	0,4 µm	1,68	1,26
TaN/Inox	0,6 µm	1,74	1,28
ZrN/Inox	0,4 µm	1,06	1,21
ZrN/Inox	0,6 µm	1,10	1,32

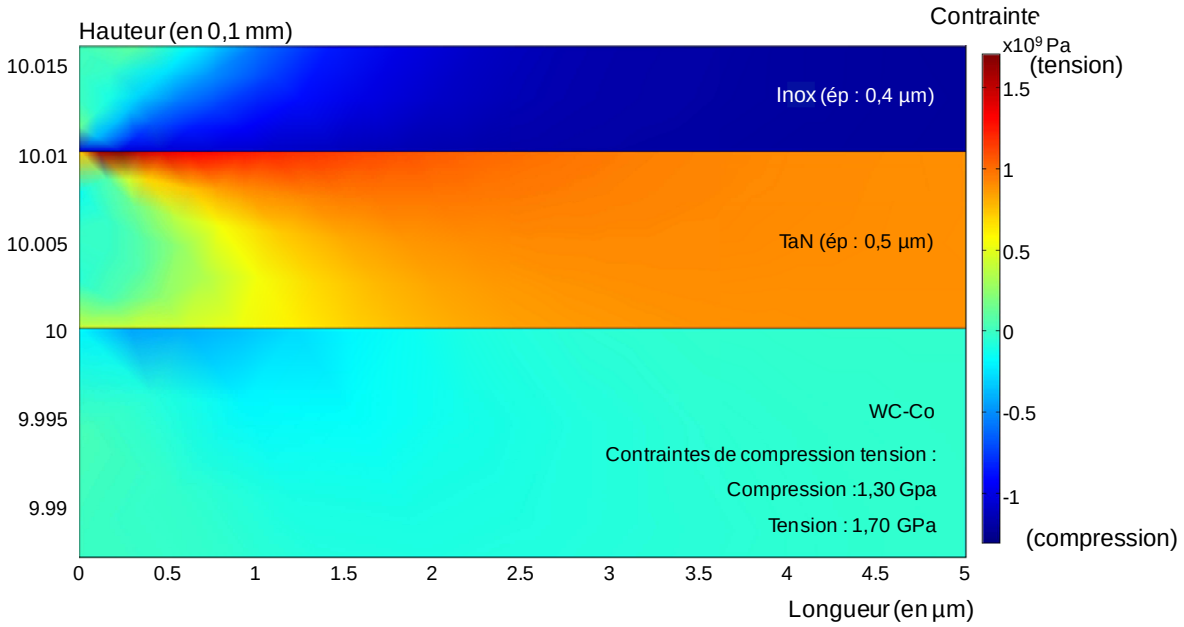


Figure II-15 : Répartition des contraintes thermomécaniques aux différents interfaces dans les revêtements bicouches TaN/acier inoxydable déposé à 673 K et porté à 1073 K

De même que précédemment, les différentes analyses élémentaires ne mettent pas en évidence d'interdiffusion des éléments entre les couches comme le montre le résultat du profil Auger (cf. Fig. II-16).

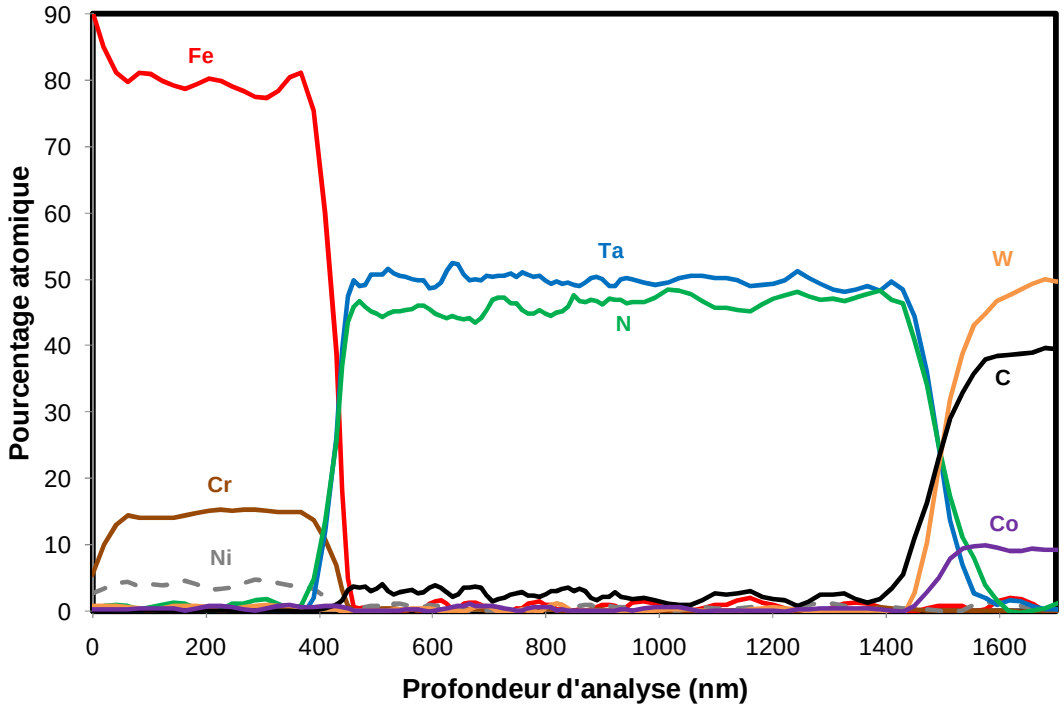


Figure II-16 : Profil en profondeur Auger sur un dépôt bicouche TaN/ acier inoxydable

IV.3. Caractérisation des zones interfaciales constituées d'une barrière de diffusion au cobalt multicouche et co-déposée

La réalisation de barrières de diffusion multicouches est principalement motivée par deux raisons. La première est relative à l'élévation des propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure,…) des films multicouches formant des superréseaux vis-à-vis de leurs revêtements monocouches respectifs [Hol86 et 95, Soe97, Sel98, Xu00, An05]. La seconde provient de l'amélioration espérée de la fonction barrière de diffusion vis-à-vis des couches monolithiques. En effet, certaines barrières de diffusion au cobalt monocouches, ne bloquent pas totalement la diffusion du cobalt vers la surface, ce qui peut nuire à l'adhérence du diamant sur le substrat. Or, dans l'application microélectronique, il est connu que, pour la diffusion du cuivre, les revêtements comportant des superréseaux, fréquemment en TaN/TiN, sont plus efficaces que leurs revêtements monolithiques pris indépendamment [Wan03].

Deux films multicouches seront expérimentés en tant que "barrière de diffusion au cobalt". Ces deux revêtements sont composés de neuf périodes de 80nm d'épaisseur alternant des couches de TaN (ép. 50nm) et de ZrN (ép. 30nm). Ils ne diffèrent que par la couche finale qui est soit en nitrure de tantale soit en nitrure de zirconium. Ils ont été nommés, respectivement, dépôts TZT et TZZ (cf. Fig. II-17). Afin d'évaluer si la modification de cet effet barrière de diffusion n'est pas provoquée par un effet de la composition de celle-ci, les films multicouches seront comparés aux revêtements monocouches monolithiques (TaN ou ZrN) et ceux obtenus par co-pulvérisation (comprenant en volume environ 50% de TaN et 50% ZrN).

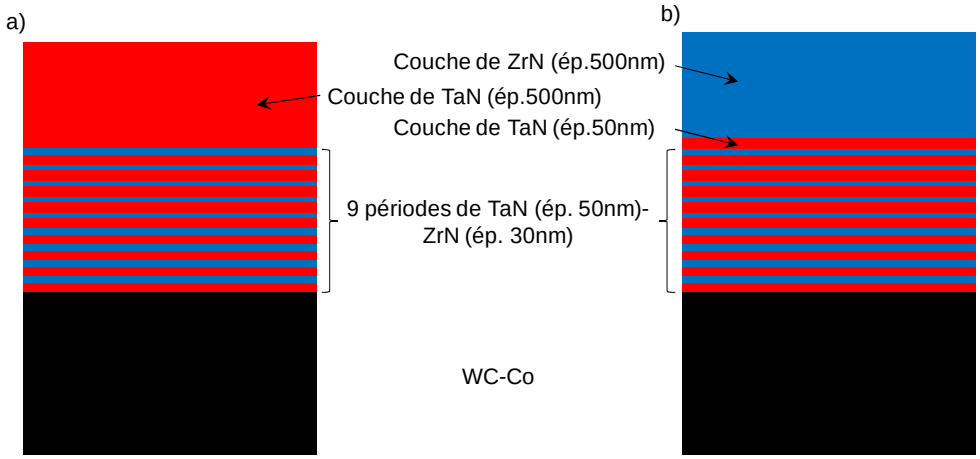


Figure II-17 : Représentation des revêtements multicouches a) TZT et b) TZZ

Pour les revêtements multicouches, les conditions de dépôt décrites dans le tableau II-4 sont respectées ; en revanche, pour le film obtenu par co-pulvérisation du tantale et du zirconium, il a fallu adapter les conditions (cf. Tab II-7) pour former les nitrures stœchiométriques et se rapprocher de la composition souhaitée. Pour ce co-dépôt, le taux de dilution de 10% de diazote dans de l'argon s'est imposé pour éviter de former soit le sous nitrure Ta_2N, soit des nitrures susceptibles de contenir du tantale et/ou du zirconium métallique.

Tableau II- 7 : Paramètres de dépôt par copulvérisation dans le réacteur Plassys MP700

Pression totale	Pression partielle de diazote	Densité de puissance de la cible de tantale	Tension de la cible de tantale	Densité de puissance de la cible de zirconium	Tension de la cible de zirconium	Vitesse de dépôt
(Pa)	(Pa)	(W/cm^2)	(V)	(W/cm^2)	(V)	(nm/min)
0,5	0,05	2,3	-200	3,4	-250	10

L'étude cristallochimique réalisée sur le revêtement copulvérisé révèle la présence d'un composé ternaire $TaZrN_2$ (PDF 89-5204) (cf. Fig. II-18) qui cristallise, à l'instar des nitrures δ-TaN et ZrN, dans la structure cubique à faces centrées de groupe d'espace Fm3m. Son paramètre de maille est de 4,47 Å.

Dans le cas des revêtements multicouches, la présence du nitrure mixte $TaZrN_2$ n'est pas décelée (cf. Fig. II-18). Les deux films contiennent les phases cubiques des nitrures δ-TaN et ZrN (cf. Fig. II-18). La phase hexagonale du nitrure de tantale n'est présente que dans le film multicouche TZT (i.e. celui se terminant par une couche « épaisse » de TaN). La littérature attribue la stabilisation de la phase cubique du TaN à la croissance épitaxiée des strates du superréseau et aux contraintes internes provoquées par la différence de réseaux [Men03, Wan03, An05].

Pour l'ensemble de ces revêtements, les pics maximaux des phases cubiques des nitrures δ-TaN, $TaZrN_2$ et ZrN sont issus, selon les fiches JCPDS, des plans diffractant selon la direction (111), alors qu'expérimentalement, ce sont ceux de direction (200) qui produisent les pics les plus intenses. De plus, cette texturation est plus marquée dans le film obtenu par copulvérisation que dans les deux revêtements multicouches.

Dans le cas des films multicouches composés des nitrures de tantale et de zirconium (cf. Fig. II-19), l'imagerie MEB en mode rétrodiffusé met en évidence la présence de couches alternatives des deux nitrures. On peut estimer que la période est d'environ 80 nm, avec des épaisseurs de 50nm et 30 nm pour le TaN et le ZrN respectivement. On notera aussi le

« relief » des ces couches nanostructurées très lié à celui existant sur le substrat comme déjà noté avec les revêtements monolithiques.

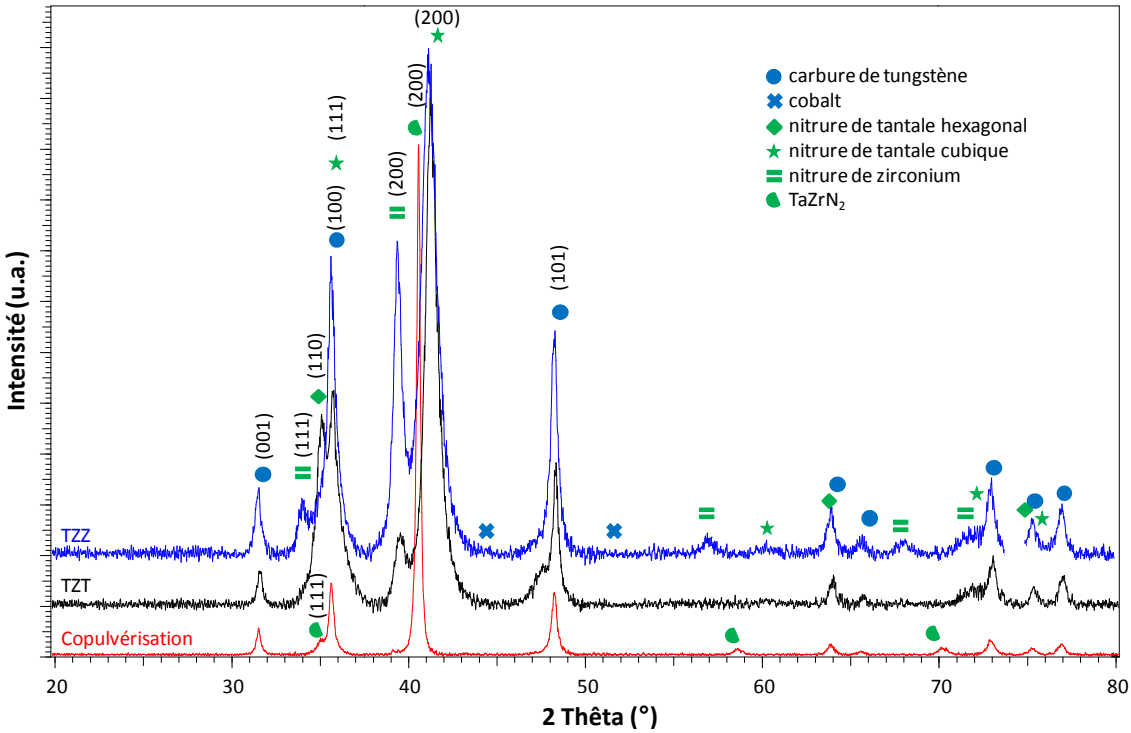


Figure II-18 : Spectres DRX de l'ensemble des substrats revêtus par une barrière comprenant les deux nitrures : Multicouches TZT et TZZ et matériaux copulvérisé

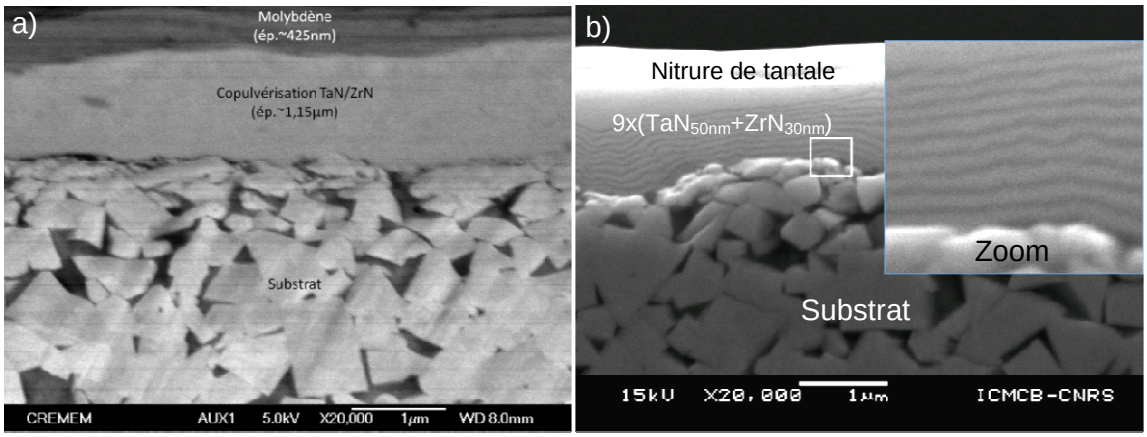
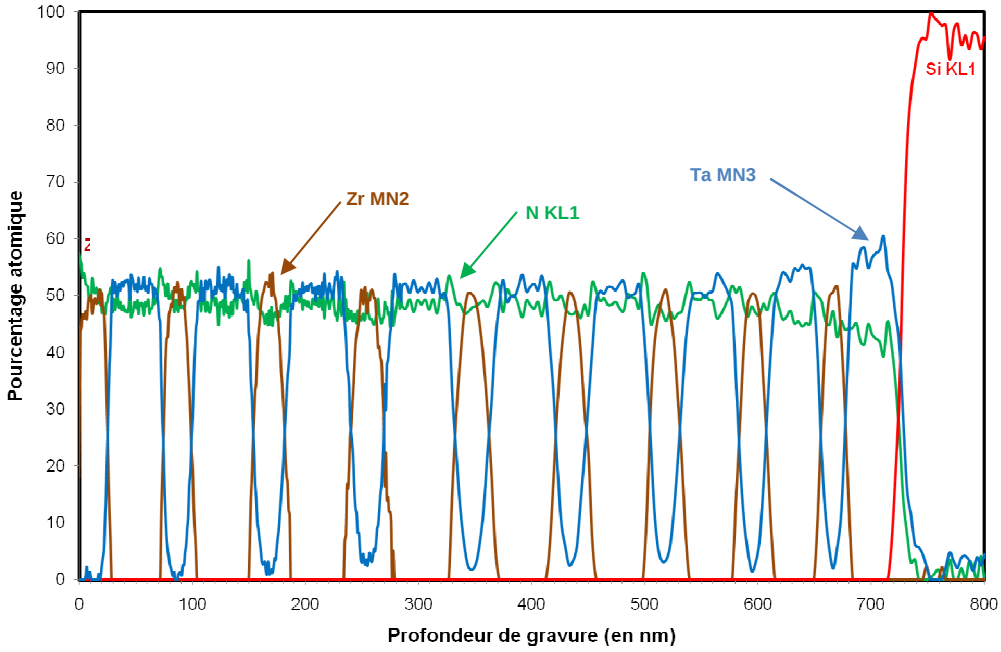


Figure II-19 : Micrographie MEB en contraste chimique d'une coupe a) du dépôt par copulvérisation de TaN-ZrN recouvert par une couche de molybdène et b) du revêtement multicouche TZT

La spectroscopie Auger a apporté une confirmation supplémentaire que le film multicouche est constitué de l'empilement de plusieurs strates monolithiques (cf. Fig. II-20). La périodicité mesurée sur un substrat plan : ici un wafer de silicium, est proche de 80 nm, pour s'affranchir des effets du relief. Malgré des artéfacts liés au décapage de la surface et la faible épaisseur des lames, les interfaces entre les différentes couches sont relativement abruptes et a priori aucune interdiffusion des éléments n'est constatée.



<u>Figure II-20 :</u> profil Auger du revêtement PVD multicouche TZT recouvert de molybdène (d'épaisseurs respectives de 1,2µm et de 0,4µm) sur un wafer de silicium

Des dosages élémentaires, par microsonde X (CAMECA SX 100), estiment le rapport Ta/Zr égal à 1,3, dans le revêtement obtenu par co-pulvérisation. En supposant que le revêtement soit parfaitement dense, les densités pour le nitrure de tantale hexagonal, cubique et le nitrure de zirconium sont respectivement de 14,4 (PDF 39-1485), 15,9 (PDF 49-1283) et 7,3 (PDF 35-0753). En comparaison avec la phase $Zr_{0,5}Ta_{0,5}N$ obtenue par diffraction des rayons X, le revêtement serait en sous-stœchiométrie de zirconium et formerait, dans l'hypothèse d'une miscibilité totale entre les deux nitrures, la composition $Zr_{0,38}Ta_{0,5}N$. Cet appauvrissement en zirconium semble être confirmé par le décalage des pics vers les angles élevés en diffraction des rayons X.

La modélisation des différentes strates des revêtements multicouches a nécessité de changer une fois de plus les dimensions des substrats pour que les calculs par éléments finis puissent converger. Les dimensions du substrat ont dû être restreintes à 50x30µm^2. Ces estimations ont été validées en les comparant à celles des revêtements TaN/Mo et ZrN/Mo, de même dimension du substrat (cf. Tab. II-8). La grande différence de coefficient de dilatation thermique entre les deux nitrures entraîne la formation d'intenses contraintes entre chaque strate (cf. Fig. II-21).

Les essais par "scratch-test" montrent que les fortes contraintes interfaciales présentes à chaque strie de ces films multicouches, $\sigma_{TaN\ max}$ = 1223 MPa et $\sigma_{ZrN\ max}$ = 847MPa (cf. Fig. II-21), nuisent à leurs adhérences. Ces revêtements subissent un écaillage à partir d'une charge de 30N avant de se délaminer complètement dès la charge de

40N au niveau de l'interface avec le substrat. Ils résistent donc deux fois moins bien que le revêtement TaN/Mo. Dans le cas du dépôt réalisé par co-pulvérisation des deux nitrures, aucun signe de rupture du revêtement n'est présent pour une charge maximale de 100N. De ce point de vue, ce co-dépôt présente donc une résistance comparable à celle du dépôt de ZrN seul.

Tableau II- 8 : Estimation des contraintes thermomécaniques dans l'ensemble des revêtements multicouches (dimension des substrats 50x30µm^2) déposés à 673 K et chauffés à 1073 K.

Dépôts étudiés		$\sigma_{x\ barrière}$ (en GPa)		$\sigma_{x\ germination}$ (en GPa)	
Barrière	Germination	Compresion (couches de ZrN)	Tension (couches de TaN)	Compresion	Tension
TaN	Mo	---	**0,79**	**-0,25**	---
ZrN	Mo	**-0,27**	---	---	**0,23**
TZT	Acier	-0,85	1,87	-1,23	---
	Mo	-0,83	0,81	**-0,25**	---
TZZ	Acier	-0,70	1,22	-1,20	---
	Mo	-0,69	0,89	---	**0,20**

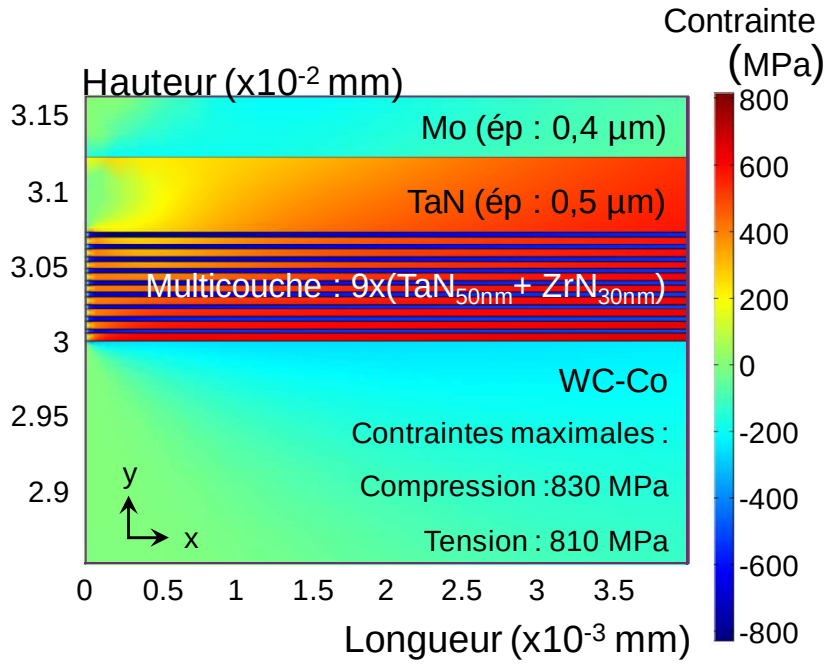


Figure II- 21 : Répartition des contraintes de compression (valeurs négatives)-tension (valeurs positives) présentes dans le dépôt multicouche "TZT" recouvert par du molybdène (d'épaisseurs respectives des couches 1,220 µm et 400µm) après dépôt par pulvérisation à 673 K et refroidissement à température ambiante

V. Conclusion

Les calculs thermochimiques ont permis de présélectionner les matériaux susceptibles de composer les différentes zones interfaciales possibles. Nous avons retenu les nitrures de tantale et de zirconium en tant que "barrières de diffusion au cobalt". Le rôle de "couche de germination du diamant" est assuré par le molybdène et l'acier inoxydable. Le silicium et le titane ont été écartés de cette fonction au vu de leur importante réactivité avec les nitrures utilisés.

Durant l'élaboration des divers revêtements bicouches, les différents matériaux mis en présence ne diffusent pas et ne réagissent pas entre eux. A l'exception du revêtement nitrure de tantale-acier inoxydable, les films cristallisent tous dans leurs phases basses températures. L'acier inoxydable stabilise, du fait des intenses contraintes interfaciales qu'il induit *[Tas93, Mas93, Che05]*, la forme haute température du nitrure de tantale (cubique de type NaCl). Les essais de "scratch-test" montrent que, pour ce nitrure, cette forme haute température améliore l'adhérence au substrat par rapport à sa forme basse température, présente dans le système bicouche TaN/Mo, qui se délamine pour une charge de 80N.

Le dépôt de barrière de diffusion au cobalt par copulvérisation entraine la formation d'une phase ternaire $Ta_{1-x}Zr_{1-y}N_2$. Dès lors les films comprenant cette barrière de diffusion au cobalt, à l'instar des bicouches TaN/Inox, ZrN/Inox et ZrN/Mo, ne se délaminent pas lors des essais de rayure même sous la charge maximale de 100N délivrable par notre appareillage.

L'analyse des phases par DRX traduit, pour les revêtements multicouches TaN/ZrN, la présence de la forme haute température du nitrure tantale (δ-TaN). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature pour les dépôts multicouches TaN/TiN [Men03]. Il est attribué à la croissance épitaxiée du nitrure de tantale sur l'autre nitrure qui cristallise dans une structure cubique. Cependant, les tests de rayures sur ces systèmes révèlent qu'ils adhèrent moins au substrat que les autres revêtements utilisés. Ils commencent à s'écailler à partir de la charge de 30N. Les fortes contraintes entre les strates de TaN (tension) et de ZrN (compression) semblent nuire à la tenue de l'ensemble du film.

Chapitre III

Elaboration et caractérisation de la couche de diamant

Introduction

A l'issu du travail bibliographique présenté dans le premier chapitre, il apparait que les revêtements de diamant nanocristallin (NCD) présentent une voie prometteuse pour concurrencer les outils polycristallin (PCD) en particulier pour les outils de petites dimensions. Ces films sont l'aboutissement de différentes évolutions des revêtements de diamant microcristallin (amélioration du taux de recouvrement, adhérence de la couche, densité de germes,...). De ce fait, ce chapitre contiendra un état de l'art sur les différents types de revêtements diamantés (MCD ou NCD). Il nous a permis d'établir des lignes directrices lors de l'élaboration d'un procédé original de dépôt du diamant par CVD, breveté sous le numéro WO/2010/076423. Par la suite, les différents systèmes interfaciaux sélectionnés dans le chapitre précédent seront revêtus par du diamant NCD afin d'étudier à la fois leurs comportements durant le procédé CVD et les propriétés qu'ils induisent sur le diamant déposé.

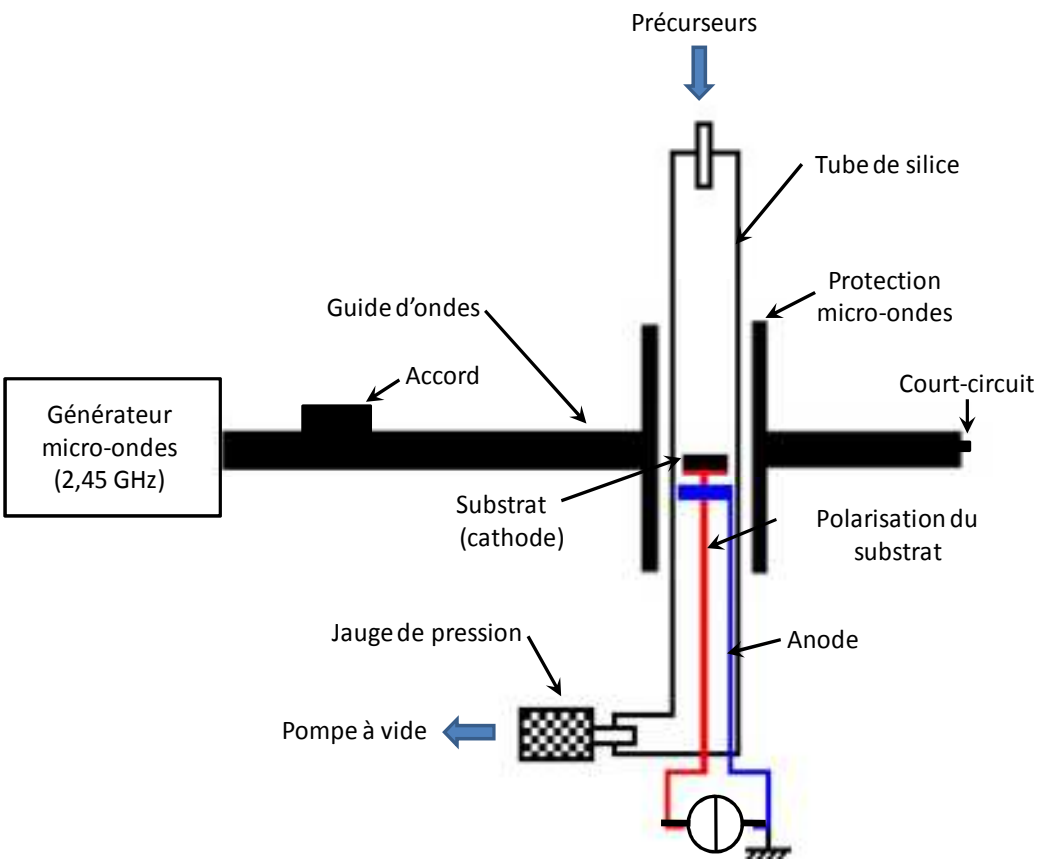
I. Conditions de dépôt du diamant

I.1. Evaluation de la stabilité thermochimique à l'interface substrat–« barrière de diffusion au cobalt »

I.1.a. Les réacteurs CVD activés par plasma micro-onde

Les méthodes de CVD par filament chaud (HFCVD) et de CVD assisté par micro-ondes (MWCVD) se sont démarquées pour l'élaboration des dépôts de diamant. Ces deux techniques sont, pour l'essentiel, basées sur le même principe : la formation d'espèces radicalaires carbonées très réactives diluées dans du dihydrogène pur ou, éventuellement, mélangé à de l'azote ou un gaz rare (hélium ou argon) pour former au final du diamant à la surface du substrat.

Le réacteur utilisé pour réaliser les revêtements de diamant dans cette étude est un réacteur micro-ondes tubulaire muni d'une polarisation négative du substrat. Le réacteur est représenté schématiquement en figure III-1. Dans ce procédé, les micro-ondes servent de source d'énergie extérieure et permettent la formation d'un plasma composé de radicaux, d'éléments neutres, mais aussi d'ions et d'électrons. Il englobe la surface du substrat, ce qui permet d'apporter directement les espèces réactives à la surface avant qu'elles puissent se recombiner. Dans le montage tel que nous l'avons modifié, la polarisation négative du substrat (cf. Fig. III-1) permet d'accélérer les ions vers la surface du substrat.



<u>Figure III-1:</u> Représentation schématique du réacteur CVD micro-ondes tubulaire avec polarisation négative du substrat

I.1.b. L'obtention de dépôts de diamant microcristallin (MCD)

Les conditions usuelles de dépôt de diamant pour le réacteur tubulaire micro-ondes sont : une dilution des précurseurs carbonés (fréquemment du méthane) de 0,5 à 1,5% volumique dans du dihydrogène, une pression de dépôt comprise entre 10 et 20hPa, une température du substrat de 700℃ à 1000℃ et une pu issance micro-onde de 600W à 6000W [Gru94, Has99, Cap00, Man07].

Les dépôts de diamant nécessitent une étape d'initiation sous hydrogène *[Man07, Bia06]* qui permet d'atteindre les conditions optimales (température du substrat, stabilisation du plasma, …). Ceci permet de ne pas oxyder préalablement la surface du substrat et d'éliminer les gaz adsorbés à la surface de l'échantillon.

Dans ces conditions, les dépôts de diamant sont généralement peu adhérents sur des substrats n'ayant pas reçu de préparation de surface préalable. S. Soderberg et al. *[Sod91]* ont cité trois causes responsables de la faible adhérence du diamant sur le substrat : la présence à l'interface de vides, de graphite et de fortes contraintes interfaciales.

Les mécanismes de croissance et de coalescence des grains de diamant peuvent entrainer la formation de pores qui ne sont pas comblés par suite d'une nucléation secondaire insuffisante *[Mal99]*. L'amélioration de l'adhérence des dépôts de diamant nécessiterait donc une augmentation de la densité de germes de diamant pour diminuer la porosité interfaciale.

Plusieurs possibilités peuvent être envisagées pour obtenir cette amélioration :

Utiliser un substrat recouvert par un système interfacial exaltant la germination du diamant. Le changement de surface qui en résulte entraine aussi des modifications au sein des contraintes interfaciales présentes entre le substrat originel et le film de diamant. C'est l'idée retenue lorsque l'on utilise le système bicouche comprenant une "couche de germination".

Préparer le substrat pour améliorer la germination du diamant.

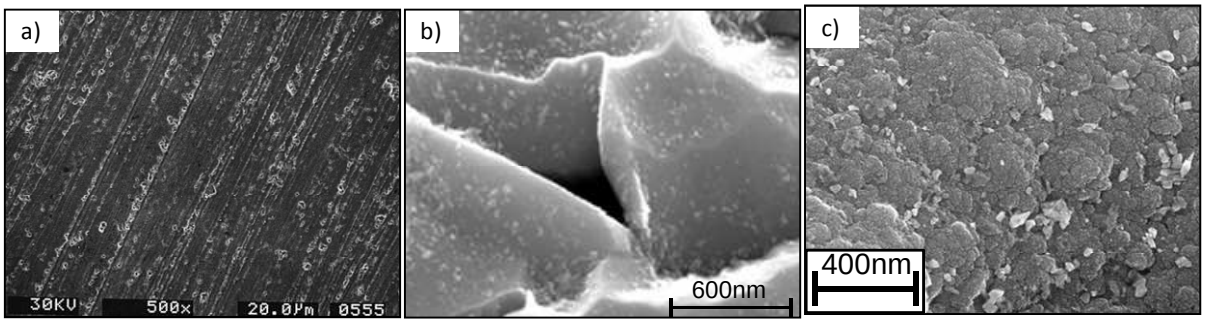
Optimiser le procédé de dépôt de diamant pour augmenter la densité de germes. Cette variante est développée dans le cadre du brevet N°WO/2010/076423.

L'influence de la nature chimique d'un substrat massif sur la densité de germination a été étudiée par Joffreau et al. *[Jof88]* notamment et discutée dans le chapitre I § II.2.b. Les paragraphes suivants seront dédiés à l'amélioration de la nucléation du diamant par des préparations du substrat puis par l'optimisation du procédé d'élaboration du revêtement de diamant.

I.1.b.i. Amélioration du revêtement de diamant par des préparations du substrat

La germination du diamant est favorisée par la présence de défauts qui diminuent localement l'énergie de surface (cf. Fig. III-2.a où le diamant germe le long des rayures [Mal99]). Ces défauts de surface étaient formés, dans un premier temps, en rayant mécaniquement le substrat par du corindon ou du SiC. Par la suite, ils ont été "rayés" par des particules de diamant avec les techniques d'ensemencement mécaniques ou par ultra sons *[Erz93, Zha01, Pol02, Yan07, Net08, Sar08]*. C'est cette dernière solution que nous appliquerons par la suite avec des suspensions diamantées de 0,1 µm. Ces techniques d'ensemencement du substrat par du diamant sont rapides et efficaces (la densité de germination atteint 10^{10} sites/cm^2 sur du silicium *[Erz93]*). Elles sont très utilisées pour la réalisation des revêtements de diamant sur les outils de coupe *[Iij90, Lop98, Cab06-2, Xu07, Cab08, Sar08, Xia09]*.

Ces méthodes d'ensemencements ont une double fonction. La première est de rayer la surface du substrat pour favoriser la germination du diamant. La seconde, qui est prépondérante, consiste à implanter des particules de diamant à la surface du substrat (cf. Fig. III-2 b et c). Majoritairement, ces particules proviennent des angles des grains de diamants qui s'effritent lors du contact avec le substrat par rupture fragile *[Iij90, Iha94, Cab06-2, Cab08]*. Il a été montré, sur des substrats en silicium, qu'environ 10% des particules ensemencées servent directement de sites de croissance pour le dépôt de diamant *[Iha94]*. Cette différence entre le nombre de particules implantées et le nombre de sites de croissance du dépôt peut s'expliquer par la dissolution de certaines particules au sein du substrat carburigène et par le phénomène de coalescence des grains s'effectuant durant la croissance du film de diamant.



<u>Figure III- 2 :</u> micrographies MEB a) de la germination du diamant sur un substrat de WC-3%Co rayé mécaniquement *[Mal99]*, d'un ensemencement par une suspension sous US de diamant (Ø<0,25µm) pour un substrat b) ayant subis une gravure chimique du cobalt *[Cab06]* et c) revêtu par une couche de SiC *[Cab06]*.

I.1.b.ii. Amélioration du revêtement de diamant par l'optimisation du procédé de dépôt de diamant

L'étude de K. Mallika et R. Komenduri *[Mal01]* montre que l'optimisation du procédé de dépôt (température, pression totale, teneur en précurseur carboné et puissance micro-ondes) permet de modifier la densité de germination du diamant mais aussi la qualité du dépôt, que les auteurs ont définie comme le rapport des intensités du pic du diamant à celle du graphite (cf. Annexe II §III). Cependant, aucun paramètre n'a permis d'augmenter significativement et simultanément la densité de germination et la qualité du diamant.

Dans le cas de l'élaboration d'un film de diamant sur un substrat capable de se carburer comme le titane ou le silicium *[Van98, Ask07-2, Ask08-2]* une amélioration de la densité de germes est constatée quand le dépôt se fait en deux temps. La première étape consiste à saturer la surface en carbone grâce à une forte teneur en précurseurs carboné

durant une courte durée (10% volumique de méthane dilué dans du dihydrogène durant une heure *[Ask08-2]*). La couche carbonée formée possède un double rôle :

- Elle augmente localement la sursaturation en carbone, ce qui favorise la germination du diamant.
- Elle sert de couche sacrificielle en diffusant dans le substrat pour former rapidement une couche de carbure avec le métal à la place des premiers germes de diamant.

La durée de cette étape dépend de la vitesse de saturation en carbone et donc de la solubilité de ce dernier dans le substrat *[Jof88]*. La deuxième étape est une étape de croissance du diamant dans des conditions usuelles rappelées dans la section I-4b de ce chapitre.

Enfin, en 1991, S. Yugo et al. *[Yug91]*, puis divers auteurs *[Kaw95, Van98, Bar00, Cho004-2, Li07]* ont polarisé négativement leurs substrats durant les premiers instants de dépôt pour augmenter la densité de germes du diamant. Cette technique, nommée Bias Enhanced Nucleation (BEN) permet d'obtenir une densité de nucléation supérieure à 10^{10}sites/cm², sur des wafers de silicium et de carbure silicium. Cependant, après 2 h de dépôt, le phénomène de croissance-coalescence des grains de diamant entraine une diminution de leur densité de diamant à 10^{8} sites/cm.

I.1.c. La réalisation de dépôts nanocristallins (NCD)

Contrairement aux dépôts de diamant MCD, il n'existe pas de conditions de revêtement usuelles pour les dépôts NCD. Ces dépôts sont obtenus en favorisant la nucléation secondaire du diamant aux dépens de la croissance des cristaux. Pour l'instant, celle-ci n'est rendue possible que par trois méthodes :

- augmenter la teneur en précurseurs carbonés par rapport aux conditions de dépôt de diamant microcristallin *[Jia06, Alm08]*,
- substituer le dihydrogène par de l'azote ou un gaz rare *[Rab04, Cic05, Ama06, Ask07-2, Hu07, Hu08, Alm08, Net08]*,
- appliquer un champ électrique en polarisant négativement l'échantillon *[Par03, Sei04, Ask07-2, Mar08]*.

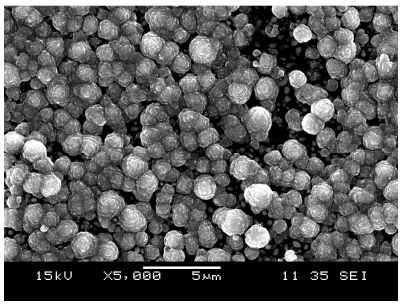
Les deux premières méthodes consistent à augmenter le rapport entre les précurseurs carbonés et le dihydrogène. La majorité des auteurs cités attribue l'obtention de la germination secondaire à la formation de radicaux C_2 dans le plasma. J.R. Rabeau et al. *[Rab08]* ont montré que des plasmas de CH_4/H_2 dilués dans de l'hélium ou de l'argon

permettent d'obtenir des dépôts de diamant NCD. Cependant, leurs analyses des plasmas révèlent que, dans celui contenant de l'hélium, la teneur en radicaux C_2 est trop faible pour assurer la germination secondaire du diamant. Ces mécanismes ne sont donc pas complètement compris pour ces deux méthodes de dépôt de NCD.

De plus, il résulte de cette augmentation du rapport entre les teneurs de précurseurs carbonés et de dihydrogène que la concentration en radicaux hydrogénés qui gravent préférentiellement l'hybridation sp^2 du carbone diminue fortement au sein du plasma. De ce fait, ces dépôts risquent de contenir une part importante de carbone graphitique pouvant nuire à leur adhérence. L'utilisation de la polarisation négative du substrat s'est donc imposée.

I.2. Originalité apportée à la technique de dépôt utilisée

J.K. Park et al. *[Par03]* ont obtenu des dépôts de diamant nanograin (NCD) en appliquant une polarisation négative pulsée du substrat (impulsions de 15ms avec coupures de 15µs) en plus des conditions classiques d'obtention d'un dépôt de diamant micrograin (MCD). Ces auteurs ont observé un affinement de la taille des grains avec l'augmentation de la tension appliquée. D'autres travaux ont permis d'obtenir des résultats équivalents en utilisant une polarisation négative du substrat continue *[Sei04, Ask07-2, Mar08]*. La polarisation négative du substrat favorise la formation de radicaux et accélère les ions présents dans le plasma *[Wan97, Moj03, Stö98]*. Si ce bombardement est suffisamment intense, il peut créer des défauts de surface sur le substrat qui peuvent ensuite servir de sites pour la germination du diamant (cf. Chapitre IV §II). La morphologie du dépôt résultant est de type "chou-fleur" (cf. Fig. III-3).



<u>Figure III-3 :</u> Représentation de la morphologie "chou-fleur" des clusters de diamant NCD

G. Cabral et al. *[Cab06, Cab06-2]* ont obtenu des dépôts de diamant NCD en alternant deux types de conditions sans polarisation du substrat. La première, à teneur

normale en méthane (0,5%), permet la croissance du dépôt de diamant. La seconde est une phase à forte teneur en méthane (2,5%) qui engendre la nucléation secondaire du diamant. Ils ont nommé cette méthode "Time-modulated CVD" (TMCVD). Les auteurs ont montré que, via ce procédé, 85% des grains de diamant formés ont un diamètre inférieur à 100nm, ce qui correspond à un revêtement NCD.

L'approche choisie ici consiste à réaliser un dépôt de diamant NCD en utilisant une "modulation temporelle" de la polarisation négative du substrat. Une polarisation négative du substrat sera utilisée par alternance pour assurer la formation de nouveaux sites de germination ainsi que la croissance des germes. Contrairement aux travaux de Park et al. [Par03], l'étape de croissance du diamant est composée de séquences non-polarisées et de séquences avec une polarisation négative continue du substrat. La durée de ces séquences est typiquement de 30 min, pour les travaux présentés dans ce mémoire. Le protocole de réalisation des dépôts de diamant a donné lieu à un Brevet (n°WO/2010/076423).

I.3. Présentation des différentes étapes du dépôt CVD

Le protocole de réalisation des dépôts de diamant comporte trois étapes : l'activation de la surface, la germination du diamant et sa croissance.

L'étape d'initiation consiste, par un plasma d'hydrogène, à désorber les polluants éventuels, réduire les oxydes potentiels présents sur la surface, puis à activer chimiquement cette dernière en créant des défauts et en saturant les sites d'adsorption du substrat (i.e. ses "liaisons pendantes") par des atomes d'hydrogène.

Pour l'étape de germination, une forte teneur en précurseurs carbonés est nécessaire (i.e. 2 à 4% de méthane dilué dans du dihydrogène pur) afin de carburer rapidement, via la formation d'une couche carbonée sacrificielle, les matériaux des systèmes bicouches pour améliorer la densité de germination du diamant [*Ven98, Ask07-2, Ask08-2]*. Cet accroissement sera accentué par une polarisation négative du substrat (BEN) *[Yug91, Kaw95, Bar00, Cho04, Li07]*.

Pour l'étape de croissance, la teneur en méthane est réduite pour favoriser la gravure du carbone hybridé sp^2 aux dépens de l'hybridation sp^3 *[Mal99, Mal01]*. Nous utiliserons, pour cette étape, une teneur de 0,5 à 1% de méthane dilué dans du dihydrogène. Pour permettre l'obtention d'une couche de diamant NCD une tension de polarisation négative a été utilisée *[Sei04, Mar08]*.

I.4. Élaboration du premier protocole de dépôt du diamant

Au vu des nombreux paramètres sur lesquels il est possible d'influer, un protocole a été mis en place en se basant sur l'observation microstructurale des grains de diamant obtenus. Ce paragraphe ne traite que de l'affinement des conditions expérimentales grâce, principalement, à deux techniques de caractérisation : la microscopie MEB et la spectroscopie Raman. Pour réduire le champ d'investigation, l'ensemble des dépôts a été réalisé sur les revêtements bicouches TaN/Mo (d'épaisseurs respectives 1µm et 0,2µm). La température, la pression totale et la puissance micro-ondes ont été fixées à 850±10℃, 40hPa et 1200W respectivement.

I.4.a. Etude des conditions de germination et de croissance

Les paramètres sur lesquels il est possible d'influer durant l'étape de germination (cf. Tab. III-1) sont principalement : la polarisation négative du substrat (échantillons A et B), la durée (échantillons C et D) et le taux de dilution du méthane (échantillons C, E et F).

Les influences de la durée et de la teneur en précurseur carboné de l'étape de germination ont été déterminées sur des dépôts de diamant ayant suivi une étape ultérieure de croissance dans les conditions suivantes :

- Pression totale : 40hPa,
- Pression partielle du méthane dans le dihydrogène : 0,32hPa (0,8%),
- Température de dépôt : 770±20℃,
- Polarisation négative séquencée du substrat.

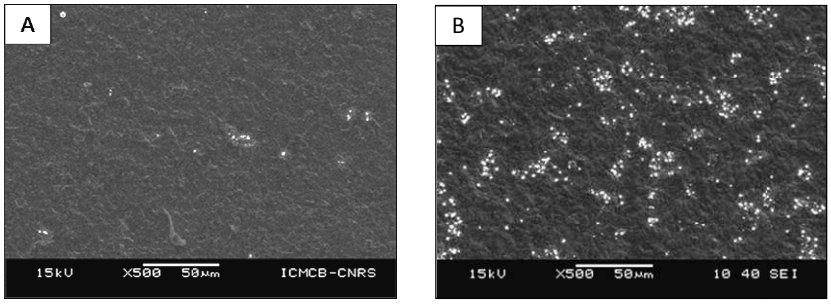
Tableau III- 1: Récapitulatif des différents essais sur l'étape de germination

Échantillon	Étape de germination			Étape de croissance séquencée
	Teneur en méthane	Durée de l'étape	Polarisation	
A	3%	30 min	Non	Non
B	3%	30 min	Oui	Non
C	3%	30 min	Oui	Non
D	3%	1h	Oui	Oui
E	2%	30 min	Oui	Oui
F	4%	30 min	Oui	Oui

I.4.a.i. Influence de la polarisation

La littérature affirme que l'emploi d'une polarisation négative du substrat permet d'atteindre une densité de germes du diamant supérieure à 10^{10}sites/cm^2 sur des wafers de silicium. Du fait de l'importante rugosité initiale de nos substrats (cf. Chapitre II §IV), nous avons vérifié la pertinence de l'utilisation du "bias enhanced nucleation" (BEN).

L'utilisation de la polarisation du substrat entraîne une homogénéisation de la quantité et de la répartition des germes de diamant sur la surface du substrat. La densité de germes n'atteint pas celle obtenue sur wafer, mais elle augmente d'un facteur 100 (de 7.10^4sites/cm^2 à 5.10^6sites/cm^2) pour des dépôts de durée 30 min sur des substrats non ensemencés (cf. Fig. III-4). Cette densité de germes est comparable à celle obtenue par Joffreau et al. *[Jof88]* sur un substrat en molybdène massif après 5h de dépôt.



<u>Figure III- 4 :</u> Micrographie MEB de la surface de l'échantillon après une étape de germination de durée 30 min A) sans et B) avec polarisation négative du substrat.

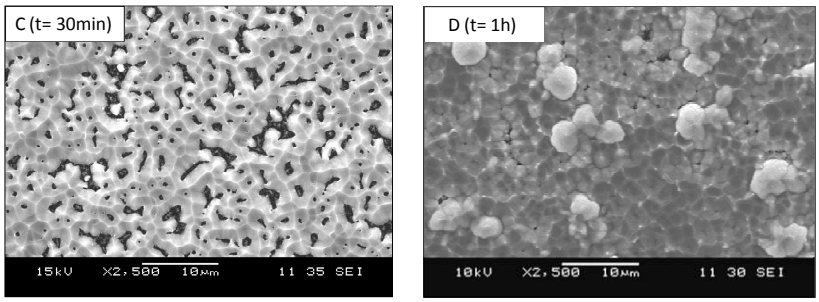
I.4.a.ii. Influence de la durée de l'étape de germination

Pour pouvoir comparer l'impact de la durée de cette étape sur la couche de diamant, la durée totale du dépôt de diamant est fixée à 6h30.

L'expérience a montré qu'une durée de germination inférieure à 30 min ne permet pas, après une étape de croissance du dépôt, d'obtenir un film quasi-continu ou continu. La densité d'agglomérats de diamant formés après un cycle complet (étape de germination de durée inférieure à 30min + croissance du diamant) est de $1,8.10^6$ clusters/cm^2, ce qui est plus de deux fois inférieur à la densité de germes obtenue après une étape de germination de durée 30min seule (5.10^6 sites/cm^2). De ce fait, cette durée sera au moins égale à 30min.

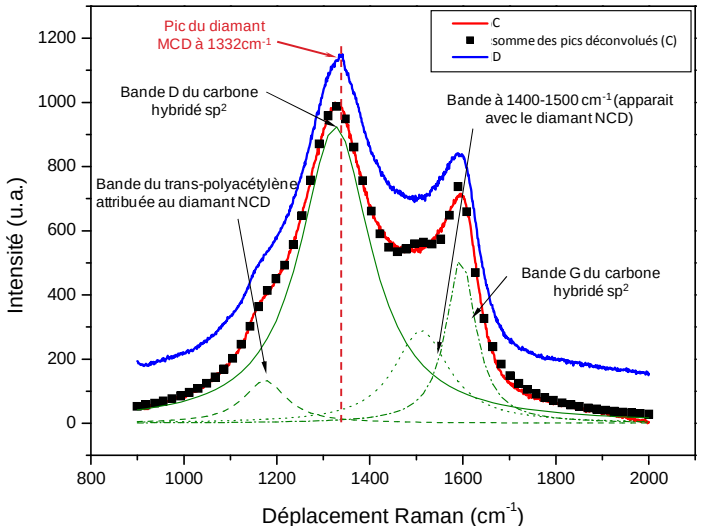
Lorsque la durée de germination varie de 30min à 1h, le dépôt de diamant, après l'étape de croissance, passe d'une couche quasi-continue à continue. Le taux de recouvrement de la surface est de 90% et >99% respectivement (cf. Fig. III-5). Une germination secondaire du diamant est présente (cf. les clusters clairs, Fig.III-5. D). En

spectroscopie Raman, les bandes à 1150-1200cm^{-1} et à proximité de 1480cm^{-1} *[Alm07]* valident la formation d'un dépôt de diamant nanocristallin (NCD). Les deux spectres obtenus pour ces deux durées de germination sont similaires (cf. Fig. III-6). Il apparait que les dépôts ne sont pas formés de grains de diamant mais de clusters de grains de diamant nanométriques (NCD). Leur morphologie particulière, induite par l'étape de croissance, sera expliquée dans le Chapitre IV §II.



<u>Figure III-5 :</u> Influence de la durée de l'étape de germination sur la morphologie du film de diamant après une durée totale de dépôt de 6h30

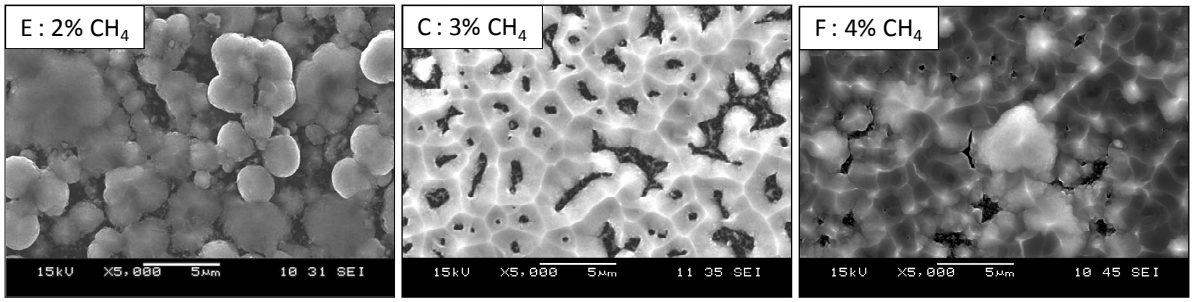
La forte teneur en méthane, utilisée durant l'étape de germination, dégrade le phénomène de gravure préférentielle de l'hybridation sp^2 du carbone par le plasma *[Mal99, Mal01]*. Cette étape sert à former une couche carbonée sacrificielle dont l'épaisseur augmente avec sa durée. Ce film accélère la carburation des revêtements intermédiaires et améliore in fine la germination du diamant. Cependant, le graphite formé, à cause de ses propriétés lubrificatrices, nuirait à l'adhérence du film diamanté et doit **se dissoudre entièrement** dans le système bicouche et **ne pas subsister** au niveau de l'interface avec le diamant à l'issue du dépôt. De ce fait, la durée de l'étape de germination sera, pour la suite de ce travail, fixée à 30min.



<u>Figure III-6 :</u> Spectres Raman des échantillons C et D

I.4.a.iii. Rôle de la teneur en précurseurs carbonés

Les micrographies de la surface des échantillons (cf. Fig. III-7) montrent l'importance de la teneur en méthane lors de l'étape de germination. Quelle que soit la teneur utilisée, les taux de recouvrement sont importants, mais la densité de germes est affectée. Une "faible" teneur en méthane diminue la densité de germes du diamant et entraine un grossissement des agglomérats ($Ø_{max}$~5µm). Dès que la teneur en méthane atteint 3%, la répartition en taille des clusters de diamant devient plus homogène. Une étape de germination à 4% de méthane induit un fort taux de recouvrement de la surface (supérieur à 97%) ainsi qu'un début de germination secondaire du diamant. L'allure des spectres Raman obtenus est identique pour ces trois dépôts. Cependant, à l'instar de l'élévation de la durée de l'étape de germination, l'augmentation de la teneur en méthane, durant la croissance, favorise la formation d'une couche carbonée principalement graphitique (hybridé sp^2) entre la "couche de germination carburée" et le diamant. Un second compromis, entre l'augmentation de la densité de germes et l'adhérence du diamant (i.e. le risque de former une couche graphitique à l'interface avec le dépôt de diamant), a dû être réalisé, la teneur en méthane sera donc fixée à 3% du mélange des précurseurs CH_4/H_2 pour l'étape de germination.



<u>Figure III-7 :</u> Impact de la teneur en précurseur carboné lors de l'étape de germination (durée t_1) sur le dépôt de diamant durant 6h30.

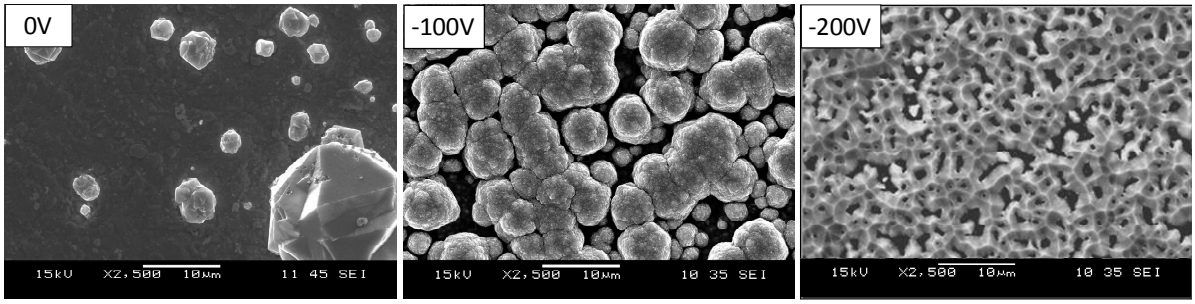
I.4.b. Détermination des conditions de l'étape de croissance du dépôt

En plus des paramètres étudiés lors de l'étape de germination, la température, la tension utilisée lors de la polarisation négative et séquencée du substrat et sa durée d'application influent sur le dépôt de diamant (morphologie, taille et quantité de grains et/ou d'agglomérats).

Pour des raisons similaires à celles rencontrées lors de l'étape de germination, le choix de la teneur en précurseurs carbonés est un compromis entre l'obtention d'un taux de recouvrement de la surface important et celui de limiter la formation de carbone graphitique. Notre choix s'est arrêté sur une teneur en méthane de 0,8% dilué dans du dihydrogène (cf. Fig. III-7. échantillon C). De plus, l'expérience a montré que l'élévation de la température de

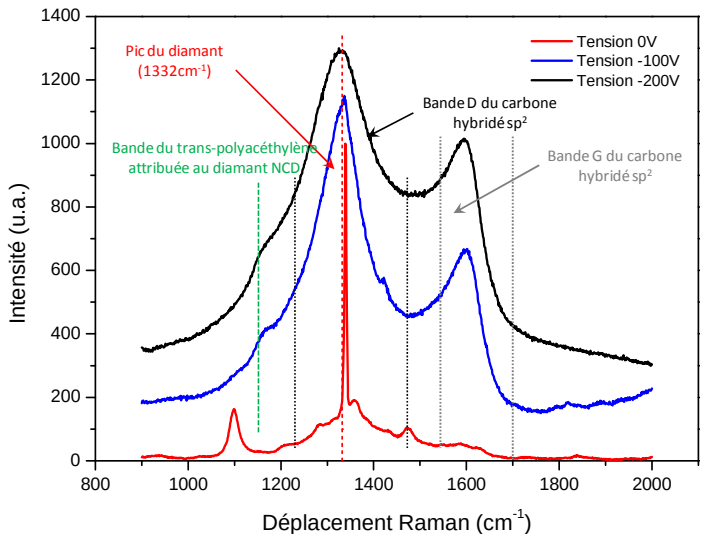
dépôt à 800℃ augmente le taux de recouvrement du s ubstrat à plus de 98% sans entraîner la rupture des différentes interfaces, à toutes autres conditions identiques.

La polarisation négative du substrat influe fortement sur la morphologie, mais aussi sur la quantité d'agglomérats qui s'accroît avec la tension appliquée (cf. Fig. III-8). Lorsqu'elle est nulle, les conditions de dépôts sont celles d'un revêtement de diamant microcristallin (MCD). Les grains sont donc extrêmement facettés. La granulométrie est inhomogène : les grains les plus fins ont un diamètre inférieur à 1µm tandis que les plus gros atteignent 20µm. L'application d'une tension intermédiaire -100V entraine la formation de clusters sphériques de diamant nanométrique. Le diamètre maximal de ces agglomérats n'est plus que de 5µm. Lorsque cette tension est doublée (-200V), la taille des clusters est réduite à moins de 2,5µm. Ils perdent cette morphologie sphérique pour un aspect pyramidal. La spectroscopie Raman et la microscopie MET confirment que l'application de ces tensions de polarisation entraîne la formation de dépôts de cluster de grains de diamant nanométriques et cristallisés (cf. Fig. III-9).



<u>Figure III-8 :</u> Micrographies MEB montrant l'impact de la polarisation négative du substrat lors de l'étape de croissance sur la morphologie du dépôt de diamant (-200V)

En plus de favoriser la formation d'espèces réactives *[Stö98]*, via un plasma secondaire, la polarisation négative du substrat accentue le bombardement ionique de la surface et crée des défauts sur la surface exposée (substrat, revêtement bicouche, germes ou agglomérats de nanograins de diamant) qui servent ensuite de sites de germination *[Wan97]*. Par la suite, la phase de croissance polarisée sera appelée la "séquence de gravure" tandis que celle sans polarisation s'appellera la "séquence de croissance".



<u>Figure III-9 :</u> Observation de l'effet de la polarisation négative du substrat sur le dépôt de diamant par spectroscopie Raman (-200V)

I.5. Conclusion

L'objectif de ces revêtements est de protéger des outils de coupe. Il est donc primordial de ne pas fragiliser, et donc de ne pas former de graphite à l'interface entre les barrières de diffusion et le dépôt de diamant. Les compromis réalisés, entre l'augmentation de la densité de germes et ce risque, permettent toutefois de synthétiser des couches quasiment continues de diamant (taux de recouvrement>95%) pour une épaisseur de 2 à 3 µm et une durée de croissance de 6h, ce qui est remarquable. De plus, le protocole induit une morphologie atypique au dépôt de diamant qui a été breveté sous le nom de pyrNCD (pyramidal NCD).

II. Dépôts de diamant sur les zones interfaciales bicouches

II.1. Couche de germination en molybdène

II.1.a. Résultats expérimentaux

Les conditions de dépôts retenues ont permis d'obtenir des couches de diamant quasi-continues en 6h30 de dépôt (germination + croissance). Le choix de la barrière de diffusion au cobalt (i.e. TaN ou ZrN) semble influer sur la morphologie du revêtement de diamant.

Lorsque le TaN est utilisé, la barrière se carbure en TaC en cours de procédé, en accord avec les calculs thermochimiques du chapitre précédent (cf. Fig. III-10). Contrairement à la couche de nitrure de tantale initiale, celle du carbure ne présente pas d'orientation préférentielle. La carburation du molybdène est totale comme le montre l'absence de pics liés au métal.

Des pics de faibles intensités semblent indiquer la formation des phases ternaires $Co_6Mo_6C_2$ et η-Co_2Mo_4C. Ces phases pourraient valider le fait que la diffusion du cobalt à travers la barrière nitrurée et la couche de molybdène soit possible lors du dépôt de diamant. Toutefois, on peut aussi noter sur le diagramme la présence d'un pic de faible intensité (2θ = 51,3°) attestant de la présence de cobalt seul.

A l'instar du cobalt, la présence de graphite rhomboédrique semble être montrée par un seul pic isolé (2θ = 26,3°, le pic 100 de sa fiche JCPDS). Les autres raies de ces deux composés ne se distinguent pas du fond continu ou sont situées dans des épaulements, notamment le pic à proximité de 44° peut être dû à la contribution de deux phases : le cobalt et le diamant. La présence de diamant après le dépôt CVD a été confirmée par spectroscopie Raman (spectres présentés lors de l'élaboration du procédé).

Les micrographies MEB confirment que, conformément au protocole utilisé, la morphologie des clusters de diamant est pyramidale avec un taux de recouvrement élevé (>97%). La taille moyenne des clusters est de 3±1µm. Les plus gros atteignent 5µm (cf. Fig. III-11).

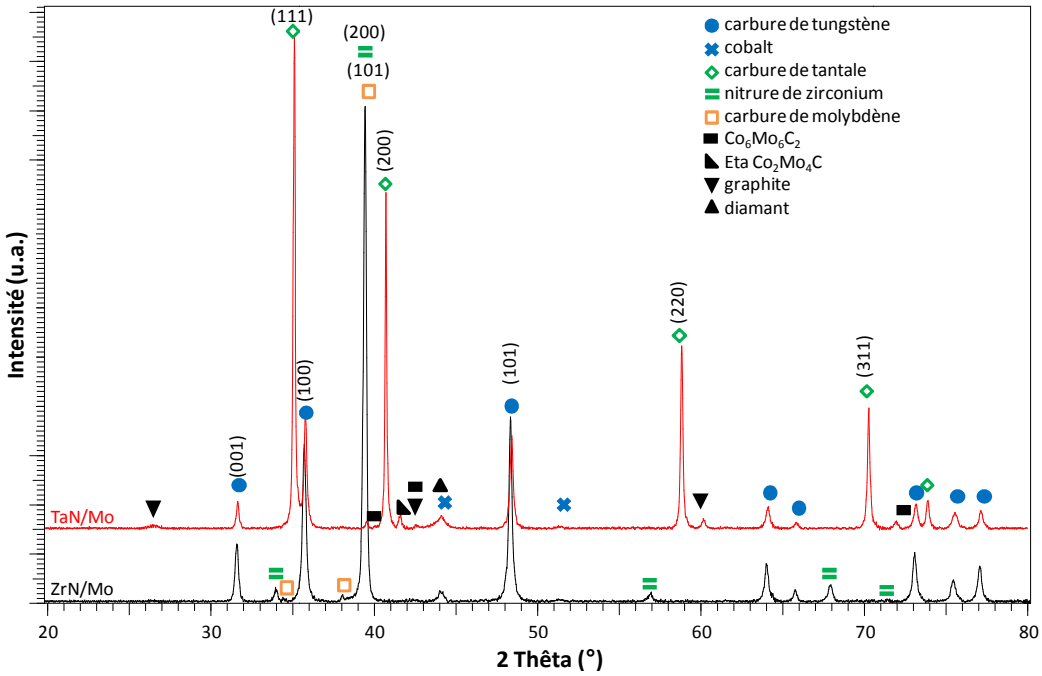


Figure III-10 : Diffractogrammes par rayons X des substrats recouverts par les systèmes bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo après dépôt de diamant

Dans le cas de la barrière en ZrN, sur le diffractogramme, seule la phase du nitrure de zirconium est présente. Il n'y pas eu de carburation du ZrN durant le dépôt par CVD, ce qui est en accord avec les résultats des calculs thermochimiques. Les pics correspondant au carbure de molybdène sont plus marqués que pour le revêtement bicouche TaN/Mo et on note aussi la présence des phases ternaires Co-Mo-C. De plus, la répartition en taille des clusters de diamant est moins homogène sur la bicouche ZrN/Mo que TaN/Mo (cf. Fig. III-11). En effet, bien que la taille moyenne des clusters soit de 2±0,5µm, les plus petits ont des diamètres inférieurs à 1µm, alors que les plus grands peuvent atteindre un diamètre de 10µm.

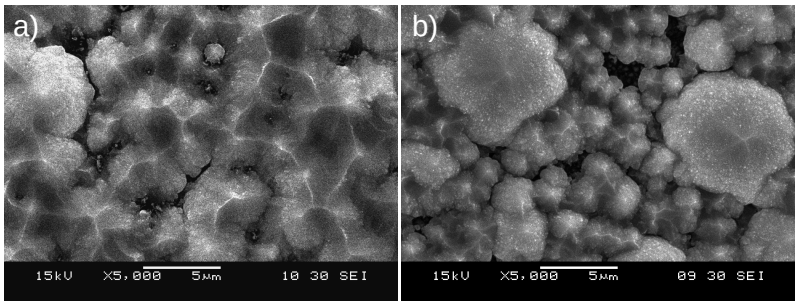


Figure III-11 : Micrographies MEB de la surface des dépôts de diamant sur des substrats recouvert par les zones interfaciales a) TaN-Mo et b) ZrN-Mo après une étape de croissance de 6h.

Cette différence de répartition peut s'expliquer par la différence de solubilité du carbone au sein des "substrats revêtus". Dans le système bicouche TaN/Mo, l'ensemble du système se carbure, la dissolution du carbone doit être suffisante pour assurer une bonne

densité et une bonne répartition des germes de diamant *[Jof88]*. Pour le système ZrN/Mo, seule la "couche de germination" se carbure, ce qui ne doit pas suffire pour assurer l'homogénéisation de la répartition des germes de diamant. Dans un premier temps, seuls les premiers clusters doivent croître jusqu'à ce que l'application de la polarisation négative du substrat entraine la formation de nouveaux sites de germination (cf. Chapitre IV §I.2). Ceci doit expliquer, dans le système bicouche ZrN/Mo, la répartition en taille des clusters qui ne contient pas d'intermédiaire entre les plus gros et les fins. Une homogénéisation de la densité de germes devrait pouvoir être obtenue dans les systèmes ZrN/Mo en augmentant l'épaisseur de la couche de germination.

La spectroscopie Raman a confirmé la formation d'un revêtement de diamant nanocrystallisé (NCD) sur ces deux zones interfaciales bicouches. Les spectres sont similaires à ceux présentés en figures I-3. Ils sont gouvernés par les bandes D et G du carbone graphitique mais ils contiennent les bandes à 1150-1200cm^{-1} et à proximité de 1480cm^{-1}, caractéristiques du diamant NCD.

L'observation en coupe des revêtements (cf. Fig. III-12.a) révèle une morphologie particulière de ces agglomérats de diamant NCD. Contrairement à ceux observés par certains auteurs *[Cic05, Ama06, Alm06, Ask08-2]*, ces revêtements de diamant NCD n'ont pas une faible rugosité (i.e. comprise entre 0 et 300nm). Leur morphologie peut être décomposée en deux parties :

- une base quasi-cylindrique qui est provoquée par le fait que les agglomérats sont jointifs et ne peuvent donc plus s'étendre.
- une partie conique qui chapeaute la précédente et s'explique par le procédé utilisé (cf. Chapitre IV §II), d'où le nom de pyrNCD *[brevet]*.

Cependant, pour les deux systèmes utilisés (TaN/Mo et ZrN/Mo), les micrographies MEB en coupe et des profils en lignes réalisés par spectroscopie Auger n'ont pas permis de localiser la couche de molybdène carburé (cf. Fig. II-12.b). On peut raisonnablement penser que l'application de la polarisation négative du substrat l'a pulvérisée. L'analyse EDS-STEM en microscopie à transmission a permis de localiser le molybdène qui s'est "redéposé" dans une couche mixte d'environ 2µm d'épaisseur, proche de l'interface avec le diamant (le libre parcours moyen est d'environ 3µm dans ces conditions de dépôt). Il n'existe pas de couche continue de carbure de molybdène, mais des grains de ce matériau seul ou combinés avec du cobalt (cf. Fig. III-13), ce qui valide la présence de composés ternaires Mo-Co-C observés sur le diffractogramme de la figure III-10

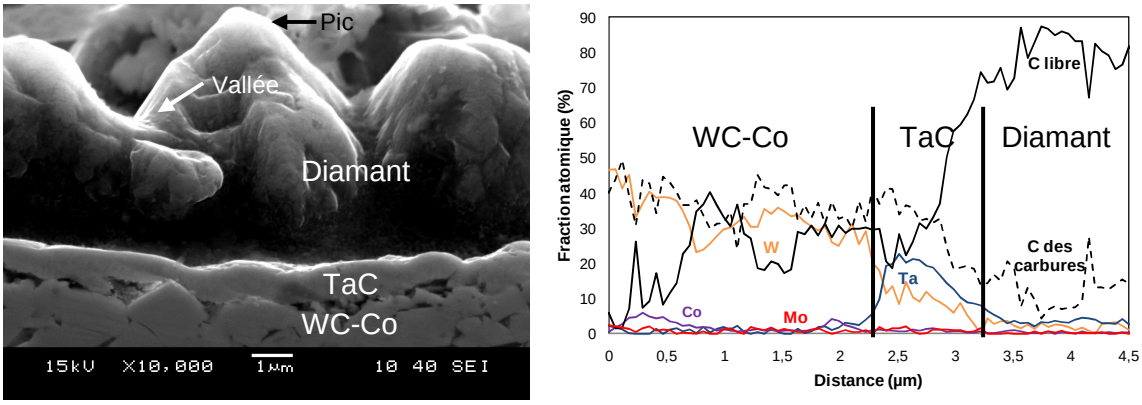


Figure III-12 : micrographie MEB des revêtements multicouches après dépôt de diamant et profil en ligne obtenu par spectroscopie Auger.

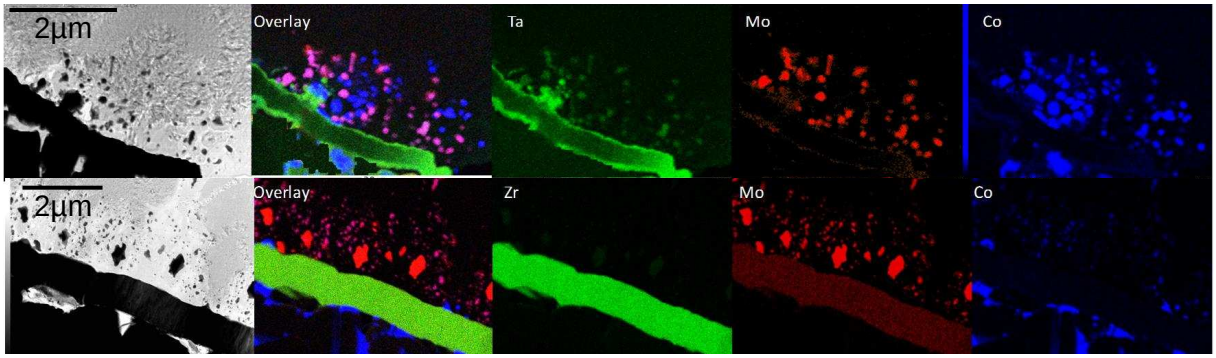


Figure III-13 : Micrographies et cartographies EDS-STEM des éléments à l'interface entre les barrières de diffusion au cobalt et le dépôt de diamant.

Les observations à fort grossissement montrent que, quel que soit le système utilisé, les interfaces avec les couches diamantées sont continues et ne contiennent pas de fissure, de décohésion ou de porosité. Cependant, ces observations révèlent la présence de deux types de couches carbonées différentes. La première n'est présente que pour l'utilisation d'une barrière de diffusion contenant du tantale et elle est située à l'interface avec cette couche. Du fait de l'importante quantité de cobalt présent à cette interface, il se forme un film purement graphitique (épaisseur <100nm, cf. Fig. III-14.a). La seconde zone, présente à l'interface avec le diamant pour chaque barrière de diffusion, est constituée d'un mélange contenant des filaments de graphite rhomboédrique et de diamant nanométrique (cf. Fig. III-14.a et b). La présence de ces zones à forte teneur en carbone hybridé sp^2 et plus particulièrement d'une couche entièrement composée de graphite à l'interface entre le diamant et le substrat risque de nuire fortement à l'adhérence du revêtement de pyrNCD. Une adaptation du procédé ou des zones intermédiaires doit être envisagée. La figure III-15 récapitule schématiquement l'intégralité des interphases présentes dans ces revêtements de diamant nanocristallin en fonction du système employé.

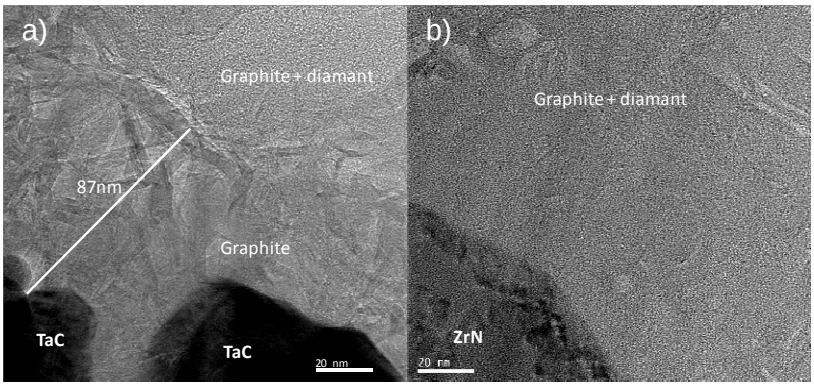


Figure III-14 : Micrographie MET en haute résolution de l'interface entre le diamant et a) le carbure de tantale et b) le nitrure de zirconium.

Le mode de diffusion du cobalt n'a pas pu être confirmé par les différentes méthodes d'analyse. Aucune diffusion en volume de ce métal n'a été détectée au sein des barrières (cf. Fig. III-13 et 14), ce qui renforce l'hypothèse d'un modèle de diffusion de ce métal uniquement par les joints de grains de la barrière *[Har61, Man07, Coj09]*. Il est intéressant de remarquer que, dans le cas d'utilisation d'un procédé avec polarisation du substrat et de revêtements bicouches (TaN/Mo ou ZrN/Mo), la diffusion du cobalt est moins importante à travers la barrière contenant du zirconium, alors que le phénomène inverse est obtenu dans le cas de revêtement monocouche pour des dépôts CVD non polarisé *[Man07]*. On peut supposer que cette diffusion est rendue possible par la présence de la seconde couche métallique qui modifie le potentiel chimique aux interfaces et/ou à l'application d'une polarisation négative du substrat, le tout agissant comme moteur de la diffusion.

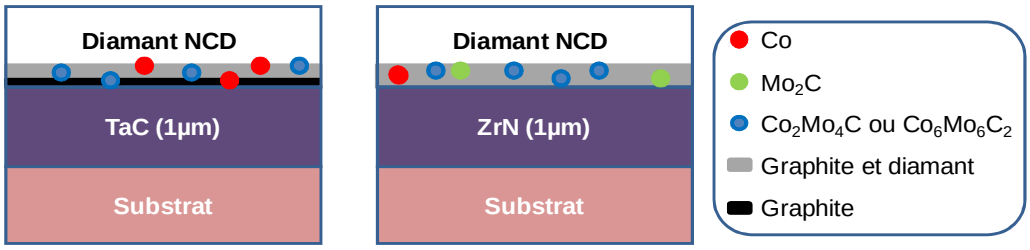


Figure III-15 : Représentation schématique des différentes interfaces présentes après le dépôt de diamant pyrNCD

II.1.b. Estimation des contraintes thermomécaniques

La première modélisation du film de diamant, dite "d'épaisseur continue", est constituée d'agglomérats de diamant jointifs d'épaisseur identique (cf. Fig. III-16.a). Elle permet de modéliser les contraintes thermomécaniques présentes dans les couches de diamant NCD qui ont une rugosité extrêmement faible par rapport à leur épaisseur *[Cic05, Ama06, Alm06, Ask08-2]*. Les clusters de diamant sont modélisés comme ayant une épaisseur et un diamètre de 5µm afin de limiter la croissance des mailles tout en limitant la

complexité des calculs. Les épaisseurs retenues pour la barrière et la couche de germination sont respectivement de 1µm et de 400nm.

Contrairement aux résultats obtenus par McGinnis et al. *[Gin98]* (cf. Chapitre I § II.2.c), ces estimations de contraintes thermomécaniques ne confirment pas la forte atténuation de ces dernières dans la couche de diamant (cf. Tab. III-2) lorsqu'une zone interfaciale additionnelle est créée (ici TaC/ZrN + Mo_2C). Ces calculs numériques montrent que les contraintes thermomécaniques présentes dans la couche de diamant ne dépendent pas de la présence de systèmes intermédiaires (cf. Tab. III-2). Quel que soit le système diamanté étudié (substrat seul, substrat + barrière de diffusion ou substrat + système bicouche), l'intensité des contraintes dans la couche de diamant est, en compression, de 4,8GPa. La répartition des contraintes thermomécaniques montre que ces systèmes comportent deux zones distinctes. Dans la première, qui est localisée en périphérie des échantillons, les différents matériaux se contraignent en fonction de leur différence de coefficient de dilatation thermique et des propriétés mécaniques. Dans la seconde, les intenses contraintes en tension induites par le dépôt de diamant se propagent dans le reste du système. La figure III-17 récapitule schématiquement les contraintes présentes dans les différentes interfaces étudiées.

Le TaC ayant un coefficient de dilatation thermique équivalent à celui du ZrN, après dépôt de diamant, l'unique différence d'accommodation des contraintes thermomécaniques provient de la différence des propriétés mécaniques (E et ν) des barrières de diffusion au cobalt. La barrière en carbure de tantale est soumise à des contraintes en tension (1,7GPa) légèrement plus faibles que celle en nitrure de zirconium (1,8GPa).

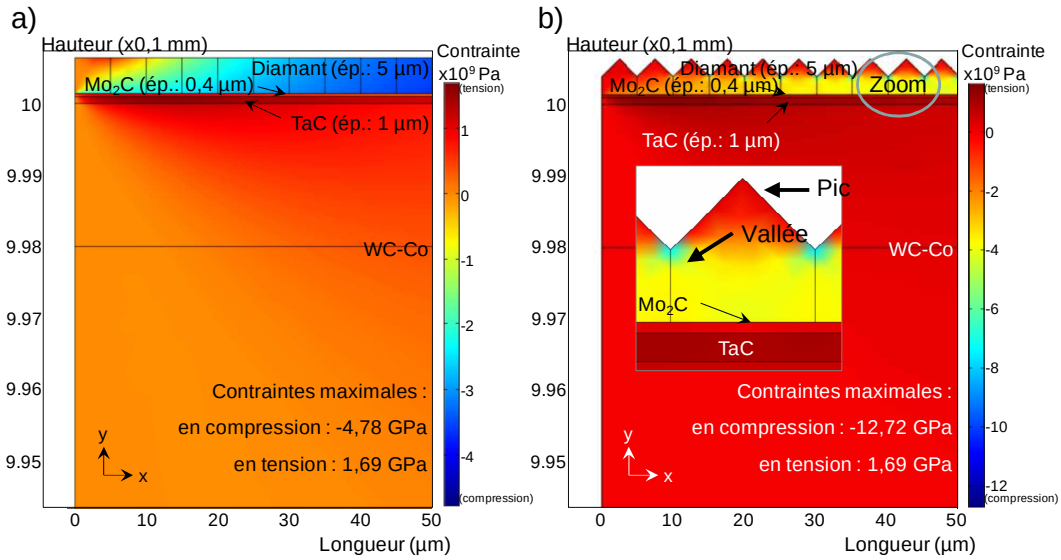


Figure III-16 : Répartition des contraintes thermomécaniques après dépôt de diamant a) « continu » et b) pyrNCD sur les substrats ayant une zone interfaciale initialement en TaN/Mo

Tableau III-2 : Intensité des contraintes thermomécaniques en fonction de la zone interfaciale retenue et de la morphologie du dépôt de diamant. (compression si <0)

Type de substrat	Revêtement intermédiaire étudié	Type de revêtement diamanté	Contrainte dans la barrière de diffusion au cobalt (en GPa)	Contrainte dans la couche de germination du diamant (en GPa)		Contrainte dans la couche de diamant (en GPa)
				coté barrière	coté diamant	
Substrat nu	sans	"continu"	---	---	---	-4,8
		pyrNCD	---	---	---	interface : -5,3 maximum : -11,4
Barrière de diffusion seule	TaC	"continu"	1,8	---	---	-4,8
		pyrNCD	1,9	---	---	interface : -5,2 maximum : -10,0
	ZrN	"continu"	1,9	---	---	-4,8
		pyrNCD	2,0	---	---	interface : -5,2 maximum : -10,0
Revêtement bicouche	TaC/Mo_2C	"continu"	1,7	-0,7	1,4	-4,8
		pyrNCD	1,6	-0,6	1,7	interface : -5,2 maximum : -12,7
	ZrN/Mo_2C	"continu"	1,8	-0,7	1,4	-4,8
		pyrNCD	1,8	-0,6	1,7	interface : -5,2 maximum : -12,7

Du fait de ses deux interfaces, la couche de germination carburée est, localement, soumise à des contraintes thermomécaniques en tension par le diamant et en compression par la barrière de diffusion.

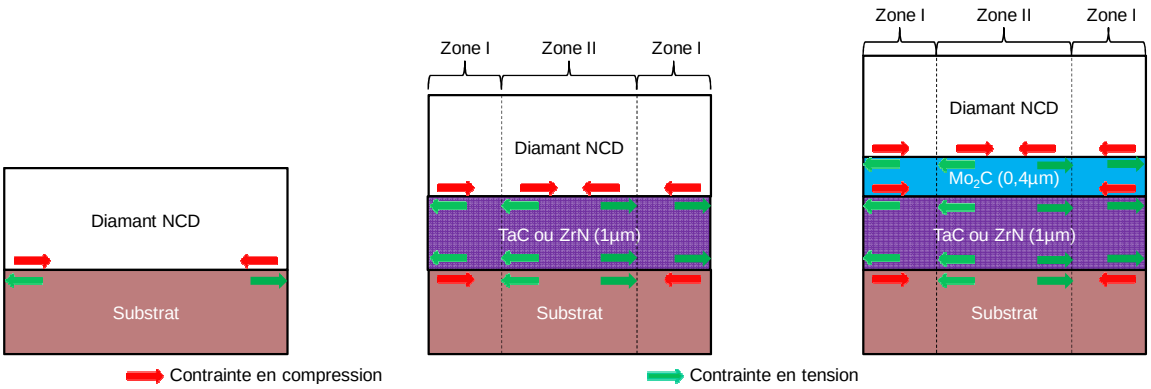


Figure III-17 : Représentation schématique de la répartition des contraintes dans différents systèmes diamantés.

Comme la morphologie du dépôt de diamant pyrNCD est fondamentalement différente de celle de la couche envisagée lors de ces simulations, les estimations de contraintes ont été reprises en tentant de se rapprocher de la forme de ces agglomérats (cf. Fig. III-16.b). Avec cette géométrie de clusters, les contraintes de compression dans le système sont multipliées par un facteur proche de 3 (de 4,72GPa pour la couche "continue" à 12,72GPa pour le pyrNCD). Cependant cette forte hausse des contraintes se limite à la couche diamantée (cf. Tab. III-2). De plus, elles sont localisées dans la zone où la jonction entre les clusters se rompt (i.e. le passage d'une morphologie quasi-cylindrique à conique, cf. Fig. III-12.a ou III-16.b), nommée la "vallée". La majorité de la partie cylindrique du cluster

de pyrNCD est soumise à des contraintes de compression équivalentes à celles qui se forment dans la couche continue de diamant, tandis que les contraintes s'atténuent fortement dans le reste de la partie conique (i.e. "pic"). Les contraintes thermomécaniques induites par cette morphologie d'agglomérats de diamant dans les couches intermédiaires sont similaires à celles provoquées par la couche de diamant. Elles ne devraient donc pas nuire à l'adhérence du film de pyrNCD par rapport à la couche de diamant "continue".

II.2. Couche de germination en acier inoxydable

Les observations de la surface par micrographie MEB montrent que le dépôt de diamant est non seulement continu, mais une surgermination des clusters de diamant recouvre presque la totalité de la surface (cf. Fig. III-18). Toutefois, lors de la découpe des échantillons, le revêtement de diamant s'est décollé à l'interface entre l'acier inoxydable et le diamant.

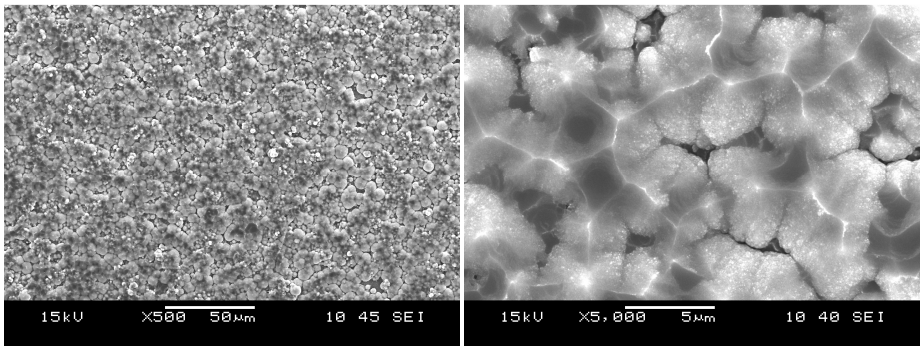


Figure III-18 : Micrographies MEB des revêtements de diamant sur les couches de germination en acier inoxydable.

Deux hypothèses sont envisagées pour expliquer cette décohésion du film de diamant : les contraintes thermomécaniques sont trop intenses à l'interface entre le substrat revêtu de zones interfaciales et le dépôt de diamant ou bien une couche de graphite plus épaisse que celle présente dans les systèmes TaN/Mo ou ZrN/Mo s'est formée à cette interface et a dégradé fortement la tenue de la couche de diamant vis-à-vis des sollicitations mécaniques.

Les estimations des contraintes thermomécaniques via le logiciel COMSOL Multiphysics® ne laissent pas attendre une hausse des contraintes de compression dans le film de diamant en utilisant une "couche de germination du diamant" en acier inoxydable par rapport à celle en molybdène (cf. Tab. III-3). Par contre les contraintes de tension au sein de la couche de germination sont quasiment doublées. Cette hausse des contraintes thermomécaniques dans la couche d'acier inoxydable, liée à la différence de propriétés

mécaniques entre cet acier et le molybdène, risque effectivement de nuire à l'adhérence du dépôt de diamant.

Tableau III-3 : Intensité des contraintes thermomécaniques des zones interfaciales recouverte par une couche de diamant pyrNCD.

Bicouche étudié	Contrainte dans la barrière de diffusion au cobalt (en GPa)		Contrainte dans la couche de germination du diamant (en GPa)	Contrainte dans la couche de diamant (en GPa)
	coté germination	coté substrat		
TaN/Inox	-1,1	1,6	3,0	interface : -5,3 maximum : -12,8
ZrN/Inox	-1,1	1,7	3,0	interface : -5,2 maximum : -12,8

La spectroscopie Raman a été réalisée avant et après la décohésion de la couche de diamant (i.e. avant et après découpe des échantillons). Le spectre Raman avant décohésion prouve la présence de diamant nanograin. Il est, certes, dominé par les bandes D et G du carbone hybridé sp^2 (cf. Fig. II-19), mais ces deux bandes sont larges, ce qui traduit une faible cristallinité du carbone graphitique. Le spectre contient la bande à 1150-1200cm^{-1} caractéristique du diamant NCD. Après la décohésion du film de diamant, le spectre Raman ne contient que les pics D et G du carbone graphitique. Ceci prouve qu'une couche de carbone graphitique relativement cristallisée est présente au niveau de l'interface avec le film de diamant.

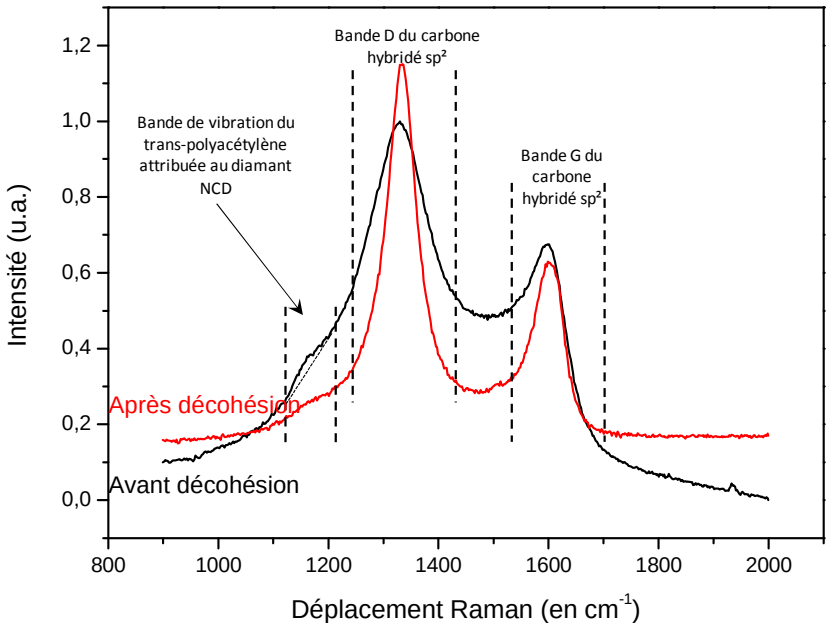


Figure III-19 : Spectres Raman du diamant sur le revêtement contenant une couche de germination en acier inoxydable avant et après décohésion de la couche diamantée.

Il est donc probable que la couche de carbone graphitique soit plus épaisse dans le cas de l'utilisation d'une couche de germination en acier inoxydable que celle en molybdène.

Le carbure de fer Fe_3C est, contrairement à Mo_2C, une phase métastable. Il n'est donc pas exclu que durant le refroidissement de l'échantillon une partie de ce carbure se soit décomposée en un mélange de fer et de graphite au niveau de l'interface avec le diamant, ce qui nuit à son adhérence. Il est donc nécessaire de former un carbure stable pour espérer consommer la couche graphitique formée.

II.3. Conclusion

Ces essais montrent que le protocole de dépôt de diamant décrit dans ce chapitre conduit à la formation d'une couche de diamant nanocristallin ayant une morphologie originale : le pyrNCD. Les différentes interfaces présentes sont toutes continues, sans porosité ou fissure. Ceci devrait, a priori, favoriser l'adhérence du revêtement de diamant sur le substrat. Il a été montré que le pyrNCD n'entraine pas d'élévation de contraintes thermomécaniques à l'interface entre les zones interfaciales et la couche de diamant. Une augmentation des contraintes de compression ne s'opère que dans la couche de diamant au niveau de la zone nommée "vallée".

Les différentes séquences de gravure que nous avons utilisées se révèlent être extrêmement "agressives" pour les zones interfaciales (notamment celle contenant du tantale). Elles pulvérisent complètement la couche de germination et favorisent la migration du cobalt vers l'interface avec la couche diamantée. En conséquence, un second protocole de dépôt du diamant a été élaboré en modifiant la durée des ces séquences.

Les couches de germination en acier inoxydable permettent d'obtenir une excellente densité de germes du diamant. Cependant, il se forme une couche de carbone graphitique très importante à l'interface avec la couche de diamant, ce qui dégrade son adhérence. Les couches de germination en acier inoxydable ne satisfont donc pas les conditions d'adhésion des revêtements de diamant requises pour l'application des outils de coupe. Leur utilisation est donc abandonnée.

III. Dépôt de diamant sur les barrières de diffusion multicouches

III.1. Elaboration d'un second protocole de dépôt de diamant

Les conditions de dépôt du diamant précédent, développées dans le paragraphe II, entraînent la formation d'un plasma trop énergétique vis-à-vis des systèmes intermédiaires. Dans ce second protocole, la pression totale dans le réacteur et la puissance micro-ondes injectée ont été diminuées à 35hPa et 600W afin de réduire la teneur en élément réactifs (ions et radicaux) dans le plasma *[Cap00]*.

L'effet de gravure est, principalement, issu du bombardement ionique de la surface durant les séquences polarisées. Dans l'étape de croissance sous champ électrique, la tension de polarisation a été réduite à **-185V**. De plus, la durée des séquences polarisées a été réduite à 10 min afin de limiter l'effet de pulvérisation massive de la couche de germination. L'étape de germination sera désormais non polarisée.

Pour palier la diminution de la densité de germes du diamant, occasionnée par l'absence de polarisation lors de cette étape, un ensemencement de la surface est effectué. Il est composé de deux phases : le substrat est d'abord plongé, sous ultrasons, dans une solution diamantée de diamètre 0,1µm (PRESI LD32) durant 2h, puis il est mis aux ultrasons dans de l'éthanol pendant 15min. Ce traitement permet d'implanter des grains extrêmement fins de diamant sur la surface (cf. Chapitre IV §I.3). Leur double fonction est de créer des défauts de surface qui pourront jouer le rôle de sites de germination *[Wei10]* et de servir de germes pour initier le dépôt de diamant.

Comme pour le premier, ce second protocole a été mis en œuvre pour un substrat recouvert par le revêtement bicouche TaN/Mo. La diffraction des rayons X (cf. Fig. III-20) révèle que le second procédé induit une texturation de la couche de carbure de tantale alors que ce n'est pas le cas pour le premier. Il est probable que l'ensemencement du substrat entraîne une modification de la concentration en carbone puisque du diamant est présent, avant le dépôt, au niveau de la surface. De plus, il sera montré plus tard (cf. paragraphe III.2) que ce second protocole ne pulvérise pas totalement la "couche de germination". Les pics des phases contenant du molybdène (i.e. son carbure et les phases ternaires Mo-Co-C) sont aussi présentes comme pour le premier procédé. La présence des phases ternaires Co-Mo-C traduit que cette barrière de diffusion n'est pas totalement imperméable au cobalt durant les procédés CVD.

Les micrographies MEB des revêtements issus du second protocole montrent que le dépôt de diamant est continu et a un aspect plus "granuleux" que ceux du premier (cf. Fig. III-21.a). Par observation de la surface inclinée (cf. Fig. III-21.b), les clusters de diamant apparaissent toujours pyramidaux, mais ils ont un diamètre maximal de 2µm. L'ensemencement du substrat par du diamant permet de restreindre l'élargissement des clusters. La spectroscopie Raman confirme la présence de diamant nanocristallin.

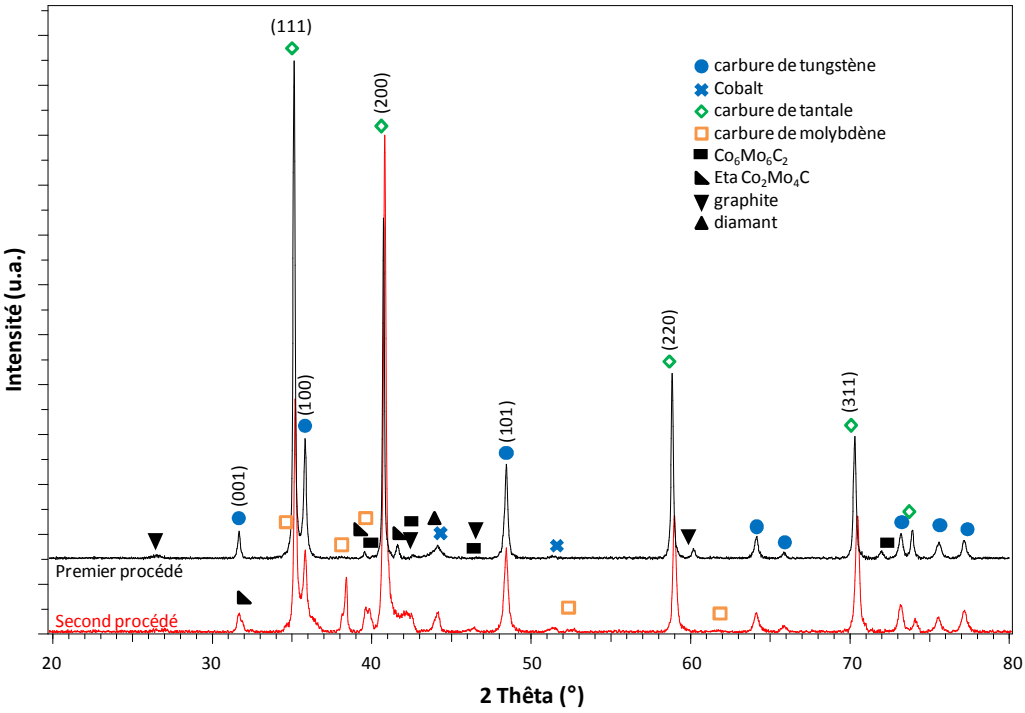


Figure III-20 : Diagramme de diffraction des rayons X comparant les deux procédés d'élaborations des revêtements de diamant.

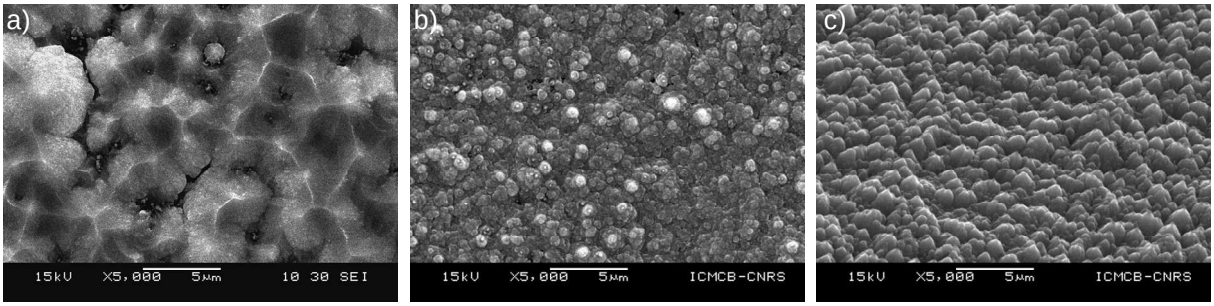


Figure III-21 : Micrographie MEB de la surface des dépôts de diamants a) du premier et du second protocole b) en observation normale et c) avec une inclinaison de 50°

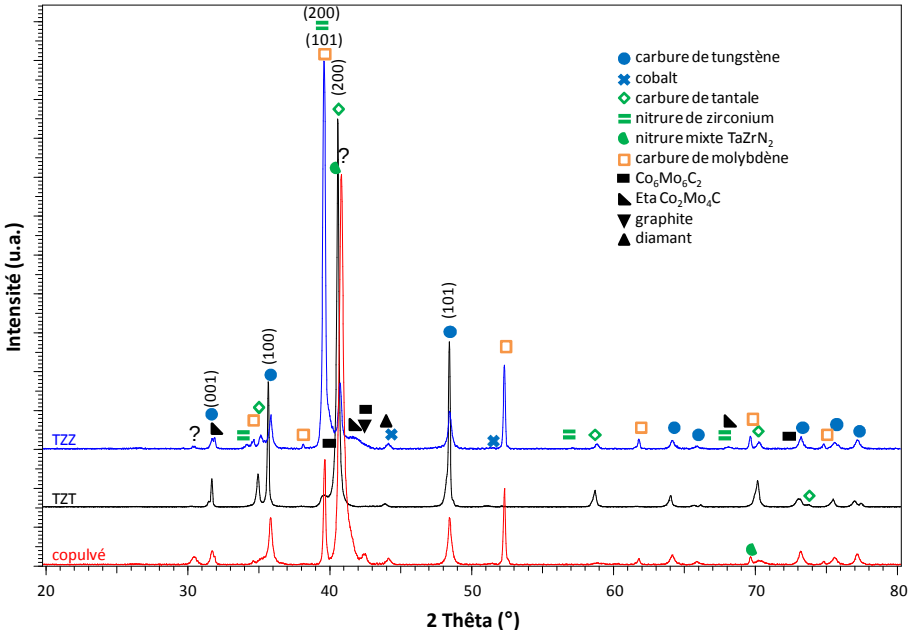
Ce second procédé d'élaboration permet d'obtenir des couches continues de pyrNCD avec un taux de recouvrement proche de 100% grâce à l'ensemencement. Cette préparation semble permettre d'augmenter le nombre de sites de germination. Ce nouveau protocole sera utilisé pour les revêtements multicouches présentés dans cette partie.

III.2. Les barrières de diffusions multicouches et copulvérisée

III.2.a. Résultats expérimentaux

Après dépôt de diamant, on retrouve que le nitrure de tantale des revêtements multicouches TZT (i.e. barrière finissant par une couche de TaN) et TZZ s'est entièrement carburé en TaC, comme pour les revêtements bicouches (cf. Fig. III-22). Ces dépôts sont composés de TaC et de ZrN sans aucune détection de phases ternaires $Ta_xZr_yN_z$ ou quaternaire $Ta_wZr_xC_yN_z$. Ceci met en évidence que le carbone diffuse au sein des strates en nitrure de zirconium, sans carburation massive de ce dernier.

La carburation du revêtement obtenu par copulvérisation réactive de tantale et de zirconium n'est pas clairement définie. Le déplacement de 0,5° vers les grands angles par rapport à la phase $TaZrN_2$ peut être dû aux contraintes thermomécaniques. Cependant, il n'interdit pas l'hypothèse qu'une phase quaternaire de type $Ta_wZr_xN_yC_z$ ait pu se former. L'absence de données bibliographiques, sur ce type de phase ne permet pas de l'affirmer.

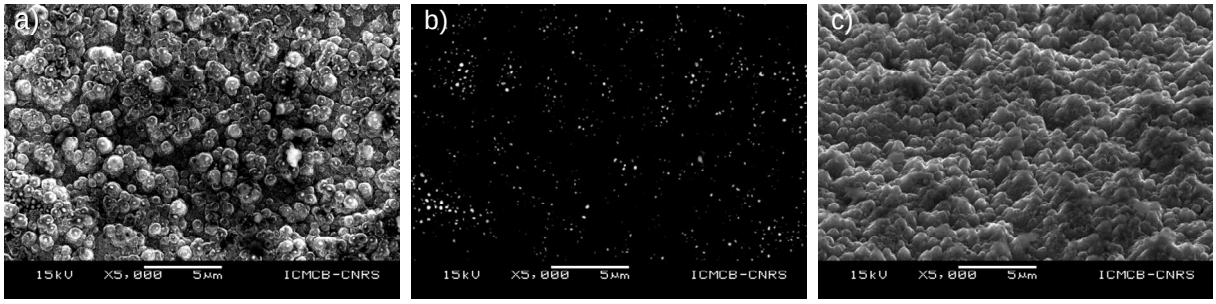


<u>Figure III- 22 :</u> Diagrammes de diffraction des rayons X, après dépôt de diamant, pour les barrières de diffusion multicouches et copulvérisée.

Pour l'ensemble des trois revêtements, on retrouve la présence des composés ternaires Co-Mo-C. Aucune barrière ne se révèle être efficace pour bloquer totalement la diffusion au cobalt. Cependant, la présence du carbure de molybdène Mo_2C est franchement identifiée pour ces zones interfaciales sur les spectres non normalisés.

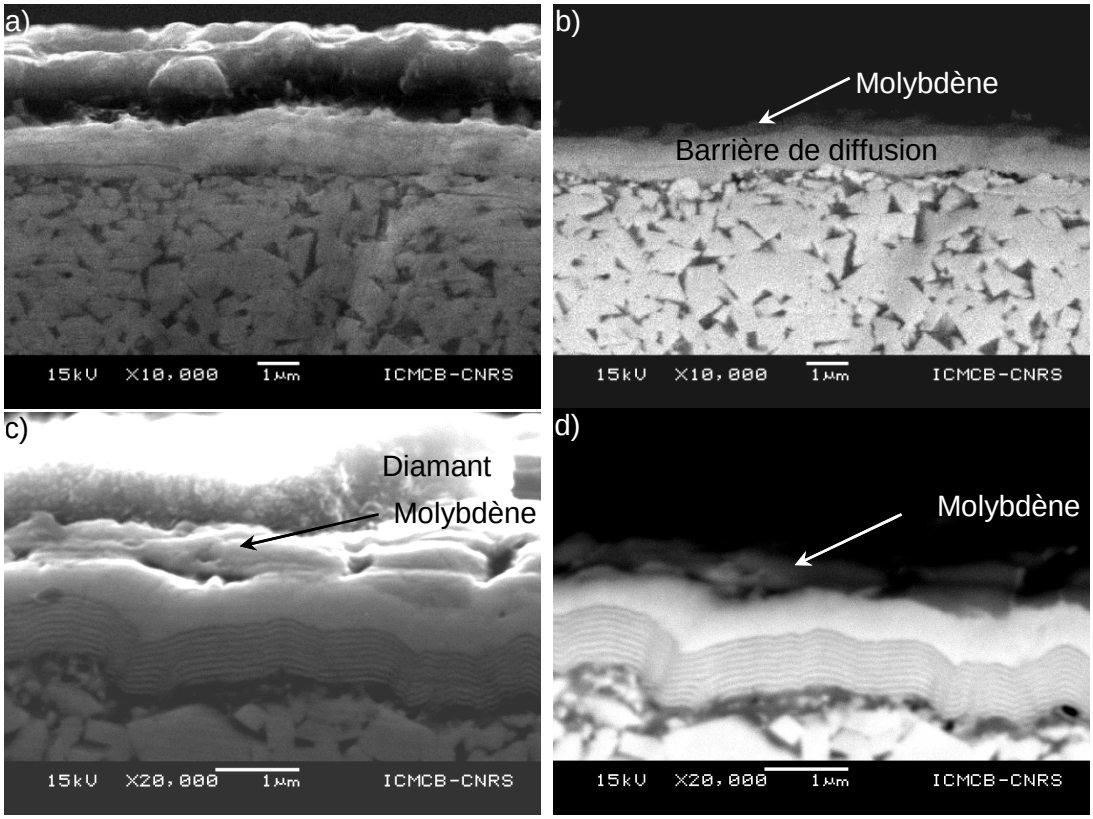
Les micrographies MEB sont conformes à celles obtenues lors du dépôt de diamant sur le bicouche TaN/Mo par le second protocole (cf. Fig. III-21 et III-23). Les clusters de

diamant conservent une morphologie pyramidale. En utilisant les observations par contraste chimique, la microscopie MEB permet de montrer que les clusters de diamant sont, dans la majorité des cas, recouverts par des particules métalliques. Des microanalyses EDS ont mis en évidence que ces particules sont principalement du molybdène. Leur formation peut être due au phénomène de repulvérisation de couche de germination qui, même s'il doit être atténué dans ce second protocole, doit persister. Cependant, ces particules n'entraînent pas de modification de morphologie pour les agglomérats de diamant.



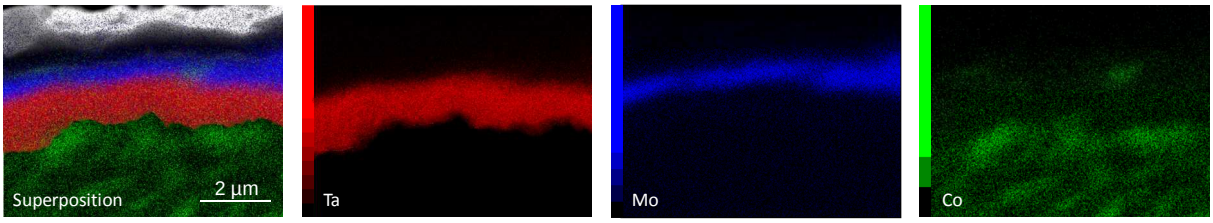
<u>Figure III- 23 :</u> observation du dépôt de diamant obtenu sur la barrière de diffusion réalisée par copulvérisation revêtue par du molybdène a) en vue normale à la surface, b) par contraste chimique et c) avec une inclinaison de 50°.

La diminution de la tension de polarisation et de la durée de l'étape de gravure est bénéfique pour la tenue des zones interfaciales, puisque la couche de molybdène, même si elle est modifiée par le bombardement ionique, subsiste après le dépôt de diamant (cf. Fig. III-24 a et b). Les observations en coupe des barrières multicouches couplées avec la diffraction des rayons X permet de mettre en évidence les strates (TaC-ZrN) de ces revêtements.



<u>Figure III- 24 :</u> a) Micrographie en coupe du dépôt de diamant sur des zones interfaciales comprenant une « barrière de diffusion au cobalt » a) en alliage $Ta_xZr_yN_2$ et c) multicouche (TZT) ; b) et d) sont, respectivement leurs vues par contraste chimique

Les analyses chimiques par microsonde X mettent en évidence que, même avec des « barrières de diffusion » multicouches, du cobalt parvient à migrer vers l'interface entre la barrière et la « couche de germination » (cf. Fig. III-25). La présence de ce métal entraîne la formation des composés ternaires Co-Mo-C (CCo_2Mo_4, CCo_3Mo_3 et CCo_6Mo_6 *[Mas90]*). Les études MET en cours devraient montrer si la présence d'une couche molybdène permet, en formant les phases ternaires Co-Mo-C, de bloquer totalement la diffusion du cobalt vers le diamant et si ce procédé permettrait de s'affranchir des couches de graphite rhomboédrique pur ou mélangé à des nanoparticules de diamant qui étaient présentes dans le premier essai.



<u>Figure III- 25 :</u> Cartographie des éléments (Co, Mo, Ta) aux différentes interfaces du dépôt de diamant sur la zone interfaciale initialement composés par le revêtement TZT/Mo.

III.2.b. Estimation des contraintes thermomécaniques

Le fait de réaliser des calculs de contraintes thermomécaniques impose, comme dans le chapitre II (§IV.3), une réduction de la "zone simulée".

Après dépôt de diamant, les contraintes thermomécaniques entre les différentes strates sont faibles, contrairement à celles engendrées en l'absence de dépôt de diamant (cf. Tab. III-4 et Fig. III-26). Ceci s'explique par la proximité des coefficients de dilatation thermique entre le TaC et le ZrN (cf. Annexe II-3). La répartition et l'accommodation de contraintes des systèmes multicouches deviennent équivalentes, après dépôt de diamant, en intensité et en répartition, à celles obtenues dans les revêtements bicouches (cf. Tab. III-4).

Tableau III-4 : Intensité des contraintes thermomécaniques en fonction de la zone interfaciale multicouche retenue (dimension du substrat : 50x34µm^2)

Dépôts étudiés	Epaisseurs		Contrainte dans la barrière de diffusion au cobalt (en GPa)	Contrainte dans la couche de germination du diamant (en GPa)		Contrainte dans la couche de diamant (en GPa)
	Barrière	Germination		Coté barrière	Coté diamant	
TaN/Mo	1µm	0,4 µm	1,70	-0,53	1,51	interface : -2,97 maximum : -5,38
ZrN/Mo	1µm	0,4 µm	1,85	-0,56	1,49	interface : -2,99 maximum : -5,45
TZT/Mo	1,22µm	0,4 µm	dans multicouche : 1,75 TaC épais : 1,69	-0,53	1,51	interface : -2,97 maximum : -5,35
ZTZ/Mo	1,27µm	0,4 µm	dans multicouche : 1,73 ZrN épais : 1,86	-0,53	1,50	interface : -2,99 maximum : -5,32

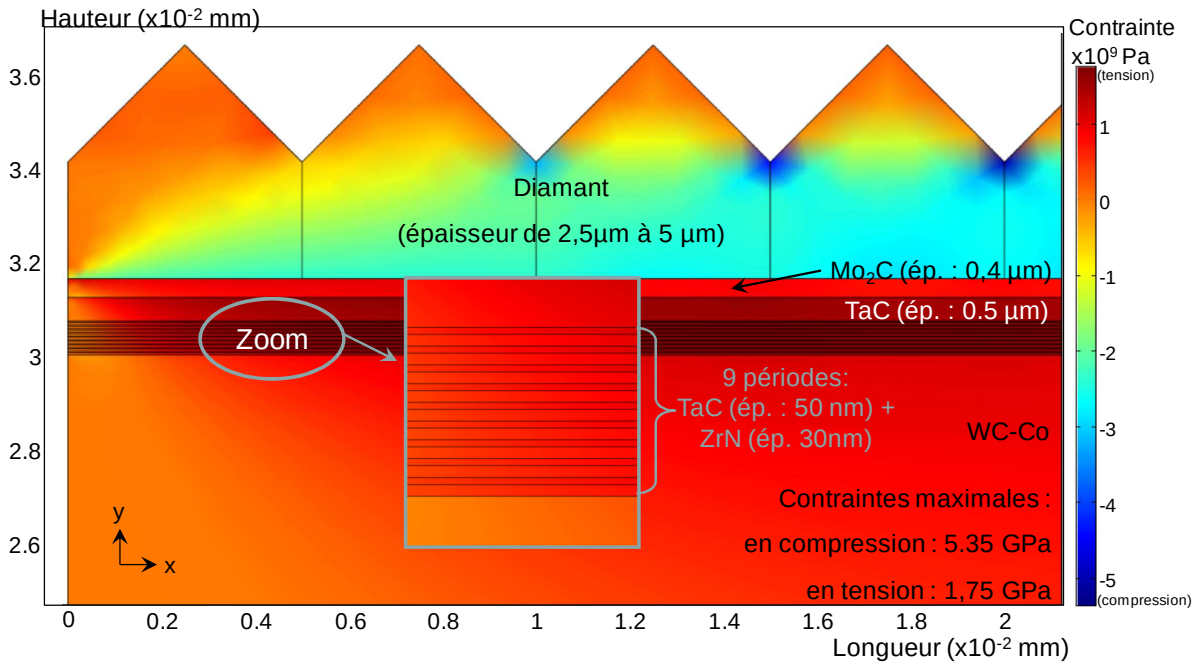


Figure III-26 : Répartition des contraintes des thermomécaniques dans la zone interfaciale multicouche TZT/Mo carburée après un dépôt de diamant pyrNCD.

Conclusion

Une croissance du dépôt de diamant avec une polarisation négative séquencée du substrat conduit à l'obtention d'un dépôt de diamant NCD à géométrie particulière : le pyrNCD.

Un premier protocole de dépôt a permis de comparer les différents systèmes bicouches (TaN/Inox, TaN/Mo, ZrN/Inox et ZrN/Mo) entres eux. Ceux contenant de l'acier inoxydable ont permis d'obtenir une surgermination du diamant. Cependant, le carbure de fer n'est pas une phase thermomécaniquement stable et se décompose en un mélange de fer et de graphite, ce qui dégrade l'adhérence du film diamanté.

Pour les revêtements bicouches contenant du molybdène, il apparait que les épaisseurs sélectionnées pour la couche de germination (200nm et 400nm) ne soient pas suffisantes pour assurer la formation d'un dépôt de diamant NCD constitué de clusters ayant une taille homogène. En effet, dans le système bicouche ZrN/Mo, le nitrure de zirconium ne se carbure pas et la granulométrie des agglomérats est bimodale. Seul le revêtement TaN/Mo, qui se carbure en TaC et Mo_2C, permet d'obtenir dès le début du dépôt une densité de germes suffisante pour homogénéiser la granulométrie des clusters de diamant NCD. Cependant, avec l'utilisation du premier protocole expérimental, la couche de germination est pulvérisée durant le procédé de dépôt. De plus, les interfaces entre les barrières de diffusion et les couches diamantées, même si elles sont continues, sans porosité, fissure ou décohésion, sont constituées d'une couche mixte comprenant du molybdène, du cobalt, du graphite et du diamant. Contrairement à ce qui était attendu, la barrière en TaN, à cause de la couche de molybdène et/ou de la polarisation négative du substrat qui agissent en tant que moteur de diffusion, a été moins efficace que le ZrN pour bloquer la diffusion du cobalt. Le cobalt qui diffuse dans le système TaN/Mo entraine la formation d'un film de graphite entre la barrière en TaC et la couche mixte.

Un second protocole expérimental a été élaboré en diminuant la durée d'application et la tension de la polarisation négative du substrat. Les observations en coupe révèlent que la couche de molybdène, carburée en Mo_2C, subsiste après le dépôt par CVD. De plus l'utilisation d'un ensemencement de la surface par des grains de diamant permet d'obtenir une densité d'agglomérats de diamant NCD élevée pour l'ensemble des revêtements utilisés. Malgré tout, les revêtements bicouches (TaN/Mo et Ta_xZr_yN/Mo) et multicouches (TZT/Mo et TZZ/Mo) ne permettent pas de bloquer efficacement la diffusion du cobalt, comme le prouve la formation des phases Co-Mo-C. Cependant, l'absence de cobalt "libre" à l'interface avec le diamant doit limiter la formation d'une couche graphitique avec le diamant. Ce dernier point fera l'objet d'études ultérieures.

Chapitre IV

Discussion

Introduction

La mise au point des conditions de dépôt du diamant *[Brevet]*, présentée dans le chapitre III, a permis de révéler l'influence critique de certains paramètres sur les couches interfaciales et/ou la morphologie des films. Ce chapitre de discussion a pour vocation de tenter de dégager les différents mécanismes mis en jeu au cours de l'élaboration des systèmes bicouches/diamant.

I. L'étape de germination du diamant

Ce paragraphe comprend une étude de l'influence de différents paramètres intervenant lors de l'étape de germination (forte teneur en méthane et dissolution du carbone, polarisation négative du substrat, ensemencement de la surface par du diamant) sur le revêtement de diamant mais aussi sur les différentes interfaces formées. Dans un premier temps, ces effets seront présentés indépendamment des autres paramètres, puis selon les combinaisons effectuées dans les deux protocoles.

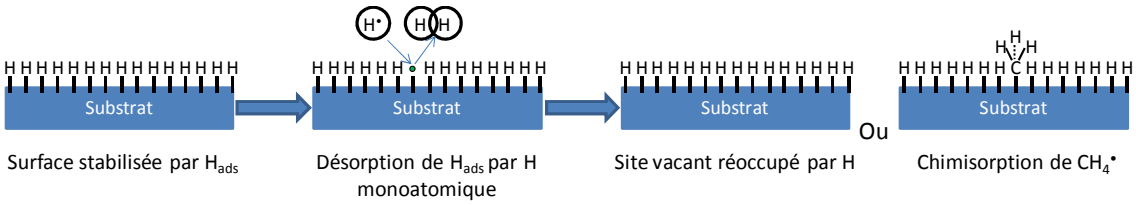
I.1. La forte teneur en méthane

Les travaux de Joffreau et al. *[Jof88]* corrèlent la densité de germes et la taille des grains de diamant à la cinétique de dissolution du carbone dans le substrat (cf. Chapitre I §II.2.b). Celle-ci doit être suffisamment importante pour obtenir une répartition homogène des germes. L'idée est de limiter la diffusion des adatomes, qui favorise le grossissement des germes de diamant, en utilisant des matériaux ayant une vitesse de dissolution du carbone relativement élevée. Cependant, cette vitesse de dissolution doit être suffisamment faible pour ne pas dissoudre complètement les germes formés sur la surface. De plus, ces auteurs ont montré que les germes n'apparaissent que sur des sites sursaturés en carbone d'où la difficulté de trouver un compromis entre ces deux phénomènes.

Des études menées sur des substrats en titane *[Ven98, Ask08-2]*, métal à fort coefficient de diffusion du carbone, ont conduit à la mise au point d'un procédé de dépôt en deux étapes : une étape de germination, suivie d'une étape de croissance du diamant. Dans notre cas, quel que soit le système bicouche ou multicouche étudié, nous avons appliqué cette technique.

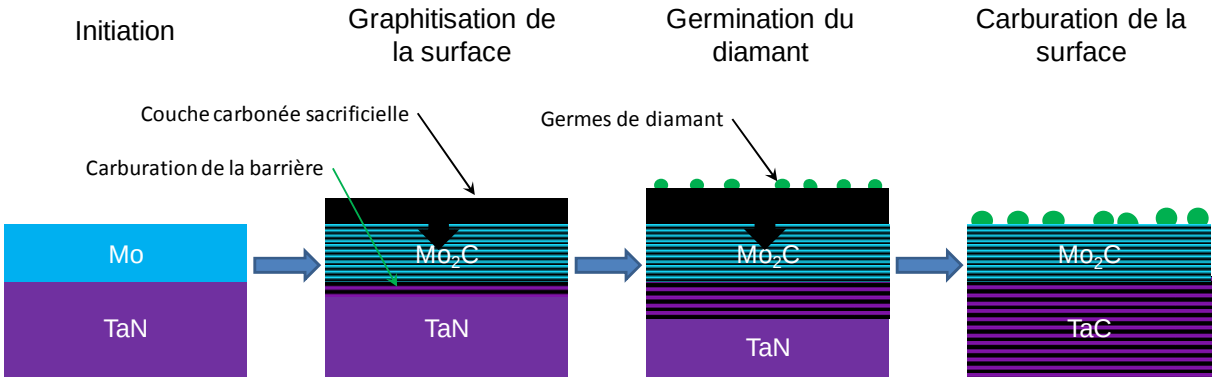
Pour l'étape de germination, on forme en fait une couche graphitique sacrificielle à l'aide d'un plasma à forte teneur en précurseurs carbonés (cf. Fig. I-1). Cette couche d'espèces hybridées en sp^2 favorise la formation des premiers germes de diamant (sp^3), qui apparaissent selon le modèle standard (cf. Fig. IV-1 et Chapitre I §III-2), et homogénéise leur

répartition. La seconde vocation de cette couche sacrificielle est de protéger les germes de diamant de la diffusion en volume du carbone qui les constitue au sein du substrat. Cette couche carbonée doit permettre de carburer entièrement le revêtement intermédiaire (barrière + couche de germination en molybdène, cf. Fig. IV-2). La présence éventuelle de carbone graphitique qui subsisterait à l'interface avec le diamant fragiliserait de facto la tenue du revêtement. L'étape de germination doit donc être adaptée, en termes de durée et de teneur en méthane, au matériau utilisé comme substrat.



<u>Figure IV-1 :</u> Représentation schématique du modèle standard de germination du diamant *[Pet07]*.

Cette séquence est ensuite suivie par une étape de croissance du dépôt de diamant à plus faible teneur en méthane, ce qui augmente la concentration en radicaux hydrogénés $H^{\bullet}$ dans le plasma. L'élévation de la teneur en en radicaux hydrogénés favorise la croissance du diamant et la gravure du carbone graphitique qui est susceptible d'être présent à la surface de la couche de germination carburée *[Mal99, Mal01]*.



<u>Figure IV-2 :</u> Représentation schématique du rôle de la couche carbonée sacrificielle.

Le choix de la barrière de diffusion TaN ou ZrN révèle ici toute son importance. En effet, seule celle en TaN se carbure (TaC). La quantité de carbone dissoute, limitée aux revêtements intermédiaires, est donc plus importante dans les systèmes TaN/Mo que ZrN/Mo. Ceci pourrait expliquer la différence de granulométrie des clusters de diamants obtenus, et donc de la densité initiale de germes, entre les deux systèmes bicouches (TaN/Mo et ZrN/Mo qui a une granulométrie bimodale). L'utilisation de barrière en ZrN limite la possibilité de carburation des substrats à la couche de germination. Dans ce cas, la dissolution du carbone, issu de la carburation de la couche de molybdène (ép. 200nm ou

400nm) en Mo_2C, ne doit pas être suffisante pour assurer une bonne répartition de la taille des clusters de diamant. La figure III-12 du chapitre III souligne cette disparité. Il est probable que les plus gros germes commencent à croitre dès l'étape de germination et ainsi profitent de la diffusion des adatomes carbonés, tandis que les autres ont dû apparaitre durant l'étape de croissance. Tandis que pour la barrière en TaN, la solubilité de l'ensemble du système intermédiaire (barrière + couche de germination) devient suffisante pour homogénéiser la granulométrie des agglomérats de diamant.

I.2. La polarisation négative du substrat

La polarisation négative du substrat améliore la densité de germination du diamant selon deux effets :

- celui lié au bombardement ionique qui entraîne la formation de défauts sur la surface exposée. Ce bombardement est suffisamment intense pour dégrader les faces et les arrêtes du diamant MCD *[Wan03]*. Les défauts ainsi formés servent de sites de germination. De plus, l'effet du bombardement ionique varie en fonction du matériau et de sa structure cristalline. Pour le carbone, ce bombardement ionique grave plus facilement la forme graphitique du carbone que celle du diamant *[Yug91, Kob05]*.

- celui lié à la formation d'un plasma secondaire à proximité de la surface qui augmente la teneur en espèce réactive. Cette augmentation est une conséquence induite par le bombardement ionique. En effet, l'accélération des ions élève le nombre de collisions qui se produisent avec les éléments neutres du plasma à proximité du substrat, ce qui augmente le nombre d'éléments réactifs *[Yug91]*. Ceci a pour effet la carburation du substrat et la synthèse de germes de diamant.

La polarisation négative du substrat lors de l'étape germination, nommée BEN (Bias Enhanced Nucleation), peut être aussi couplée à l'augmentation de la teneur en méthane. Cependant, H. Li et al. *[Li07]* ont montré que l'effet du BEN peut être atténué lorsque la teneur en précurseurs carbonés devient trop importante (lorsqu'elle passe de 4% à 5%, dans leur réacteur, pour une polarisation de -190V). Les auteurs attribuent ceci à la saturation de l'effet de la polarisation.

I.3. Les différents effets intervenant lors du premier protocole

On a montré dans le chapitre III (§ II.1.a), dans le premier protocole de dépôt, que la combinaison de la forte teneur en méthane et de la polarisation négative du substrat entraîne

la formation de deux effets non prévus : la pulvérisation de la couche de germination ainsi que la diffusion du cobalt.

Les conditions expérimentales du premier protocole de dépôt mènent à la création d'un plasma trop réactif vis-à-vis de la couche de germination qui est pulvérisée durant le procédé. Il est probable que, à l'instar des substrats en wafer de silicium *[Wan97, Stö98]*, le plasma polarisé et à teneur élevée en méthane soit suffisamment énergétique pour pulvériser la surface de la couche de molybdène. Le molybdène pulvérisé se redépose sur la surface exposée puisque le libre parcours moyen est faible dans ces conditions de dépôt (de l'ordre de 3µm). Les germes de diamant doivent, durant cette étape, se former au niveau des défauts créés par le plasma dans la couche de molybdène et dans les zones saturées en carbone (cf. Fig. IV-3). La plus grosse partie de la dégradation de la couche de carbure de molybdène, du fait de sa durée, provient de "l'étape de croissance" du diamant. Le fait d'utiliser une polarisation séquencée du substrat permet de faire croître les germes de diamant mais aussi de graver les surfaces exposées. Comme le diamant, contrairement au graphite, au molybdène ou son carbure, est un isolant électrique et que ses germes ne recouvrent pas la totalité de la surface, il est probable que les effets de gravure, induits par le plasma, se concentrent sur les zones pauvres en diamant. Cela conduit, dans ces zones, à la formation d'une couche mixte contenant du carbone hybridé en sp^2 (DLC ou graphite), du molybdène et du diamant à l'interface entre la barrière et le dépôt de diamant pyrNCD comme le montre le mécanisme de destruction de la couche de germination en figure IV-3.

Cependant, ce mécanisme de destruction de la couche de germination ne considère pas la diffusion du cobalt qui semble s'opérer par les joints de grains des barrières. La couche mixte présente au niveau de l'interface entre la barrière et le diamant est donc constituée d'un mélange de DLC et de grains de molybdène, de diamant, de cobalt, de composés ternaires Co-Mo-C et de graphite. La diffusion du cobalt, dans la barrière en TaN, est suffisamment importante pour entraîner la formation d'une couche de graphite pur de 87nm d'épaisseur au niveau de cette interface.

Plusieurs hypothèses ont été élaborées pour améliorer la tenue des systèmes bicouches comme augmenter l'épaisseur de la barrière en TaN pour bloquer efficacement le cobalt, ou celle de la couche de molybdène pour homogénéiser la granulométrie des clusters de diamant pour le système ZrN/Mo, ainsi que modifier la barrière de diffusion pour améliorer son effet (systèmes multicouches). Cependant, pour ces différentes pistes, la couche de germination du diamant serait toujours totalement ou partiellement dégradée par le plasma. Dès lors, la diminution des séquences polarisées (durée et tension) est la voie qui semble la

plus prometteuse, même si cela entraine une diminution de la densité de germes qui peut être palliée par d'autres techniques comme l'ensemencement du substrat.

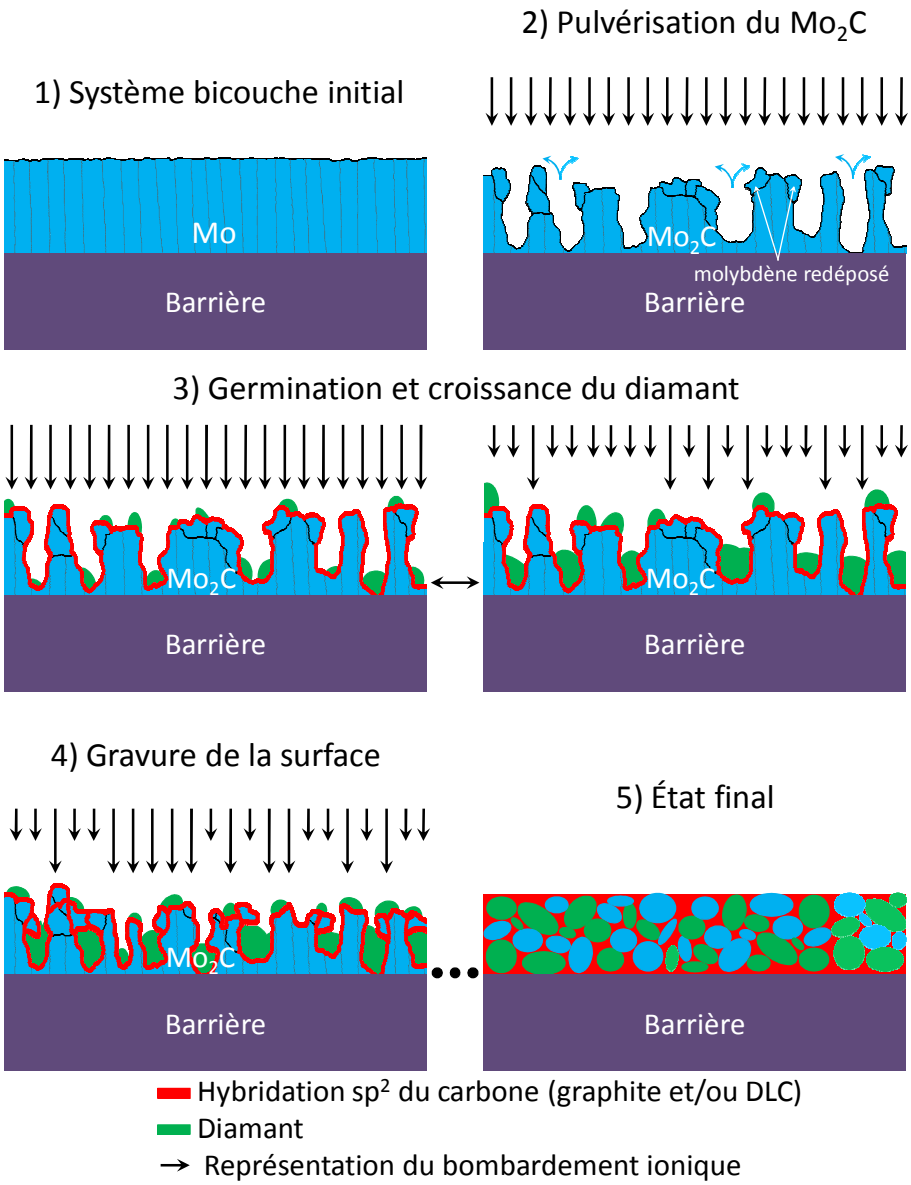


Figure IV-3 : Mécanisme de destruction de la couche de molybdène dans les conditions du premier protocole

I.4. Les effets intervenants dans le second protocole

Dans ce travail, contrairement au premier protocole qui utilise le BEN, le second (sans BEN et avec une diminution de la durée des séquences polarisées et de la tension utilisée lors de l'étape de croissance) n'a pas entraîné la formation d'effet secondaire néfaste pour les couches intermédiaires. Lors de l'étape de germination, ce second protocole utilise deux effets pour améliorer la densité de germes du diamant : l'ensemencement de la surface

par du diamant, tel que décrit dans le chapitre III §I.1.b.ii) et un plasma à forte teneur en méthane.

La combinaison de ces deux conditions se justifie par le fait d'utiliser un substrat revêtu par une couche de germination carburigène. Les particules de diamant implantées servent de sites de germination pour le revêtement, à la condition qu'elles ne se dissolvent pas entièrement dans cette couche. Par conséquent, la forte teneur en méthane est conservée pour limiter cette dissolution dans les couches intermédiaires. Lors de l'initiation du dépôt de diamant, sous un plasma de dihydrogène pour un substrat chauffé à 1123K, seule une diffusion du carbone présent dans le diamant dans la couche de germination intervient. Il est nécessaire de limiter la durée de cette étape afin que le diamant implanté ne soit pas entièrement détruit. La forte teneur en méthane permet, dans ce cas, en plus des effets présentés dans le paragraphe I.1 (formation d'une couche carbonée qui carbure rapidement la couche de molybdène et favorise la germination du diamant), de limiter la dissolution des particules ensemencées. L'apport en carbone est suffisant pour permettre à certaines particules implantées de subsister voire même de croître durant l'étape de germination.

II. L’étape de croissance

Les différentes méthodes d’obtention d’un revêtement de diamant NCD (forte teneur en méthane *[Jia06, Alm08]*, substitution partielle du dihydrogène par un gaz rare ou neutre *[Rab04, Cic05, Ama06, Hu07, Hu08, Net08]* et application d’un champ électrique continu *[*Wan97, Stö98, Moj03, *Par03, Sei04, Ask07-2, Mar08]*) forment des films lisses et constitués d’agglomérats sphériques.

L’utilisation du champ électrique, pour ses effets liés à la gravure des surfaces, s'est montré être une voie prometteuse pour la réalisation de dépôt de diamant NCD. En effet, elle ne nécessite pas d’augmenter le rapport des précurseurs carbonés/dihydrogène, nuisible à la gravure préférentielle de l’hybridation sp^2 du carbone graphitique par l’hydrogène radicalaire *[Mal99, Mal01]*.

La germination secondaire du diamant provient du bombardement ionique de la surface induit par le champ électrique couplé à l'augmentation de la teneur en espèce réactive à proximité de la surface (cf. §I.2 et Chapitre I §III.3) [Wan97, Stö98, Moj03]. L'utilisation d'une polarisation négative du substrat séquencée conduit à une "étape de croissance" constituée d'alternance de gravure et de croissance du dépôt de diamant.

L'effet de gravure est observable en comparant la morphologie des dépôts de diamant ayant subi une croissance sans polarisation à d'autres ayant subi une croissance sous polarisation séquencée de tension négative -100V puis -200V (cf. Chapitre III, figure III-8). Le passage d'une étape sans polarisation à celle polarisée à -100V entraine le passage d'un dépôt de diamant microcristallin (MCD) à celui d'un film de diamant nanograin (NCD) de type "chou-fleur". L'augmentation de la polarisation à -200V entraine, en plus d'un changement de morphologie des agglomérats de diamant de NCD vers pyrNCD, une diminution des diamètres des clusters. Cependant, cet effet de gravure de la surface ne se limite pas au revêtement de diamant mais à l'ensemble des surfaces exposées (notamment à la couche de germination qui perd sa continuité) comme ceci a été montré dans le paragraphe I-3. La modulation de la tension et de la durée des séquence de gravure, dans le second protocole, a permis de limiter la gravure des couches intermédiaires utilisées.

De plus, l'application du champ électrique négatif permet de structurer ces dépôts. En effet, Y. S. Zou et al. *[Zou07]* ont réussi à induire plusieurs morphologies (whiskers ou nano-cônes) à leurs revêtements de diamant NCD par gravure à l'aide de plasmas d'argon-dihydrogène polarisés. A l'instar des revêtements de diamant MCD, ces auteurs considèrent que leurs revêtements de diamant NCD, obtenus avec une forte teneur de méthane, ont une croissance colonnaire (cf. Fig. IV-4). Les nano-cônes et les whiskers sont, respectivement, induits par le bombardement de ce dépôt par des ions à faible et forte énergie cinétique. Y. S. Zou et al. *[Zou07]* attribuent l'augmentation de l'énergie cinétique des ions du plasma à l'élévation de la polarisation négative du substrat et/ou à la diminution de la pression du réacteur durant la gravure du dépôt de diamant NCD. L'augmentation de la teneur en argon dans le plasma exacerbe juste le phénomène de gravure. Ces auteurs ont constaté que, pour des ions à faible énergie, la gravure s'effectue préférentiellement aux joints entre les agglomérats qui doivent contenir une majorité de carbone graphitique. Pour ceux à fortes énergies cinétique, la gravure du dépôt de NCD s'effectuerait, dans leur cas, au niveau des joints des grains colonnaires du diamant.

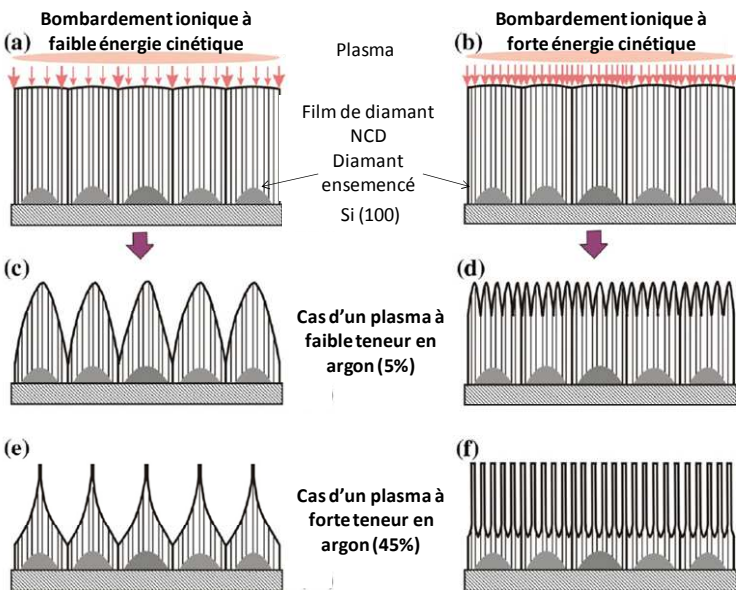


Figure IV- 4 : Représentation des sites de gravure préférentielle du diamant NCD pour des ions à (a) faible et (b) à forte énergies cinétiques. (c), (d), (e) et (f) sont les films gravés par des plasmas à faible et forte teneur en argon en fonction de l'énergie cinétique des ions *[Zou07]*.

A l'issue de l'étape de germination, les premiers germes sont, du fait de la polarisation négative du substrat et de la forte teneur en précurseurs carbonés, des agglomérats sphériques de diamant (cf. Fig. IV-5).

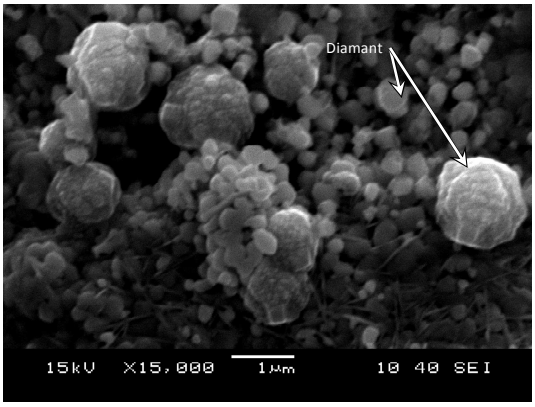


Figure IV- 5 : Micrographie MEB des germes de diamant

La morphologie macroscopique du diamant pyrNCD, dont la croissance est schématisée en figure IV-6, est issue des alternances de deux phases. La première est une phase de croissance qui permet le développement des grains de diamant. Tandis que la seconde, celle qui utilise la polarisation négative du substrat, grave préférentiellement la périphérie des agglomérats de diamant par un bombardement d'ions "légers" et suffisamment accélérés (-185V et -200V). Durant l'élaboration du procédé, une tension de polarisation du substrat plus faible (-100V) a été testée. Cette tension s'est révélée être

assez agressive pour obtenir un dépôt de diamant nanograins mais pas suffisante pour graver les agglomérats en forme conique.

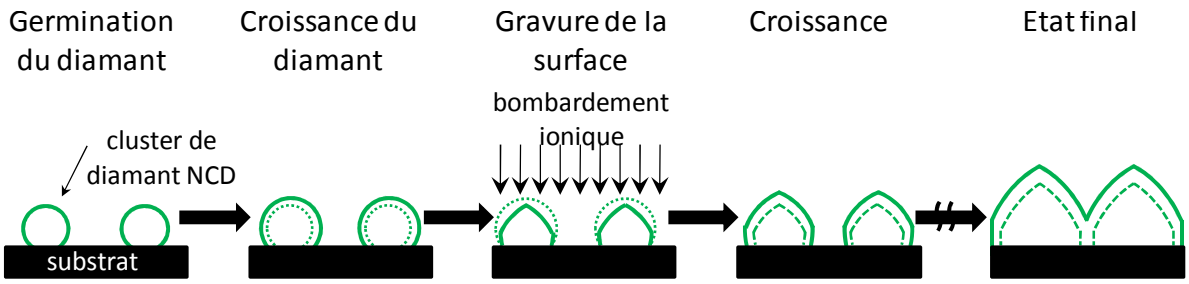


Figure IV- 6 : Représentation schématique de la croissance des clusters de diamant pyrNCD.

D'un point de vue microscopique, le fait d'utiliser par alternance les séquences de croissance et de gravure du diamant permet de bloquer la croissance colonnaire et la coalescence des grains de diamant et de favoriser la germination secondaire. Ce phénomène est confirmé par MET (cf. microscopie en figure IV-7). Sans polarisation négative du substrat, les grains formés ont une granulométrie disparate : la majorité a un diamètre de 10±5nm, mais certains atteignent une taille de 50nm. La croissance des grains est fortement réduite avec l'application de la polarisation négative du substrat. Les séquences polarisées entrainent une réduction de la taille des grains à 1,0±0,5nm. Nos clusters ne sont donc pas constitués de grains de diamant colonnaire, contrairement à ceux étudiés par Y.S. Zou et al. En effet, ils sont constitués d'un empilement multicouche de grains de diamant de deux "tailles moyennes" différentes.

Le mécanisme de croissance des grains de diamant, présenté figure IV-7, devrait permettre d'expliquer cette différence de morphologie entre ceux étudiés par Y.S. Zou et al. et nos dépôts de pyrNCD.

A l'issue des séquences de croissance, la surface des clusters doit contenir peu de défauts et ne favorise que la croissance des grains. Le bombardement ionique, issu des séquences polarisées, permet de graver la surface (notamment par les joints de grains qui devraient être constitués en grande partie de DLC *[Wil06]*). Ceci engendre la formation de défauts de surface qui servent de sites de germination pour les espèces carbonées issues du plasma et du carbone qui se redépose (le libre parcours moyen des particules étant de l'ordre de quelques micromètres). Du fait du bombardement ionique induit par la polarisation négative du substrat, les grains formés durant cette séquence ont une taille restreinte.

La séquence de croissance doit permettre aux germes et aux grains formés, en périphérie du cluster, durant la séquence de gravure de croître. Cependant, du fait de la présence de nombreux défauts de surface qui doivent subsister, la germination secondaire

du diamant s'opère toujours dans cette séquence, ce qui permet de réduire progressivement la quantité de ces défauts. Les durées de la polarisation négative séquencée du substrat dans cette étude ont été sélectionnées afin d'inhiber la croissance colonnaire des grains de diamant nanométriques.

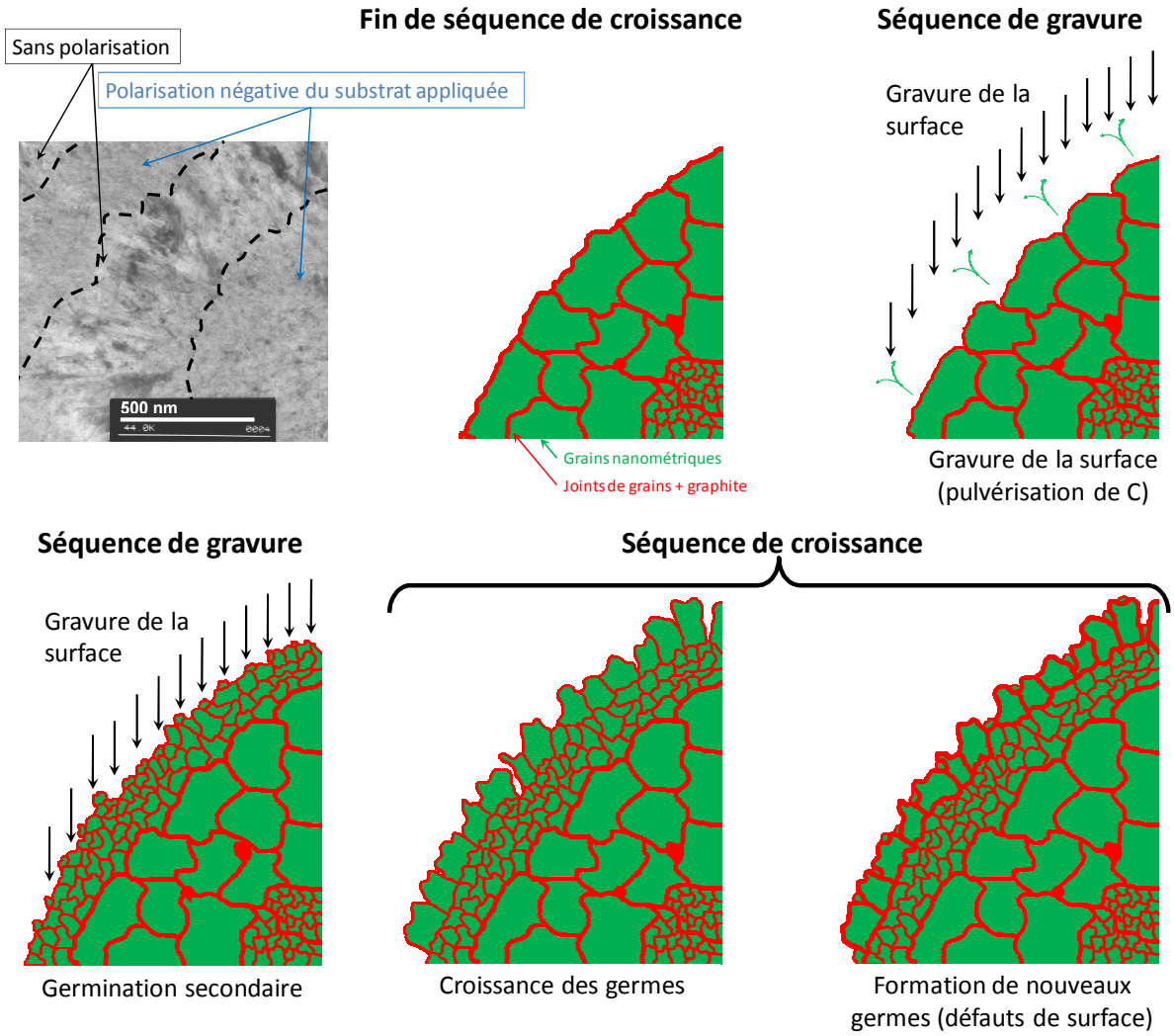


Figure IV- 7 : Micrographie MET des grains de diamant présents dans les clusters de diamant pyramidaux et représentation schématique de leur croissance.

Conclusions et perspectives

L'utilisation accrue des matériaux composites dans le secteur aéronautique pour alléger les structures a pour conséquence directe une hausse des coûts d'usinage : ces matériaux, extrêmement abrasifs, détériorent rapidement les outils de coupe de type cermet comme le WC-Co. Il s'est donc révélé indispensable, pour ce secteur d'activité, de protéger les outils par des matériaux ultra-durs tel que le diamant. Cependant, le cobalt présent dans le cermet catalyse la formation de graphite aux dépens de celle du diamant lors du dépôt CVD.

Cette étude avait deux objectifs :

1. Élaborer des couches intermédiaires qui bloquent la diffusion du cobalt et favorisent la formation d'une couche de diamant.
2. Etudier les mécanismes des phénomènes qui interviennent, dans l'ensemble du système, lors de l'élaboration du dépôt de diamant nanograins.

Dans un premier temps, nous avons d'abord effectué un recensement des qualités requises pour les matériaux qui serviront de couches intermédiaires. L'application potentielle de ces revêtements, la protection des outils de coupe, la fonction de barrière de diffusion au cobalt et les procédés de dépôt du diamant ont orienté cette sélection vers des matériaux durs et réfractaires à caractère métallique (i.e. les borures, carbures et nitrures de métaux de transition). Cependant, ces matériaux ne permettent pas d'obtenir une densité de germes du diamant équivalente à celle qu'induiraient leurs métaux respectifs. La réalisation de revêtements multicouches, comprenant une "barrière de diffusion au cobalt" en nitrure de tantale et/ou en nitrure de zirconium et une "couche de germination du diamant" métallique a donc été retenue. Il est apparu, au cours des recherches bibliographiques, que la solubilité du carbone au sein du substrat a un effet primordial sur la germination du diamant. Cette solubilité, à l'instar de celle du molybdène, doit être suffisante pour obtenir une densité de germes importante tout en étant relativement limitée pour ne pas dissoudre complètement les germes formés. L'application en couches minces de ces métaux permet l'utilisation potentielle de ceux à fort coefficient de diffusion en carbone comme le fer, le silicium et le titane.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons montré que le critère de stabilité thermochimique restreint le choix des métaux pouvant servir de couche de germination du diamant au fer et au molybdène. Cependant, lors de l'élaboration des couches intermédiaires, le fer, difficilement déposable par pulvérisation cathodique magnétron, a été substitué par un acier diamagnétique (inox304). Il a été montré que les différents matériaux mis en présence ne diffusent pas et ne réagissent pas entre eux. Dans le système bicouche

TaN/acier, l'acier possède la particularité de stabiliser la forme haute pression du nitrure de tantale du fait des fortes contraintes thermomécaniques présentes à leur interface. L'ensemble des revêtements bicouches présente une texturation des barrières de diffusion au cobalt et une forte adhérence au substrat : seul le système TaN-Mo se délamine lors des essais de scratch-test à une charge supérieure à 80N (la charge maximale de notre appareillage étant de 100N). Enfin, la réalisation et la caractérisation de deux barrières de diffusion multicouches (TZT et TZZ) composées de très fines strates de nitrures de tantale et zirconium complètent cette partie. Ces revêtements multicouches, de période d'environ 80nm, stabilisent la phase cubique du TaN du fait de la croissance épitaxiée entre les différentes strates et des fortes contraintes interfaciales. Contrairement à ce qui était espéré, ces contraintes, présentes entre chaque couche de TaN et de ZrN, réduisent, par rapport aux films monolithiques, la tenue des revêtements multicouches aux sollicitations mécaniques extérieures. Durant les essais de rayure, ces revêtements cèdent complètement pour une charge de 40N.

Les troisième et quatrième chapitres concernent respectivement la réalisation de films diamantés et une tentative de compréhension des mécanismes intervenant aux interfaces durant les dépôts CVD. Un premier protocole de dépôt, visant à obtenir du diamant nanograins (NCD), a été élaboré à partir de plusieurs compromis entre une densité de germes élevée et le risque de former un film graphitique au niveau de l'interface entre la couche de germination et le diamant. Ces dépôts de diamant NCD ont été réalisés de manière originale à l'aide d'une polarisation négative et séquencée du substrat. Les films obtenus, contrairement aux revêtements de NCD usuels, ne sont pas constitués d'agglomérats de type chou-fleur mais de clusters denses, de forme pyramidale, de grains de diamant de taille nanométrique. Cette morphologie singulière a été nommée "PyrNCD" et a fait l'objet, avec son procédé d'élaboration, d'un dépôt de brevet (n°WO/2010/076423). Ce procédé se base sur l'application judicieuse d'une polarisation négative et séquencée du substrat. Cette méthode de polarisation alterne des séquences de gravure, des surfaces exposées, qui permettent de créer des défauts et donc des sites de germination du diamant, avec des étapes de croissance des grains de diamant. Les simulations numériques soulignent que les contraintes présentes à l'interface avec les agglomérats de diamant pyrNCD sont similaires à celles induites par des dépôts NCD usuels. Cette morphologie ne devrait donc pas dégrader la tenue des revêtements.

L'expérience a montré la nécessité d'utiliser une couche de germination dont le carbure est thermodynamiquement stable dans les conditions ambiantes. En effet, même si la couche d'acier favorise la densité de germination du diamant par rapport à celle en molybdène (formation d'une seconde couche quasi-continue de cluster de diamant), le

carbure de fer est métastable à température ambiante. Il se décompose, à priori, lors du refroidissement, permettant la formation de graphite à l'interface avec le diamant, ce qui nuit à l'adhérence de ce film. Dès lors, seul le molybdène a pu remplir, selon nos critères, la fonction de couche de germination du diamant.

Le comportement des revêtements bicouches TaN/Mo et ZrN/Mo a été étudié à l'aide de ce premier protocole expérimental. Dans le système bicouche ZrN/Mo, contrairement au revêtement bicouche TaN/Mo, la barrière ne se carbure pas et la solubilité du carbone au sein de la couche de germination ne permet pas de former une couche de diamant PyrNCD avec une granulométrie des clusters homogène. Cette disparité en taille des agglomérats de diamant risque de nuire à la tenue du dépôt lorsqu'il sera soumis à des sollicitations mécaniques externes. Contrairement à ce qui était attendu, la barrière initialement en TaN, du fait de la présence de molybdène à sa surface et/ou de l'utilisation d'une polarisation négative du substrat qui agissent en tant que moteur de diffusion, se révèle être moins efficace que celle en ZrN. Suffisamment de cobalt parvient, avec la barrière en TaN, à diffuser à l'interface avec le diamant pour y former une fine couche de graphite (d'une centaine de nanomètres d'épaisseur).

L'idéal serait donc de combiner l'amélioration de la densité de germes initiale des clusters de diamant obtenue avec la barrière en TaN et l'effet de barrière de diffusion du ZrN. Ceci a donc conforté notre idée d'utiliser des revêtements multicouches composés de ces deux nitrures. De plus, les contraintes thermomécaniques induites par les différentes strates devraient, du fait de la proximité des coefficients de dilatation thermique du TaC et du ZrN, être faible. Cependant, ces résultats sont ternis par deux points négatifs. D'une part, aucune barrière de diffusion ne se révèle être totalement efficace. D'autre part, le bombardement ionique issu des séquences polarisées est trop "agressif", il pulvérise entièrement la barrière de diffusion. Il résulte de ces deux points que l'interphase qui se forme avec le dépôt de diamant est composée d'un mélange de carbure de molybdène, de cobalt, des phases ternaires Co-Mo-C, de diamant et de graphite.

Pour palier ces effets néfastes, un second protocole expérimental a été imaginé. Afin de diminuer le bombardement ionique de la surface, la polarisation négative du substrat a été diminuée en termes de durée et de tension. Un ensemencement du substrat par du diamant a été utilisé pour compenser la suppression du BEN (bias enhanced nucleation) lors de l'étape de germination. Ces nouvelles conditions permettent de diminuer la taille des clusters de diamant, tout en conservant la morphologie particulière du PyrNCD. Les séquences polarisées sont donc suffisantes pour graver la surface des clusters de diamant (i.e. engendrer la germination secondaire du diamant et induire la morphologie souhaitée

pour les agglomérats) sans complètement détériorer la couche de germination. L'expérience a montré que la granulométrie des clusters de diamant ne dépend plus de la solubilité en carbone des revêtements intermédiaires. L'effet de l'ensemencement de la surface est prépondérant par rapport à celui de la "germination native" (i.e. sans apport de particules diamantées) du substrat. Après dépôt de diamant, les barrières de diffusion TZT et TZZ conservent leur structure multicouche, même si les strates de TaN se carburent en TaC. Ce dernier point montre que le carbone parvient à diffuser au travers des couches de ZrN. Aucun des systèmes intermédiaires utilisés (TaN/Mo, TZT/Mo, TZZ/Mo et Ta_xZr_yN/Mo) ne parvient à bloquer efficacement la diffusion du cobalt. Cependant, à proximité de la couche diamantée, ce métal n'est, à priori, présent que sous la forme de composés ternaires Co-Mo-C, ce qui devrait diminuer son effet catalytique sur la formation de graphite.

Ces travaux ouvrent des perspectives à deux échelles.

Sur le plan fondamental, le fait que la diffusion du cobalt n'ait pas pu être intégralement bloquée par des couches chimiquement inertes de faible épaisseur soulève plusieurs questions de fond :

1- Est il possible, par le biais d'une barrière polycristalline, de bloquer totalement les atomes migrant à travers les joints de grains sous l'effet d'un potentiel, qu'il soit chimique ou électrique (problèmes d'électro migration en microélectronique) ?
2- L'idée du multicouche pour améliorer l'effet de barrière de diffusion est elle pertinente ? Nos travaux effectués dans cette voie sembleraient l'infirmer. Cependant, seuls deux matériaux ont été testés et cela pour une seule période d'épaisseurs. Il serait sûrement intéressant d'approfondir cette voie en variant les matériaux et les épaisseurs des strates.
3- L'idée de dégrader l'effet catalytique du cobalt en l'alliant en un composé chimiquement stable à l'interface carbure-diamant semble une voie prometteuse car elle permettrait de s'affranchir des barrières de diffusion.
4- Du fait de l'inertie chimique du diamant, il serait intéressant d'étendre ce travail à la protection d'autres substrats comme ceux réalisés en TA6V, massivement utilisés en tant que biomatériau.

Du point de vue des applications potentielles, ces travaux constituent une solide base scientifique pour des applications de traitement de surface des outils.

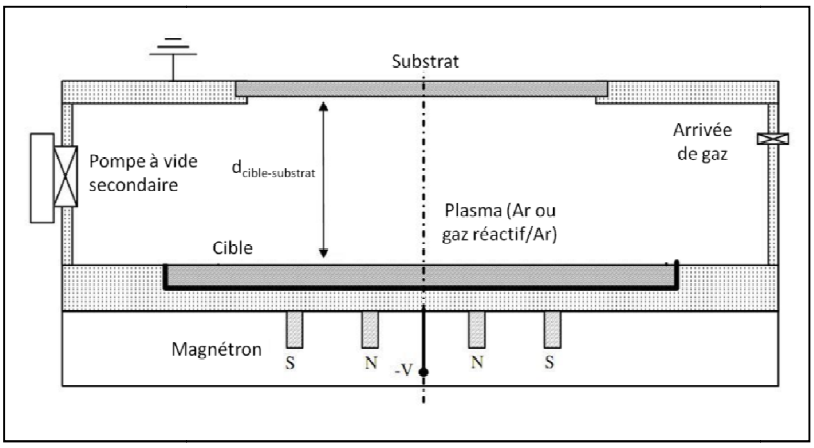
Annexes

Annexe I : La pulvérisation cathodique

I. Principe

Le principe de la pulvérisation cathodique est d'arracher la matière de la cible, via un bombardement ionique. La vapeur ainsi formée se condense à la surface du substrat. Le bombardement ionique est engendré par la formation d'un plasma de gaz à basse pression obtenu en portant la cible à un potentiel négatif. Le magnétron augmente le taux d'ionisation du gaz et donc l'efficacité de la pulvérisation.

Les dépôts de couches intermédiaires sont obtenus par une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron avec une source de puissance radio fréquence qui permet de déposer des matériaux aussi bien isolants que conducteur. Cette technique de dépôt permet d'obtenir des revêtements de matériaux durs, comme des carbures ou des nitrures de silicium, de titane, de tantale, par deux méthodes. Ces couches peuvent être obtenues en utilisant ces matériaux directement en tant que cible ou en pulvérisant leurs métaux sources par des plasmas réactifs (i.e. azote ou acétylène dilués dans de l'argon), ce qui permet de contrôler la stœchiométrie du film *[Hol86, Hol95, Mon02, Man07, Stu08]*.



<u>Figure I- 1 :</u> Représentation schématique d'une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron *[Lin06]*

Ces dépôts peuvent être obtenus en chauffant le substrat, ce qui modifie la structure (cf. paragraphe suivant) et l'adhérence des revêtements [Man06, Sar08]. Cependant, dans le cas où les coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement ne sont pas identiques, des contraintes thermomécaniques sont engendrées.

II. La morphologie des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique

Le modèle structural de Thornton se base sur le modèle SZM (Structural Zone Model), qui comprend 3 zones en fonction de la température homologue de dépôt ($T_{dépôt}/T_{fusion}$) *[Mov69]*, auquel il rajoute une zone de transition (zone T) et en y apportant l'influence de la pression de dépôt *[Thor77].* Pour une pression partielle en argon de 1 Torr, les quatre zones du modèle de Thornton, représenté en figure I-2, sont :

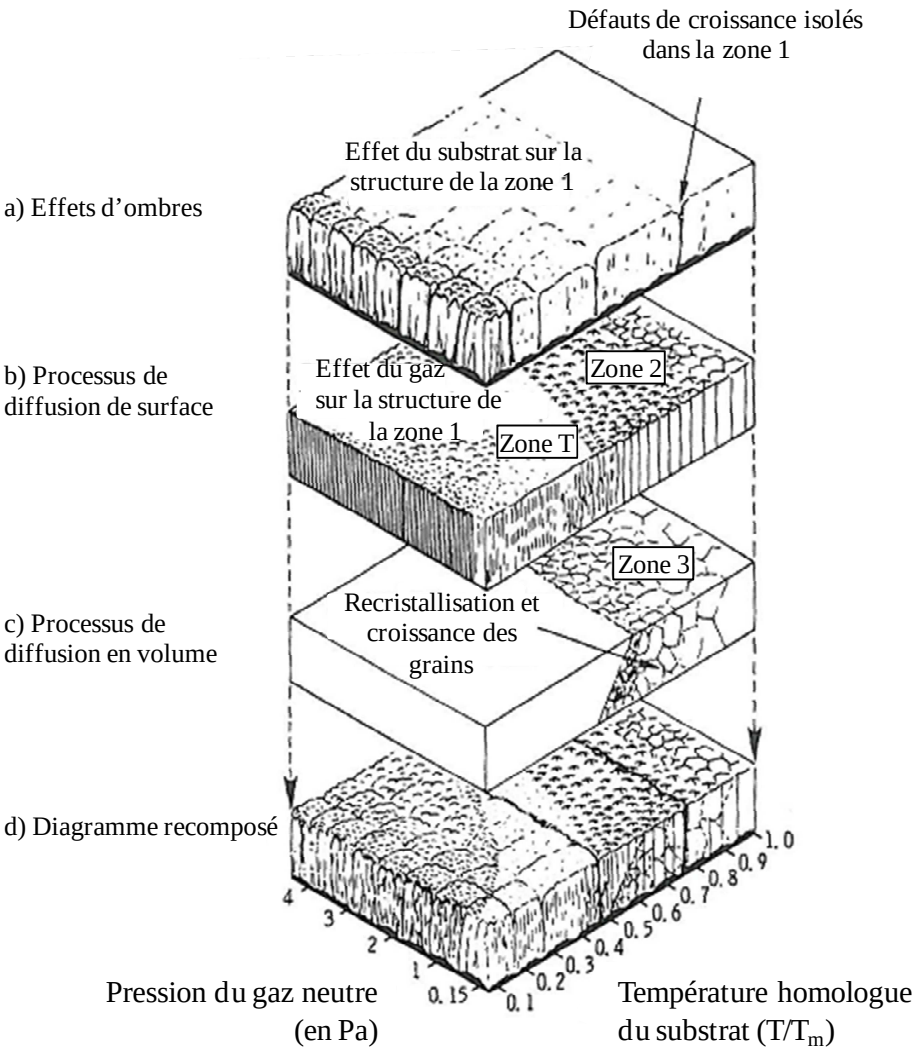
zone I ($T_{dépôt}/T_{fusion}$ <0,1). Cette zone se présente à basse température. Dans ce domaine de température les effets d'ombre dus aux rugosités du substrat sont prépondérants. De plus, à cause des faibles températures, l'activation thermique de la diffusion de surface des adatomes est très faible. Les dépôts présentent une structure colonnaire de type "chou-fleur". La compacité de la couche est très faible et diminue avec l'élévation de la pression.

zone T (0,1 < $T_{dépôt}/T_{fusion}$ < 0,5) Cette zone est constituée de grains fibreux qui ne possèdent pas la microporosité de la zone I (cf. figure III-3.b). Dans ce cas, la diffusion de surface des adatomes est faible mais juste suffisante pour éliminer des phénomènes d'ombrages du substrat.

zone II (0,5 < $T_{dépôt}/T_{fusion}$ < 0,8) 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 (0,8 < $T_{dépôt}/T_{fusion}$ < 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.

Ce modèle, qui se restreint aux influences de la pression et de la température de dépôt pour les dépôts par pulvérisation cathodique, est trop limitatif. R. Messier et al. [Mes84] ont montré que le domaine d'existence de la zone T varie fortement en fonction de la tension de polarisation appliquée au matériau cible. De plus, ces auteurs ont mis en évidence que l'épaisseur des couches minces induit des modifications de leur morphologie.



<u>Figure I- 2 :</u> Modèle structural SZM complété par J.A. Thornton pour des revêtements réalisés par pulvérisation cathodique *[Ric95]*

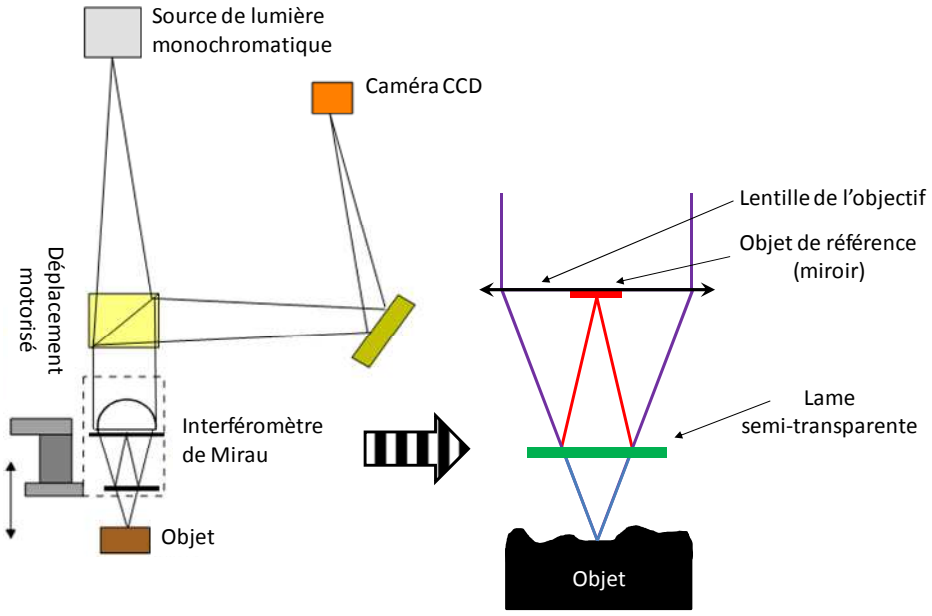
Annexe II : Techniques de caractérisation

I. La profilométrie

Deux méthodes de profilométrie ont été utilisées au cours de ce travail : une mécanique et la seconde optique.

Le profilomètre mécanique (Dektak 6M de VEECO) mesure la rugosité de l'échantillon à l'aide d'un stylet sur lequel une charge de quelques milligrammes est appliquée afin de conserver le contact avec l'échantillon. La mesure consiste à faire parcourir la surface par la pointe. Les variations en hauteur de celle-ci permettent de mesurer le relief de l'objet.

Le fonctionnement du profilomètre optique par interférométrie (NT1100 de VEECO) est représenté schématiquement figure II-1. L'appareil est constitué d'une partie optique pouvant se déplacer verticalement (grâce à un moteur pas à pas) et d'une platine motorisée permettant le déplacement horizontal de l'échantillon. Cet appareil se sert de la surface de l'échantillon pour former un interféromètre de Mirau. Un faisceau lumineux monochromatique éclaire une lame semi-transparente qui permet de le focaliser sur l'échantillon et un objet de référence (cf. Fig. II-1). Lorsque les chemins optiques de la lumière réfléchie par ces deux objets correspondent, des franges d'interférences apparaissent et sont détectées via la caméra CCD. La mesure du profil de l'objet s'opère en enregistrant les positions de la partie optique pour lesquelles des franges d'interférences ont été obtenues.



<u>Figure II- 1 :</u> Représentation schématique de l'interféromètre de Mirau [Chi03]

II. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se base sur les interactions inélastiques entre la lumière incidente et la matière. Un échange d'énergie s'opère entre les photons incidents et les molécules analysées via la création (décalage Stokes) ou l'adsorption (décalage anti-Stokes) de phonons. Ce phénomène entraîne des variations de longueurs d'ondes dans le rayonnement diffusé (nommé le décalage Raman).

Cette technique de caractérisation permet d'obtenir diverses informations (cf. Fig. II-2) sur le matériau (cristallinité, contraintes). L'intensité des bandes dépend du nombre de molécules réagissant avec le rayonnement mais aussi de la nature des différentes liaisons. Dans le cas des dépôts de diamant, la spectroscopie Raman est plus sensible (environ 100 à 200 fois) à l'hybridation sp^2 du carbone qu'à la sp^3. Les résultats obtenus par cette technique de caractérisation ne sont donc que qualitatifs ou semi-quantitatifs. Elle est utilisée dans le cas des dépôts de diamant MCD pour définir leur facteur de qualité. K. Mallika et R. Komanduri [Mal99] l'ont défini par le pourcentage de l'intensité du pic du diamant, situé normalement à 1332 cm^{-1}, par rapport à la bande G du graphite, situé autour de 1550-1600 cm^{-1}. De par sa forte sensibilité à l'hybridation sp^2, la spectroscopie Raman permet de faire aisément la différence entre un dépôt de diamant MCD ou NCD (cf. fig. II-3). Cependant, comme le dépôt de diamant NCD contient du DLC, l'utilisation de cette technique semble compromise pour pouvoir détecter la présence de carbone hybridé sp^3. Heureusement elle devient pertinente grâce à l'apparition d'une bande centrée vers 1150 cm^{-1}, normalement attribuée au mode de vibration du trans-polyacétylène, et d'un épaulement de la bande G centré entre 1450 et 1525 cm^{-1} dans le cas du dépôt de diamant NCD.

Sein et al *[Sei03, Sei04-2]* proposent une expression (2) permettant de relier le déplacement de la raie du diamant aux contraintes interfaciales.

$$\sigma = - 0{,}567\ (\nu_m - \nu_0)\ (\text{GPa}) \qquad (2)$$

avec ν_m : le nombre d'onde de la raie mesurée, ν_0 : celui du pic théorique.

Les analyses Raman ont été réalisées à l'aide d'un microspectromètre Labram HR de Jobin Yvon qui utilise, comme source monochromatique, un laser de longueur d'onde λ=632.8 nm. Les résolutions spectrale et spatiale de cet appareillage sont, respectivement, 2cm^{-1} et 1µm.

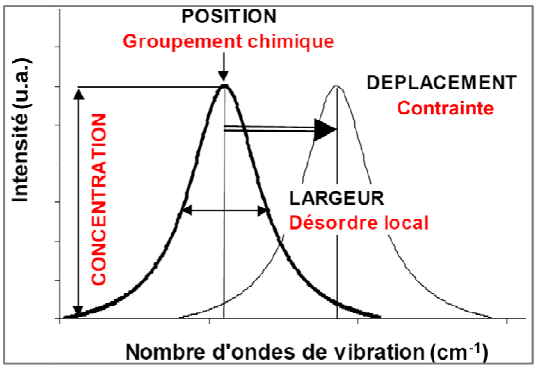


Figure II- 2 : **Nature des informations apportées par les raies Raman *[Gou01]***

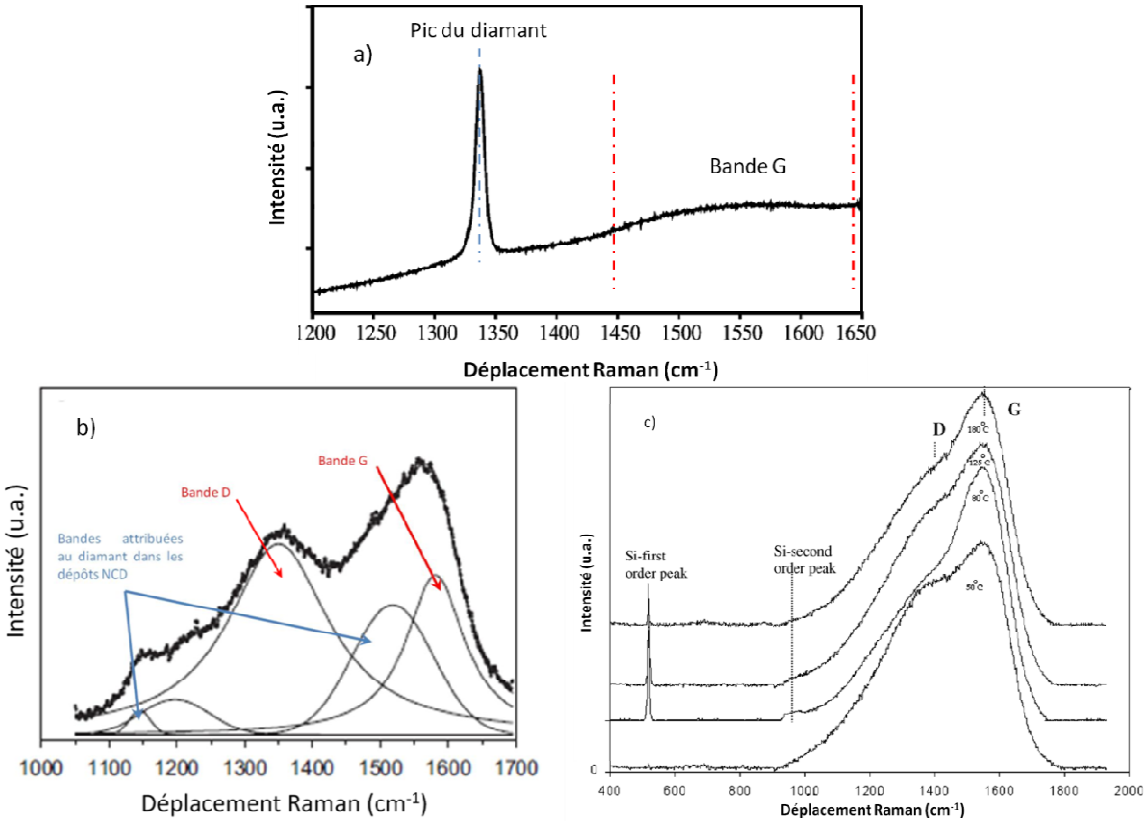


Figure II- 3 : **Spectres Raman de dépôts de diamant a) MCD *[Sei04-2]*, b) NCD *[Alm07]* et c) de DLC *[Cho04]***

III. La diffraction des rayons X

Le diffractomètre utilisé est un PANanalytical-Routine. L'acquisition des diagrammes de diffraction est faite pour des angles compris entre 10 et 90° par pas de 0,002°. L'ensemble des fiches JCPDS utilisées pour caractériser les différents matériaux étudiés sont récapitulées dans le tableau II-1.

Tableau 1 : Récapitulatif des fiches JCPDS utilisées

Matériaux	*Fiche JCPDS*
WC	03-065-4539
α-Co	01-089-4307
TaN cubique	00-049-1283
TaN hexagonal	00-039-1485
TaC	03-065-7114
ZrN	00-035-0753
$TaZrN_2$	01-089-5204
Mo	03-065-7442
Mo_2C	03-065-8766
η Co_2Mo_4C	01-089-4885
$Co_6Mo_6C_2$	01-080-0339
$Fe_{0.64}Ni_{0.36}$	00-047-1405
Fe-Ni-Cr	00-035-1375
Diamant	00-006-0675
Graphite rhomboédrique	01-075-0444

IV. Les valeurs thermomécaniques retenues pour les estimations de contraintes

La bibliographie ne s'accorde pas sur des valeurs uniques pour les propriétés thermomécaniques des matériaux. Les valeurs retenues correspondent à la moyenne de celles présentées dans le Tableau I-1 du Chapitre I pour les matériaux massifs. Elles sont donc très approximatives et indépendantes de la température. Les résultats obtenus pour les estimations thermomécaniques ne sont que des tendances.

Tableau 2 : Récapitulatif des valeurs des propriétés mécaniques et thermiques des différents matériaux utilisés.

Matériau	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Coefficient de dilatation thermique ($x10^{-6}$/K)	Masse spécifique (g/cm^3)
WC- 12% Co	570	0,18	6,2	14,6
TaN	650	0,21	3,2	14,3
TaC	420	0,24	7,2	14,5
ZrN	510	0,19	7,2	7,32
Inox 304	196	0,27	17	7,96
Mo	325	0,293	4,8	10,2
Mo_2C	535	0,24	5,1	9,06
Diamant	1000	0,1	1	3,51

V. La microscopie électronique

Les interactions entre les électrons et la matière sont récapitulés dans la figure II-4. De ces différentes interactions, les méthodes de caractérisations utilisées se basent sur les électrons secondaires et rétrodiffusés pour la microscopie à balayage (JEOL JSM6360A et JEOL 6700F), les rayons X émis (via les détecteurs EDS des deux MEB et la microsonde de Castaing (CAMECA SX100), les électrons Auger (VG microlab 310-F) et les électrons transmis (JEOL 2200FX).

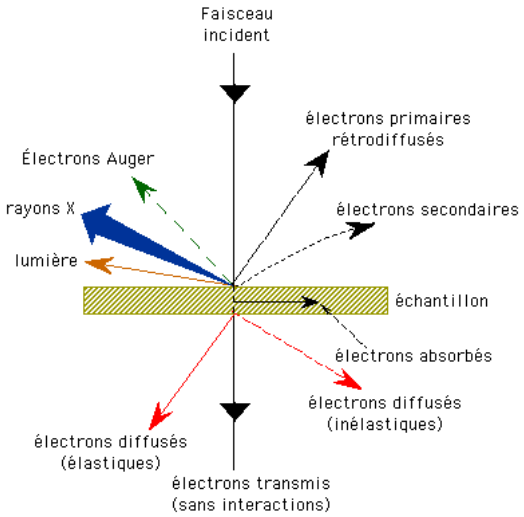


Figure II- 4 : Représentation des différentes interactions électrons-matière

VI. Préparation des échantillons MET

L'épaisseur des échantillons est réduite à environ 200µm par polissage mécanique à face parallèle. Pour des besoins de hauteur d'échantillon pour l'"Ion Slicer" et de maintien mécanique, un wafer de silicium est préalablement collé à la surface du revêtement de diamant. Ensuite, les échantillons sont découpés sous forme de bâtonnets (L x l : 2,8mm x 0,1mm).

L'ion slicer (JEOL IS) est une méthode d'amincissement de lames minces par décapage ionique combinant un large faisceau avec une fine lamelle de protection *[Yas05]*. Le canon à ions est faiblement incliné par rapport à la normale de l'échantillon (de 0 à 6°). La zone amincie provient d'un effet d'ombrage de la pulvérisation de la surface qui est induit par la lamelle de protection (cf. Fig. II-5). La tension d'accélération du canon à ions et les angles d'incidence utilisés durant notre étude sont respectivement de 6kV et de 2°. Les échantillons

amincis sont ensuite collés sur des rondelles en cuivre, de diamètre 3mm, pour les observations MET.

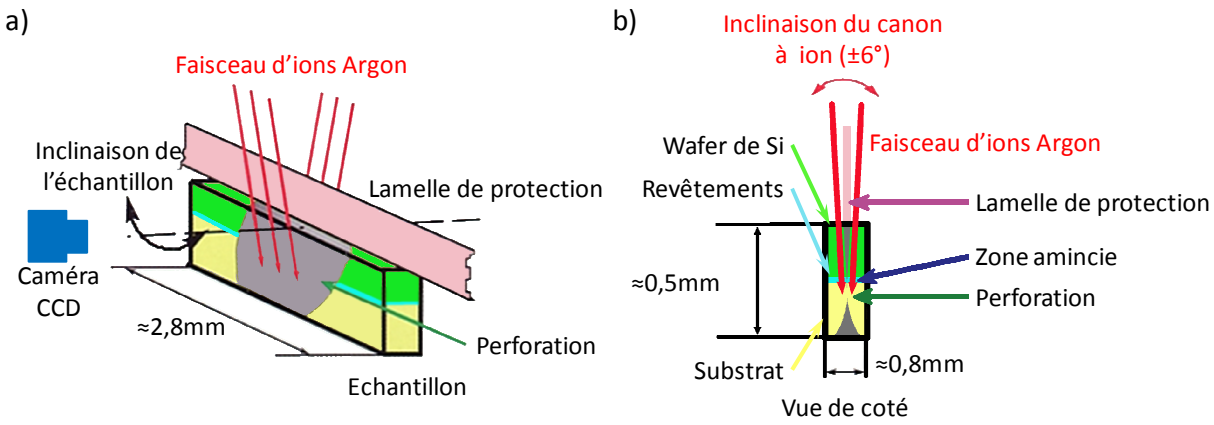


Figure II- 5 : Représentation schématique du fonctionnement de l'Ion Slicer.

Références bibliographiques

[Air05] http://www.airbus.com/en/presscentre/pressreleases/press-release/detail/a380-worlds-largest-commercial-aircraft-successfully-takes-to-the-skies/news-period/1112306400/2591999/archived/news-category/press_release, site consulté en mars 2008.

[Alm06] F.A. Almeida, M. Amaral, F.J. Oliveira and R.F. Silva, *Machining behaviour of silicon nitride tools coated with micro-, submicro- and nanometric HFCVD diamond crystallite sizes*, Diamond and Related Materials **15** (2006) pp. 2029–2034

[Alm07] F.A. Almeida, M. Amaral, F.J. Oliveira, A.J.S. Fernandes, R.F. Silva, *Nano to micrometric HFCVD diamond - adhesion strength to Si_3N_4*, Vacuum **81** (2007) 1443–1447

[Alm08] F.A. Almeida, J. Sacramento, F.J. Oliveira, R.F. Silva, *Micro- and nano-crystalline CVD diamond coated tools in the turning of EDM graphite*, Surface & Coatings Technology **203** (2008) 271–276

[Ama06] M. Amaral, A.J.S. Fernandes, M. Vila, F.J. Oliveira and R.F. Silva, *Growth rate improvements in the hot-filament CVD deposition of nanocrystalline diamond*, Diamond & Related Materials **15** (2006) 1822–1827

[An05] J. An, Q.Y. Zhang, *Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings*, Surface & Coatings Technology **200** (2005) 2451 – 2458

[Ask07] S.J. Askari , F. Akhtar, G.C. Chen, Q. He, F.Y. Wang, X.M. Meng, F.X. Lu, *Synthesis and characterization of nano-crystalline CVD diamond film on pure titanium using $Ar/CH_4/H_2$ gas mixture,* Materials Letters **61** (2007), pp. 2139–2142

[Ask07-2] S.J. Askari, F. Akhtar, S.H. Islam, H. Qi, W.Z. Tang, F.X. Lu, *Two-step growth of high-quality nano-diamond films using CH_4/H_2 gas mixture*, Vacuum **81** (2007), pp. 713–717

[Ask08] S.J. Askari, Chen G.C., Akhtar F., Lu F.X., *Adherent and low friction nano-crystalline diamond film grown on titanium using microwave CVD plasma*, Diamond & Related Materials **17** (2008), pp. 294–299

[Ask08-2] S.J. Askari, G.C. Chen, F.X. Lu, *Growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on pure titanium by microwave plasma assisted CVD process*, Materials Research Bulletin **43** (2008), pp. 1086–1092

[Bar99] M.I. De Barros, D. Rats, L. Vandenbulcke, G. Farges*, Influence of internal diffusion barriers on carbon diffusion in pure titanium and Ti–6Al–4V during diamond deposition*, Diamond and Related Materials **8** (1999) pp. 1022–1032

[Bar00] M.I. De Barros et L. Vandenbulcke, *Plasma-assisted chemical vapor deposition process for depositing smooth diamond coatings on titanium alloys at moderate temperature*, Diamond & Related Materials **9** (2000), pp. 1862–1866

[Bha92] S.K. Bhaumik, G.S. Upadhayaya, M.L. Vaidya, *Materials Characterization* 28, (1992), pp. 241-249

[Bia06] A. Biasolo, J.P. Manaud, S. Gomez, rapport de stage de deuxième année à l'ENSIL spécialité matériaux (2006) Université de Limoges

[Bol00] Stéphane Bolognini, *Propriétés mécaniques à haute température de cermets Ti(C,N)-WC-Mo-Co à gradient de composition pour outils de coupe,* . Thèse : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, No. d'ordre : 2161 (2000)

[Bou05] Y. Boutin, *L'usinage à Grande Vitesse (6 de 6)*, article en ligne consulté en juin 2008 : http://www.magazinemci.com/supmetal/articles/2005/08/aout0506.htm

[Brevet] Déposé par le Centre National de la Recherche Scientifique (Fr.), *Procédé de fabrication de matériaux composites diamantés.* Auteurs : J.P. Manaud, A. Poulon-Quintin, L. Teulé-Gay, C. Faure, Numéro de dépôt français : FR0807181, Numéro de dépôt international : WO/2010/076423

[Cab06] G. Cabral, P. Reis, R. Polini, E. Titus, N. Ali, J.P. Davim, J. Grácio, *Cutting performance of time-modulated chemical vapour deposited diamond coated tool inserts during machining graphite*, Diamond & Related Materials **15** (2006) pp. 1753–1758

[Cab06-2] G. Cabral, J.C. Madaleno, E. Titus, N. Ali, J. Grácio, *Diamond chemical vapour deposition on seeded cemented tungsten carbide substrates*, Thin Solid Films **515** (2006), pp. 158–163

[Cab08] G. Cabral, J. Gäbler, J. Lindner, J. Grácio, R. Polini, *A study of diamond film deposition on WC–Co inserts for graphite machining: Effectiveness of SiC interlayers prepared by HFCVD*, Diamond & Related Materials **17** (2008) pp. 1008-1014

[Cap00] M.A. Cappelli, T.G. Owano, A. Gicquel and X. Duten*, Methyl Concentration Measurements During Microwave Plasma-Assisted Diamond Deposition*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 20, No. 1, (2000)

[Cha06] E. Chabas, M. Desmaison-Brut, D. Tétard, C. Tixier *Rapport de stage de Master 2 Université de Limoges (2006)*

[Che02] B. Cheynet, P.Y. Chevalier, E. Fischer, Thermosuite, Calphad 26 (2002) 167 N°2

[Che05] J.-C. Chervin, J. Peyronneau, *Technologie des Hautes Pression*s, éditeur l'Université de St Etienne (2005), ISBN 2-86272-345-2

[Chi03] M. Chikh-Bled, R. Devillers, O. Seddiki, F. Benkhenafou, *Nanoscopie appliquée à la caractérisation des matériaux,* conférences CISTEMA du 27 au 29 septembre 2003

[Cho04] S. Chowdhury, M.T. Laugier, I.Z. Rahman, *Characterization of DLC coatings deposited by rf magnetron sputtering*, Journal of Materials Processing Technology, 153-154 (2004) pp. 804-810

[Cho04-2] I.-H.-H. Choi, P. Weisbecker, S. Barrat, E. Bauer-Grosse, *Growth of highly oriented diamond films by the MPCVD technique using CO–H_2, CH_4–H_2 and CH_4–N_2–H_2 gas mixtures»*, Diamond and Related Materials **13** (2004) pp. 574–580

[Cho05] Y.K. Chou, J. Liu, *CVD diamond tool performance in metal matrix composite machining*, Surface & Coatings Technology 200 (2005), pp. 1872– 1878

[Cic05] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédic, F. Silva, K. Hassouni and G.S. Senesi, *Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films*, Diamond & Related Materials **14** (2005) 421–425

[Coj09] Oana COJOCARU-MIRÉDIN, Précipitation du bore dans le silicium implanté et redistribution du bore et du platine lors de l'interdiffusion réactive dans les films minces nickel/silicium, Thèse de l'Université de Rouen (2009)

[Com08] COMSOL Multiphysics 3.5a, version 3.5.0.6.3, éditée le 03/12/2008 par COMSOL AB Software

[Dao09] W.M. Daoush, K.H. Lee, H.S. Park, S.H. Hong, *Effect of liquid phase composition on the microstructure and properties of (W,Ti)C cemented carbide cutting tools,* Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) pp. 83–89

[End96] I. Endler, A. Leonhardt, H.-J. Scheibe, R. Born, *Interlayers for diamond deposition on tool materials*, Diamond and Related Materials **5** (1996) pp. 299-303

[ENS08] Présentation de l'évolution des matériaux de l'industrie aéronautique réalisée à l'école d'ingénieurs ENSEEG www.presentation.enseeg.inpg.fr/aero/index.html, consulté en mars 2008

[Erz93] R. Erz, W. Dotter, K. Jung, H. Ehrhardt, *Preparation of smooth and nanocrystalline diamond films*, Diamond Relat. Mater. 2 (1993) 449-453

[Fan09] P. Fan, J. Guo, Z. Zak Fang, P. Prichard, *Design of cobalt gradient via controlling carbon content and WC grain size in liquid-phase-sintered WC–Co composite,* Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials **27**, Issue 2 (2008) pp. 256-260

[Fer00] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B Volume 61, Number 20, 15 MAY 2000-II

[Fer07] A.J.S. Fernandes, M.A. Neto, F.A. Almeida, R.F. Silva, F.M.Costa, *Nano- and micro-crystalline diamond growth by MPCVD in extremely poor hydrogen uniform plasmas*, Diamond & Related Materials **16** (2007) 757–761

[Fre77] J. Freytag and H.E. Exner, *The influence of tungsten and carbon additions on the sintering and the magnetic properties of WC-12Co cemented carbides»*, In: H.H. Hausner and P.V. Taubenblat (eds.), Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. **10** Ferrous and Non-Ferrous P/M Materials, MPIF- PMI, Princeton, (1977) pp. 511–523

[Fre88] M. Frenklach, Spear, Journal of Materials Research, **3** (1988) pp. 133.

[Gin98] A. J. McGinnis, T. R. Watkins and K. Jagannadham, *Residual Stresses in a Multilayer System of Coatings*, in preparation for Advances in X-ray Analysis, V. 41, (1998) pp. 443-454

[Gou01] G. Gouadec, *Analyse (micro)-mécanique et (nano)-structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman,* . Thèse : Université de Rennes, No. d'ordre: 2493, (2001)

[Goy98] A. N. Goyette, J. E. Lawler, L. W. Anderson, D. M. Gruen, T. G. McCauley, D. Zhou, A. R. Krauss, *Spectroscopic Determination of Carbon Dimer Densities in Ar-H_2-CH_4 and Ar-H_2-C_{60} Plasmas*, Journal of Physics D: Applied Physics **31** (1998), pp. 1975-1986

[Gru94] D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, J. Luo, and X. Pan, *Fullerenes as precursors for diamond film growth without hydrogen or oxygen additions*, Appl. Phys. Lett. **64**(1994), pp. 1502

[Gui05] Jean-Frédéric GUILLAUMOND, *Étude de la résistivité et de l'électromigration dans les interconnexions destinées aux technologies des nœuds 90 nm - 32 nm. T*hèse de l'Université Joseph Fourrier Grenoble 1, Spécialité : micro et nano électronique (2005)

[Gui07] A. Guise, S. Barrat, E. Bauer-Grosse*, Quantitative study of epitaxial CVD diamond deposits: Correlations between nucleation parameters and experimental conditions*, Diamond & Related Materials **16** (2007) pp. 695–700

[Handbook] Handbook 85th edition

[Har61] L.G. Harrison, *Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides*, Transactions of the Faraday Society **57** (1961) pp. 1191-1199

[Har09] P. Harmat, I. Kotsis, L. Laczkó, L. Bartha, *Melting and phase transformation of hardmetal powders*, *Solid State Ionics **141–142** (2001) pp. 157–161*

[Has98] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat and A. Gicquel, *Modeling of H2 and H2 /CH4 Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition*, *Plasma Chemistry and Plasma Processing **18**, Issue. 3, (1998)*

[Has99] K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli and J. Loureiro, *Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H2 plasmas used in diamond MPACVD processes*, Plasma Sources Sci. Technol. **8** (1999) pp. 494–512.

[Hau96] R. Haubner, A. Lindlbauer, B. Lux, *Diamond Nucleation and Growth on Refractory Metals using Microwave Plasma Deposition*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **14** (1996) pp. 119-125

[Hew09] S.A. Hewitt, K.A. Kibble, *Effects of ball milling time on the synthesis and consolidationof nanostructured WC–Co composites*, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009) pp. 937–948

[Hol86] H.Holleck, *Material selection for hard coatings*, Journal of Vacuum Science and Technology A 4 (6), Nov/Dec 1986

[Hol95] H. Holleck, V. Schier, *Mulilayer PVD coatings for wear protection*, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995), pp. 328-336

[Hu07] J. Hu, Y. K. Chou, R. G. Thompson, J. Burgess, and S. Street, *Characterizations of Nanocrystalline Diamond Coating Cutting Tools*, Surface & Coatings Technology **202** (2007) pp. 1113–1117

[Hu08] J. Hu, Y.K. Chou, R.G. Thompson, *Nanocrystalline diamond coating tools for machining high-strength Al alloys*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **26** (2008) 135–144

[Hua08] S.G. Huang, O. Van der Biest, J. Vleugels. *VC-doped WC–NbC–Co hardmetals,* Materials Science and Engineering 488 (2008) pp. 420–427

[Ile08] D. Iliescu, *Approches expérimentale et numérique de l'usinage à sec des composites carbone/époxy*, thèse ENSAM présentée Bordeaux (2008), N° d'ordre : 2008ENAM0045

[Iha94] M. Ihara, H. Komiyama and T. Okubo, *Correlation between nucleation site density and residual diamond dust density in diamond film deposition*, Applied Physical Letters **65,** No. 9 (1994) pp. 1192-1194

[Iij90] S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba, *Early formation of chemical vapor deposition diamond films*, Applied Physical Letters, **57** No. 25 (1990) pp. 2246-2248

[Ito99] H. Itoh, S. Lee, K. Sugiyama, H. Iwahara, T. Tsutsumoto, *Adhesion improvement of diamond coating on silicon nitride substrate»,* Surface and Coatings Technology **112** (1999) pp. 199–203

[Jia06] X.G. Jian, L.D. Shi, M. Chen, F.H. Sun, *Tribological studies on ultra-fine diamond composite coatings deposited on tungsten carbide,* Diamond & Related Materials **15** (2006), pp. 313–316

[Jof88] P.O. Joffreau, R. Bichler, R. Haubner, et B. Lux. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 7 (1988), pp. 92-97

[Kaw95] H. Kawarada, T. Suesada, H. Nagasawa, *Heteroepitaxial growth of smooth and continuous diamond thin films on silicon substrates via high quality silicon carbide buffer layers*, Applied Physics Letters **66** (1995), pp. 583-585

[Kob05] K. Kobashi, *Diamond films – Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth»*, Elsevier 2005

[Lay97] G. Le Lay, *Surfaces et interfaces prototypes du silicium et du germanium*, *Journal de Physique.* IV, FRANCE **7** *(1*997)

[Li07] H. Li, M. Gowri, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, T. Kacsich, J.J. ter Meulen, *Bias enhanced diamond nucleation on Mo and CrN coated stainless steel substrates in a HFCVD reactor*, Diamond & Related Materials **16** (2007), pp. 1918–1923

[Lin06] Mathias Link, *Étude et réalisation de résonateurs à ondes acoustiques de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné : application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides*, Thèse : Université Henri Poincaré, Nancy I (2006)

[Liu08] Y. Liu, Q. Zhang, E. Bauer-Grosse, *Defects in low nitrogen-doped highly oriented diamond film grown by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*, Scripta Materialia **58**-2 (2008), pp. 103–105

[Lop98] J. M. Lopez, V. G. Babaev, V. V. Khvostov, J. M. Albella, *Highly adherent diamond coatings deposited onto WC-Co cemented carbides via barrier interlayers***,** J. Mater. Res., Vol. 13, No. 10, Oct 1998

[Mal99] K. Mallika, R. Komanduri, *Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD,* Wear 224(1999)245–266

[Mal99-2] K. Mallika, T.R. Ramamohan, K. Jagannadham, R. Komanduri, *On the growth of polycrystalline diamond on transition metals by microwave-plasma-assisted chemical vapour deposition*, Philosophical Magazine B, vol.79 (1999), no. 4, pp. 593-624(32)

[Mal01] K. Mallika, R. Komanduri, *Low pressure microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) of diamond coatings on silicon nitride cutting tools,* Thin Solid Films **396** (2001) pp. 145–165

[Man07] J.P. Manaud, A. Poulon, S. Gomez, Y. Le Petitcorps, *A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC–Co tools*», Surface & Coatings Technology 202 (2007), pp. 222-231

[Mar08] M. Marton, T. Izak, M. Vesely, M. Vojs, M. Michalka, J. Bruncko, *Effect of argon and substrate bias on diamond thin film surface morphology*, Vacuum **82** (2008) 154–157

[Mas90] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams second edition*, ASM International (ISBN : 0-87170-403-X)

[Mas93] T. Mashimo, S. Tashiro, T. Toya. M. Nishida, H. Yamazaki, S. Yamaya, K. Ooishi, Y. Syono, Journal of Material Science. **28** (1993) pp3439-3443

[matweb] www.matweb.com, site consulté en 2009

[Mat05] Y. Matsushima, M. Naganuma, T. Yamazaki, K. Maeda, T. Suzuki, *Diamond synthesis under atmospheric pressure from ethanol-water solution using hot-filament chemical vapor deposition method assisted by electrospray*, Journal Of Applied Physics **98**, (2005) pp. 114902-1 à 114902-5

[Mes84] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, *Revised structure zone model for thin film physical structure*, Journal of Vacuum Science Technology **A 2** (2), April-June 1984 pp. 500-503

[Mic95] Dominique MICHAU, *Etude de l'influence du substrat sur la formation de diamant. Application au développement de couches minces de nitrure de bore cubique.* Thèse de l'UNIVERSITE BORDEAUX I, (1995) N°d'ordr e : 1198

[Mic06] Sh. Michaelson, A. Hoffman, *Hydrogen bonding, content and thermal stability in nano-diamond films,* Diamond & Related Materials **15** (2006) pp. 486– 497

[Mic07] S. Michaelson, O. Ternyak, R. Akhvlediani, O. A. Williams, D. Gruen, A. Hoffman, *Hydrogen concentration and bonding in nano-diamond films of varying grain sizes grown by different chemical vapor deposition methods*, Physica Status Solida (a) **204**, No. 9 (2007) pp. 2860–2867

[Moh96] K. Mohan and P.R. Strutt, *Observation of Co nanoparticule dispersion in WC nanograins in WC-Co cermet consolidated from chemically synthsized powders*, NanoStructured Materials, Vol.7, No. 5, (1996), pp. 547-555

[Moj03] Madjid MOJTAHEDZADEH LARIJANI, *Mise au point d'un procédé de CVD activé par filaments chauds et plasma de décharge pour la nucléation du diamant. Etudes paramétrique et cinétique.* Thèse De l'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG (2003)

[Mon02] Javier-Arturo Montes De Oca – Valero, *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, Thèse de L'UNIVERSITE BORDEAUX I, N°d'ordre : 2582 (2002)

[Mov69] 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)

[Net08] M.A. Neto, A.J.S. Fernandes, R.F. Silva and F.M. Costa, *Nucleation of nanocrystalline diamond on masked/unmasked Si_3N_4 ceramics with different mechanical pretreatments*, Diamond & Related Materials **17** (2008) pp. 440–445

[Par03] J.-K. Park, W.-S. Lee, Y.-J. Baik and K.-W. Chae, *The pronounced grain size refinement at the edge position of the diamond-coated WC–Co inserts under microwave plasma with negative bias*, Diamond and Related Materials **12** (2003), pp. 1657–1662

[Pas67] Nouveau Traité de chimie minérale sous la direction de Paul Pascal, *Tome XVII, Fascicule 1 : Fer*, **Edition Masson et Cie**, Paris (1967) pp. 798-809

[Per90] A.J. Perry, A contribution to the study of the Poisson's ration and elastic constants of TiN, ZrN and HfN, Thin Solid Films, vol 193-194, Part 1 (1990), pp. 463-471

[Pet04] Anders Petersson, *Cemented Carbide Sintering – Constitutive Relations and Microstructural Evolution,* Thèse : Royal Institute of Technology, Stockholm 2004

[Pie96] Hugh O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides*, Elsevier 1996

[Pet07] Aurélie PETITFILS, *Propriétés thermoluminescentes du diamant CVD. Applications à la dosimétrie des rayons ionisants.* Thèse de l'UNIVERSITÉ TOULOUSE III - PAUL SABATIER UFR Physique Chimie Automatique, (2007)

[Pol02] R. Polini, F. Bravi, F. Casadei, P. D'Antonio, E. Traversa, *Effect of substrate grain size and surface treatments on the cutting properties of diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools*, Diamond and Related Materials 11 (2002) pp. 726–730

[Pol03] R. Polini, F. Casadei, P. D'Antonio, E. Traversa, *Dry turning of alumina/aluminum composites with CVD diamond coated Co-cemented tungsten carbide tools*, Surface and Coatings Technology **166** (2003) pp. 127–134

[Pol04] R. Polini, A. Allegri, S. Guarino, F. Quadrini, H. Sein, W. Ahmed, *Cutting force and wear evaluation in peripheral milling by CVD diamond dental tools*, Thin Solid Films **469–470** (2004) pp. 161-166

[Pol06] R. Polini, F. Pighetti Mantini, M. Barletta, R. Valle, F. Casadei, *Hot Filament Chemical Vapour Deposition and wear resistance of diamond films on WC-Co substrates coated by PVD-arc deposition technique*, Diamond Relat. Mater., **15** (2006) pp. 1284-1291

[Pol06-2] R. Polini, F. Pighetti Mantini, M. Braic, M. Amar, W. Ahmed, H. Taylor , *Effects of Ti- and Zr-based interlayer coatings on the hot filament chemical vapour deposition of diamond on high speed steel,* Thin Solid Films, Volume 494, Issues 1-2, 3 January 2006, pp. 116-122

[Pol06-3] *R. Polini,* M. Barletta, M. Delogu, Fluidized bed micro-machining and HFCVD of diamond films onto Co-cemented tungsten carbide (WC-Co) hardmetal slabs, Thin Solid Films 515 (2006) 4 pp. 10 – 13

[Pol08] R. Polini, M. Barletta, *On the use of CrN/Cr and CrN interlayers in hot filament chemical vapour deposition (HF-CVD) of diamond films onto WC-Co substrates*, Diamond & Related Materials **17** (2008) pp. 325–335

[Rab04] J. R. Rabeau, Y. Fan, P. John and J. I. B. Wilson, *The role of C_2 in nanocrystalline diamond growth***,** Journal of Applied Physics, **96** (2004), pp. 6724 – 6732

[Ric95] A. Richardt et A.- M. Durand, *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*, Edition IN FINE (1995), ISBN : 2-84046-038-6

[Rey07] Nicolas Rey, *Matériaux carbonés sp^2/sp^3 intercalés sous pression : le cas du graphite et des clathrates,* . Thèse : Université Claude Bernard, Lyon, No. d'ordre: 209-2007 (2007)

[San06] *Tempête sur le carbure - SANDVIK HARD MATERIALS UGICARB,* Machines Production 839, 16/10/06, pp. 34

[Sar08] S.K. Sarangi, A. Chattopadhyay, A.K. Chattopadhyay, *Effect of pretreatment, seeding and interlayer on nucleation and growth of HFCVD diamond films on cemented carbide tools*, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008), pp. 220–231

[Sei03] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, N. Ali, J. Gracio, *Stress distribution in diamond films grown on cemented WC–Co dental burs using modified hot-filament CVD*, Surface and Coatings Technology **163 –164** (2003) pp. 196–202

[Sei04] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Polini, I. Hassan, M. Amar, C. Rego, *Enhancing nucleation density and adhesion of polycrystalline diamond films deposited by HFCVD using surface treatments on Co cemented tungsten carbide*, Diamond and Related Materials **13** (2004) pp. 610–615

[Sei04-2] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodwards, R. Polini, *Performance and characterisation of CVD diamond coated, sintered diamond and WC–Co cutting tools for dental and micromachining applications*, Thin Solid Films **447 –448** (2004) pp. 455–461

[Sel98] T.I. Selinder, M.E. Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, A°.Östlund, S. Hogmark, *Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining*, Surface and Coatings Technology **105** (1998) pp. 51–55

[Sil96] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. Chauveau, *Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density*, Diamond and Related Materials **5** (1996) pp. 338-344

[Sil05] F. Silva, F. Bénédic, P. Bruno, A. Gicquel, *Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study*, Diamond and Related Materials **14** (2005) pp. 398-403

[Sho09] I.-J. Shon, J.-H. Park, J.-K. Yoon, H.-K. Park, *Consolidation of nanostructured $ZrSi_2$–Si_3N_4 synthesized from mechanically activated (4ZrN + 11Si) powders by high frequency induction heated combustion synthesis*, Materials Research Bulletin **44** (2009*) pp. 1462–1467*

[Sod91] *S. Soderberg, K. Westergren, I. Reineck, P.E. Ekholm, H. Shahani, Applications* of Diamond and Related Materials, Elsevier, 1991, pp. 43–51

[Soe97] W.-H. Soe, R. Yamamoto, *Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN*, Materials Chemistry and Physics **50** (1997) pp. 176-181

[Sou06] João Santos e Sousa, *Plasma assisted deposition of Nanocrystalline Diamond (NCD) and Ultrananocrystalline Diamond (UNCD)* (in English) Diploma thesis, Universidade Técnica de Lisboa / Universidade de Duisburg, 2006 Supervised by L.L. Alves (Portugal) and V. Buck (Germany)

[Sti96] J. Stiegler, T. Lang, M. Nygård-Ferguson, Y. von Kaenel, E. Blank*, Low temperature limits of diamond film growth by microwave plasma-assisted CVD*, Diamond and Related Materials **5** (1996) pp. 226-230

[Stö98] R. Stöckel, M. Stammler, K. Janischowsky, L. Ley, M. Albrecht and H. P. Strunk, Diamond nucleation under bias conditions, J. Appl. Phys. **83**, Issue 1 (1 January 1998) pp 531-539

[Stu09] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, Journal of Alloys and Compounds **483**, Issues 1-2 (2009) pp. 321-333

[Sud98] T.S. Sudarshan, Nanosized *WC-Co holds promise for the future*, Metal Powder Report **53** (3), (1998) pp. 26-33

[Sun03] F.H. Sun, Z.M. Zhang, M. Chen, H.S. Shen, *Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools*, Diamond and Related Materials **12** (2003) pp. 711–718

[Sun08] K. W. Sun, J. Y. Wang, and T. Y. Ko, *Raman spectroscopy of single nanodiamond: Phonon-confinement effects*, Applied Physics Letters **92** (2008), 153115

[Tan97] T. Taniuchi, K. Okada, T. Tanase, *Sintering behavior of VC-doped micro-grained cemented carbide*», G. Kneringer, P. Rödhammer, P. Wilhartitz, Eds., 14th International Plansee Seminar, Reutte 1997, pp. 644-657.

[Tav06] Céline TAVARES, Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant. Thèse de l'Université Joseph-Fourier - Grenoble I (2006)

[Tas93] S. Tashiro, T. Mashimo, H. Sato, E. Ito, Transaction of the Materials Research Society of Japan (1993) **14A** pp693-696

[Tho77] J.A. Thornton, *High rate thick film growth,* Annual Rev. of Mater. Sci., **7**, (1977) pp. 239-260.

[Van98] L. Vandenbulcke, D. Rats, M. I. De Barros, R. Benoît, R. Erre, P. Andreazza, *Two-step process for improved diamond deposition on titanium alloys at moderate temperature*, Applied Physics Letters **72** (4), 26 January 1998

[Villars] P. Villars, A. Prince, H. Okamoto, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Ed. ASM International, ISBN 0-87170-525-7

[Wan03] H. Wang, X. Zhang, A. Gupta, Ashutosh Tiwari, J. Narayan*, Growth and characteristics of TaN/TiN superlattice structures*, Applied Physics Letters **83** (15) 13 October 2003 pp. 3072-3074

[Wan97] W.L. Wang, G. Sánchez, M.C. Polo, R.Q. Zhang, J. Esteve, *Nucleation and initial growth of diamond by biased hot filament chemical vapour deposition*, Applied Physics A 65, (1997) pp. 241–249

[Wei10] Q.-P. Wei, Z.M. Yu, M.N.R. Ashfold, J. Ye, L. Ma, *Synthesis of micro-or nano-crystalline diamond films on WC-Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition*, Applied Surface Science 256 (2010) pp. 4357–4364

[Wik] en.wikipedia.org/wiki/Lonsdaleite, site consulté en 2009

[Wil90] Ch. Wild, N. Herres, P. Koidl, *Texture formation in polycrystalline diamond films*, J.Appl.Phys. 68(3), 1 Aug. 1990, pp. 973-978

[Wil06] O.A. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, D.V. Moshchalkov, M. Nesládek, D.M. Gruen, *Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond*, Diamond Related Material **15** (2006), pp. 654-658

[Wu04] X.Y. Wu, W. Zhang, W. Wang, F. Yang, J.Y. Min, B.Q. Wang, J.D. Guo, *Ultrafine WC-10Co cemented carbides fabricated by electric-discharge compaction*, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 8, Aug 2004, pp. 2240-2244

[Xia09] X. Xiao, B.W. Sheldon, E. Konca, L.C. Lev, M.J. Lukitsch, *The failure mechanism of chromium as the interlayer to enhance the adhesion of nanocrystalline diamond coatings on cemented carbide*, Diamond & Related Materials **18** (2009) pp. 1114–1117

[Xu00] J. Xu, M. Gu, G. Li*, Microstructure and mechanical properties of polycrystalline NbN/TaN superlattice films*, Journal of Materials Science **35** (2000) pp. 3535-3538

[Xu07] Z. Xu, L. Lev, M. Lukitsch, A. Kumar, *Effects of surface pretreatments on the deposition of adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates,* Diamond & Related Materials **16**(2007) pp. 461-466

[Xu07-2] Z. Xu, L. Lev, M. Lukitsch, A. Kumar, *Analysis of residual stresses in diamond coatings deposited on cemented tungsten carbide substrates*, J. Mater. Res., Vol. 22, No.4, April 2007, pp. 1012-1017

[Yan07] B. Yang, Z.H. Huang, H.T. Gao, X.J. Fan, D.J. Fu, Droplet-free TiC nanocrystal-containing diamond-like carbon coatings deposited by combined cathodic arc MF magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology 201 (2007) pp. 6808–6811

[Yas05] A. Yasuhara, *Development of Ion Slicer (thin-film specimen preparation equipment)*, JEOL News **40** n°1 (2005) pp.46-49

[Yeh92] J.E. Yehoda, R.I. Fuentes, J.C. Tsang, S.J. Whitehair, C.R. Guarnieri, *Enhanced nucleation and growth of diamond on SiC by plasma enhanced chemical vapor deposition using thin metal films*, Applied Physical Letters **60** vol. 23 (1992) pp. 2865-2867

[Yug91] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition, Applied Physical Letters 58 issue 10 (march 1991) pp. 1036-1038

[Zhu90] W. Zhu, A.R. Badzian, R. Messier, *Morphological Phenomena of CVD Diamond (Part I)*, Proc. SPIE (Diamond Optics III) **1325** (1990), pp. 187-201

[Zou07] Y.S. Zou, K.L. Ma, W.J. Zhang, Q. Ye, Z.Q. Yao, Y.M. Chong, S.T. Lee, Fabrication of diamond nanocones and nanowhiskers by bias-assisted plasma etching, Diamond & Related Materials **16** (2007) 1208–1212

Résumé

Du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques et de leurs faibles masses spécifiques, l'utilisation des matériaux composites, au sein des structures mécaniques, est en plein essor. Cependant, leur usinage entraine une usure prématurée et aléatoire des outils de coupes en cermet WC-Co. L'origine de cette étude provient de la nécessité de protéger leur surface par un revêtement dur et résistant comme, par exemple, le diamant NCD. Toutefois, le cobalt présent dans le carbure cémenté favorise la formation de graphite au niveau de l'interface avec le film de diamant, ce qui nuit à son adhérence. La méthode retenue afin d'isoler ce métal de la surface a été de réaliser des systèmes interfaciaux multicouches. Ces derniers sont composés d'une barrière de diffusion au cobalt en nitrure de tantale et/ou en nitrure de zirconium et d'une couche favorisant la germination du diamant en acier inoxydable ou en molybdène. Les protocoles de dépôt élaborés au cours de ce travail ont la particularité d'utiliser une polarisation négative et séquencée du substrat durant l'étape de croissance. Cela induit une morphologie originale au revêtement de diamant breveté sous le nom de PyrNCD (Brevet N°:FR0807181). Les objectifs de cette étude sont la compréhension de l'ensemble des mécanismes (influence de la solubilité du carbone sur la germination du diamant, l'effet de la polarisation sur le substrat revêtu et sur la croissance du diamant,…) intervenant durant le dépôt de diamant et l'optimisation du procédé.

Mots clés : PVD réactive, revêtements multicouches, barrière de diffusion, couche de germination, CVD micro-ondes, diamant nanocristallin (NCD), interfaces.

Abstract

The combination of good mechanical properties and low specific mass ensures the increasing use of composite materials to reduce the weight of mechanical structures. However, their machining induces premature and random wear of WC-Co cermet cutting-tools. The origin of this study comes from the necessity to protect cutting-tools surfaces by hard and resistant coatings like NCD diamond. Unfortunately, the cobalt found in these cemented carbides catalyses graphite formation at the interface with the diamond layer and harms the grip of the diamond film. The method used to isolate this metal from the surface has been to form interfacial multilayer systems. These are composed of a tantalum nitride and/or zirconium nitride diffusion barrier for cobalt and a layer promoting the diamond nucleation in molybdenum or stainless steel. The deposit protocols developed during this PhD work have the particularity of using a negative and sequenced substrate bias during the growth stage. This leads to an original morphology of the diamond coating which is patented under the name PyrNCD (International Patent Nº. WO/ 2010/076423). The goal of this study is to understand all the mechanisms (like the impact of the carbon solubility on the diamond nucleation, the effects of negative bias on the coated substrate and the diamond growth,...) occurring during diamond deposition and process optimization.

Keywords: reactive PVD, multilayer coatings, diffusion barrier, microwave CVD, nanocrystalline diamond (NCD), interfaces