



HAL
open science

Chemins cinétiques de formation du diamant microcristallin sur couches minces de nitrure de tantale élaborées par pulvérisation cathodique réactive

Maureen Cheviot

► **To cite this version:**

Maureen Cheviot. Chemins cinétiques de formation du diamant microcristallin sur couches minces de nitrure de tantale élaborées par pulvérisation cathodique réactive. Matériaux. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0377 . tel-01407355

HAL Id: tel-01407355

<https://theses.hal.science/tel-01407355>

Submitted on 2 Dec 2016

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Par Maureen CHEVIOT

**CHEMINS CINÉTIQUES DE FORMATION DU DIAMANT MICROCRISTALLIN
SUR COUCHES MINCES DE NITRURE DE TANTALE ÉLABORÉES PAR
PULVÉRISATION CATHODIQUE RÉACTIVE**

Sous la direction de : Angéline POULON-QUINTIN et Mohamed GOUNÉ

Soutenue le 22 décembre 2015

Membres du jury :

M. BILLARD Alain, Professeur au LERMPS, Montbéliard	Président
M. CZERWIEC Thierry, Professeur à l'IJL, Nancy	Rapporteur
M. JOUAN Pierre-Yves, Professeur à l'IMN, Nantes	Rapporteur
M. GOUNÉ Mohamed, Professeur à l'ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. HOUMMADA Khalid, Maître de conférences à l'IM2NP, Marseille	Examineur
M. MAGLIONE Mario, Directeur de recherche à l'ICMCB, Bordeaux	Examineur
Mme POULON-QUINTIN Angéline, Maître de conférences – HDR à l'ICMCB, Bordeaux	Examineur
M. MANAUD Jean Pierre, Ingénieur de recherche retraité du CNRS, Bordeaux	Invité

*Mé fout fanm fò,
Lè fanm fè tan fè fòs pou fò !
Ay, an vérité
Fout fanm fò,
Lè fanm fè tan fè fòs pou fò !*

Joby Bernabé

REMERCIEMENTS

Je tiens, en premier lieu, à remercier tout particulièrement mes deux directeurs de thèse, Angéline POULON-QUINTIN et Mohamed GOUNE, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. Cette thèse résulte de cette relation de confiance et d'une véritable synergie tripartite. Sans leurs encouragements, leur implication et leur complémentarité, ce travail n'aurait connu un si bel aboutissement. Leur haut niveau d'exigences et leurs qualités humaines m'ont permis de me dépasser. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde et sincère reconnaissance.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (UPR CNRS 9048) et a reçu le soutien financier de la Région Aquitaine que je remercie. Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur Mario MAGLIONE, Directeur de l'ICMCB, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse.

Je remercie le Professeur Alain BILLARD pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Mes sincères remerciements vont aux Professeurs Thierry CZERWIEC et Pierre-Yves JOUAN pour avoir accepté de juger et de rapporter mes travaux.

Je remercie Messieurs Khalid HOUMMADA et Jean-Pierre MANAUD pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à cette thèse et pour leur participation active au jury.

J'adresse mes remerciements à Jaafar GHANBAJA et Hugo VAN LANDEGHEM de l'Institut Jean Lamour pour leur collaboration et leur aide précieuse en MET. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour avoir partagé avec moi leur expertise, pour le travail engagé afin d'obtenir des résultats de qualité, leur disponibilité et leur réactivité même dans l'urgence.

Je remercie l'ensemble de mes collaborateurs à l'ICMCB :

Les membres du Centre de ressources Couches minces et interfaces : Dominique MICHAU, pour ses conseils, Sonia BUFFIERE, pour toutes les analyses réalisées ensemble et pour sa gentillesse. Je tiens en particulier à remercier Lionel TEULE-GAY pour son appui technique et scientifique de tous les instants et pour son amitié. Je me suis à maintes reprises nourrie de ses connaissances, de son expérience et de sa curiosité intellectuelle.

Éric LEBRAUD du Service rayons X et Rodolphe DECOURT du Service mesures électriques pour les analyses effectuées et leur sympathie.

Michel LAHAYE et Christine LABRUGERE de la plateforme Placamat pour leur expertise respective en spectroscopie AES et XPS, leur disponibilité et leur amabilité.

Je souhaite également remercier les membres permanents du groupe Métallurgie et Matériaux Fonctionnels pour les discussions échangées dans la bonne humeur au détour d'un couloir, autour d'une manip ou d'un café : Jean-François SILVAIN, Jean-Marc HEINTZ, Amélie VEILLERE, Stéphane GORSSE, Sylvie BORDERE et Guillaume AUBERT.

Je tiens à remercier l'ensemble de mes collègues, certains sont, depuis, devenus des amis :

Solange et Julien, mes moteurs et modèles, en particulier pendant le rush final.

Maxime (plus connu sous le nom de Serge) et Samuel pour avoir partagé bien plus qu'un bureau avec moi ! Leur bonne humeur, leur « humour » et leur empathie ont égayé mes journées au cours de cette aventure qu'est la thèse. Leur contact quotidien m'a beaucoup enrichie.

Les joggeurs du midi, Lionel (encore lui !), Marianne et Rudy, pour m'avoir entraînée dans leurs courses plus ou moins régulières et aux rythmes plus ou moins soutenus...

Les mangeurs du midi, Alex, Lionel (il est partout !), Olivier, Philippe et ses gros cristaux, Sébastien F., et Sonia, pour nos discussions animées, nos grognes et nos fous rires. Merci pour votre soutien et tous vos conseils avisés, et pas seulement d'un point de vue scientifique.

L'armée de post-doc, CDD, thésards et stagiaires, passés et présents, que j'ai apprécié côtoyer : Abbas, Alexis, Baptiste, Belto, Benjamin, Brendan, Clio, Emilien, Félix, Guillaume S., Jean-Charles, Johann, Jonathan, Ligia, Lucile, Marianne, Marion, Marthe, Mathias, Matthieu, Pierre, Olaïa, Rudy, Samy, Ségolène, Stéphanie, Thomas, Tadhg, Vaibhav, Volatiana et les autres... Sans oublier Guillaume L., Guy Marie et Kévin les éternels du labo !

Sandrine, Carole, Stéphane T. et Marie-Thérèse pour leurs attentions toujours bienveillantes.

Je remercie également tous les autres membres de l'ICMCB, que je n'ai pas cité ici nominativement, mais que la proximité de nos bureaux respectifs ou celle de nos activités m'a permis de rencontrer. Merci à tous pour les bons moments partagés au cours de ces 3 années, non seulement au laboratoire mais aussi en dehors du laboratoire.

Je remercie mes collègues du département GMP de l'IUT de Bordeaux avec qui j'ai travaillé dans le cadre de mon activité d'enseignement, en particulier Michel DANIS, Claire GUILLEBAUD et Jean-Marc TALLON.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille et mes amis pour m'avoir toujours encouragée et supportée, bien au-delà de ces 3 années... C'est à eux que je dois la force d'être arrivée jusqu'ici !

Merci à la team ISITV : Antoine, Cédric, Mathieu, Sandra, Sébastien, Terry et Victor,

Merci à Mellyssa, tu sí que eres una amiga !

Merci à LA familia, impossible ne serait-ce que d'imaginer meilleure et plus fine équipe !

Merci à ma sœur (Pinette pour les intimes) pour sa présence au quotidien dans les bons et les moins bons moments... #sistersbybloodbestfriendsbychoice

Merci à mes parents pour leur amour, leur confiance et leur soutien inconditionnels et indéfectibles.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art.....	5
1.1 Quelques généralités sur les matériaux mis en jeu.....	5
1.1.1 Le substrat en WC-Co.....	5
1.1.2 La couche intermédiaire en TaN.....	6
1.1.3 Le revêtement ultra-dur en diamant.....	8
1.2 Elaboration sous vide de couches minces de TaN.....	10
1.2.1 Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive	11
1.2.2 Mécanismes de formation des couches minces.....	13
1.2.3 Elaboration des phases hexagonales et cubiques faces centrée de TaN	18
1.3 Elaboration des revêtements diamantés.....	22
1.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par filaments chauds.....	23
1.3.2 Mécanismes de germination et de croissance du diamant microcristallin	24
1.3.3 Influence de la nature du substrat sur la germination-croissance du diamant ..	31
1.4 Mécanismes diffusionnels du carbone dans le nitrure de tantale	33
1.4.1 Diffusion du carbone dans le TaN.....	34
1.4.2 Formation du carbure de tantale à partir du nitrure de tantale.....	35
1.5 Conclusion partielle.....	38
Chapitre 2 : Contrôle de la structure des couches minces de nitrure de tantale élaborées par PVD	41
2.1 Conditions d'élaboration du nitrure de tantale.....	41
2.1.1 Nature et préparation du substrat	41
2.1.2 Paramètres de dépôt standards utilisés pour l'élaboration des revêtements de TaN	42
2.2 Influence des paramètres d'elaboration sur la structure du TaN	43
2.2.1 Présentation de la démarche expérimentale adoptée.....	43
2.2.2 Influence de la densité de puissance de la cible.....	44
2.2.3 Influence de la pression partielle d'azote dans le plasma.....	50
2.2.4 Influence de la pression totale de gaz dans le réacteur	52
2.2.5 Influence de la distance entre la cible et le substrat.....	55
2.2.6 Influence des autres paramètres.....	56

2.3	Mécanismes intrinsèques de stabilisation de h-TaN et fcc-TaN par PVD	62
2.4	Stabilité thermique des revêtements h-TaN et fcc-TaN	68
2.5	Propriétés électriques des revêtements monophasés h-TaN et fcc-TaN	72
2.6	Conclusion partielle.....	73
Chapitre 3 : Influence de la structure de TaN sur la germination-croissance du diamant par CVD		
		75
3.1	Revêtements diamantés microcristallins élaborés sur les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN	75
3.1.1	Protocole expérimental.....	75
3.1.2	Caractérisation des revêtements diamantés	76
3.2	Germination-croissance du diamant microcristallin sur h-TaN et fcc-TaN	83
3.2.1	Protocole expérimental.....	83
3.2.2	Quantifications des grandeurs de suivi de l'évolution des cristallites de diamant microcristallin et hypothèses sous-jacentes.....	85
3.2.3	Evolutions temporelles de la densité surfacique et de la taille moyenne des cristallites.....	87
3.2.4	Evolutions microstructurales des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN au cours du processus de germination-croissance du diamant	90
3.3	Mise en évidence d'interactions entre les processus physiques dans le substrat et ceux de germination-croissance du diamant.....	96
3.3.1	Notions de rayons effectifs et apparents.....	97
3.3.2	Evolution temporelle du rayon effectif : effet de la structure de TaN	99
3.4	Conclusion partielle.....	112
Chapitre 4 : Processus de diffusion et de transfert du carbone dans h-TaN et fcc-TaN... 115		
4.1	Présentation de la démarche adoptée.....	115
4.2	Etude expérimentale de la diffusion du carbone à 950°C	117
4.2.1	Procédure expérimentale de carburation de h-TaN et fcc-TaN.....	117
4.2.2	Identification de la nature de la couche formée par carburation	117
4.2.3	Cinétique de croissance de TaC sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN	122
4.2.4	Concentrations en carbone aux interfaces	127
4.3	Modélisation de la diffusion atomique du carbone par une approche numérique .	131

4.3.1	Hypothèses sous-jacentes.....	131
4.3.2	Discrétisation de l'équation de transport	133
4.3.3	Algorithme de résolution	134
4.3.4	Détermination de la position de l'interface TaC/TaN.....	134
4.3.5	Méthodologie de détermination de la distribution bidimensionnelle des atomes de carbone.....	135
4.3.6	Données du modèle	135
4.4	Résultats et discussion.....	137
4.4.1	Coefficient de diffusion effective du carbone dans fcc-TaN et h-TaN.....	137
4.4.2	Transfert de carbone dans h-TaN et fcc-TaN.....	139
4.4.3	Interactions entre le transfert du carbone en volume et la germination du diamant : du modèle à l'expérience.....	141
4.5	Conclusion partielle.....	145
	Conclusion générale	147
	Annexe I	151
	Annexe II	153
	Annexe III	155
	Annexe IV	158
	Bibliographie.....	161

INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

L'allègement des structures pour le transport pose, entre autres, la problématique de l'usinage des alliages d'aluminium, de titane, des matériaux composites et des multi-matériaux. Le challenge réside dans la conception d'outils capables de résister aux conditions spécifiques d'usinage de ces multi-matériaux et à leur extrême abrasivité. Dans ce contexte, les matériaux constitutifs des outils de coupe ont évolués des aciers rapides HSS aux cermets (de céramique et métal) WC-Co, présentant une meilleure tenue mécanique notamment en température [1]. Plusieurs voies d'amélioration de ces outils sont encore possibles. Elles reposent sur :

- l'optimisation de la géométrie des outils en fonction des matériaux à usiner ;
- l'optimisation du matériau constitutif de l'outil vers de meilleures propriétés mécaniques (meilleure résistance à l'usure, à la fissuration, à l'abrasion, faible coefficient de frottement, dureté élevée...). En particulier, pour le cermet WC-Co, la diminution de la taille des grains du carbure de quelques dizaines de microns à une taille submicronique ou l'augmentation de la teneur en cobalt font partie des pistes utilisées ;
- l'utilisation d'un revêtement ultra-dur et adhérent à l'outil dans la zone de coupe.

Cette dernière option a été choisie comme point de départ de cette étude, et le diamant, matériau le plus dur connu, retenu comme matériau de revêtement. Les résultats des travaux conduits dans le cadre de projets antérieurs (notamment du projet de fonds unique interministériel U2MI Usinage de Multi-Matériaux & Innovation) ont montré que la protection des surfaces des outils de coupe en WC-Co par du diamant polycristallin est bénéfique à la longévité des outils [2, 3, 4]. Cependant, la synthèse d'un revêtement de diamant sur ce substrat se heurte à une difficulté majeure : le cobalt. Présent dans le cermet, il favorise la formation d'espèces graphitiques, carbone hybridé sp^2 , aux dépens du diamant, carbone hybridé sp^3 . Il est donc indispensable de réaliser un traitement de surface préalable au dépôt du diamant, pour éliminer l'effet néfaste du cobalt sur la germination du diamant. Trois types de préparation de surface peuvent être mis en œuvre : l'élimination chimique du cobalt (solution la plus économique, largement employée au niveau industriel), la passivation du cobalt ou l'ajout d'une couche intermédiaire entre le WC-Co et le revêtement diamanté. Les travaux antérieurs du groupe se sont intéressés à cette dernière solution. L'utilisation d'une couche intermédiaire de type nitrure (CrN, NbN, TaN ou ZrN), élaborée par pulvérisation cathodique réactive, entre le substrat et le revêtement diamanté, s'est avérée efficace contre

la migration du cobalt en surface [2, 3, 4]. Ce choix s'est basé à la fois sur des considérations thermomécaniques et thermochimiques. Elles garantissent une bonne tenue mécanique du système pendant et après l'élaboration du revêtement, en limitant notamment les phénomènes de décohésion dus aux changements thermiques que subissent les matériaux. En effet, d'un point de vue mécanique, ces nitrures présentent des propriétés intermédiaires à celles du substrat et du diamant. Ils constituent ainsi une « zone tampon », permettant une limitation des contraintes thermomécaniques générées dans le système. La stabilité de l'interface revêtement-substrat est parallèlement assurée, en évitant notamment la formation d'intermétalliques qui la fragiliseraient. Restent les questions de la germination et de l'adhésion du diamant. Des études antérieures ont mis lumière des différences de microstructure des revêtements diamantés et d'adhérence globale du système en fonction de la formation d'un carbure (cas de TaN) ou de la persistance de la phase initiale (cas de ZrN) de la couche intermédiaire au cours de l'élaboration du revêtement diamanté par dépôt chimique en phase vapeur. Il existerait donc potentiellement des interactions entre les processus de germination-croissance du diamant microcristallin et ceux de transfert du carbone dans la couche intermédiaire. Afin d'optimiser cet aspect, le recours à un système bicouche, composé d'une barrière de diffusion au cobalt (TaN ou ZrN) et d'une couche métallique en molybdène a été développé [3, 5]. Le coefficient de diffusion du carbone dans Mo et sa rapide saturation en carbone, permettent la formation des carbures Mo_2C et MoC qui favoriseraient la germination du diamant [6]. Des comportements différents, en termes d'adhérence du revêtement diamanté, ont ainsi été constatés selon le système bicouche utilisé (Mo/TaN ou Mo/ZrN). De ce fait, bien qu'elle n'ait pu être quantifiée, l'importance des phénomènes de diffusion du carbone dans ces systèmes bicouches a été mise en avant. Toutefois, cette solution alourdit le procédé en lui ajoutant une étape de dépôt supplémentaire, sans répondre complètement aux problématiques spécifiques de germination et d'adhésion du diamant.

Objectifs de l'étude

Cette thèse a été réalisée dans la continuité du projet FUI U2MI initié par le pôle Aerospace Valley de la Région Aquitaine, réunissant des partenaires universitaires et industriels, dans le but d'optimiser les outils d'usinage des matériaux composites pour l'industrie aéronautique et spatiale. Les travaux présentés dans ce manuscrit ont reçu le soutien financier de la Région Aquitaine. Ils ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB, dans le groupe Métallurgie et Matériaux Fonctionnels, en étroite collaboration avec le centre de ressources Couches Minces et Interfaces.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer les cinétiques de germination-croissance du diamant microcristallin en fonction des possibles interactions du substrat avec le carbone, selon une double approche expérimentale et de modélisation.

Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons donc choisi d'avoir recours à un système monocouche composé d'une couche intermédiaire de mono-nitride de tantale, TaN. Ce nitride possède la particularité de cristalliser sous deux structures distinctes : une phase stable, de structure cristallographique hexagonale, h-TaN, et une phase métastable, cubique faces centrées, fcc-TaN. Il s'agira d'élaborer de telles couches minces de nitride de tantale hexagonal et cubique faces centrées, de vérifier leurs propriétés barrière de diffusion au cobalt et de quantifier leur potentiel en tant que support de germination du diamant. En effet, leur rôle est double. En plus de bloquer la diffusion du cobalt vers la surface, elles doivent aussi permettre de contrôler les phénomènes de diffusion du carbone à l'origine de la germination du diamant. Ce travail s'inscrit dans une démarche de compréhension des mécanismes de germination-croissance du diamant sur h-TaN et fcc-TaN. Il pourrait alors être possible de revenir à un système monocouche, plus viable d'un point de vue économique pour les applications d'outillage visées.

Pour atteindre cet objectif, ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre constitue un instantané des connaissances bibliographiques dans les domaines de l'élaboration de couches minces de nitride de tantale et de diamant microcristallin. Une attention particulière est portée sur l'influence des principaux paramètres des procédés mis en œuvre sur les propriétés finales des couches formées, sur les cinétiques de germination et de croissance du diamant microcristallin et sur les interactions pouvant exister entre le revêtement diamanté et son substrat au cours de son élaboration.

Les couches intermédiaires de nitride de tantale ont été réalisées par pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Ainsi, le second chapitre retrace le travail méticuleux réalisé, visant à optimiser les paramètres de ce procédé. Il s'agit, d'une part, de permettre la stabilisation des deux structures cristallographiques de TaN en couches minces monophasées, et d'autre part, d'interpréter les phénomènes impliqués pour mieux comprendre leurs mécanismes de stabilisation.

Une fois les paramètres de dépôt des revêtements monophasés définis, des revêtements diamantés microcristallins ont été synthétisés sur ces couches intermédiaires par dépôt chimique en phase vapeur assisté par filaments chauds. L'objectif du troisième chapitre est d'appréhender l'impact de l'utilisation d'une structure cristallographique ou de l'autre de la couche intermédiaire de TaN, sur les phénomènes de germination et de croissance du diamant microcristallin.

Dans le quatrième et dernier chapitre, une méthodologie originale est utilisée dans le but d'étudier les cinétiques et mécanismes de diffusion du carbone dans ces couches intermédiaires de TaN, à priori capable de se carburer au cours du dépôt de diamant microcristallin, en fonction de leur structure cristallographique. Par suite, elle permet d'établir une corrélation entre la structure cristallographique du TaN et les évolutions des grandeurs caractéristiques de germination-croissance du diamant.

Enfin, les principaux résultats de ce travail et sa contribution aux domaines de l'élaboration de couches minces de TaN par pulvérisation cathodique magnétron réactive, de la germination-croissance du diamant microcristallin par dépôts chimiques en phase vapeur et des processus de transfert de carbone qui y sont liés, seront résumés pour conclure ce manuscrit.

Chapitre 1 : ETAT DE L'ART

Cette étude bibliographique a pour objectif de définir le point de départ de ces travaux de thèse. Les différents matériaux utilisés seront présentés ainsi que les procédés expérimentaux employés. Une attention particulière sera portée aux interactions qui existent entre les paramètres des procédés d'élaboration et les matériaux, mais aussi sur les interactions entre les différents matériaux en cours de procédé.

1.1 QUELQUES GENERALITES SUR LES MATERIAUX MIS EN JEU

Les propriétés physico-chimiques et de structure de chacun des matériaux du système étudié sont présentées dans les paragraphes suivants.

1.1.1 Le substrat en WC-Co

Le matériau constitutif des outils de coupe usuels est un cermet composé de carbure de tungstène WC et du liant cobalt Co, dont la proportion varie entre 2 et 15 % massique. L'augmentation de la teneur en Co améliore la ténacité de l'outil, mais diminue sa dureté. Le Tableau 1-1 présente quelques propriétés thermomécaniques du carbure de tungstène en fonction de sa teneur en cobalt. Ces valeurs sont données à titre indicatif car elles varient en fonction de la microstructure.

Tableau 1-1. Propriétés thermomécaniques du cermet WC-Co en fonction de sa teneur massique en cobalt [1, 3, 7]

Matériau	Densité	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Ténacité	Dureté Vickers
WC	15,7	2785	63	5,2	620-720	0,18	2-4	2200
WC-3%Co	15,3	Décohésion du cermet à partir de 1400°C	79	4,6	670	-	7-8	1900
WC-6%Co	14,9		100	5,4	640	0,22	8-13	1900
WC-12%Co	14,6		100	5,8	530	0,23	13-16	1400
Co	8,8	1493	100	12,5	211	0,32	120-150	160-360

Les substrats considérés dans cette étude correspondent à la nuance WC-6%Co avec des grains WC de taille micrométrique comprise entre 0,3 et 1,5 µm (Figure 1-1). Il s'agit actuellement du matériau le plus couramment utilisé industriellement pour la réalisation des outils de coupe.

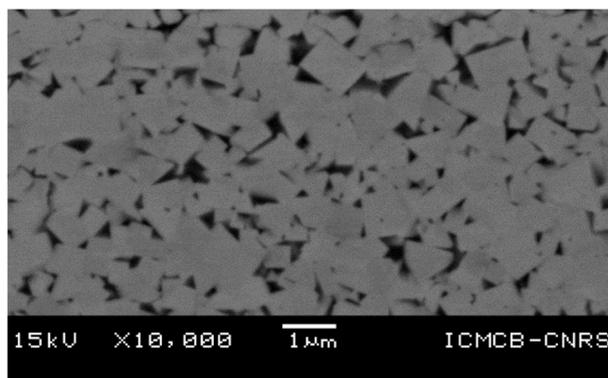


Figure 1-1. Micrographie MEB du cermet micrograin de WC-6%Co utilisé comme substrat dans cette étude

1.1.2 La couche intermédiaire en TaN

Le nitrure de tantale est un matériau réfractaire, c'est à dire à haut point de fusion, capable de résister aux hautes températures d'élaboration du diamant (entre 700 et 1200°C [8]). Il s'agit d'un composé interstitiel, généralement obtenu par diffusion de l'azote dans le tantale par le biais des sites interstitiels octaédriques du réseau cubique centré du tantale, α -Ta. Grâce à une énergie de liaison Ta-N élevée de 15,33 eV, le nitrure de tantale est chimiquement stable à température ambiante ; il commence à s'oxyder à l'air autour de 800°C [7]. Bien que le nitrure de tantale soit classé comme matériaux à caractère métallique (bonnes conductivités électrique et thermique), il présente également un certain degré de liaisons covalentes et ioniques, qui lui confèrent ses propriétés mécaniques élevées. Les propriétés thermomécaniques du mono-nitrure de tantale massif de structure hexagonale sont résumées dans le Tableau 1-2.

Tableau 1-2. Propriétés thermomécaniques du mono-nitrure de tantale massif [7]

Matériau	Densité	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$)	Coefficient d'expansion thermique (10^{-6}K^{-1})	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Résistivité électrique ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
h-TaN	14,3	3093	8,78	8,0	350-450	0,35	135

Le diagramme binaire du système Ta–N est présenté sur la Figure 1-2. Nombreuses sont les phases cristallines de nitrure de tantale répertoriées dans la littérature. On dénombre des phases stables, telles que α -Ta(N), β -Ta₂N et h-TaN (aussi mentionnée sous la notation ϵ -TaN) notamment, des phases métastables, comme β -Ta(N), fcc-TaN (aussi mentionné sous la notation δ -TaN), et d'autres phases plus riches en azote. Les principales structures cristallographiques connues du système Ta–N sont répertoriées dans le Tableau 1-3.

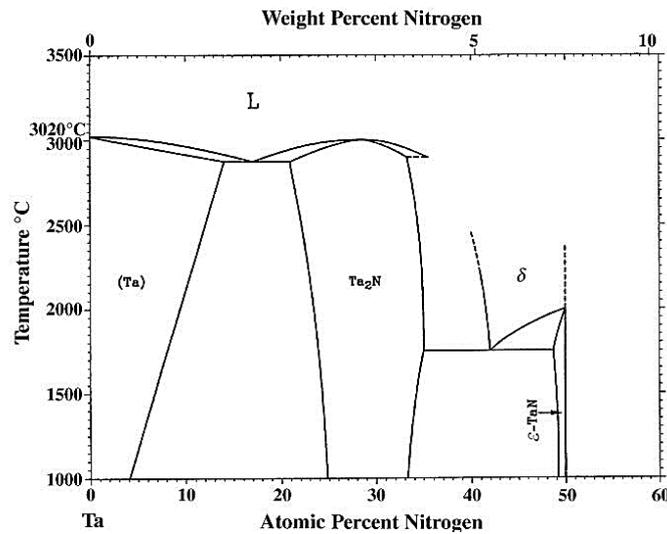


Figure 1-2. Diagramme de phase binaire du système Ta-N [7]

Tableau 1-3. Principales structures cristallographiques du système Ta-N [9]

Composé	Structure cristallographique	Groupe d'espace
α -Ta(N)	cubique centrée	Im-3m
β -Ta(N)	hexagonale	P63/m
TaN _{0,1}	cubique centrée	Im-3m
β -Ta ₂ N	hexagonale compacte	P63/mmc
h-TaN (ou ϵ -TaN)	hexagonale	P6/mmm
fcc-TaN (ou δ -TaN)	cubique faces centrées	Fm-3m
θ -TaN	structure WC	P-6m2
Ta ₅ N ₆	hexagonale compacte	P63/mcm
Ta ₄ N ₅	hexagonale	I4/m
Ta ₃ N ₅	orthorhombique	Bbmm

Le nitrure de tantale, en couches minces et sans considération de structure, est largement employé dans la littérature. Ses propriétés thermiques et électriques font de lui un excellent candidat comme barrière de diffusion entre les contacts électriques d'aluminium, et plus récemment de cuivre, et les substrats à base de silicium dans l'industrie microélectronique [10, 11]. Il rentre également dans la composition des résistances en couches minces des circuits intégrés [12]. Il peut être employé comme support de croissance pour les nanotubes de carbone, où sa microstructure influe directement sur la taille et la morphologie des nanotubes [13, 14]. Enfin, grâce à sa grande dureté, sa haute stabilité thermique et son inertie chimique, le nitrure de tantale peut être utilisé comme revêtement dur, anticorrosion et anti-usure des outils et pièces mécaniques [7].

Des travaux antérieurs sur les barrières de diffusion au cobalt sur les cermets WC-Co ont mis en évidence, expérimentalement et par des calculs thermodynamiques, l'efficacité de dépôts de mono-nitrures de tantale relativement à celle de nitrures complexes [2, 3]. Or, le mono-nitrure de tantale cristallise sous trois phases distinctes :

- h-TaN (ou ϵ -TaN), phase thermodynamiquement stable dans les conditions normales de pression et de température : c'est la phase « basse température », dans laquelle les atomes de tantale forment un réseau hexagonal dont les sites octaédriques sont occupés par des atomes d'azote. Certaines études proposent la structure π -TaN ($P-62m$) comme structure alternative à ϵ -TaN ($P6/mmm$) en se basant sur des mesures de diffraction des neutrons ou des calculs ab-initio d'énergies de formation [15, 16]. La principale différence entre ces deux structures réside dans un décalage des positions des atomes d'azote vis-à-vis des atomes de tantale, non décelable par diffraction des rayons X. Dans la suite de ce document, la structure ϵ -TaN, largement admise par la communauté scientifique, sera associée à la phase h-TaN.
- fcc-TaN (ou δ -TaN), phase métastable : c'est la phase « haute température », dans laquelle les atomes de tantale forment un réseau cubique à faces centrées dont les sites octaédriques sont occupés par des atomes d'azote.
- θ -TaN, phase métastable : c'est une phase « haute pression », de structure hexagonale de type würtzite, très rarement mentionnée dans la littérature. Elle se formerait de manière transitoire pendant la nitruration [17].

Les données cristallographiques des deux principales structures de mono-nitride de tantale sont présentées dans le Tableau 1-4. Dans la suite, un intérêt particulier sera porté à ces deux structures h-TaN et fcc-TaN, dans un souci de compréhension des mécanismes gouvernant leur formation et la transition d'une phase à l'autre.

Tableau 1-4. Données cristallographiques issues des fiches JCPDS des phases hexagonale et cubique faces centrées du TaN

Phase	h-TaN	fcc-TaN
Fiche JCPDS	39-1485	49-1283
Structure cristalline	Hexagonale type CoSn ($P6/mmm$)	Cubique face centrées type NaCl ($Fm\bar{3}m$)
Paramètre de maille (Å)	$a_0=b_0=5,1918$, $c_0=2,908$	$a_0=b_0=c_0=4,3399$
Volume de la maille (Å ³)	67,89	81,74
Nombre de motif par maille	Z=3	Z=4
Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)	13,6	12,3
Densité	14,306	15,842

1.1.3 Le revêtement ultra-dur en diamant

Les deux principales formes du carbone sont le graphite et le diamant (Figure 1-3 (a)). Ce dernier existe sous deux variétés allotropiques [18] :

- Le diamant cubique qui est la structure la plus commune et la plus stable (Figure 1-3 (i) et (ii)). Les atomes de carbone forment un réseau cubique faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée par des atomes de carbone (groupe

d'espace $Fd3m$). Par la suite, la terminologie « diamant » sera utilisée pour s'y référer.

- Le diamant hexagonal, ou lonsdaléite, dont la structure cristallographique correspond à celle de la würtzite présentée sur la Figure 1-3 (iii) (groupe d'espace $P6_3/mmc$). Cette structure de diamant, relativement rare, a été identifiée dans les météorites.

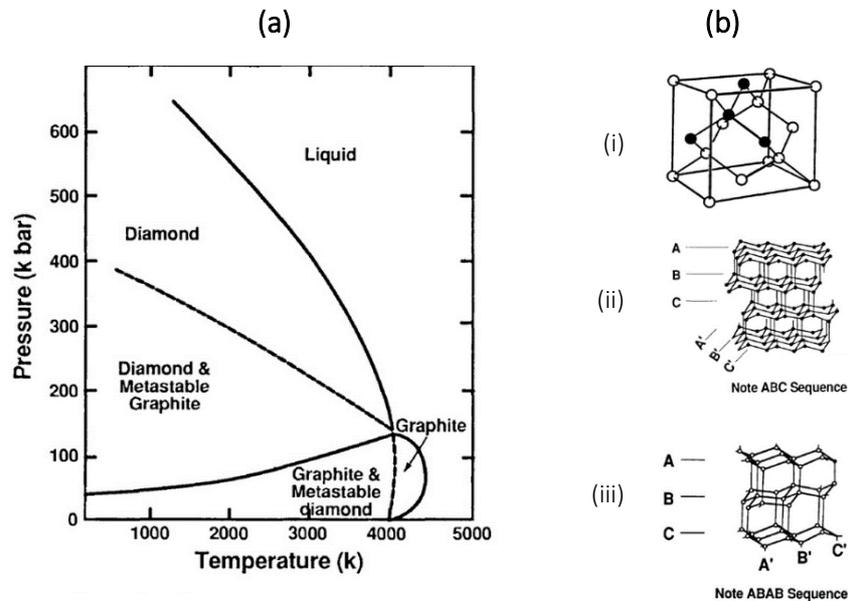


Figure 1-3. (a) : Diagramme de phase du carbone montrant notamment les domaines de stabilité et de métastabilité du diamant et du graphite – (b) : Structures allotropiques du diamant ; diamant cubique (i et ii) et diamant hexagonal (iii) [18]

Les propriétés intrinsèques du diamant en font un matériau intéressant dans bien des domaines (Tableau 1-5). C'est le matériau le plus dur et le moins compressible connu grâce à une densité atomique inégalée ($1,77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ [8]). Il possède également une conductivité thermique élevée, cinq fois supérieure à celle du cuivre. Les liaisons covalentes, hybridées sp^3 , entre les atomes de carbone sont caractérisées par une faible longueur (0,154 nm [8]) et une forte énergie de liaison (7,37 eV [8]). Elles sont à l'origine de sa grande inertie chimique.

Tableau 1-5. Propriétés thermomécaniques du diamant [8, 18]

Matériau	Densité	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$)	Coefficient d'expansion thermique (10^{-6}K^{-1})	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson
Diamant	3,52	3546	2000	0,8	910-1250	0,10-0,16

Le diamant naturel se forme généralement sous la croûte terrestre, dans des conditions extrêmes de température et de pression. En laboratoire, plusieurs voies permettent sa synthèse. Les diamants haute pression haute température (HPHT) sont réalisés à partir de poudres de graphite dans des presses permettant d'atteindre les hautes pressions et supportant les hautes températures nécessaires à son élaboration. Ces diamants synthétiques

sont en particulier employés pour des applications de forage pétrolier, d'abrasion mécanique et de dissipation thermique. Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) permettent quant à eux d'obtenir des revêtements diamantés par le biais de réactions chimiques entre une phase vapeur et la surface du substrat à revêtir, à basse pression et température modérée. Les principales applications de ce type de revêtements sont l'électronique de puissance et surtout l'outillage [3, 19].

1.2 ELABORATION SOUS VIDE DE COUCHES MINCES DE TAN

Deux familles de procédés sous vide permettent l'obtention de couches minces de nitrure de tantale :

- Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD : *Chemical Vapor Deposition*). Ces techniques consistent à mettre la surface à revêtir en contact avec des précurseurs gazeux hautement réactifs. Le produit, solide, des réactions chimiques se produisant à la surface du substrat, constitue la couche mince. La première voie de synthèse du TaN par CVD consistait en l'utilisation du précurseur TaCl_5 sous atmosphère mixte H_2/N_2 ou NH_3 à des températures comprises entre 800°C et 1500°C [20, 21]. Ces hautes températures de synthèse et le dégagement de HCl ont ensuite conduit, pour des raisons environnementales évidentes, à l'utilisation d'autres précurseurs de type organométallique puis inorganique comme TaBr_5 [22, 23, 24]. Ce mode de dépôt permet d'atteindre des vitesses de dépôt importantes et la synthèse de couches minces non directionnelles, sur des pièces de géométrie complexe. Parmi ces inconvénients, on notera la faible densité des couches minces obtenues ainsi que la présence d'impuretés.
- Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*). Ces procédés permettent l'élaboration de couches minces par condensation de vapeurs du matériau à déposer sur le substrat. L'évaporation réactive, la pulvérisation cathodique réactive ou encore l'*ion beam assisted deposition* (IBAD) permettent ainsi d'obtenir des couches minces de TaN. Malgré des vitesses de dépôt réduite et une surface de substrat revêtue limitée par rapport aux couches minces élaborées par CVD, celles obtenues par PVD suscitent l'intérêt des industriels car elles sont plus denses et comportent moins d'impuretés.

Dans les deux cas, l'obtention de mono-nitrure de tantale, sans considération de structure cristallographique, passe par un contrôle strict de l'atmosphère réactive. Le procédé de pulvérisation cathodique RF en atmosphère réactive a été retenu pour l'élaboration des couches minces de mono-nitrure de tantale de cette étude. Dans les paragraphes suivants, il sera question d'une part d'explicitier les mécanismes de formation des couches minces par ce procédé, et d'autre part de fournir des éléments de réflexion quant à la stabilisation

structurale des phases h-TaN et fcc-TaN, notamment en termes de relations entre les paramètres du procédé et la structure cristallographique résultante du film.

1.2.1 Pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive

Les couches minces synthétisées dans cette étude ont été élaborées par pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive, dans un réacteur Plassys MP700. Le principe général de ce procédé est schématisé en Figure 1-4. Dans une enceinte sous atmosphère raréfiée d'argon, un plasma (ou décharge luminescente), est créé par l'application d'une différence de potentiel entre la cible (cathode), portée à une tension négative, et le reste de l'enceinte du réacteur (anode), reliée à la masse. Les ions du plasma ainsi générés, en général Ar^+ , attirés par la polarisation négative de la cathode, vont la bombarder et provoquer l'éjection de particules de la surface du matériau constitutif de la cible et la création d'électrons secondaires. La pulvérisation résulte du transfert d'énergie cinétique des ions incidents aux atomes de la cible et ne se produit que si cette énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison de surface. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles forment une vapeur « métallique » qui en se condensant sur toutes les surfaces avoisinantes, dont celle du substrat placé en vis-à-vis de la cible, forme la couche mince. Les électrons, quant à eux, vont intégrer le plasma et l'entretenir par collision avec d'autres atomes d'argon. Comparativement au système de base, l'ajout d'un magnétron derrière la cible permet d'augmenter l'efficacité de la pulvérisation. En effet, le champ magnétique créé près de la surface de la cathode constitue un véritable piège à électrons, augmentant localement le taux d'ionisation de l'argon et le bombardement de la cible. Ceci permet d'abaisser de 10 à 30 fois la pression du gaz nécessaire à la pulvérisation et d'augmenter ainsi le rendement de pulvérisation. L'utilisation d'une source de puissance radio fréquentée, en général 13,56 MHz, autorise aussi bien la pulvérisation de matériaux conducteurs que celle de matériaux semi-conducteurs ou isolants. D'autre part, des couches minces de nitrure [resp. de carbure ou d'oxyde] peuvent être élaborées à partir d'une cible métallique, par addition d'un gaz réactif, ici du diazote [resp. de l'acétylène ou du dioxygène], dans l'atmosphère : c'est la pulvérisation cathodique réactive. La variation de la concentration de cette atmosphère en gaz réactif permet, entre autres, le contrôle de la stœchiométrie des dépôts.

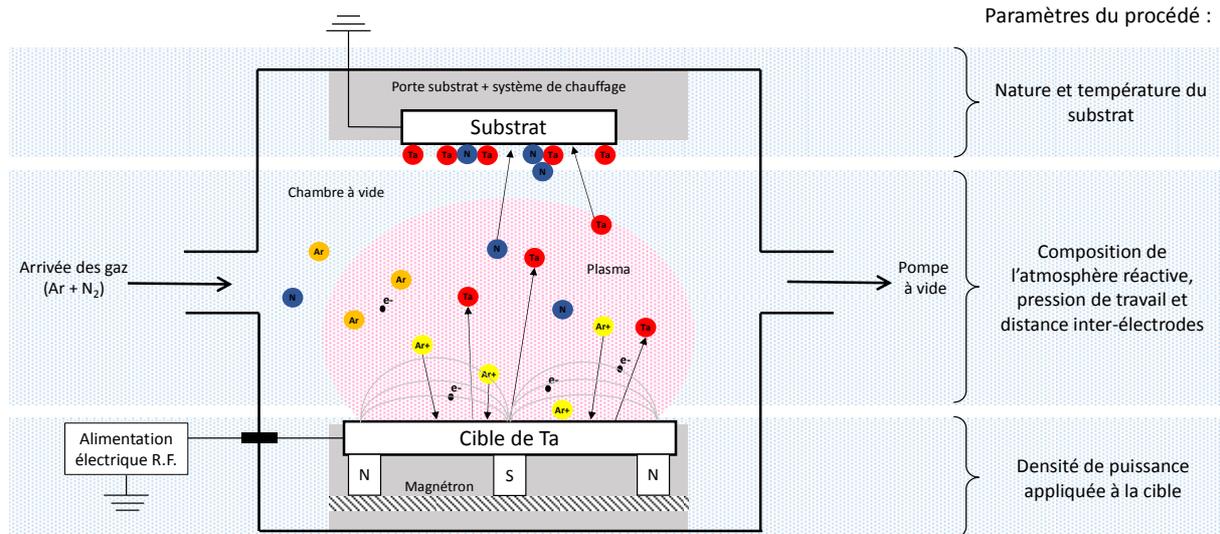


Figure 1-4. Représentation schématique du principe de pulvérisation cathodique magnétron en atmosphère réactive et introduction des paramètres du procédé

Il est intéressant de remarquer que les processus impliqués au cours de ce dépôt PVD balayent un large éventail de domaines scientifiques, de la physico-chimie des surfaces à la physique des matériaux en passant par le génie des procédés, la physique des plasmas et la mécanique des fluides. La complexité du procédé de pulvérisation cathodique réactive repose sur la non linéarité de ces processus et leur interdépendance [25]. Ainsi, n'apparaissent sur la Figure 1-4 que les paramètres du procédé, usuellement étudiés dans la littérature, à savoir : la nature et la température du substrat, la composition de l'atmosphère réactive, la pression de travail, la distance inter-électrodes et la densité de puissance appliquée à la cible. Ce sont les paramètres étudiés dans la suite de cette étude.

Ce procédé d'élaboration a été choisi car il offre trois principaux avantages :

- Il permet l'élaboration de couches minces dans un milieu hors état d'équilibre thermodynamique. Des structures, compositions et microstructures originales de revêtements peuvent ainsi être obtenues. En particulier, ce procédé permet l'élaboration de couches minces de structures métastables, comme c'est le cas du nitrure de tantale fcc-TaN ;
- Le contrôle des paramètres de dépôt, en plus d'assurer la reproductibilité des essais, permet de moduler les propriétés globales de la couche obtenue. Nous espérons ainsi pouvoir établir une relation entre les paramètres de procédé et la structure cristallographique du film à travers une approche phénoménologique ;
- Les très faibles pressions résiduelles avant ($3 \text{ à } 5 \cdot 10^{-7}$ mbar) et pendant ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) le dépôt permettent la synthèse de couches minces avec une très faible quantité d'impuretés. Or la présence d'impuretés, en particulier d'oxygène, peut affecter non seulement les mécanismes de stabilisation structurale mais également les phénomènes de diffusion, faisant tous deux l'objet de notre étude.

La principale limitation à l'utilisation industrielle de ce procédé reste son coût élevé, dû à l'intégration d'équipements de haute performance technologique et la nécessité d'un vide poussé.

1.2.2 Mécanismes de formation des couches minces

La formation d'une couche mince à partir d'une phase vapeur suit toujours trois étapes :

- la création des espèces dans l'environnement de la source. Elles peuvent être ioniques, atomiques ou moléculaires ;
- le transport de ces espèces de la source vers le substrat. Des phénomènes de collisions et/ou d'ionisation entre les particules entrent en jeu ; la notion de libre parcours moyen est importante ;
- l'adsorption des espèces sur le substrat et la croissance de la couche. La couche mince se forme par des processus de germination et de croissance.

Les mécanismes de formation et de croissance des couches minces, leur composition chimique, leur structure cristallographique et leurs propriétés physiques mettent en jeu divers processus physicochimiques, eux même déterminés par les matériaux mis en jeu et l'ensemble des grandeurs expérimentales que sont : la nature et la température du substrat, la composition de l'atmosphère réactive, la pression de travail, la distance inter-électrodes et la densité de puissance appliquée à la cible.

Bien que les dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique soient largement utilisés depuis plusieurs décennies, la caractérisation, la compréhension et la modélisation exhaustives de leur mécanisme de formation, en fonction des paramètres du procédé, n'est pas chose facile du fait de la multiplicité des processus impliqués et de leur interdépendance. Ainsi même la modification d'un seul paramètre peut avoir des conséquences multiples sur une ou plusieurs des grandeurs physiques ou chimiques à l'origine de la création, du transport et/ou de l'adsorption des espèces, de façon non nécessairement linéaire [25]. D'où la complexité du procédé de pulvérisation cathodique réactive. Les paragraphes suivants présentent un résumé des principaux modèles existants.

1.2.2.1 A l'échelle atomique

En conditions réactives, la pulvérisation de la cible entraîne l'émission d'espèces de nature différentes : des atomes, Ta dans notre cas, des molécules ou groupement d'atomes, Ta_n , mais aussi des composés de type Ta_xN_y du fait de la réaction de la surface de la cible avec l'azote contenu dans l'atmosphère. De plus, au cours de leur transport en phase gazeuse, des réactions entre toutes ces entités pulvérisées et le gaz réactif ou le gaz porteur ne sont pas à exclure [26]. Pour des raisons de simplicité de langage, on se référera à toutes ces espèces pulvérisées, quelle que soit leur nature, sous le terme générique de **particules**, tant qu'elles

sont en phase gazeuse. La formation de la couche mince résulte de la condensation de ces particules sur le substrat. Une fois adsorbées à la surface du substrat, ces particules deviennent des **adatomes**.

A l'échelle atomique, la formation de la couche mince met en jeu un ensemble de mécanismes de diffusion surfacique des adatomes, sur des échelles infimes de distance et de de temps, de l'ordre de grandeur de l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) et de 10^{-13} s respectivement [27]. Ainsi, l'étude expérimentale d'un tel processus est extrêmement délicate. L'émergence des simulations cinétiques, notamment par la méthode de Monte Carlo, ont permis une meilleure appréhension de ces mécanismes. Ces modèles permettent de décrire l'ensemble des processus de formation d'une couche mince à l'échelle atomique (Figure 1-5).

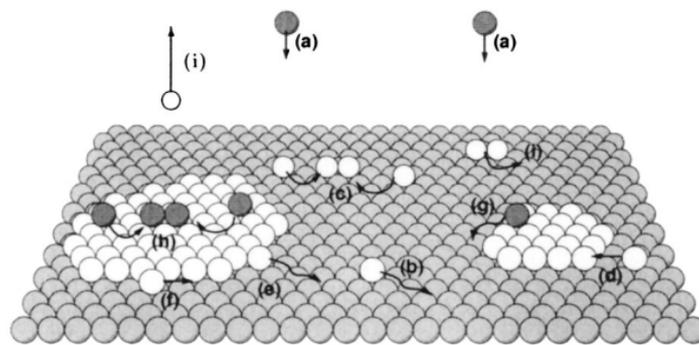


Figure 1-5. Processus de formation d'une couche mince à l'échelle atomique [27]

Généralement, les mécanismes de formation des couches minces par PVD respectent un enchainement d'étapes décrites ci-après. Les particules pulvérisées incidentes arrivent à la surface du substrat (Figure 1-5 (a)) où elles perdent la composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées. Les adatomes ainsi créés ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat ; mais par l'agitation thermique et/ou leur énergie cinétique résiduelle, ils diffusent sur la surface (Figure 1-5 (b)). Ils peuvent alors interagir entre eux et former des germes (Figure 1-5 (c)) ou s'associer à des germes déjà existant (Figure 1-5 (d)). En dessous d'une certaine taille critique, ces germes ne sont pas thermodynamiquement stables. Des phénomènes de détachement d'adatomes (Figure 1-5 (e)) ou de réarrangement atomique (Figure 1-5 (f)) se produisent. D'autre part, des processus d'adsorption, de diffusion et de réarrangement des particules incidentes à la surface de germes ont également lieu (Figure 1-5 (h) et (g)). Si au cours de cet ensemble d'étapes, un adatome ne rencontre pas de site de germination, il est désorbé (Figure 1-5 (i)).

Dès lors, la mobilité des adatomes apparait comme un paramètre clé dans les mécanismes de germination de la couche mince. Or, cette dernière dépend de l'énergie et du flux de particules incidentes, dictés par les paramètres du procédé et de la température du substrat [28]. Des calculs *ab initio* et simulations Monte Carlo ont, par exemple, permis d'établir une corrélation entre les paramètres expérimentaux, que sont la composition de l'atmosphère

réactive, la pression de travail, la distance inter-électrodes, et les vitesses et longueurs de diffusion des adatoms dans le cas de l'élaboration de couches minces de nitrure de titane TiN [29]. Dans un article discutant des relations existant entre les paramètres expérimentaux et la microstructure des couches minces, W. Ensinger postule que l'énergie et le flux de particules incidentes, et par conséquent la mobilité des adatoms, conditionnent également la taille et la densité surfacique des germes formés [28].

Au-dessus d'une certaine taille critique, la barrière de germination est franchie et les germes deviennent stables. Ils entament alors un processus de croissance, lui aussi conditionné par les paramètres physiques que sont l'énergie et le flux des particules incidentes, les énergies d'adsorption et de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique du substrat – fortement dépendants des paramètres d'élaboration. En fonction des variations de ces grandeurs, trois principaux modes de croissance des germes existent. Lorsque les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'ils ne le sont avec les atomes du substrat, la croissance des germes s'effectue selon le mode de Volmer-Weber, ou mode tridimensionnel (3D), c'est-à-dire par îlots. Dans ce cas, la germination de la couche mince s'effectue sous forme de petits clusters distincts qui grossissent avec l'arrivée d'autres adatoms et finissent par se toucher et percoler pour former un film continu. A l'inverse, lorsque la liaison des adatoms avec les atomes du substrat est plus forte que celle entre adatoms, la croissance des germes suit le mode de Franck-van der Merwe, ou mode bidimensionnel (2D). Dans ce cas, la croissance s'effectue couche atomique par couche atomique. Le troisième mode de croissance est un mode mixte, ou mode de Stranski-Krastanov. Il correspond à une combinaison des deux modes précédents. Après un début de croissance bidimensionnelle, des clusters tridimensionnels se forment. L'occurrence d'un mode de croissance dépend principalement du bilan d'énergie du système substrat-couche mince. Toutefois, une seconde condition, liée à la mobilité des adatoms, satisfait à la prévalence d'un mode de croissance au détriment d'un autre. Une croissance bidimensionnelle peut ainsi être favorisée par une forte mobilité des adatoms ; cette dernière pouvant résulter de l'énergie des adatoms, de la température du substrat et/ou bombardement énergétique du film en formation. Dans ce cas, même les particules adsorbées au sommet d'un germe, peuvent se déplacer suffisamment vite et loin pour atteindre l'une de ses extrémités, avant l'arrivée des adatoms ultérieurs [28]. Réciproquement, une faible mobilité des adatoms induit préférentiellement une croissance tridimensionnelle ou mixte.

Les germes ainsi formés continuent de croître jusqu'à l'obtention d'une couche continue par percolation ou par coalescence. Des observations MET in situ de la croissance d'une couche d'indium sur un substrat de carbone amorphe le confirment (Figure 1-6) [30].

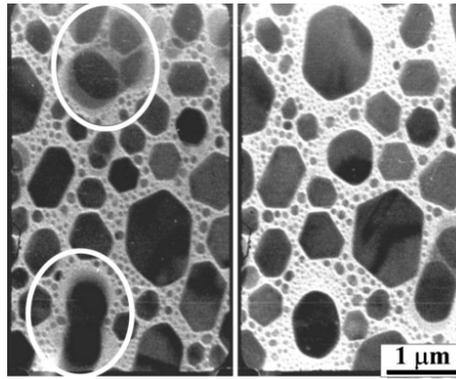


Figure 1-6. Micrographies MET in situ obtenues au cours d'un dépôt d'indium montrant la croissance et la coalescence de germes (le pas de temps entre les deux micrographies est de 0,3 s pour une vitesse de dépôt de $0,5\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$) [30]

Les divers paramètres du procédé conditionnent donc les mécanismes de germination et de croissance des couches minces. Lorsque ces films deviennent continus et plus épais, il est intéressant d'étudier leur croissance à l'échelle microscopique.

1.2.2.2 A l'échelle microscopique

Divers modèles d'évolution microstructurale des couches pulvérisées ont été proposés. Le plus connu, formulé par Thornton, est représenté sur la Figure 1-7. Plusieurs microstructures y sont présentées en fonction du rapport de températures T/T_f , où T est la température de dépôt et T_f la température de fusion du matériau déposé, et de la pression de travail [31] :

- Zone 1, $T/T_f < 0,1$: la microstructure résulte d'une diffusion insuffisante des adatoms pour annuler les effets d'ombrage. Les sommets des clusters reçoivent un flux d'atome plus important que les vallées. La morphologie de la couche mince se caractérise par des colonnes séparées par des vides inter-colonnaires assez larges et dont les sommets sont en forme de dômes.
- Zone T (transition), $0,1 < T/T_f < 0,5$: cette zone est constituée de grains fibreux qui ne possèdent pas la microporosité de la zone 1. La diffusion surfacique des adatoms est faible mais suffisante pour éliminer des phénomènes d'ombrages. L'aspect de surface est relativement lisse.
- Zone 2, $0,5 < T/T_f < 0,8$: les effets d'ombrage sont négligeables dans cette zone grâce à une diffusion de surface élevée. Les grains ont une structure colonnaire dense, de largeur fixe sur toute l'épaisseur de la couche et sont séparés par des joints de grains bien définis. Le sommet des colonnes est facetté.
- Zone 3, $T/T_f > 0,8$: dans cette zone les phénomènes de diffusion volumique, de réarrangement atomique et de recristallisation deviennent prépondérants. Les couches obtenues, très compactes, sont composées de grains équiaxiaux.

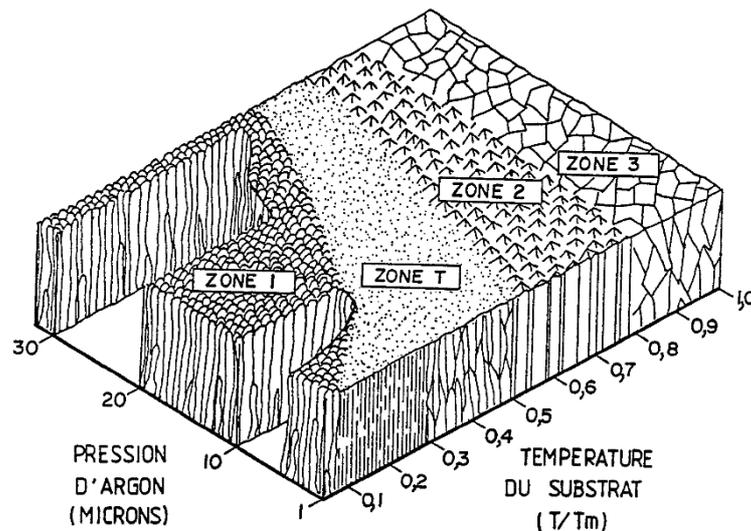


Figure 1-7. Diagramme d'évolution microstructurale proposé par Thornton (T_m : température de fusion) [31]

Dans ce modèle, la pression caractérise, via le libre parcours moyen et le nombre de collisions dans le plasma, d'une part l'énergie des particules qui arrivent sur la couche en croissance, et d'autre part leur directivité. Plus la pression de travail augmente, plus l'angle d'incidence des atomes sur le film est aléatoire. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion surfacique et/ou volumique, à l'origine des phénomènes de réarrangement atomique et/ou de recristallisation, sur la microstructure des couches obtenues. Elle peut être associée, plus largement, à une variation de la mobilité surfacique des adatoms. Puisque l'énergie dissipée par l'adsorption des particules incidentes est la cause principale de la diffusivité superficielle des adatoms (par échauffement du substrat), ces deux grandeurs sont liées. Finalement, ce diagramme de zones constitue une représentation qualitative et schématique du lien existant entre les conditions expérimentales de dépôt et les microstructures obtenues. Plusieurs auteurs ont développé d'autres modèles de diagrammes de zones, en prenant en compte d'autres paramètres tels que l'énergie des particules incidentes, le bombardement du film en croissance par des espèces ioniques, l'épaisseur du dépôt, les impuretés dans les films déposés ou encore l'évolution de la texture du film [32, 33, 34]. Toutefois, la multiplicité des techniques d'élaboration, des matériaux et des phénomènes mis en jeu ne permet pas de dresser un diagramme exhaustif, représentatif de l'ensemble des cas possibles. On retiendra ici que le flux et l'énergie des particules pulvérisées conditionnent la microstructure des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique. Or ils sont intimement liés à la pression de travail, à la température du substrat, et plus largement aux paramètres du procédé (composition de l'atmosphère réactive, distance inter-électrodes, densité de puissance de la cible...). Ainsi, les conditions expérimentales jouent un rôle prépondérant non seulement sur les mécanismes de germination et de croissance des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique (paragraphe 1.2.2.1), mais également sur leur microstructure. Pour aller plus loin, Mahieu et Depla ont montré qu'elles influencent également l'orientation cristallographique

préférentielle de couches minces de TiN [29]. Pour toutes ces raisons, il est légitime de s'interroger sur l'influence qu'elles peuvent avoir sur la structure cristallographique des couches minces élaborées. C'est l'objet du paragraphe suivant.

1.2.3 Elaboration des phases hexagonales et cubiques faces centrée de TaN

Afin de mieux appréhender les mécanismes de stabilisation des phases h-TaN et fcc-TaN, ainsi que ceux de transition d'une phase à l'autre, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au cas du TaN massif. Bien que les mécanismes de stabilisation structurale dans les matériaux massifs ne sont pas forcément les mêmes que ceux rencontrés dans les couches minces, la connaissance des premiers peut néanmoins nous aider dans la compréhension des seconds. Dans un deuxième temps, nous avons mené une étude sur la relation entre les paramètres du procédé et la structure cristallographique du TaN et jugé de la possibilité d'élaboration de couches minces monophasées de h-TaN et de fcc-TaN dans la littérature. Cette étude a ensuite été élargie au cas d'autres nitrures sujets à une transition structurale de type hexagonale ↔ cubique faces centrées.

1.2.3.1 Cas du TaN massif

D'après le diagramme de phase binaire du système Ta-N (Figure 1-2), la phase hexagonale, h-TaN, correspond à la phase stable dans les conditions normales de température et de pression [7]. Quant à la phase cubique faces centrées, fcc-TaN, elle n'est stable qu'aux températures supérieures à 1750°C ; en dessous, elle se décompose en h-TaN et Ta₂N. Sur ce diagramme d'équilibre, on remarque également que les phases h-TaN et fcc-TaN possèdent des domaines d'écart à la stœchiométrie différents. Ainsi, la phase fcc-TaN a pu être obtenue par Gatterer et al., par un simple recuit de la phase h-TaN à très haute température ($T > 1950^{\circ}\text{C}$) et sous haute pression d'azote, suivi d'une trempe [35]. Le traitement de poudres de h-TaN par projection plasma avec pour gaz vecteur un mélange argon-azote a également permis à Matsumoto et al. d'obtenir du fcc-TaN ; ces auteurs assimilant ce traitement à un recuit haute température suivi d'une trempe [36].

A l'état massif ou de poudre, une transition phase de la structure h-TaN à la structure fcc-TaN est donc possible en soumettant h-TaN à une température suffisamment élevée, dans une atmosphère contenant de l'azote, puis en procédant à un refroidissement par trempe (vitesse de refroidissement de l'ordre de $10^5\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ [36]). Ce traitement thermochimique permet alors de figer la phase haute température à température ambiante.

1.2.3.2 Cas des couches minces de TaN

Dans la littérature, il est possible de synthétiser des revêtements de TaN par pulvérisation cathodique réactive. Compte tenu de la diversité des phases de nitrure de tantale existantes (Tableau 1-3), de nombreux travaux ont porté sur l'influence de la pression partielle d'azote

dans le gaz réactif sur la nature du TaN obtenu [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]. La plupart de ces études rapportent les transitions successives $Ta \rightarrow Ta(N) \rightarrow \beta\text{-Ta}_2N \rightarrow \text{fcc-TaN} \rightarrow Ta_5N_6 \rightarrow Ta_3N_5$ lorsque la pression partielle d'azote augmente. Quand on en vient plus spécifiquement au mono-nitride de tantale, la phase cubique face centrées est la phase généralement obtenue. Très peu d'étude mentionnent la présence de h-TaN dans les couches minces obtenues par pulvérisation cathodique. Lorsque c'est le cas, il s'agit toujours de films mixtes {h-TaN ; fcc-TaN}. A ce titre, il est intéressant de remarquer que malgré le nombre important d'études consacrées à l'influence de la pression partielle d'azote sur la nature de la phase de TaN obtenue, le passage de la phase fcc-TaN à la phase h-TaN, ou inversement, du fait de la modification de la composition du gaz, n'a été observé que par une minorité d'auteurs. En particulier, Riekkonen et al. ont mis en évidence une évolution de la structure cristallographique des films de nitride de tantale en fonction du taux d'azote dans le plasma : pour un taux d'azote de 10%, la phase hexagonale est préférentiellement formée et lorsque ce taux atteint 15%, c'est la phase cubique faces centrées qui est majoritaire (Figure 1-8 (a)) [49]. Chen et al. ont montré que la composition des films de nitride de tantale passe d'un mélange de fcc-TaN et d'une phase sous stœchiométrique aux faibles taux d'azote – respectivement fcc-TaN + $TaN_{0,1}$ et fcc-TaN + Ta_2N à 5% et 10% d'azote – à un mélange de fcc-TaN et de h-TaN lorsque ce taux atteint 20 ou 40% (Figure 1-8 (b)) [50]. Ces différences de résultats, en dépit des taux d'azote similaires, découlent certainement de différences importantes entre les autres paramètres du procédé d'élaboration (pression totale, densité de puissance de la cible et distance inter-électrodes). Bien que ces auteurs ne soient parvenus à l'obtention de couches monophasées, ils laissent présager que la stabilisation d'une phase au détriment de l'autre peut résulter d'une différence de composition en azote de la couche mince, elle-même contrôlée par la composition de la phase gazeuse réactive.

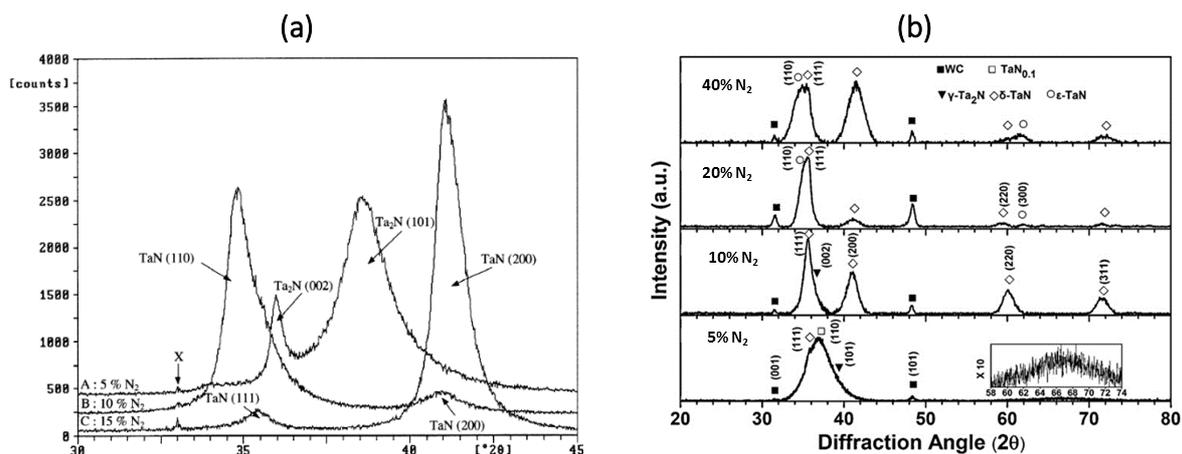


Figure 1-8. Structure cristalline du nitride de tantale en fonction du taux d'azote du plasma – (a) : [49], (b) : [50]

D'autres auteurs ont constaté une évolution de la structure cristallographique du nitride de tantale en augmentant le taux d'ionisation du plasma et donc en modifiant le nombre et l'énergie des particules arrivant à la surface du substrat. Ils ont pour cela utilisé des systèmes

de pulvérisation cathodique magnétron assistés d'un dispositif d'ionisation par plasma inductif (*ICP-MS : inductively coupled plasma magnetron sputtering*). Ainsi, Shin et al. ont noté un changement relatif de la structure de leurs revêtements de la phase fcc-TaN vers une composition mixte {h-TaN ; fcc-TaN} lorsque l'énergie des ions incidents, sur un substrat de SiO₂ chauffé à 350°C, est accrue (Figure 1-9 (a)) [51]. De façon similaire, Lee et al. ont remarqué qu'à mesure que le bombardement ionique augmente, la phase hexagonale h-TaN est favorisée, au détriment de la phase cubique faces centrées fcc-TaN (Figure 1-9b) [52]. Ces résultats avancent l'hypothèse d'un second mécanisme potentiellement responsable de la stabilisation des structures h-TaN ou fcc-TaN : l'énergie fournie au système au cours de la formation du film.

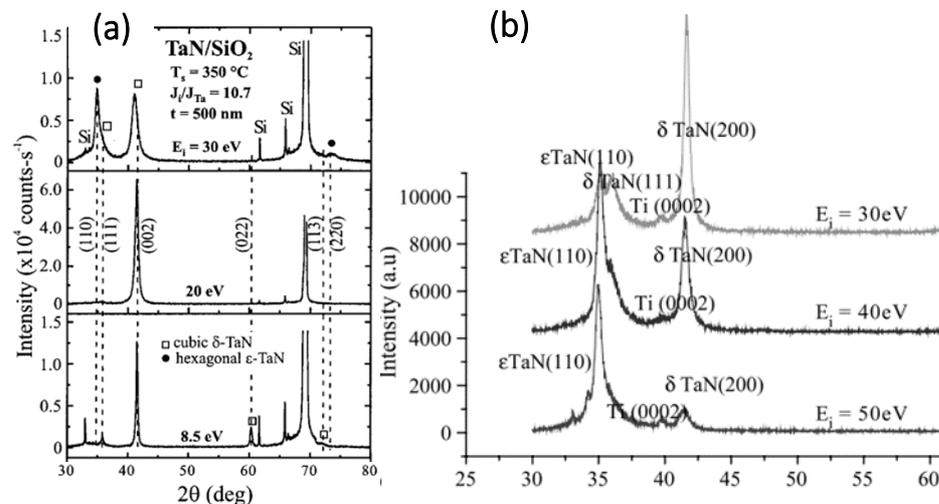


Figure 1-9. Structure cristalline du nitrure de tantale en fonction de l'énergie des ions incidents a) [51], b) [52]

Ces résultats attestent de la possibilité de modifier la structure des revêtements de TaN par le biais de variation des paramètres du procédé. Deux modes de stabilisation d'une structure du TaN au détriment de l'autre ont ainsi été suggérées : la composition en azote de l'atmosphère réactive et l'énergie du flux de particules incidentes. Toutefois, quel que soit le mode de stabilisation envisagé et bien que la proportion relative de phase soit modifiée, des revêtements mixtes {h-TaN ; fcc-TaN} sont toujours obtenus et aucune explication quant au(x) mécanisme(s) à l'origine des évolutions décrites n'est formellement fournie. Afin de mieux comprendre ces mécanismes, nous nous sommes donc intéressés au cas d'autres nitrures, dont la transition de structure hexagonale à cubique faces centrées est plus spécifiquement étudiée dans la littérature.

1.2.3.3 Cas d'autres nitrures

D'autres nitrures peuvent subir une transition de phase de la structure hexagonale, thermodynamiquement stable dans les conditions normales de pression et de température, à la structure cubique faces centrées, métastable. C'est notamment le cas des nitrures d'aluminium AlN, de galium GaN et de bore BN. Pour ces trois nitrures, la transition

hexagonale ↔ cubique faces centrées a fait l'objet de nombreuses études, dont les principales conclusions sont dressées ci-après. Trois grands modes de stabilisation sont reportés.

Puisque les structures hexagonale et cubique faces centrées ne présentent pas les mêmes gammes de température de stabilité, le premier mode de stabilisation étudié est naturellement lié à la température. Ainsi, dans le cas du nitrure de bore, par exemple, des températures de substrat élevées favorisent la formation de la phase cubique faces centrées [53, 54, 55]. D'autre part, les travaux de Chiang et al. ont mis en évidence une transition de la phase hexagonale à la phase cubique faces centrées, par recuit de revêtements h-BN, à des températures supérieures à 700°C [53]. Ces auteurs postulent que cette transition de phase est due à la microstructure nanocristalline singulière de leurs revêtements. Ainsi, bien que les monocristaux de h-BN soient thermodynamiquement plus stables que les monocristaux de fcc-BN à cette température, c'est-à-dire que l'énergie libre de la réaction de changement de phase h-BN → fcc-BN soit positive, à l'état nanocristallin, la plus grande énergie de surface de la phase cubique faces centrées compenserait la différence d'enthalpie libre entre les deux phases, permettant ainsi une stabilisation de la structure fcc-BN.

Le second mode de stabilisation évoqué est quant à lui relatif à la composition de ces nitrures. Ainsi, dans le cas de couches minces d'AlN, réalisées récemment par arc cathodique par Khan et al., des variations de structures, d'un mélange {h-AlN ; fcc-AlN} pour des taux d'azote élevés à exclusivement fcc-AlN pour des taux d'azote réduits ont été observées [56]. Cette variation de structure en fonction de la composition en azote du matériau est assez surprenante. En effet, le diagramme de phases Al-N montre uniquement l'existence d'un composé défini AlN, c'est-à-dire sans domaine de solution solide [57]. Ce sont donc bien les conditions expérimentales d'élaboration qui déterminent sa structure cristallographique, hexagonale ou cubique faces centrées.

Enfin, le dernier mode de stabilisation structurale envisagé est la présence ou l'absence de contraintes dans le revêtement. Ainsi, Chiang et al. postulent de l'existence d'une épaisseur limite en deçà de laquelle la phase h-BN est formée et au-dessus de laquelle la phase fcc-BN apparaît, sans variation des conditions opératoires [53]. Cette transition de phase a été attribuée à l'existence d'un gradient vertical de contraintes intrinsèques dans l'épaisseur du film. Une augmentation de l'épaisseur du film entraîne donc une augmentation de ses contraintes internes de compression, d'où la stabilisation de la phase fcc-BN. Dans le cas de GaN, Kim et Holloway ont remarqué qu'à mesure que la pression de travail diminue, la structure des revêtements de GaN passe de la phase hexagonale à la phase cubique faces centrées [58]. Ces auteurs suggèrent que cette variation de structure est due à une variation des contraintes intrinsèques du film induite par les conditions d'élaboration de la couche mince. En effet, la pression de travail influe directement sur l'énergie moyenne des particules impactant la surface du substrat. Ainsi, à basse pression de travail, le bombardement du

substrat par ces particules très énergétiques, puisqu'elles subissent moins de collisions en phase gazeuse, induit une série de déplacements et d'insertions atomiques. Ce phénomène, connu sous le nom d'*atomic peening*, est à l'origine d'une densification et d'une mise en compression du film. Cette stabilisation de la structure cubique faces centrées, par la présence des contraintes de compression élevées, peut être interprétée par analogie avec la transition hexagonale → cubique faces centrées observée lors de la mise en compression d'échantillons d'AlN massifs (de l'ordre de 20 GPa par le biais d'une cellule à enclume de diamant) [59]. Dans ce cas, la réduction du volume relatif du nitrure, de l'ordre de 20% est à l'origine de la stabilisation de la phase fcc-AlN, plus compacte. D'autre part, du fait de cette mise en compression et de l'échauffement du substrat induit par transfert d'énergie, le phénomène d'*atomic peening*, induit également la création locale de zones haute pression / haute température. D'où la formation de la phase métastable, de structure cubique faces centrées. Réciproquement, lorsque la pression totale augmente, la synthèse de la phase hexagonale est favorisée. De façon similaire, dans le cas du nitrure de bore, le bombardement énergétique du film en croissance, ou *atomic peening*, favorise la formation de la phase cubique faces centrées au détriment de la phase hexagonale. Ainsi, une augmentation de la puissance de la cible ou de la polarisation du substrat permettent d'atteindre les seuils, énergétiques et de contraintes, nécessaires à la stabilisation de la phase cubique faces centrées [50, 53, 54, 60, 61]. On retrouve ici une stabilisation structurale induite par des mécanismes d'origine énergétique, déjà évoqués dans le paragraphe précédent pour les transitions h-TaN ↔ fcc-TaN. Il est toutefois intéressant de souligner que, contrairement à ce qui est observé dans le cas des nitrures AlN, GaN et BN, les résultats de Shin et al. [51] et de Lee et al. [52] démontrent une stabilisation de la phase h-TaN dans les conditions de haute énergie des particules incidentes et donc vraisemblablement de mise en compression de la couche mince.

Plusieurs mécanismes de stabilisation structurale, par les paramètres du procédé, ressortent clairement de cette étude bibliographique. Ainsi, la température du substrat, la composition en azote de l'atmosphère, la microstructure particulière des couches minces et la présence de contraintes de compression pourraient être à l'origine la stabilisation d'une structure, h-TaN ou fcc-TaN, au détriment de l'autre. Afin de mieux appréhender les mécanismes de stabilisation des phases h-TaN et fcc-TaN, ainsi que ceux de transition d'une phase à l'autre, une attention particulière sera donnée à l'appréciation de l'influence des différents paramètres du procédé sur ces mécanismes et la structure du TaN résultante, dans le Chapitre 2 de ce manuscrit.

1.3 ELABORATION DES REVETEMENTS DIAMANTES

En laboratoire, plusieurs voies permettent l'élaboration de revêtements diamantés. Les procédés basse pression les plus couramment utilisés pour la synthèse de revêtements

diamantés sont les dépôts chimiques en phase vapeur énergétiquement activée. Cette activation énergétique peut être obtenue par apport d'énergie électrique avec une décharge électrique à courant continu, par apport d'énergie électromagnétique grâce par exemple à une décharge microonde (MWACVD : *microwave plasma assisted chemical vapor deposition*), par apport d'énergie chimique par combustion de flamme assistée ou non par laser, ou encore par apport d'énergie thermique, on parle alors de dépôt assisté par filament chaud (HFCVD : *hot filament chemical vapor deposition*). Tous ces procédés reposent sur le même principe : la création, à partir d'un mélange de quelques pourcents d'hydrocarbure dilués dans du dihydrogène, d'espèces carbonées et hydrogénées, hautement réactives, dont la réaction à la surface du substrat permet la formation du diamant.

Dans le cadre de nos travaux, le procédé de HFCVD, largement utilisé dans l'industrie de l'outillage, a été employé pour l'élaboration des revêtements diamantés. Son principe est détaillé dans le paragraphe suivant.

1.3.1 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par filaments chauds

Le réacteur CVD à filaments chauds utilisé dans cette étude (Figure 1-10) est un réacteur de laboratoire développé dans le cadre du projet U2MI (Usinage Multi-Matériaux & Innovation) pour revêtir des outils de coupe de type forets. Il se compose d'une enceinte sous pression réduite ($< 5.10^3$ Pa) dans laquelle des filaments en tungstène, montés en parallèle, sont portés à une température comprise entre 2100°C et 2800°C par effet joule. Le rayonnement de ces filaments permet un échauffement du substrat à revêtir, placé en vis-à-vis, à des températures comprises entre 700°C et 1200°C.

Au contact des filaments, l'hydrocarbure contenu dans le gaz réactif (ici, du méthane CH_4) est décomposé en espèces carbonées réactives (CH_3^\bullet , C_2H_2, \dots), responsables de la formation du diamant. Le dihydrogène moléculaire est quant à lui dissocié en hydrogène atomique nécessaire à la création des sites de chimisorption de ces espèces carbonées, à la stabilisation des liaisons sp^3 du carbone et à la gravure préférentielle des phases dans lesquelles le carbone est hybridé sp^2 (graphite ou carbone amorphe). Au cours du procédé, les filaments de tungstène se carburent en W_2C et/ou WC . En plus de les fragiliser et de favoriser leur déformation, ce changement de phase augmente leur résistivité. Il est donc nécessaire d'ajuster régulièrement le courant appliqué au dispositif afin de maintenir une température constante des filaments et du substrat en vis-à-vis [62, 63].

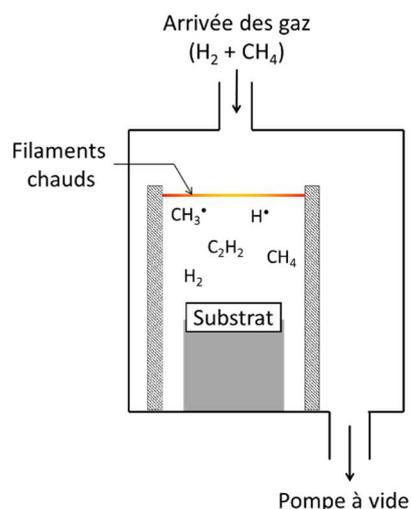


Figure 1-10. Représentation schématique du réacteur HFCVD utilisé dans cette étude

Cette technique de dépôt présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et de pouvoir être facilement appliquée aux grandes surfaces et aux objets de géométrie complexe, pour un coût relativement abordable. Deux inconvénients majeurs restent à signaler : les faibles vitesses de croissance du diamant ainsi que la possible pollution du revêtement par les vapeurs métalliques du filament.

1.3.2 Mécanismes de germination et de croissance du diamant microcristallin

Lorsque le substrat est immergé dans l'atmosphère réactive de la CVD, sa surface subit un certain nombre de modifications chimiques, en vue de devenir apte à la germination hétérogène du diamant. En particulier, les processus de germination et de croissance du diamant microcristallin ne peuvent avoir lieu qu'une fois la sursaturation de sa surface en carbone, nécessaire à l'initiation de la germination du diamant, atteinte. Il s'ensuit l'ensemble des mécanismes décrits dans les paragraphes qui suivent.

1.3.2.1 Mécanismes réactionnels de formation du diamant CVD

Malgré toutes les études menées à ce jour, la communauté scientifique ne s'accorde pas sur le mécanisme réactionnel de la germination-croissance du diamant. Dans le réacteur HFCVD, les espèces hydrocarbonées réactives les plus abondantes sont les radicaux méthyles CH_3^\bullet et les molécules d'acétylène C_2H_2 . Deux modèles simplifiés de germination du diamant s'affrontent en fonction du précurseur dominant considéré. Ils se composent d'un ensemble de réactions en chaîne, initiées par l'activation de la surface du substrat par l'hydrogène atomique (Figure 1-11). Leurs séquences de propagation apparaissent ci-après.

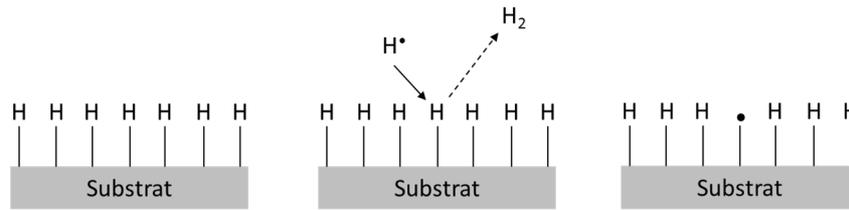
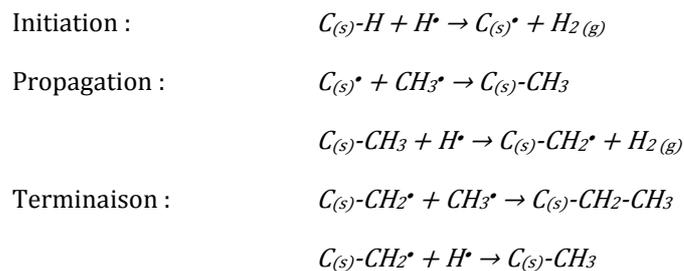
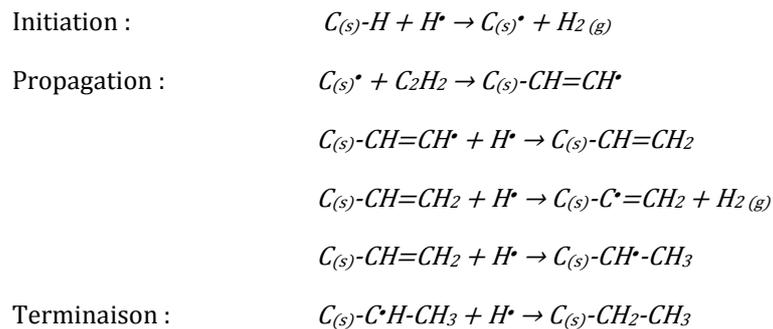


Figure 1-11. Illustration schématique de l'activation de la surface du substrat par l'hydrogène atomique

Le premier modèle, dit standard, prend uniquement en compte les espèces radicalaires CH_3^\bullet et H^\bullet . Proposé par Harris et Goodwin [64], c'est le modèle généralement admis par l'ensemble de la communauté scientifique :



Le second, proposé par Frenklach et Spear [65], ne considère que l'acétylène :



Ces processus réactionnels se répètent tant que les précurseurs H^\bullet , CH_3^\bullet ou C_2H_2 sont présents dans l'atmosphère. Le bilan final se compose d'un arrangement tridimensionnel de carbone hybridé sp^3 . La formation du diamant procède par un processus de germination-croissance, détaillé dans les paragraphes suivants.

1.3.2.2 Processus de germination du diamant

Comme le montre la Figure 1-3, le diamant est une phase métastable dans les conditions pression et de température du dépôt CVD ($10 < P < 100$ mbar, $700^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$). Dans ces conditions les différences d'énergie libre de formation du graphite et du diamant sont relativement faibles, de l'ordre de 0,02 eV [66]. Il y a donc une probabilité non nulle que ces deux structures se forment simultanément et que des processus concurrentiels de germination du graphite se produisent parallèlement à la germination du diamant. La germination du diamant n'est rendue possible que par la prévalence, dans les conditions de dépôt CVD, des facteurs cinétiques, de taille et de reconstruction surfacique par rapport aux

facteurs thermodynamiques [66]. Des études menées durant les quarante dernières années ont permis, au moyen de simulations thermodynamiques et cinétiques, de définir une petite fenêtre de conditions expérimentales, en termes de pression, de température, de composition de l'atmosphère réactive et d'état de surface du substrat, permettant la synthèse préférentielle du diamant au détriment de celle du graphite. Pour ce faire, Derjaguin et Fedoseev ont exprimé le rapport des vitesses de germination du diamant et du graphite en fonction de ces conditions expérimentales comme étant [66, 67] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{0,8x}{x-1} \exp \left[-\frac{0,9 \left(\frac{\phi_D}{k_B T} \right)^2 (1-0,6x)}{x(x-1)} \right] \quad \text{Équation 1-1}$$

$$x = \ln \left(\frac{p}{p_{e,G}} \ln 2 \right) \quad \text{Équation 1-2}$$

où I_D et I_G sont respectivement les vitesses de germination du diamant et du graphite, x correspond à la sursaturation en carbone, ϕ_D est l'énergie de liaison des atomes de carbone dans le diamant, k_B la constante de Boltzmann, T la température, p la pression partielle de carbone dans l'atmosphère réactive et $p_{e,G}$ la pression de vapeur saturante du graphite.

Le résultat de ce calcul montre qu'il existe un maximum du rapport $\frac{I_D}{I_G}$ pour $x = 2,7$. Dans une gamme de valeurs très restreinte autour de cette valeur de x , la vitesse de germination du diamant est élevée par rapport à celle du graphite, en dehors de cette gamme, elle est quasi nulle. De nombreuses études ont ainsi porté sur l'optimisation des paramètres du procédé afin de minimiser la germination du graphite [66]. Une température du substrat comprise entre 700 et 1200°C ainsi qu'une atmosphère contenant entre 98 et 99 %vol de H_2 ont ainsi été reconnues comme des conditions favorables à la germination du diamant et défavorables à celle du graphite. C'est dans cette gamme de paramètres qu'on se situe. Par ailleurs, des études ont également mis en évidence le rôle prépondérant de l'hydrogène atomique sur la stabilisation du carbone hybridé sp^3 , et donc du diamant, et la gravure préférentielle du carbone hybridé sp^2 , ou graphite, pour former des composés volatiles. Par la suite, notre étude se focalise plus spécifiquement sur les processus de germination du diamant.

L'étape de germination correspond au mécanisme de formation des **germes** de diamant, c'est-à-dire des plus petits éléments de volume de diamant. A l'échelle microscopique, la très grande énergie de surface du diamant (6 J.m^{-2} [68]) favorise une germination bidimensionnelle de type Volmer-Weber (paragraphe 1.2.2.1). La caractérisation des germes ainsi formés est difficilement accessible par l'expérience en raison de leur taille. En effet, le rayon critique intrinsèque, R^* , correspondant à la taille limite de stabilité thermodynamique

de ces germes, est estimé être compris entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètre pour le diamant [66, 69, 70, 71]. On comprend alors toute la difficulté de distinguer sans ambiguïté de telles entités des défauts de surface, comme la rugosité engendrée par le bombardement de la surface par l'hydrogène atomique par exemple, et de les caractériser [69, 71]. Dans l'objectif de comprendre les processus fondamentaux conduisant à la formation de ces germes de diamant des modèles cinétique de la germination du diamant CVD ont été développés. Toutefois, la modélisation exhaustive des mécanismes de germination du diamant est une entreprise délicate. Elle nécessite d'établir un bilan de matière approprié, en système ouvert avec un apport continu de carbone (et d'hydrogène) en conditions réactives et métastables. De plus, elle fait intervenir un ensemble de phénomènes interfaciaux complexes : physisorption, chimisorption, dissociation, recombinaison, désorption... Elle doit aussi prendre en compte l'influence des changements de nature, de composition et de propriétés surfaciques du substrat au cours du procédé – eux même liés aux phénomènes de diffusion surfacique et volumique, de dissolution des atomes de carbone (et d'hydrogène) et autres phénomènes réactionnels [72]. Les travaux menés par Avrami et Tomellini et al. font office de référence en ce qui concerne la modélisation des mécanismes intrinsèque de germination du diamant [73, 74, 75, 76, 77]. Tomellini et al. décrivent en particulier les évolutions temporelles de la vitesse et de la densité de germination du diamant CVD en considérant les processus suivants, illustrés sur la Figure 1-12 [73] :

- (s) → (g) : formation d'un germe sur un site de germination ;
- (g) → (s) : désorption d'un germe du site de germination ;
- (g) → (n) : formation d'une cristallite à partir d'un germe ;
- (s) → (c) : destruction thermique et/ou chimique d'un site de germination ;

La possibilité de capture des sites de germination ou des germes par transfert de carbone dans la formation d'une nouvelle phase « carbonée » (couche de graphite, de solution solide de carbone ou carbure), à l'origine d'une diminution de leur densité surfacique, n'est quant à elle pas considérée ici. Par suite, sous l'hypothèse d'une cinétique de premier ordre de ces divers processus, Tomellini et al. ont exprimé les vitesses de chacune de ces étapes en fonction des densités surfaciques des espèces, avec les constantes de réaction n_f , n_d , K et K_c (Figure 1-12).

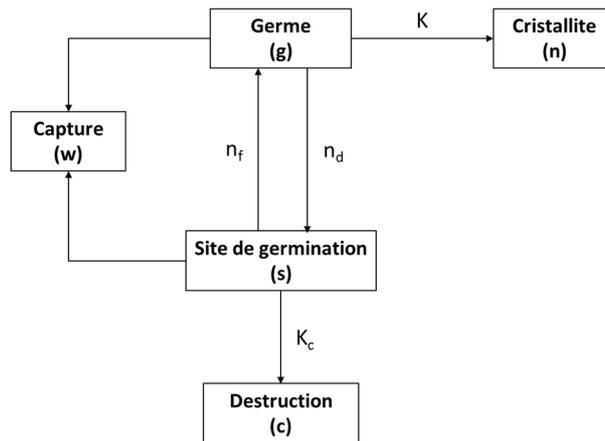


Figure 1-12. Représentation schématique du modèle cinétique de germination développé par Tomellini et al. [74]

Les équations de densité et de vitesse de germination sont ensuite obtenues en résolvant ces équations différentielles de cinétique couplées. Ainsi, pour les faibles taux de recouvrement surfacique des cristallites de diamant, on a [73] :

$$N(t) = N_{\infty} \left[1 + \frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp(-\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \exp(-\beta t) \right] \quad \text{Équation 1-3}$$

$$\frac{dN}{dt} = N_{\infty} \frac{\alpha\beta}{\alpha - \beta} [\exp(-\beta t) - \exp(-\alpha t)] \quad \text{Équation 1-4}$$

où N est la densité surfacique de cristallites, t le temps, N_{∞} la densité de cristallites quand t tend vers l'infini, et α et β sont des paramètres liés aux constantes de réaction, dépendantes de la température et de la composition de l'atmosphère réactive au travers de facteurs d'énergie d'activation, de constantes d'adsorption thermodynamiques et des activités des espèces adsorbées.

Les évolutions de ces grandeurs calculées, en fonction des paramètres α et β et du temps sont représentées sur la Figure 1-13. Un bon accord a été obtenu par confrontation de ces simulations avec les évolutions observées expérimentalement, permettant ainsi la détermination des paramètres N_{∞} , α et β [73, 78]. Ainsi, il apparaît qu'au cours de l'étape de germination, l'évolution de la densité surfacique des cristallites de diamant se décompose en plusieurs étapes [79, 80, 81]. On observe d'abord une forte croissance de la densité de germination du diamant, jusqu'à un temps critique $t = \frac{\ln(\alpha/\beta)}{\alpha - \beta}$ où elle présente un point d'inflexion. La densité surfacique de cristallites maximale est alors atteinte. A partir de cet instant, la vitesse de germination diminue – la plupart des sites de germination étant déjà occupés par des cristallites de diamant – jusqu'à devenir négative.

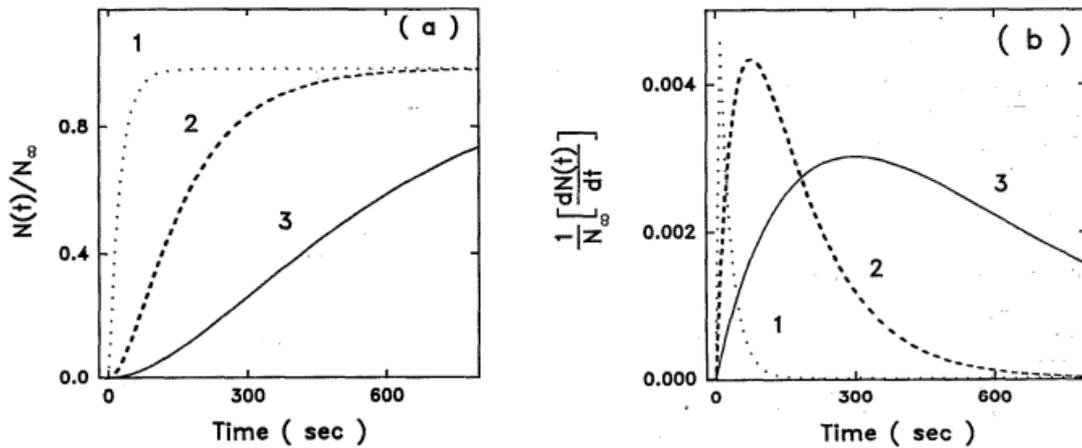


Figure 1-13. Evolutions temporelles des densités de cristallites et vitesse de germination du diamant, calculées à partir des Équation 1-3 et Équation 1-4 dans la limite d'un faible taux de recouvrement surfacique des cristallites de diamant – (1) : $\alpha = 2$, $\beta = 0,04$; (2) : $\alpha = 0,02$, $\beta = 0,008$; (3) : $\alpha = 0,004$, $\beta = 0,0027$

Une des restrictions majeure de ce modèle réside dans le fait qu'il ne tient compte ni des cinétiques de diffusion surfacique, ni de celles d'interaction du substrat avec l'atmosphère réactive par la formation de phases carbonées intermédiaires de type couche de graphite, de carbure, ou de solubilisation du carbone. Or ces cinétiques, émanant de la nature et de la température du substrat ainsi que des conditions expérimentales, jouent un rôle prépondérant sur les mécanismes de germination-croissance du diamant microcristallin (paragraphe 1.3.3).

L'étape suivante consiste en une phase de croissance pure, sans germination additionnelle, des cristallites de diamant. Elle est détaillée ci-après.

1.3.2.3 Mécanismes et cinétique de croissance du diamant

Une fois passée l'étape de germination, la croissance tridimensionnelle des germes conduit donc à la formation de **cristallites** dont la géométrie est gouvernée par le rapport entre les vitesses de déplacement des plans cristallins (100) et (111). Afin de caractériser leur morphologie, C. Wild et al. ont introduit un paramètre de croissance normalisé appelé α , qui prend en compte ce rapport de vitesse. Il est défini par l'équation [82] :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}} \quad \text{Équation 1-5}$$

où v_{100} et v_{111} représentent respectivement les vitesses de déplacement des plans (100) et (111) ou encore les vitesses de croissance dans les directions $\langle 100 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ perpendiculaires aux faces {100} et {111} des cristallites.

La Figure 1-14 présente les différentes géométries des cristallites de diamant en fonction du paramètre α . Lorsque $\alpha = 1$ ces cristallites sont cubiques. Elles deviennent octaédriques

lorsque $\alpha = 3$. Pour les valeurs de α intermédiaires, les cristallites présentent une géométrie cubo-octaédrique. Ce paramètre dépend des conditions opératoires (teneur hydrocarbure dans la phase gazeuse, températures des filaments et du substrat, concentration d'impuretés...).

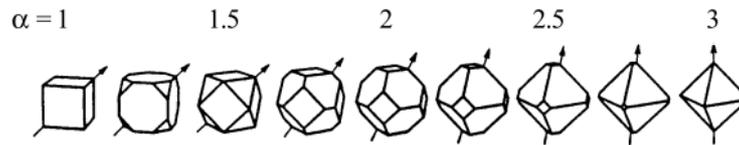


Figure 1-14. Géométrie de cristallites de diamant en fonction du paramètre de croissance α défini dans l'Équation 1-5, les flèches indiquant la direction de croissance la plus rapide [82]

Les cinétiques de croissance de ces cristallites de diamant CVD sont décrites par plusieurs modèles. Bien qu'ils considèrent différents processus de croissance, ils s'accordent tous sur le fait que la croissance des cristallites de diamant obéit à une loi puissance de type [69, 83] :

$$r_{\text{moy}}(t_d) = k \times (t_d)^m \quad \text{Équation 1-6}$$

où r_{moy} est le rayon moyen des cristallites de diamant, l'exposant $\frac{1}{3} \leq m \leq 1$ et t_d le temps de dépôt.

Cette équation considère un substrat homogène cristallographiquement et chimiquement et un flux constant d'espèces carbonées incident à la surface du substrat. Sous ces hypothèses, la valeur de l'exposant m dépend du processus limitant :

- Si $m = 1$, la cinétique est linéaire. La croissance procède principalement par alimentation par le gaz c'est-à-dire par réactivité directe entre les espèces carbonées et hydrogénées contenues dans l'atmosphère et les cristallites de diamant en croissance. L'étape limitante est la réactivité de surface de ces cristallites c'est-à-dire la rupture de la liaison C-H pour former des radicaux de surface (paragraphe 1.3.2) ;
- Si $m = \frac{1}{2}$: la croissance procède par alimentation indirecte en carbone par le support de germination c'est-à-dire par adsorption, diffusion de surface puis réactivité à la surface des cristallites de diamant ;
- Si $m = \frac{1}{3}$: le transport en phase gazeuse est l'étape limitante.

Il est donc à priori aisé de déterminer le mécanisme gouvernant la croissance des cristallites de diamant par comparaison de ces expressions avec les résultats expérimentaux. Des changements de régime, correspondant à des changements d'étape limitante en cours de dépôt, ou des régimes mixtes ont parfois été observés [69, 79, 84]. Cependant, la majorité des cinétiques de croissances inventoriées dans la littérature, sont présentées comme linéaires [78, 79, 83, 84, 6]. Ce qui indique que le mécanisme de croissance est principalement alimenté par le gaz et limité par les cinétiques de réaction plutôt que par celles de transport des espèces.

Ainsi, les mécanismes de germination et croissance du diamant induisent une augmentation conjointe de la densité et la taille des cristallites. Leurs fortes densité et dimension en fin de processus occasionne leur percolation et la formation d'un film continu de diamant, de microstructure colonnaire (Figure 1-15) et dont la texture dépend des vitesses relatives de croissance des cristallites. L'accroissement de l'épaisseur de ce revêtement diamanté dépend des conditions expérimentales. Il est généralement de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [85].

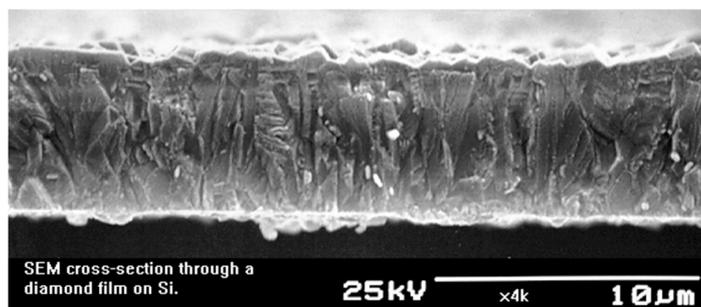


Figure 1-15. Micrographie MEB d'une section de film de diamant polycristallin sur un substrat de silicium, montrant la nature colonnaire de la croissance du diamant microcristallin obtenu par CVD [86]

1.3.3 Influence de la nature du substrat sur la germination-croissance du diamant

La formation du diamant impliquant des phénomènes de transfert et de diffusion du carbone, il est légitime de s'interroger sur d'éventuelles interactions entre le carbone et le substrat. A ce titre, plusieurs études, relatives à l'élaboration de diamant CVD sur des substrats nitrurés (CrN , ZrN , NbN , TaN , Mo_2N , W_2N), ont mis en évidence une carburation, partielle ou totale, du nitrure suite au procédé de dépôt du diamant [2, 87, 88, 89]. Pour aller plus loin, Buijnsters et al. ont mené une étude comparative de la germination-croissance du diamant sur un substrat de chrome et sur le même substrat de chrome préalablement nitruré [87]. Ils ont ainsi observé des densités de germination bien plus élevées sur CrN , en comparaison avec celles obtenues sur Cr , permettant la formation d'une couche continue de diamant dès seulement 4 h de dépôt (Figure 1-16).

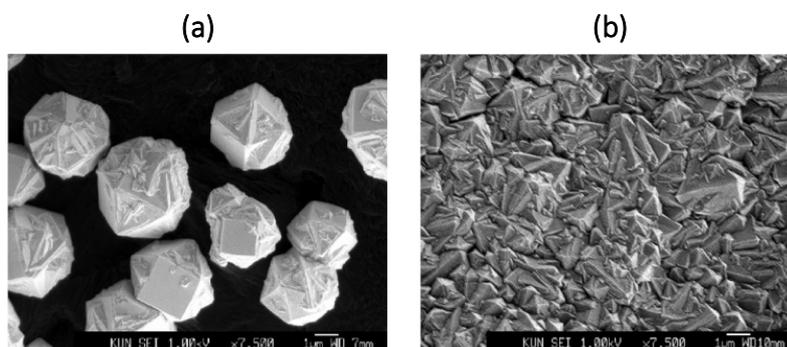


Figure 1-16. Micrographies MEB de revêtements diamantés obtenus après 4h de dépôt à 750°C , (a) : sur substrat Cr , présence de cristallites isolées de diamant – (b) : sur CrN , formation d'un film continu de diamant [87]

Lorsqu'elle se produit, la carburation du substrat au cours de l'élaboration du diamant CVD, est le résultat de la diffusion de carbone atomique. Or, du fait de l'occupation de leurs sites interstitiels par des atomes d'azote, la diffusion volumique du carbone dans les nitrures est limitée, comparativement à celle observée dans les métaux associés. D'où une rapide saturation de la matrice en carbone et la formation d'une couche de carbure à la surface du nitrure. La présence de ce carbure, suffisamment saturé en carbone, permettrait une germination anticipée du diamant [87, 88].

A l'inverse, dans le cas des métaux, la diffusion du carbone procède par les sites interstitiels vacants de la matrice métallique, d'où des temps d'incubation potentiellement plus élevés. Ainsi, Joffreau et al. ont observé les évolutions temporelles des rayons moyens et densité surfacique apparentes de cristallite de diamant microcristallin, à la surface des divers métaux réfractaires, utilisés comme substrats (Figure 1-17). Ils ont constaté la formation systématique d'un carbure au cours du procédé. Dans le cas particulier du niobium, ils suggèrent, sans preuve formelle, que la dissolution des cristallites de diamant, caractérisée par une diminution de densité surfacique de cristallites au cours du temps, profiterait à la carburation du substrat en NbC (Figure 1-17) [6].

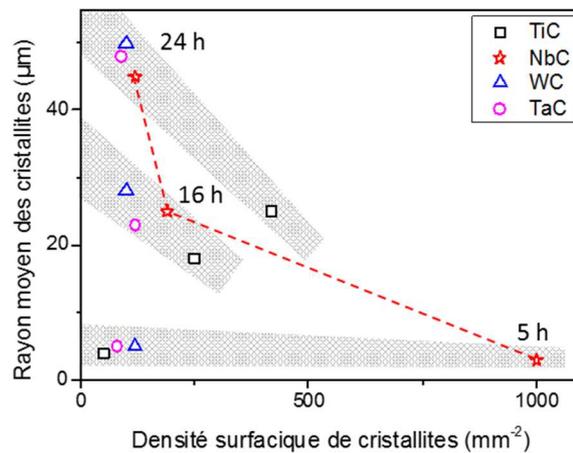


Figure 1-17. Evolution temporelle du rayon moyen des cristallites de diamant microcristallin en fonction de leur densité surfacique, sur divers carbures réfractaires résultant de la carburation des métaux associés au cours du procédé d'élaboration du diamant [6]

Sur la base de ces observations expérimentales et sans fournir de démonstration complémentaire, ces auteurs ont émis l'hypothèse selon laquelle le coefficient de diffusion volumique du carbone, dans le métal puis dans le carbure associé, aurait une influence sur la germination-croissance du diamant microcristallin mais aussi la probabilité de survie des germes initialement formés [6]. Ils avancent ainsi que :

- lorsque le coefficient de diffusion volumique du carbone dans le métal est très faible, le carbone diffuse peu ou pas dans le substrat. L'élément carbone n'est donc que faiblement solubilisé dans le substrat et les zones de saturation en carbone, nécessaires à la formation des premiers germes de diamant, sont peu nombreuses.

D'où un nombre limité de cristallites, de taille importante, observé à la fin du processus et des problèmes de continuité des couches. C'est, par exemple, le cas de Cu, Sn, Pb, Ag et Au [86] ;

- pour des coefficients de diffusion du carbone intermédiaires, le carbone déposé à la surface du métal au cours du procédé peut diffuser en volume. La solubilisation du carbone dans le substrat induit soit la formation d'une solution solide (Pt, Pd, Rh, Fe, Ni et Ti [86]), soit la carburation du métal (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W [6, 86]). Dans ce cas, la saturation en carbone de la solution solide ou l'accroissement de la couche de carbure ont pour effet de diminuer le gradient de concentration en carbone entre la surface et le volume, et donc de limiter le transfert volumique de carbone. Des zones de sursaturation en carbone apparaissent alors et se répartissent de façon homogène à la surface du substrat. Une importante germination du diamant peut ainsi avoir lieu, avec des tailles de cristallites bien inférieures à celles du cas précédent.

Toutefois, lorsque les carbures formés présentent un fort coefficient de diffusion du carbone ; c'est notamment le cas de NbC et TiC, leur comportement est assimilé à celui des matériaux du paragraphe suivant [6] ;

- Lorsque le coefficient de diffusion du carbone est élevé (Fe, Co, Ni [86]), le substrat agit comme un puit de carbone. La saturation de la surface en carbone se fait très lentement et la germination du diamant se produit après un temps de latence élevé. Une compétition s'instaure entre la croissance des germes formés et leur dissolution pour alimenter la carburation du substrat. Il est toutefois possible d'atteindre des densités de cristallites élevées mais elles présentent des tailles hétérogènes [6].

Par suite, il existerait potentiellement une compétition entre les phénomènes de transfert du carbone dans le substrat et ceux de germination-croissance ; et par extension sur la microstructure et les propriétés finales du revêtement diamanté, directement liées aux densités et vitesses de germination et de croissance. Or, à notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée à l'effet de la structure cristallographique du substrat sur ces phénomènes. Le nitrure de tantale apparaît comme un candidat tout indiqué à cet effet.

1.4 MECANISMES DIFFUSIONNELS DU CARBONE DANS LE NITRURE DE TANTALE

Dans la suite, un intérêt particulier est porté à l'étude des interactions entre le carbone et le TaN, en fonction de sa structure, hexagonale ou cubique face centrées. L'identification des mécanismes et cinétiques de diffusion et/ou de carburation de ces nitrures devrait notamment permettre de jauger leur influence sur la germination-croissance du diamant.

1.4.1 Diffusion du carbone dans le TaN

Rappelons que le nitrure de tantale, h-TaN ou fcc-TaN, est un composé interstitiel dans lequel les atomes d'azote occupent les sites octaédriques du réseau, hexagonal ou cubique faces centrées, formé par les atomes de tantale (paragraphe 1.1.2). L'occurrence de processus diffusionnels implique nécessairement la présence de défauts ponctuels, de type lacunaire, dans l'un des réseaux ou sous-réseau ainsi formés. Du fait des rayons atomiques comparables de l'azote et du carbone, la diffusion du carbone procède par un mécanisme lacunaire c'est-à-dire par sauts successifs des atomes de carbone d'un site à un site libre voisin à travers le réseau interstitiel de l'azote (Figure 1-18) [90].

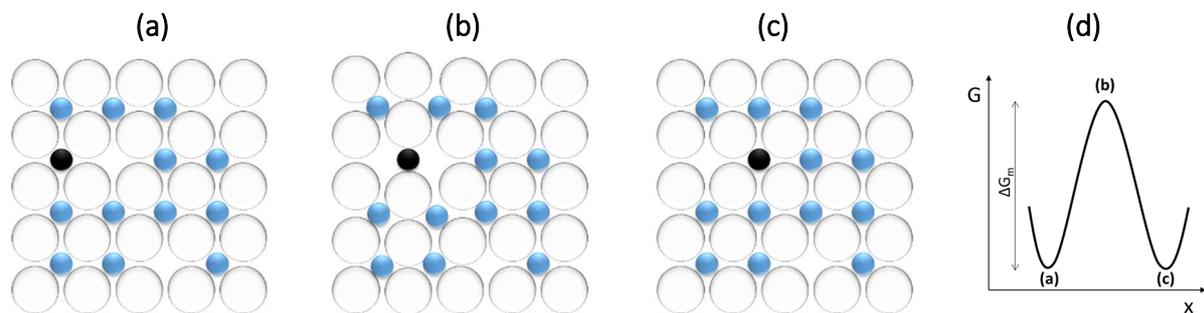


Figure 1-18. Illustration schématique du processus de diffusion par sauts du carbone dans le TaN – (a, c) : position d'équilibre de l'atome de carbone, (b) : position de distorsion maximale de la maille de TaN, (d) : évolution de l'énergie libre en fonction de la position de l'atome de carbone, ΔG_m correspond à l'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans TaN [90]
par convention : \circ = Ta ; \bullet = N et \bullet = C

Conformément au diagramme d'équilibre du système Ta–N (Figure 1-2), h-TaN et fcc-TaN présentent tous deux un domaine d'écart à la stœchiométrie, rendant possibles des processus de diffusion du carbone dans ces structures. Le nitrure h-TaN possède un domaine d'écart à la stœchiométrie relativement restreint, inférieur à 0,4 %at. de N selon Frisk [17]. De ce fait, on s'attend à une solubilisation du carbone dans h-TaN limitée. A contrario, fcc-TaN possède un large domaine d'écart à la stœchiométrie, sa composition varie de 42 à 48 %at. de N, d'où potentiellement une plus grande solubilisation du carbone dans cette structure [35].

Un grand nombre d'études, relative à l'étude des processus diffusionnels dans TaN [resp. TaC], ont été conduites par analyse de la croissance d'une couche de nitrure [resp. de carbure], sur un substrat de tantale massif porté à haute température en atmosphère nitrurante [resp. carburante], au cours du temps. La mise en évidence d'une relation parabolique entre l'épaisseur des couches de nitrure [resp. de carbure] obtenues et le temps de traitement atteste d'un mécanisme contrôlé par la diffusion des atomes d'azote [resp. de carbone] [91]. Les coefficients de diffusion de l'azote dans les différentes phases du diagramme d'équilibre Ta–N, et ceux du carbone dans les différentes phases du diagramme d'équilibre Ta–C, ont ainsi été déterminés [92, 93, 94, 95, 96]. Toutefois, il n'existe pas, à ce jour et à notre connaissance, d'évaluation du coefficient de diffusion du carbone dans le nitrure de tantale, quelle qu'en soit la structure cristallographique.

1.4.2 Formation du carbure de tantale à partir du nitrure de tantale

Dans certains cas, la diffusion du carbone en volume dans les nitrures peut conduire à la formation de carbures. C'est l'objet des paragraphes qui suivent.

1.4.2.1 Données thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, on observe généralement que les enthalpies de formation des nitrures sont inférieures à celles des carbures associés (Figure 1-19).

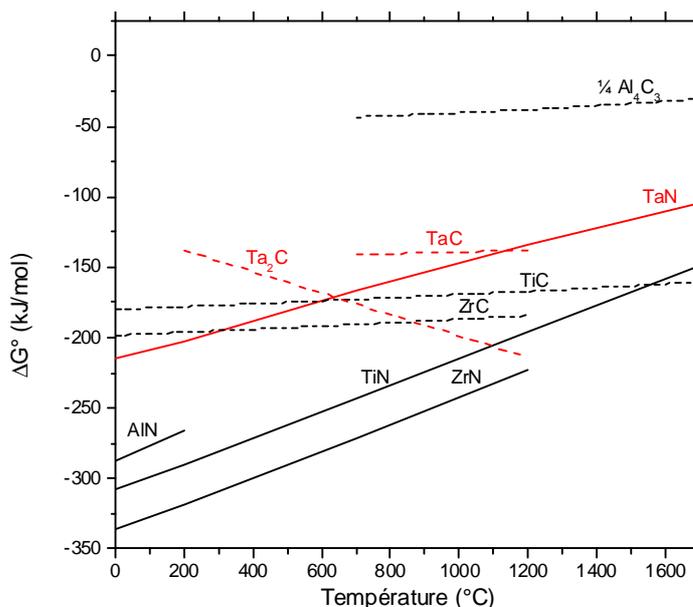


Figure 1-19. Enthalpies libres de formation de quelques carbures (pointillés) et nitrures (traits pleins) (d'après W. Gale et T. Totemeier [97])

Par suite, il apparaît que la carburation du nitrure de tantale n'est pas une réaction spontanée dans les conditions normales de pression et de température. Elle nécessite la mise en œuvre de températures élevées – le Ta_2N peut être carburé en Ta_2C et TaC pour des températures supérieures respectivement à 600 et 1500°C – et/ou l'utilisation de précurseurs hautement réactifs ou concentrés.

1.4.2.2 Similitudes entre les diagrammes d'équilibre des systèmes Ta-N et Ta-C

Le diagramme binaire du système Ta-C est présenté sur la Figure 1-20. Il est intéressant de remarquer l'existence de deux carbures de tantale, présentant aussi de larges domaines d'écart à la stœchiométrie : Ta_2C , de structure cristallographique hexagonale compacte, isomorphe de Ta_2N , et TaC , de structure cristallographique cubique à faces centrées, isomorphe de fcc- Ta_2N . Il a été démontré, par l'expérience et le calcul, que Ta_2C et Ta_2N , d'une part, et TaC et fcc- Ta_2N , d'autre part, sont complètement solubles l'un dans l'autre [17, 35]. Ainsi, dans ces nitrures [resp. carbures] de tantale, les atomes d'azote [resp. de carbone] peuvent être partiellement ou totalement remplacés par des atomes de carbone [resp. d'azote], sans changement de la structure de la phase initiale [98]. En effet, des calculs ab

initio ont montré que la substitution des atomes d'azote par des atomes de carbone induit uniquement une diminution relative des proportions de liaisons ioniques et métallique au profit de liaisons covalentes [99].

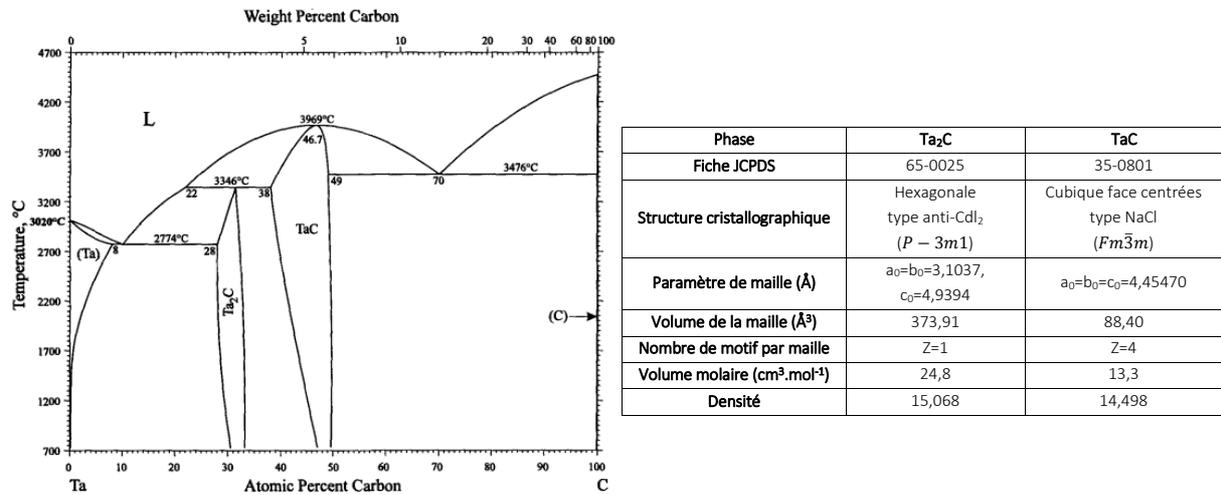


Figure 1-20. Diagramme de phase binaire du système Ta-C et données cristallographiques des phases Ta₂C et TaC issues des fiches JCPDS citées [7]

On notera qu'il n'existe pas d'équivalent à la structure h-TaN dans le diagramme d'équilibre binaire Ta-C.

1.4.2.3 Formation du carbonitride de tantale

Du fait des complètes miscibilités de Ta₂N et Ta₂C, d'une part, et de fcc-TaN et TaC, d'autre part, les mécanismes de diffusion-substitution des atomes d'azote et de carbone peuvent conduire à la formation de carbonitrides de type Ta₂C_xN_y ou TaC_xN_y [17, 35]. En combinant les diagrammes binaires théoriques respectifs des systèmes Ta-N et Ta-C, Frisk et Guillermet ont modélisé le système ternaire Ta-C-N [100]. Des sections isothermes de ce diagramme sont présentées en Figure 1-21. Leurs résultats confirment ceux précédemment obtenus expérimentalement par Bauer et Lesser [101].

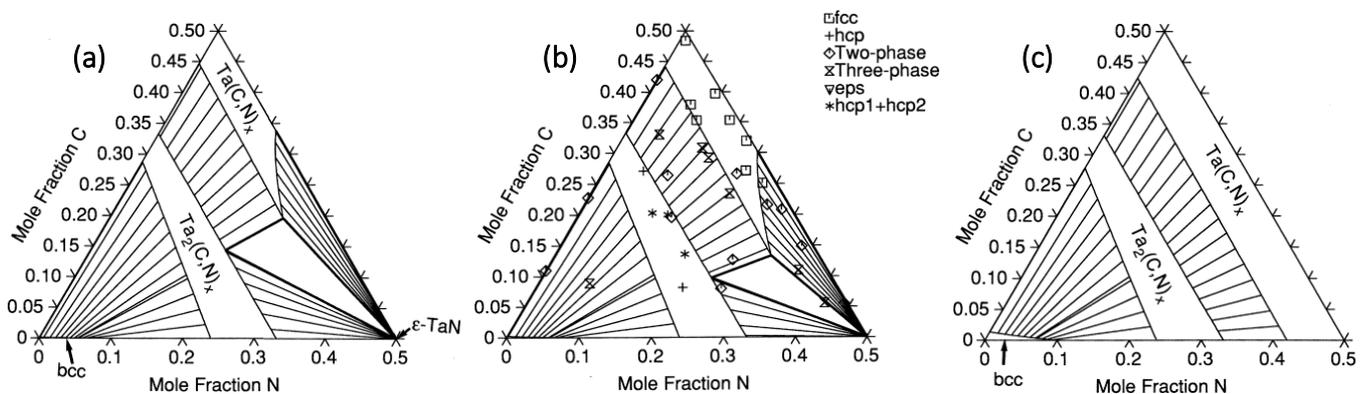


Figure 1-21. Sections isothermes du diagramme ternaire théorique du système Ta-C-N (a) à 1400°C, (b) à 1500°C, comparée aux données expérimentales de Bauer et Lesser [101], (c) à 1900°C

On observe une grande étendue des domaines de stabilité de ces carbonitrides, à l'origine de larges gammes de composition en azote et en carbone possibles. En particulier, Gatterer et al. ont observé une évolution du paramètre de maille de mélanges monophasés de TaN:TaC massifs, de 4,394 à 4,449 Å, lorsque leur composition molaire passe de 74,80:25,20 (soit 1,58 %massique de C et 5,25 %massique de N) à 23,53:76,47 (soit 4,53 %massique de C et 1,68 %massique de N) [35]. Dans ces carbonitrides de type TaC_xN_y , les atomes de carbone et d'azote occupent aléatoirement la totalité des sites octaédriques de la matrice de tantale hôte ; et par conséquent les lacunes résiduelles sont elles aussi distribuées aléatoirement. Toutefois, du fait de la structure hexagonale du nitrure de tantale dans les conditions normales de température et de pression, la métallurgie classique des poudres ne permet pas l'élaboration systématique d'une solution solide continue monophasée TaN-TaC, à partir des précurseurs h-TaN et TaC [99, 102, 103]. Une démixtion du composé TaC_xN_{1-x} se produit en dessous de $x = 0,4$ [104].

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent des matériaux massifs ou sous forme de poudre. Toutefois, certains procédés de synthèse, hors état d'équilibre thermodynamique, permettent également l'élaboration de ces carbonitrides TaC_xN_{1-x} sous forme de couches minces. On citera par exemple la pulvérisation cathodique réactive ou les dépôts CVD [105, 106]. Compte tenu des similarités qui existent entre les systèmes binaires Ta-N et Ta-C, il ne serait pas, à priori, surprenant d'observer la formation, par diffusion du carbone, de carbonitrides, de façon transitoire ou pérenne, au cours du processus de germination-croissance du diamant microcristallin.

1.4.2.4 Formation du carbure de tantale

Le procédé de dépôt du diamant réuni des conditions de température élevée et de forte réactivité des précurseurs carbonés. Or, une carburation du TaN en Ta_2C ou TaC est potentiellement possible sous ces conditions (Figure 1-19). Ainsi, après seulement 5 h de dépôt de diamant par MWACVD Manaud et al. ont observé une carburation complète d'un revêtement h-TaN de 1 μm d'épaisseur, en TaC [2, 3]. Wang et al. ont quant à eux exposé des substrats massifs de TaN_2 à un procédé de dépôt de diamant multi-étapes par MWACVD [89]. Après 8 h de dépôt, ils ont également constaté la formation d'une couche de TaC de 0,8 μm d'épaisseur à l'interface avec le diamant. Bien que mentionnée dans la littérature, cette carburation de TaN au cours du dépôt de diamant microcristallin par CVD, n'a été que très marginalement étudiée et aucune précision quant aux mécanismes mis en jeu n'a été proposée.

Hormis ces exemples, du fait des difficultés thermodynamiques détaillées en début de paragraphe, les cas de carburation de nitrures restent rares dans la littérature. On citera les travaux de Volpe et Boudart, qui ont étudié la carburation de poudres de *fcc*- W_2N et *fcc*- Mo_2N par réaction en température programmée sous méthane CH_4 ou mélange CH_4-H_2 . Au

cours du procédé, un dégagement de H_2 , N_2 et NH_3 gazeux en sortie de réacteur a été révélé par chromatographie en phase gazeuse ; et les carbures *fcc*-WC et *fcc*-MoC, métastables, ont respectivement été obtenus [107]. Ces auteurs imputent cette persistance de la structure initiale du nitrure dans le carbure par le mécanisme de carburation. Ils proposent ainsi qu'après l'adsorption et la décomposition catalytique du CH_4 , un processus de diffusion du carbone dans le solide et d'échange de positions interstitielles par substitution de l'azote par du carbone s'opère. Cette transformation à l'état solide est présentée comme topotactique, c'est-à-dire dans laquelle le mouvement relatif des atomes métallique est très faible par rapport à celui des atomes non métalliques, du fait de leur taille respective et des faibles températures mises en jeu ($< \frac{1}{3} T_f$). D'où la conservation de la structure cristallographique initiale. Enfin, l'azote substitué diffuserait hors du solide où il serait désorbé de la surface sous forme de N_2 , par association, et/ou de NH_3 , par hydrogénation.

Ce protocole de carburation a ensuite été repris par Maoujoud et al. qui l'ont appliqué à la carburation de couches minces de *fcc*- Mo_2N et Claridge et al. qui l'ont transposé à la carburation de plusieurs autres nitrures dont le nitrure de tantale Ta_3N_5 [108, 109]. Dans les deux cas, la conservation de la structure cristallographique initiale des réactifs n'a pas été observée. Par conséquent, ces différences de réponse à la carburation ont été attribuées, dans le premier cas, au comportement particulier des matériaux sous forme de couches minces – sans plus de détails –, et dans le second cas, à l'occurrence d'un mécanisme de carburation non conservatif par diffusion du carbone, germination du carbure et croissance de l'épaisseur de la couche de carbure.

Finalement, la carburation du TaN au cours de l'élaboration du revêtement diamanté peut résulter de plusieurs mécanismes dépendamment des structures du nitrure de départ et du carbure obtenu.

1.5 CONCLUSION PARTIELLE

Le mono-nitrure de tantale possède la particularité de cristalliser sous deux structures cristallographiques distinctes :

- une structure hexagonale, h-TaN, stable dans les conditions normales de température et de pression. Largement étudié à l'état massif, le h-TaN n'est que laconiquement mentionné dans la littérature sous forme de couche mince. Son efficacité en terme de limitation de la diffusion du cobalt a été démontrée [2, 3] ;
- et une structure cubique faces centrées, *fcc*-TaN, souvent difficile à stabiliser à l'état massif car métastable dans les conditions normales de température et de pression, mais amplement mentionnée dans la littérature sous forme de couche mince. Ses propriétés barrière de diffusion au cobalt n'ont pas été étudiées à notre connaissance.

Il a été démontré que la structure cristallographique des couches mince peut dépendre des paramètres du procédé d'élaboration. Or, dans la littérature, aucune étude ne s'est intéressée spécifiquement aux mécanismes responsables de stabilisation d'une structure de TaN au détriment de l'autre du fait des paramètres du procédé mis en œuvre, ni d'ailleurs, n'a visé l'élaboration de couches minces de TaN monophasées.

S'il a été souligné que la nature chimique du substrat a des répercussions sur la germination-croissance du diamant, pour autant, l'effet de la structure cristallographique du substrat sur ces mécanismes n'a pas été étudié. Pour cause, il est très délicat de dé-corréler strictement les effets de la nature chimique et ceux induits par la structure cristallographique lorsqu'on est confronté à des matériaux non polymorphes.

L'aptitude à la carburation du TaN au cours du procédé d'élaboration du revêtement diamanté, a été soulignée. Par suite, une possible influence des phénomènes de diffusion du carbone et/ou de carburation sur les mécanismes de germination et de croissance du diamant a été mentionnée sans être vérifiée.

Chapitre 2 : CONTROLE DE LA STRUCTURE DES COUCHES MINCES DE NITRURE DE TANTALE ELABOREES PAR PVD

Ce second chapitre est consacré à l'optimisation des différents paramètres d'élaboration du procédé de pulvérisation cathodique réactive magnétron dans le but d'obtenir des couches minces monophasées de TaN de structure contrôlée. L'influence des différents paramètres du procédé sur la structure et les propriétés des couches déposées est abordée. Un mécanisme de stabilisation de chacune des phases est proposé.

2.1 CONDITIONS D'ÉLABORATION DU NITRURE DE TANTALE

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, trois facteurs – l'énergie fournie au système, la stœchiométrie et les contraintes emmagasinées – ont été suggérés comme pouvant être à l'origine de la stabilisation d'une des structures cristallographiques hexagonale ou cubique faces centrées des nitrures [49, 53, 54, 58, 60]. La littérature existante répertorie la synthèse de couches minces de mono-nitrure de tantale monophasées de type fcc-TaN ou biphasées {fcc-TaN ; h-TaN} par pulvérisation cathodique réactive. A notre connaissance, des couches minces de structure exclusivement h-TaN n'ont jamais été synthétisées et les processus de stabilisation d'une phase ou de l'autre n'ont pas été clairement établis. L'objectif de cette première partie sera donc d'identifier et de comprendre ces mécanismes, dans le but de synthétiser des couches minces monophasées de fcc-TaN et de h-TaN. Le procédé de pulvérisation cathodique réactive est un procédé complexe. Compte tenu de l'interdépendance des processus impliqués, la modification d'un des paramètres du procédé peut avoir de multiples conséquences sur la formation des couches minces déposées [25]. Toute la difficulté de cette entreprise réside donc dans le choix des paramètres du procédé à optimiser, la détermination précise de leur influence sur la structure finale du film et leur dé-corrélation en vue d'identifier les mécanismes responsables de la stabilisation de ces deux phases.

2.1.1 Nature et préparation du substrat

Des pastilles de 16 mm de diamètre et 3,5 mm d'épaisseur, découpées dans les barreaux de carbure de tungstène lié par 6 %massique de cobalt, ont été utilisées comme substrats. Elles sont issues des barreaux à partir desquels sont usuellement usinés fraises et forets destinés à l'usage aéronautique.

Dans le but d'obtenir une bonne qualité et une bonne reproductibilité des dépôts, une attention particulière a été portée à la préparation de la surface de ces substrats. L'élimination des poussières, des impuretés et des graisses provenant de l'usinage permet

d'éviter d'éventuels problèmes d'inhomogénéité et d'adhésion des dépôts. Ainsi, avant chaque dépôt de TaN, la surface des substrats a été préparée de la manière suivante :

- *Dégraissage* initial à l'acétone ;
- *Polissage mécanique* dégressif : dégrossissage sur draps diamantés, puis finition miroir sur draps de feutre en présence de pâte diamantée de 1 μm . Le polissage miroir n'est pas une étape conventionnelle dans l'industrie de l'outillage car il diminue fortement l'accroche mécanique du revêtement sur le substrat. Il a été adopté ici dans le but de faciliter l'étude ultérieure des interfaces ;
- *Dégraissage chimique* : bain d'acétone sous ultrasons pendant 1 h puis finition par entraînement à la vapeur d'isopropanol pendant 1 min ;
- *Décapage ionique* : bombardement ionique du substrat par des ions d'argon pendant 1 min dans l'enceinte PVD, juste avant de démarrer le protocole de dépôt des couches nitrurées.

D'autre part, afin de mesurer la résistivité des couches de nitrure de tantale, des dépôts ont également été réalisés sur des substrats isolants. Des lames de nitrure d'aluminium, AlN, préalablement polis miroir par le fournisseur NEYCO et de géométrie 10x10x1 mm³, ont été utilisées à cet effet.

2.1.2 Paramètres de dépôt standards utilisés pour l'élaboration des revêtements de TaN

Les couches minces de nitrure de tantale ont été élaborées par pulvérisation cathodique RF magnétron d'une cible de tantale de 75 mm de diamètre (99,98%, NEYCO), dans un plasma réactif constitué d'un mélange diazote-argon. Les conditions de dépôt dites « standards » sont présentées dans le Tableau 2-1. Ce protocole expérimental a été retenu car il permet d'obtenir un revêtement de mono-nitrure de tantale (sans considération de structure) [2]. La température du substrat est fixée à 400°C pendant le dépôt. Cette température permet d'obtenir des revêtements cristallins et adhérents au substrat. Elle permet, de plus, un bon compromis entre les contraintes compressives générées lors du retour de l'échantillon à température ambiante entre les procédés PVD et CVD, et celles, extensives, générées lors de son chauffage (entre 700 et 1000°C) dans les conditions de synthèse du diamant CVD [2, 3].

Tableau 2-1. Paramètres de dépôt standards de la couche de TaN par pulvérisation cathodique réactive

Dépôt	Substrat	Température du substrat (°C)	Pression totale (Pa)	Pression partielle de N ₂ (Pa)	Densité de puissance de la cible (W/cm ²)	Tension d'auto-polarisation de la cible (V)	Vitesse de dépôt (nm/min)
TaN	WC-6% Co	400	0,5	0,05	2,3	200	12

Avant chaque dépôt, une étape de pré-pulvérisation de la cible a été respectée. Il s'agit de décontaminer la surface de la cible, dont les contaminations peuvent provenir de phénomènes d'oxydation et/ou de nitruration antérieurs. Au cours de cette étape de mise en

équilibre du système, l'état physico-chimique de la surface de la cible est modifié par interaction avec l'atmosphère réactive [25]. Pendant cette étape, la surface du substrat est protégée de la condensation des vapeurs métalliques par un cache.

2.2 INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION SUR LA STRUCTURE DU TAN

2.2.1 Présentation de la démarche expérimentale adoptée

L'étude que nous avons entreprise vise à relier les paramètres du procédé, leurs conséquences physiques sur le dépôt (notamment en termes d'énergie fournie, de composition en azote et de contraintes emmagasinées) et la structure finale de la couche de TaN (Figure 2-1). Sur notre dispositif expérimental, il est possible d'intervenir sur l'ensemble du processus de formation de la couche mince, c'est-à-dire :

- au niveau de la création des espèces, en modifiant la densité de puissance de la cible ;
- au cours de l'étape de transport des espèces de la source vers le substrat, en modifiant la composition en azote de l'atmosphère réactive, la pression de travail et/ou la distance inter électrodes ;
- et au niveau de la condensation des espèces sur le substrat, en modifiant sa nature et/ou sa température.

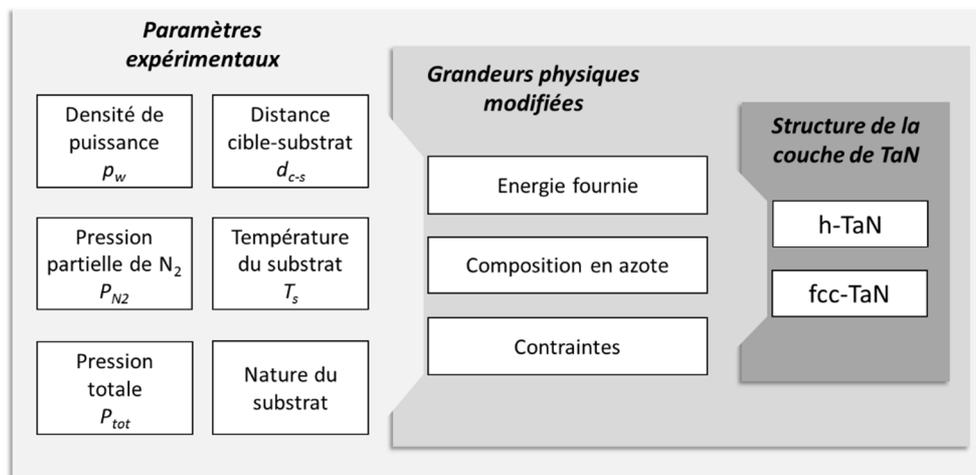


Figure 2-1. Schéma illustratif de la démarche expérimentale mise en œuvre

Dans l'optique de conserver des dépôts de mono-nitrure de tantale adhérents au substrat, une réflexion sur l'influence présumée des variations de ces paramètres expérimentaux nous a permis d'étendre notre étude à une gamme de valeurs admissibles. Ainsi, pour chaque paramètre étudié, le protocole standard a été modifié ; la gamme de valeurs retenue dans la suite de cette étude est reportée dans le Tableau 2-2. Afin de faciliter l'analyse et la discussion des mécanismes de stabilisation de structure de TaN, un seul paramètre à la fois a été modifié. Or, nous avons établi, dans le chapitre bibliographique, que même la modification d'un seul paramètre peut avoir des conséquences combinées sur plusieurs

processus physiques, du fait de leur interdépendance forte dans le procédé de dépôt PVD utilisé [25]. A ce titre, le choix de cette démarche expérimentale se révèle d'autant plus pertinent, qu'il devrait permettre de valider et de dé-corréler les différents effets inhérents à la modification de chaque paramètre. Il sera ensuite nécessaire de déterminer, parmi ces effets induits, celui (ou ceux) qui pourra (pourront) être relié à la stabilisation d'une structure du TaN au détriment de l'autre. La détermination de ces relations phénoménologique devrait ainsi permettre de contrôler la structure cristallographique finale de la couche intermédiaire de TaN.

Tableau 2-2. Paramètres expérimentaux étudiés

Paramètre			Valeur du protocole standard	Plage de valeurs étudiée
Pression partielle d'azote	P_{N_2}	(%)	10	[6 – 16]
Pression totale	P_{tot}	(Pa)	0,5	[0,1 – 1]
Densité de puissance de cible	ρ_{cible}	(W.cm ⁻²)	2,3	[1,1 – 3,4]
Distance cible-substrat	d_{c-s}	(mm)	80	[70 – 100]
Température du substrat	T_s	(°C)	400	[T _{amb} – 400]

Pour tous les dépôts ainsi réalisés, un recouvrement intégral du substrat est observé et aucun phénomène de perte d'adhésion (fissuration, délamination...) n'a été décelé. La cristallinité des revêtements de nitrure de tantale est avérée.

2.2.2 Influence de la densité de puissance de la cible

L'influence de la densité de puissance de la cible a été étudiée en réalisant des dépôts de nitrure de tantale sous une pression totale de 0,5 Pa, une pression partielle d'azote de 10% et pour une gamme de densités de puissance variant de 1,1 à 3,4 W.cm⁻². Conformément au protocole standard, les substrats, placés à une distance de 80 mm de la cible, ont été chauffés à 400°C. Les conditions opératoires des différents dépôts figurent dans le Tableau 2-3. La densité de puissance de la cible modifie fortement la vitesse de dépôt comme le montre la Figure 2-2. Les durées de dépôt ont donc été adaptées, en se basant sur cet étalonnage, afin de conserver une épaisseur finale de revêtement constante et égale à 1 µm.

Tableau 2-3. Paramètres de dépôt de TaN à densité de puissance de la cible variable

Dépôt	Pression totale (Pa)	Pression partielle de N ₂ (%)	Densité de puissance de la cible (W/cm ²)	Tension d'auto-polarisation de la cible (V)	Distance cible-substrat (mm)
TaN	0,5	10	1,1	134	80
			1,4	148	
			1,8	176	
			2,3	200	
			2,5	212	
			2,9	235	
			3,4	250	

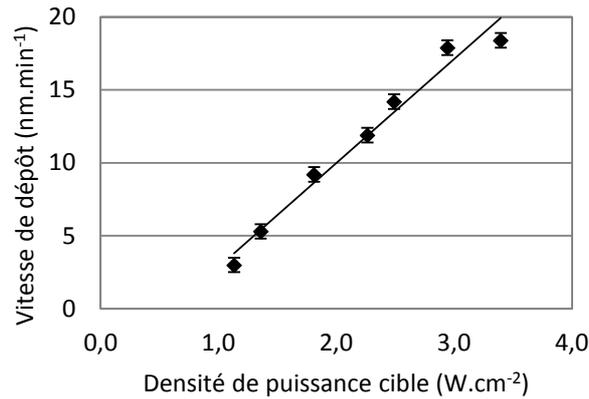


Figure 2-2. Evolution linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance de la cible

La Figure 2-3 présente les diffractogrammes des rayons X des différents revêtements obtenus. Ils ont été réalisés sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert PW1820, en configuration $\theta/2\theta$ et avec source $Cu K\alpha_1$. Il apparaît qu'à mesure que la densité de puissance de la cible augmente, la structure du revêtement de TaN passe de monophasée fcc-TaN (JCPDS 49-1283) pour $p_w = 1,1 W.cm^{-2}$ à exclusivement h-TaN (JCPDS 39-1485) pour $p_w > 2,9 W.cm^{-2}$. Entre ces deux valeurs extrêmes, le dépôt obtenu se compose d'un mélange des deux phases, dans différentes proportions. Les deux structures de TaN présentent une orientation préférentielle hors plan (i.e. perpendiculaire à la surface) : selon la direction [110] pour h-TaN, comme en témoignent la prédominance des raies de diffraction des plans (110) et (220) respectivement à $34,26^\circ$ et $72,05^\circ$ (Tableau 2-4), et selon la direction [200] pour fcc-TaN, comme en témoignent la prédominance des raies de diffraction des plans (200) et (400) respectivement à $41,29^\circ$ et $89,64^\circ$ (Tableau 2-5). Cette orientation préférentielle des films élaborés par pulvérisation cathodique est courante et résulte du mécanisme de croissance des couches [110]. Schématiquement, les grains qui ont la plus forte vitesse de croissance selon la normale aux plans cristallins de surface ont tendance à se développer plus rapidement. La croissance de ces grains, présentant une orientation donnée, est favorisée, au détriment de celle des autres grains, ayant des vitesses de croissance moindres. L'orientation préférentielle observée dans la couche découle de ce mécanisme, qualifié de « sélection évolutionnaire » et proposé par Van der Drift [111].

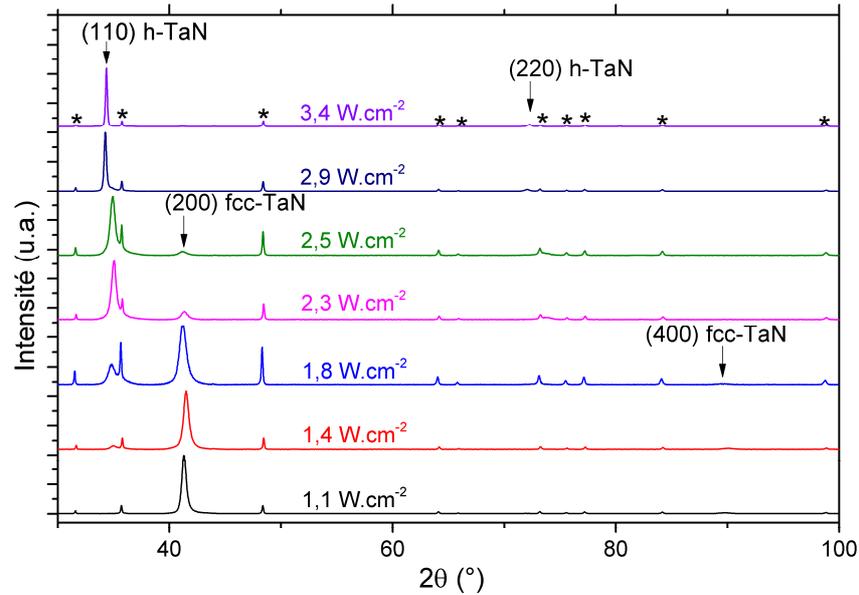


Figure 2-3. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TaN déposés à densité de puissance de cible variable (* : WC)

Tableau 2-4. Comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de h-TaN théoriques (JCPDS 49-1283) et mesurées

Plans (hkl)	(001)	(110)	(101)	(111)	(201)	(300)	(211)	(002)	(301)	(220)	(112)
Intensités relatives théoriques	4	100	78	12	28	14	23	5	2	8	13
Intensités relatives mesurées	0	100	0	0	0	0	0	0	0	3	0

Tableau 2-5. Comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de fcc-TaN théoriques (JCPDS 39-1485) et mesurées

Plans (hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Intensités relatives théoriques	100	68	43	45	13	4
Intensités relatives mesurées	0	100	0	0	0	2

Les proportions massiques relatives, W_i , des phases hexagonale et cubique faces centrées ont été estimées par la méthode des rapports d'intensités de référence (RIR) :

$$\frac{W_{h-TaN}}{W_{fcc-TaN}} = \frac{\left(\frac{I}{I_c}\right)_{fcc-TaN}}{\left(\frac{I}{I_c}\right)_{h-TaN}} \times \frac{I_{h-TaN}}{I_{fcc-TaN}} \quad \text{Équation 2-1}$$

$$W_{h-TaN} + W_{fcc-TaN} = 1 \quad \text{Équation 2-2}$$

Dans cette équation, I_{h-TaN} et $I_{fcc-TaN}$ correspondent respectivement à l'intensité des pics de diffraction des plans (110) h-TaN et (200) fcc-TaN, dominants pour chacune des structures considérées (Figure 2-3). Quant au rapport I/I_c , il normalise les intensités des deux structures

en prenant en compte leurs différents facteurs de structure et d'absorption. Il est défini comme le rapport de l'intensité du pic majoritaire de l'échantillon, ici h-TaN ou fcc-TaN, et de celle du pic majoritaire du corindon, le corindon ayant été choisi comme matériau standard de référence, pour un mélange équimassique de l'échantillon et du corindon ($W_i=W_{\text{corindon}}=50\%$). Les valeurs de ce rapport sont tabulées dans les fiches JCPDS calculées 74-0226 et 65-9404 et sont égales à $(I/I_c)_{h\text{-TaN}} = 14,25$ et $(I/I_c)_{fcc\text{-TaN}} = 16,91$ respectivement pour h-TaN et fcc-TaN. Bien que non rigoureuse, cette méthode rapide fournit une bonne approximation de la structure des revêtements étudiés. La Figure 2-4 illustre l'évolution de la structure de ces revêtements en fonction de la densité de puissance de la cible. Cette évolution structurale du revêtement présente une allure en « saut », caractéristique de la présence d'un effet de seuillage. Ceci laisse présumer de l'existence d'un seuil quantitatif de la grandeur à l'origine de la stabilisation structurale de TaN au-dessus de laquelle la structure h-TaN est favorisée et en dessous de laquelle la structure fcc-TaN est préférentiellement synthétisée.

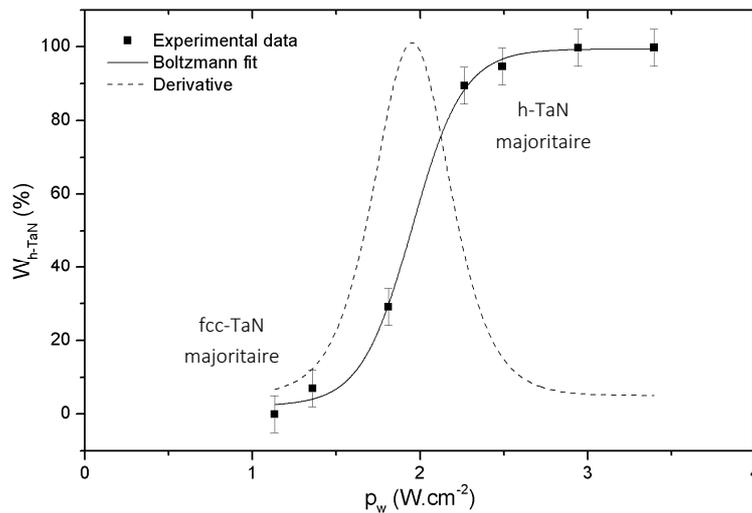


Figure 2-4. Évolution de la proportion massique $W_{h\text{-TaN}}$ dans le revêtement TaN en fonction de la densité de puissance de la cible

La microstructure de deux revêtements monophasés, h-TaN élaboré avec une densité de puissance de la cible de $2,9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et fcc-TaN obtenu à $1,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, a été révélée par microscopie électronique en transmission (HRMET FEG 2200FS – 200kV de JEOL). Les lames minces ont été préparées par amincissement ionique par *ion slicer* (JEOL). Pour plus de détails concernant cette technique de préparation de lames minces, le lecteur est invité à se référer à l'Annexe II s'y rapportant. Les micrographies MET, en champ clair, de ces sections d'échantillons, sur toute l'épaisseur du revêtement, ont mis en évidence la continuité et la densité des couches déposées (Figure 2-5). La morphologie est colonnaire et l'épaisseur atteint $1 \mu\text{m}$. Le diamètres des colonnes a été évalué par la méthode des interceptes à mi-hauteur ; il est de $49 \pm 19 \text{ nm}$ pour h-TaN et de $95 \pm 36 \text{ nm}$ pour fcc-TaN. L'absence de migration du cobalt à travers ces revêtements au cours du procédé a été confirmée par

spectroscopie Auger, puis vérifiée en STEM-EDS dans l'épaisseur globale et aux joints de grains. La sonde Auger utilisée dans ses travaux, VG microlab 310 F équipée d'un canon à ions Argon, permet de réaliser des profils de concentration en profondeur par cycles successifs de décapage ionique des revêtements et analyse. Les profils en profondeur obtenus montrent des différences de composition relative en azote entre les deux structures de TaN. Ainsi, le h-TaN apparaît comme moins riche en azote que le fcc-TaN, avec des rapports N/Ta de 0,77 et 0,94 respectivement. Une comparaison directe entre ces mesures AES et les domaines d'écart à la stœchiométrie du diagramme de phase de h-TaN et fcc-TaN, serait hasardeuse. En effet, la pulvérisation cathodique réactive permet la synthèse de composés souvent obtenus dans des conditions hors état d'équilibre thermodynamique. Pour cette raison, on ne retiendra ici que les tendances générales en termes de composition relative en azote de h-TaN et fcc-TaN.

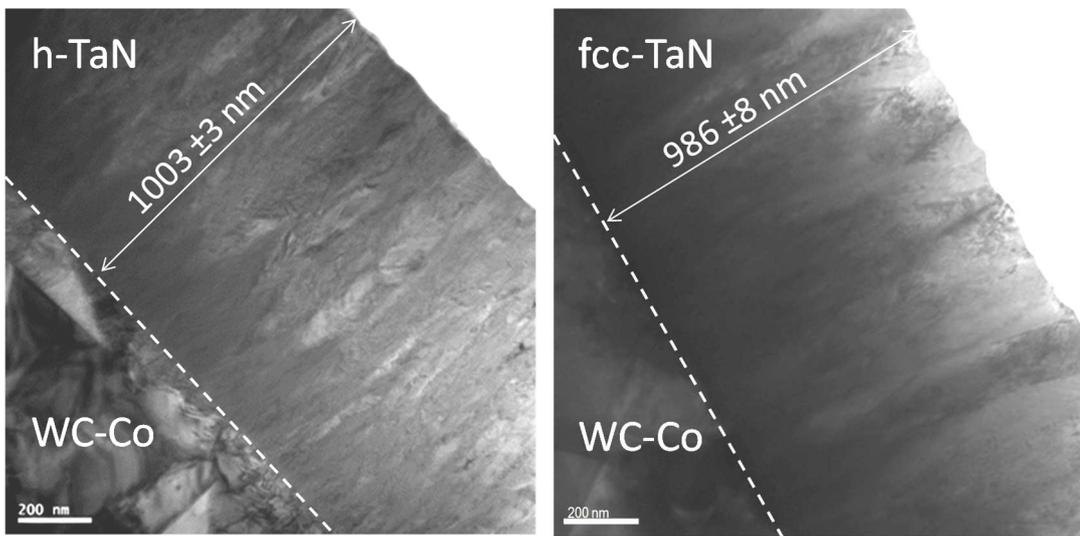


Figure 2-5. Micrographies MET en champ clair des films de TaN déposés

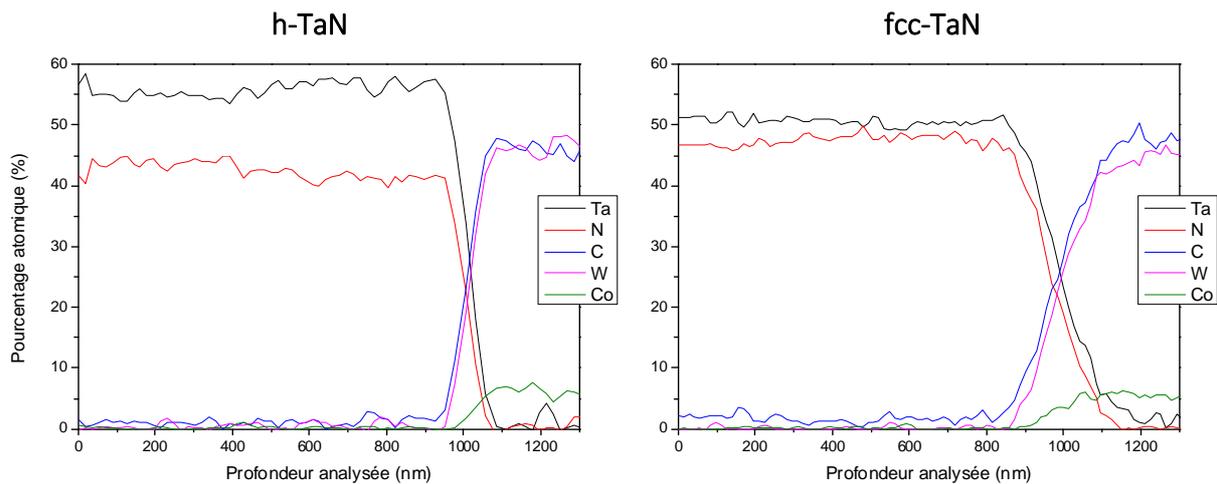


Figure 2-6. Profil AES en profondeur des revêtements de h-TaN et fcc-TaN

Les résultats présentés dans ce manuscrit font donc clairement apparaître la possibilité de contrôler la structure cristallographique de couches minces de TaN par le biais de variation de

la densité de puissance de la cible de Ta en conditions réactives. Ce moyen de stabilisation d'une phase ou de l'autre n'apparaît, à notre connaissance, nulle part ailleurs dans la littérature et est à ce titre tout à fait original. En effet, très peu d'auteurs se sont intéressés à l'influence de la densité de puissance de la cible sur la structure du TaN déposé. Les principaux résultats mentionnés montrent l'influence de la densité de puissance de la cible sur la cristallinité et la taille de grain des revêtements. Nazon et al. ont, par exemple, rapporté une augmentation de la cristallinité et de la taille de grain de leurs couches minces de TaN avec l'augmentation de la densité de puissance de leur cible de 2,5 à 5,5 W.cm⁻², mais aucun changement de phases de leurs revêtements qui restent exclusivement composés de fcc-TaN stœchiométrique [10]. Ils attribuent cette augmentation de la cristallinité de leurs revêtements, d'un état amorphe vers un état cristallin, à l'augmentation de la mobilité et des longueurs de diffusion des adatoms à la surface du substrat, conséquence de l'augmentation de l'énergie et de la vitesse des particules incidentes. La transition d'un état amorphe à un état cristallin avec la densité de puissance de la cible a également été observée par Brien et al. dans le cas de couches minces de nitrure d'aluminium [112]. Ces auteurs ont également attribué cette transition à l'accroissement de la mobilité des adatoms à la surface du substrat. Une étude mentionne toutefois une transition de phase induite par variation de densité de puissance de la cible. Yang et al. ont ainsi observé, en plus de modifications de la cristallinité et de la taille de grain de leurs dépôts, un changement de la structure de leurs films de la phase fcc-TaN à la phase riche en azote Ta₃N₅ lorsque la densité de puissance de leur cible est élevée de 1,4 à 3,5 W.cm⁻², sans aucune précision quant au mécanisme à l'origine de cette transition [113].

Au vu de ces résultats, le mécanisme incriminé dans la stabilisation structurelle du TaN, du fait de la variation de la densité de puissance de la cible, pourrait donc être d'origine énergétique. En effet, un accroissement de la densité de puissance de la cible induit une augmentation du flux et de l'énergie cinétique des atomes métalliques éjectés de la cible et par conséquent de l'énergie impliquée lors de la formation du dépôt. Cet effet se vérifie expérimentalement par l'augmentation de la tension d'auto-polarisation de la cible induite par l'augmentation de la densité de puissance de la cible. La phase h-TaN est ainsi obtenue préférentiellement dans les conditions de haute énergie et respectivement la stabilisation de la phase fcc-TaN est favorisée dans les conditions de faible énergie. Cette explication peut paraître surprenante : la phase basse température est obtenue dans les conditions de haute énergie et inversement. De plus, elle est très simplificatrice. Il a en effet été démontré que l'augmentation de la densité de puissance de la cible ne se traduit pas uniquement par une augmentation de l'énergie des particules, mais également par une diminution du flux N/Ta incident à la surface du substrat, en cohérence avec les tendances établies sur les profils AES de la Figure 2-6. D'autre part, l'augmentation de la densité de puissance de la cible peut aussi potentiellement être à l'origine d'une modification de l'état de contraintes des revêtements

du fait de leur bombardement énergétique, ou *atomic peening* (Chapitre 1, paragraphe 1.2.3.3), et de la modification de leur composition en azote. Tous ces aspects attestent, si besoin était, de la complexité du système étudié. Bien que permettant d’obtenir des couches minces monophasées de h-TaN et fcc-TaN, la seule étude de l’influence de la densité de puissance de la cible ne permet pas de présager du mécanisme de stabilisation d’une phase au détriment de l’autre. Conformément à la démarche expérimentale précédemment définie, l’influence des autres paramètres expérimentaux a donc été étudiée et analysée dans le but de dé-corréler l’influence de chacun de ces facteurs, nominativement l’énergie fournie, la composition en azote et l’état de contrainte, et d’identifier celui qui est à l’origine de la stabilisation structurelle du TaN.

2.2.3 Influence de la pression partielle d’azote dans le plasma

La pression partielle d’azote dans le plasma, retenue dans le protocole standard, a été modifiée afin d’en étudier l’impact sur la structure des couches minces de nitrure de tantale élaborées. Des dépôts de TaN ainsi ont été réalisés à 6, 10 et 16% d’azote. Sur cette gamme de pression partielle, la vitesse de dépôt est très peu affectée. Une même durée de dépôts a donc été respectée : 100 min afin d’obtenir une épaisseur de revêtement de 1 μm . Tous les autres paramètres, distance cible-substrat, température du substrat, pression totale, densité de puissance de la cible, sont maintenus constants et conformes au protocole standard. Suite aux résultats obtenus dans le paragraphe précédent, il convient de souligner en particulier que le maintien de la densité de puissance de la cible à $2,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ est approprié. Cette valeur de densité de puissance permet en effet d’obtenir des revêtements mixtes {h-TaN ; fcc-TaN}, d’où la possibilité d’étudier l’influence de la pression partielle d’azote sur la stabilisation structurelle du TaN. Ces conditions d’élaboration sont résumées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6. Paramètres de dépôt de TaN à pression partielle d’azote variable

Dépôt	Pression totale (Pa)	Pression partielle de N ₂ (%)	Densité de puissance de la cible (W/cm ²)	Tension d’auto-polarisation de la cible (V)	Distance cible-substrat (mm)
TaN	0,5	6	2,3	200	80
		10			
		16			

La Figure 2-7 présente les diffractogrammes des rayons X des revêtements obtenus. Ces diffractogrammes témoignent de la forte influence de la pression partielle d’azote sur la structure du revêtement de TaN. A faible pression partielle d’azote, la phase h-TaN est largement majoritaire. Réciproquement, à forte pression partielle d’azote, la présence de la phase fcc-TaN domine. De façon similaire à ce qui a été établi dans le paragraphe précédent, des orientations préférentielles hors plan ont été mises en évidence : selon la direction [110] pour h-TaN, comme en témoignent les pics de diffraction des plans (110) et (220) à $2\theta =$

34,37° et 72,35° respectivement – et selon la direction [200] pour fcc-TaN, comme en témoignent les pics de diffraction des plans (200) et (400) à $2\theta = 41,24^\circ$ et $89,64^\circ$ respectivement (Figure 2-7).

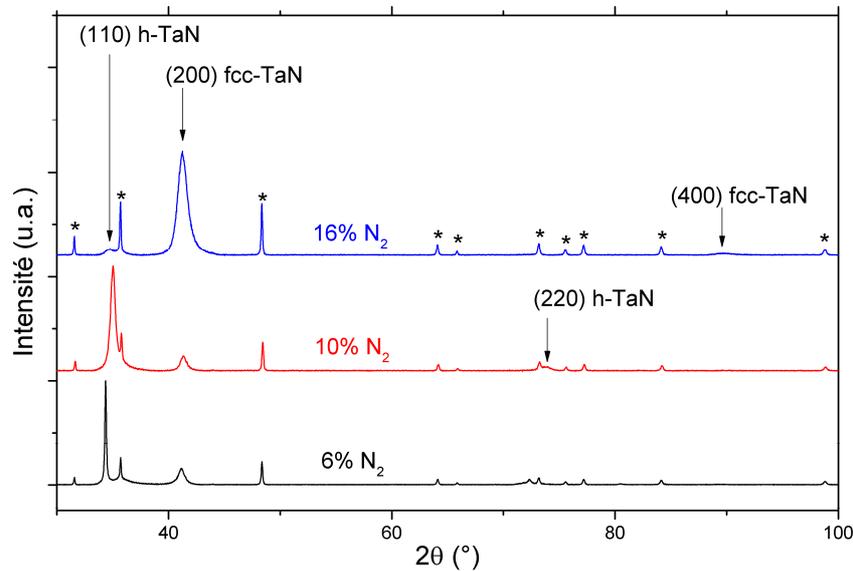


Figure 2-7. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TaN déposés à pression partielle d’azote variable (* : WC)

Nous avons ainsi démontré que la modification de la pression partielle d’azote affecte directement la structure h-TaN ou fcc-TaN des revêtements. Ce résultat est peu répandu dans la littérature. Les nombreux travaux, portant sur l’influence de la pression partielle d’azote dans le gaz réactif sur la stœchiométrie du dépôt, illustrent généralement qu’à mesure que la pression partielle d’azote dans le plasma augmente, la composition en azote du revêtement augmente [37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 114]. En conséquence, la structure du nitrure de tantale évolue des phases pauvres en azote – Ta(N), Ta₂N – vers des phases riches en azote – Ta₅N₆, Ta₄N₅, Ta₃N₅ – en passant par les phases stœchiométriques fcc-TaN et/ou h-TaN. La pression partielle d’azote apparaît alors comme un paramètre prépondérant sur la stœchiométrie du dépôt. Les pressions partielles d’azote auxquelles se produisent ces changements de phases dépendent à la fois du dispositif expérimental, de sa géométrie et des autres paramètres expérimentaux, et le passage d’une phase à l’autre ne se faisant pas de façon abrupte, la coexistence de plusieurs phases a souvent été observée. En ce qui concerne le mono-nitrure de tantale, la phase la plus couramment obtenue est la phase cubique faces centrées, présentant un large domaine de composition allant de TaN_{0,6} à TaN_{1,13} [44, 115, 116]. Seuls Riekkonen et al., dont les travaux ont plus tard été repris par Kang et al., ont mis en avant la variation des proportions relatives des phases h-TaN et fcc-TaN avec une augmentation de la pression partielle d’azote [49, 114]. La structure de leurs revêtements évolue de riche en h-TaN aux faibles pressions partielles d’azote à riche en fcc-TaN pour des pressions partielles d’azote plus élevées, sans toutefois parvenir à l’obtention de revêtements monophasés. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le cadre de cette étude.

Même si l'utilisation d'un diagramme de phase dans des conditions hors état d'équilibre thermodynamique, telles que celle rencontrées dans le procédé de pulvérisation cathodique réactive, est discutable, il est cependant intéressant de remarquer que h-TaN et fcc-TaN présentent des domaines d'écart à la stœchiométrie différents (Figure 1-2). Il n'est donc pas tout à fait étonnant que ces deux structures soient synthétisées dans des conditions de composition de l'atmosphère réactive différentes. De plus, la tendance établie dans le paragraphe précédent est respectée, h-TaN étant moins riche en azote que fcc-TaN.

Toutefois, la variation de la pression partielle d'azote, parce qu'elle modifie la composition de l'atmosphère réactive, la chimie de la cible et par conséquent les conditions de pulvérisation mais aussi de transport des espèces entre la cible et le substrat, affecte également l'état énergétique des particules du plasma [26]. Ainsi, lorsque la pression partielle d'azote augmente, il n'est pas à exclure que des collisions additionnelles, avec les molécules de diazote et des particules d'azote dissociées, se produisent dans le plasma, réduisant ainsi l'énergie des particules [117]. Il a également été postulé que plus le flux N/Ta est grand, moins la mobilité des adatoms de Ta est grande, du fait de la réduction de leur longueur de diffusion surfacique par la présence d'un excès d'azote à la surface du substrat [117]. Conformément aux résultats du paragraphe précédent, la phase h-TaN est obtenue dans les conditions de plus haute énergie et réciproquement. La complexité du système reste donc entière et il n'est pas possible, à ce stade de l'étude de discriminer le facteur, d'énergie ou de composition, prévalant sur la stabilisation d'une phase au détriment de l'autre.

2.2.4 Influence de la pression totale de gaz dans le réacteur

Afin de déterminer l'influence de la pression totale de gaz dans le réacteur sur la structure des dépôts, des couches minces de nitrure de tantale ont été élaborées sous des pressions de travail, $P_{tot} = P_{Ar} + P_{N_2}$, variant de 0,1 à 1 Pa. La pression totale n'affecte pas la vitesse de dépôt sur la gamme de valeurs étudiées. A ce titre, la durée des dépôts reste la même. La densité de puissance de la cible et la pression partielle d'azote sont maintenues à $2,3 \text{ W.cm}^{-2}$ et 10% respectivement afin de permettre a priori l'obtention de revêtements de structure mixte h-TaN et fcc-TaN. Les autres paramètres expérimentaux restent conformes au protocole standard. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7. Paramètres de dépôt de TaN à pression de travail variable

Dépôt	Pression totale (Pa)	Pression partielle de N ₂ (%)	Densité de puissance de la cible (W/cm ²)	Tension d'auto-polarisation de la cible (V)	Distance cible-substrat (mm)
TaN	0,1	10	2,3	200	80
	0,5				
	1				

La Figure 2-8 présente les diffractogrammes des rayons X des revêtements obtenus. Le diffractogramme de la couche obtenue à 0,1 Pa, montre la formation exclusive de la phase h-TaN comme en témoignent les pics de diffraction des plans (110) et (220) à 34,34° et 72,21° respectivement et l'absence de pic correspondant à la phase fcc-TaN. Réciproquement, l'augmentation de la pression totale dans le réacteur à 1 Pa conduit à la présence exclusive de la phase fcc-TaN dans le revêtement, comme en témoignent les pics de diffraction des plans (200) et (400) à 41,48° et 89,96° respectivement.

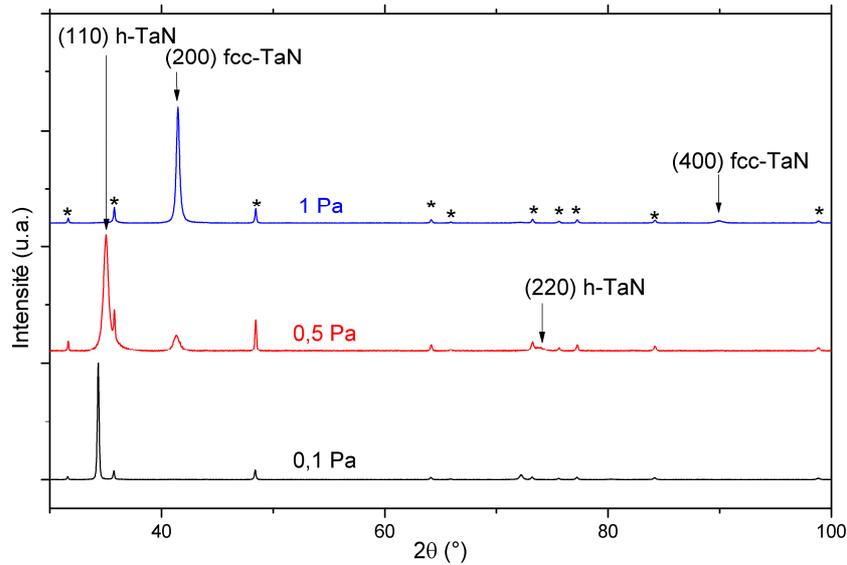


Figure 2-8. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TaN déposés à pression totale variable (* : WC)

Pour comprendre ces résultats, il convient de s'intéresser aux régimes de transport des espèces pulvérisées en fonction de la pression régnant dans l'enceinte du réacteur. En effet, il est généralement montré que leur libre parcours moyen, λ_{pm} , exprimé selon l'Équation 2-3, est inversement proportionnel à la pression totale, P_{tot} , et que le nombre de collision, n , qu'elles peuvent statistiquement subir durant leur trajet cible-substrat, exprimé selon l'Équation 2-4, augmente linéairement avec P_{tot} [118, 119].

$$\lambda_{pm} = \frac{k_B T_G}{\sqrt{2}(\pi r_G^2 + \pi r_M^2) P_{tot}} \quad \text{Équation 2-3}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T_G , la température du gaz en K et r_G et r_M , sont les rayons atomiques respectifs du gaz et du matériau pulvérisé.

$$n = \frac{P_{tot} \sigma d}{k_B T_G} \quad \text{Équation 2-4}$$

où d est la distance parcourue, T_G , la température du gaz en K et σ , la section efficace de collision pour des sphères rigides.

Ainsi, pour de faibles pressions de travail, ici de l'ordre de 0,1 Pa, les atomes pulvérisés atteignent le substrat quasiment sans collision : leur libre parcours moyen, évalué à environ 85 mm, étant du même ordre de grandeur que la distance inter-électrode égale à 80 mm. Ce calcul a été réalisé avec une température de gaz de 300 K et les rayons atomiques de l'argon et du tantale respectivement égaux à $1,88 \cdot 10^{-10}$ m et $1,457 \cdot 10^{-10}$ m. Dans ces conditions, l'énergie finale moyenne des espèces incidentes au substrat est sensiblement la même que leur énergie initiale c'est-à-dire que l'énergie qui leur a été fournie au cours du mécanisme de pulvérisation. Le h-TaN est donc stabilisé dans ces conditions. Toutes choses étant égales par ailleurs (géométrie de l'enceinte, autres paramètres expérimentaux...), elles correspondent à des conditions de haute énergie des particules incidentes à la surface du substrat. A l'inverse, lorsque $P_{\text{tot}} = 1$ Pa, le libre parcours moyen n'est plus que de l'ordre de 10 mm, donc très inférieur à la distance cible-substrat. Des phénomènes collisionnels entrent en jeu et l'énergie cinétique finale des espèces incidentes à la surface du substrat, E_f , s'en retrouve fortement réduite [118, 119]. En effet, d'après l'Équation 2-5, la perte d'énergie cinétique des espèces, au cours de leur trajet à travers le plasma, augmente avec le nombre de collisions subies. Dans ce cas, on observe la stabilisation de fcc-TaN.

$$E_f = (E_0 - k_B T_G) \exp \left[n \ln \left(1 - \frac{2\gamma}{(1 + \gamma)^2} \right) \right] + k_B T_G \quad \text{Équation 2-5}$$

où E_0 est l'énergie initiale des particules pulvérisées lorsqu'elles quittent la cible, γ , le rapport des masses atomiques des particules en collision, T_G , la température du gaz en K et n , le nombre de collision.

D'après ces considérations purement énergétiques, les résultats obtenus confirment donc ceux des paragraphes précédents relatifs à la stabilisation structurale de TaN par variation de la densité de puissance de la cible et de pression partielle d'azote : la structure hexagonale du TaN est obtenue préférentiellement dans les conditions de plus haute énergie des espèces arrivant sur le substrat et réciproquement la structure cubique faces centrées est stabilisée dans les conditions de plus basse énergie. Dans la littérature, il est intéressant de remarquer que les variations de pression totale sont souvent associées à des modifications microstructurale des couches minces. Ainsi, Nazon et al. et Kang et al. ont réalisé plusieurs dépôts de nitrure de tantale par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression de travail [10, 114]. Tous deux ont rapporté une diminution de la taille de grains avec l'augmentation de la pression de travail. Si Nazon et al. n'ont observé aucune variation de la structure de leurs films, qui restent fcc-TaN, entre 6,8 Pa à 24,6 Pa, Kang et al. ont quant à eux obtenu des films mixtes, composés de h-TaN et fcc-TaN, dont la proportion de la phase fcc-TaN augmente légèrement avec l'augmentation de la pression totale de 0,13 Pa à 1,19 Pa. Ces variations de structure suivent la même tendance que celles observées dans cette étude.

Il convient tout de même de mentionner que ces conclusions supposent que la variation de pression totale n'affecte pas radicalement les mécanismes de pulvérisation et de création d'espèces. En particulier, ce postulat, difficile à vérifier autrement que par caractérisation du plasma, ne nous permet pas de présager de l'influence réelle de la pression totale sur le flux N/Ta incident à la surface du substrat.

2.2.5 Influence de la distance entre la cible et le substrat

Pour aller plus loin dans la compréhension des phénomènes favorisant la formation d'une phase ou de l'autre, la distance entre la cible et le substrat a été modifiée. La variation de cette distance au cours du dépôt de TaN a permis d'en étudier l'impact sur la structure des revêtements élaborés. Les autres paramètres sont restés fidèles au protocole de référence. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 2-8. La vitesse de dépôt dépendant fortement de la distance cible-substrat (Figure 2-9), la durée des dépôts a été adaptée afin de maintenir une épaisseur de 1 µm des revêtements.

Tableau 2-8. Paramètres de dépôt de TaN à distance cible-substrat variable

Dépôt	Pression totale (Pa)	Pression partielle de N ₂ (%)	Densité de puissance de la cible (W/cm ²)	Tension d'auto-polarisation de la cible (V)	Distance cible-substrat (mm)
TaN	0,5	10	2,3	200	70
					80
					100
					115

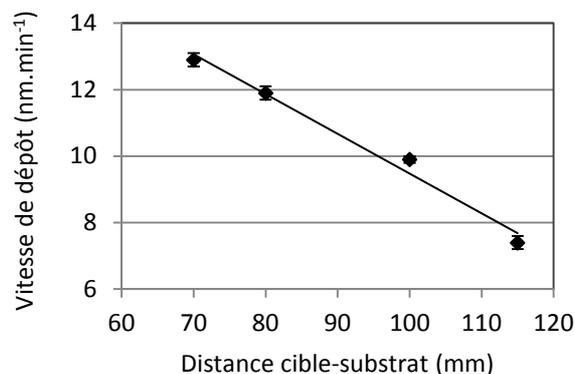


Figure 2-9. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance cible-substrat

La Figure 2-10 présente les diffractogrammes des rayons X des revêtements obtenus. L'augmentation de la distance cible-substrat induit également une modification de la structure des couches. Lorsque la distance cible-substrat est réduite, de sorte que le libre parcours moyen soit supérieur à la distance inter-électrodes, les atomes pulvérisés atteignent le substrat quasiment sans collision. Dans ces conditions, l'Équation 2-5 donne $E_f \approx E_0$ et la phase h-TaN est stabilisée préférentiellement. A l'inverse, lorsque la distance cible-substrat

est accrue et que par conséquent le libre parcours moyen devient inférieur à la distance inter-électrodes, selon les Équation 2-4 et Équation 2-5, la probabilité de collision entre particules pulvérisées et particules du plasma devient non négligeable, l'énergie cinétique des espèces incidentes à la surface du substrat, E_f , est réduite et la proportion de la phase fcc-TaN augmente. Sur la gamme de distances inter-électrodes autorisée par le réacteur utilisé dans ces travaux, des couches minces monophasées n'ont pu être déposées. En effet, pour assurer l'uniformité de recouvrement et d'épaisseur des couches minces déposées, la distance cible-substrat doit rester comprise entre 60 et 120 mm. On retiendra que ces résultats, en accord avec les tendances établies dans les paragraphes précédents, confirment l'importance du facteur énergétique puisque la modification de la distance cible-substrat n'induit, à priori, aucune modification de la composition en azote des couches minces. La structure hexagonale du TaN est donc obtenue préférentiellement dans les conditions de plus haute énergie des espèces et réciproquement la structure cubique faces centrées est stabilisée dans les conditions de plus basse énergie.

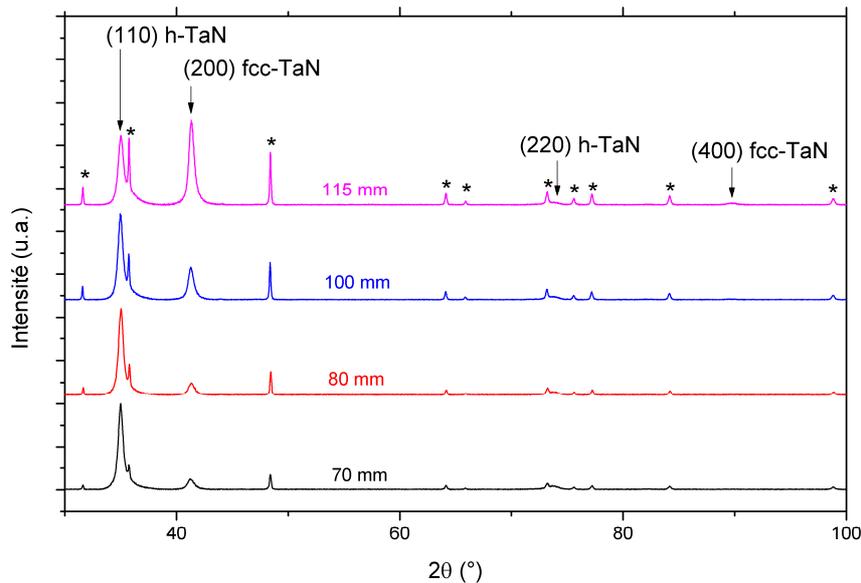


Figure 2-10. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TaN déposés à distance cible-substrat variable (* : WC)

2.2.6 Influence des autres paramètres

Comme mentionné dans le chapitre bibliographique, il est généralement admis, dans le cas de nitrures sujets à une transition de phase hexagonale à cubique faces centrées, à l'état massif ou en couches minces, que la mise en compression de la structure hexagonale permet une stabilisation de la structure cubique faces centrées [53, 58, 59]. Cette mise sous contrainte peut être le fruit du procédé – par *atomic peening* par exemple (Chapitre 1) –, ou résulter du mode de croissance propre des couches minces. Pour en témoigner, Poulon-Quintin ont observé la présence de fcc-TaN dans leurs systèmes de multicouches alternées TaN/ZrN, dont l'épaisseur de chaque couche a été réduite à quelques dizaines de nanomètre [4]. Ces auteurs

ont avancé que la stabilisation de la structure fcc-TaN, dans cette architecture particulière de revêtement, est rendue possible par le fort état de contrainte du système. Ce dernier résultant à la fois des contraintes thermomécaniques, générées par les différences de coefficient de dilatation thermique du TaN et du ZrN, et des contraintes de cohérences, dues aux différences de paramètres de maille entre les différents réseaux cristallins. En fait, l'étude des contraintes résiduelles présentes dans les couches minces, élaborées par pulvérisation cathodique, est une entreprise difficile tant les origines de ces contraintes sont multiples (Équation 2-6) et les moyens de les caractériser, délicats [120]. Dans cette étude, nous nous sommes simplement cantonnés à vérifier si des tendances globales de la relation entre les contraintes et la stabilisation structurale du TaN pouvaient être dressées.

$$\sigma = \sigma_{co} + \sigma_{th} + \sigma_{int} + \sigma_{ext} \quad \text{Équation 2-6}$$

- où – σ_{co} sont les contraintes de cohérence, dues aux discontinuités de paramètres de maille du substrat et de la couche mince ;
- σ_{th} sont les contraintes thermomécaniques, dues aux différences de coefficient de dilatation thermique du revêtement et du substrat, et de températures en cours de procédé ;
 - σ_{int} sont les contraintes intrinsèques, dues au mode de croissance du film ;
 - et σ_{ext} sont les contraintes extrinsèques, provoquées par l'interaction entre le film déposé et son environnement pendant ou après le dépôt notamment par incorporation d'impuretés (oxygène, hydrogène, eau, gaz inertes...). Ces dernières n'ont pas été étudiées ici.

Il a donc été décidé de réaliser des dépôts de TaN sur des substrats de nature différente. En effet, la nature du substrat influe non seulement sur les contraintes thermomécaniques, mais aussi sur les contraintes d'adaptation des réseaux cristallins du substrat et de la couche mince. A noter que la nature chimique du substrat induit également des différences d'énergie de surface qui jouent sur la mobilité surfacique des adatoms. Tous ces paramètres peuvent avoir une répercussion sur l'état de contrainte de la couche mince et donc potentiellement sur la stabilisation préférentielle d'une structure ou de l'autre du TaN. Afin de vérifier ces hypothèses, divers dépôts de TaN dans les conditions standards (Tableau 2-1), sur du nitrure d'aluminium, du WC-6%Co, du WC-12%Co, du cobalt et du cuivre ont ainsi été réalisés.

Les paramètres de maille des différents substrats utilisés dans ce calcul sont résumés sur la Figure 2-11 (a). Un exemple de désaccord des paramètres de maille a_i entre les différentes structures a été estimé à partir de l'Équation 2-7 [120]. Cette équation, bien que très simplificatrice, permet d'illustrer notre propos et les différences de désaccord potentielles. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 2-11 (b).

$$f = \frac{a_{substrat} - a_{couche}}{a_{substrat}} \times 100 \quad \text{Équation 2-7}$$

où $a_{substrat}$ et a_{couche} sont les paramètres de maille libres de contrainte du substrat et de la couche respectivement.

Quelle que soit la nature du substrat, on note l'importance de ces désaccords paramétriques, plusieurs dizaines de % en valeur absolue, avec $f < 0$. Il est généralement admis que des désaccords négatifs seraient à l'origine de contraintes en compression dans la couche mince [90, 120]. En tout état de cause, ces différences de désaccords paramétriques, ainsi que les déformations qu'ils génèrent, laissent présager d'états de contrainte de cohérence, σ_{co} , différents en fonction du système considéré.

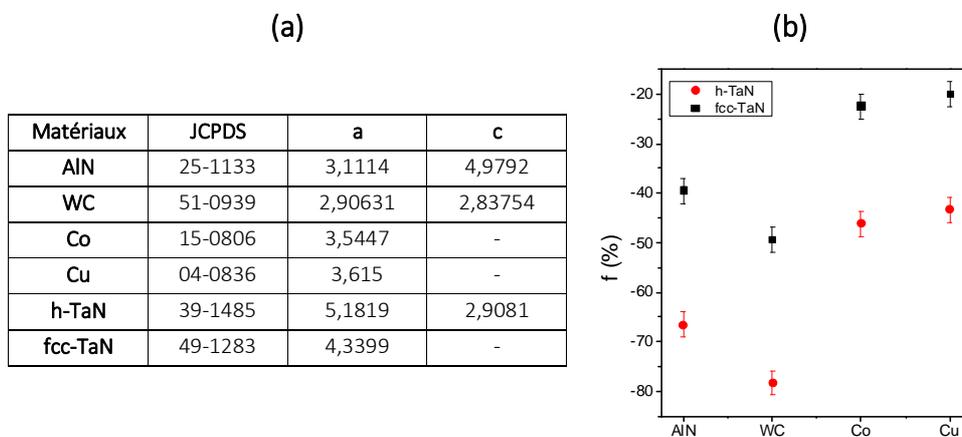


Figure 2-11. (a) : Paramètres de maille des différents substrats testés et ceux des structures de TaN – (b) : Estimation du désaccord de maille des réseaux cristallins entre la couche de TaN déposée et différents substrats (AlN, WC, Co et Cu)

Les contraintes thermomécaniques résiduelles σ_{th} dans la couche intermédiaire en TaN, du fait de son refroidissement à température ambiante après son élaboration à 400°C, ont été estimées à l'aide du logiciel de modélisation par éléments finis COMSOL Multiphysics®. Pour plus de précisions sur les modalités de cette modélisation et le maillage utilisé, le lecteur est invité à consulter l'Annexe III. On précisera simplement, dans ce paragraphe, que l'épaisseur de la couche de TaN est fixée à 1 μm conformément aux épaisseurs observées expérimentalement. Les propriétés mécaniques et thermiques des différents matériaux mis en jeu, nécessaires aux calculs, sont répertoriées dans le Tableau 2-9. On mentionnera le recours inévitable aux propriétés thermomécaniques du h-TaN massif puisque ni celles de h-TaN ni celles de fcc-TaN en couches minces ne sont connues. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure 2-12. Ils permettent de constater que des contraintes thermomécaniques résiduelles importantes existent dans les dépôts de TaN. En fonction de la nature du substrat, elles sont soit en tension (sur AlN, WC-6%Co et WC-12%Co), soit en compression (sur Co et Cu).

La quantification des proportions massiques relatives des deux structures de TaN a ensuite été déduite des diffractogrammes des rayons X, réalisés sur les revêtements obtenus expérimentalement sur chacun des substrats (Figure 2-12), par la méthode RIR explicitée précédemment (Équation 2-1 et Équation 2-2). On estime $W_{fcc-TaN}$ à 6%, 8%, 7%, 8% et 9% lorsque la couche de TaN est déposée sur AlN, WC-6%Co, WC-12%Co, Co et Cu respectivement. Compte tenu de la méthode utilisée, les proportions de $W_{fcc-TaN}$ calculées ne permettent pas de mettre en avant un quelconque effet des contraintes de cohérence et/ou thermomécaniques, sur la stabilisation structurale du TaN. En effet, quel que soit le matériau utilisé en substrat, la composition de la couche de TaN est sensiblement la même.

Tableau 2-9. Propriétés thermomécaniques des différents substrats testés [1, 3, 7]

Matériau	Densité	Température de fusion (°C)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹)	Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson
h-TaN	14,3	3093	8,78	8,0	350-450	0,35
AlN	3,16	2200	180-220	2,7	315	0,25
WC-6%Co	14,9	Décohésion du cermet à partir de 1400°C	100	5,4	640	0,22
WC-12%Co	14,6		100	5,8	530	0,23
Co	8,80	1493	100	12,5	211	0,32
Cu	7,94	1085	385	16,4	110	0,36

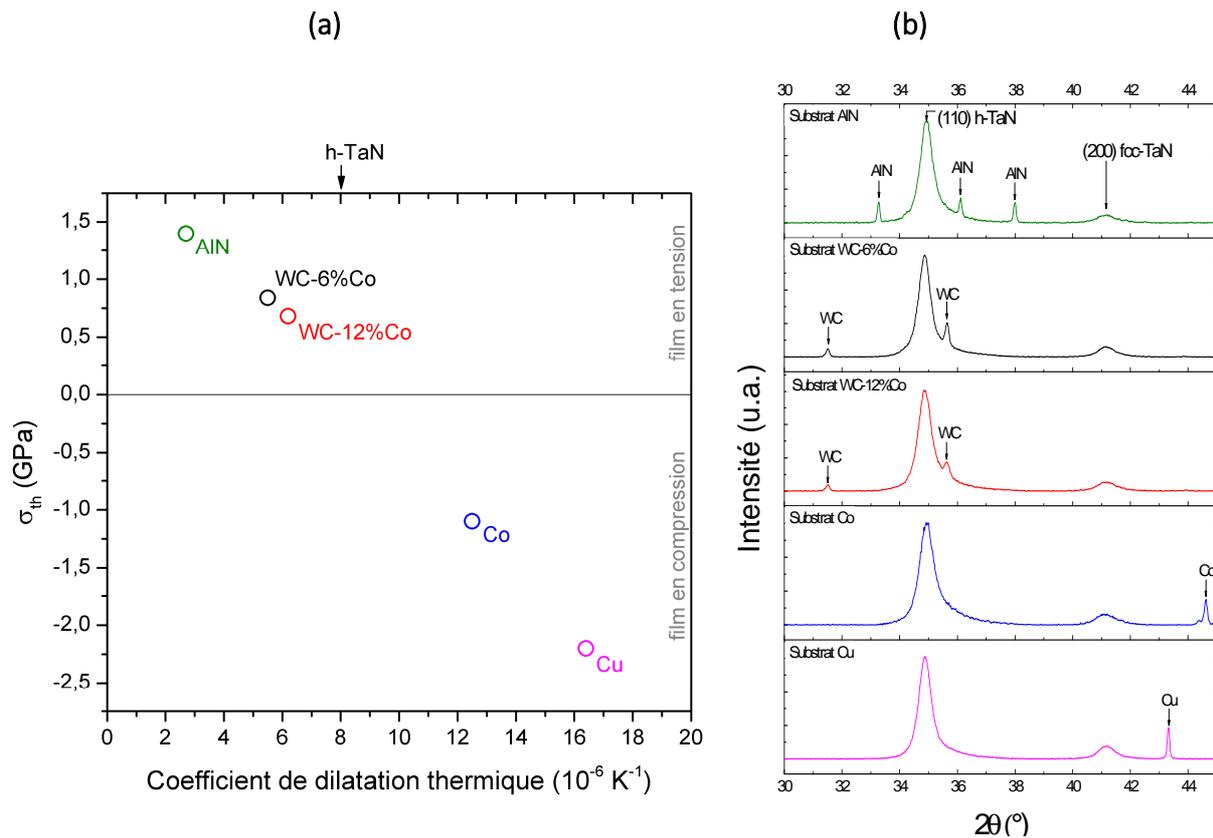


Figure 2-12. (a) : Contraintes thermomécaniques calculées à T_{amb} dans la couche intermédiaire de TaN déposée à $T_s = 400^\circ C$ en fonction du coefficient de dilatation thermique du substrat – (b) : Diffractogrammes des rayons X des revêtements de TaN déposés en fonction du substrat

Par suite, l'influence de la température du substrat a été expérimentée par la mise en œuvre de dépôts de TaN à température ambiante. La diminution de la température du substrat de $400^\circ C$ à $20^\circ C$ entraîne à la fois une réduction significative de l'amplitude des contraintes thermomécaniques dans le revêtement et une diminution de la mobilité surfaciques des adatoms. Dans les conditions de dépôt à température ambiante, les substrats n'ont pas été chauffés intentionnellement. Un échauffement induit par le plasma, estimé à $50^\circ C$ par un thermocouple placé en contact avec le substrat, a toutefois été observé. Si la modification de la température n'a pas changé la structure des revêtements obtenus, l'intensité des pics de diffraction et leur largeur à mi-hauteur ont respectivement diminué et augmenté (Figure 2-13). Ceci traduit une réduction de la taille des domaines diffractant et une moindre cristallisation des phases en présence qui peut être la conséquence directe de la diminution de la mobilité surfacique des adatoms. Dans la gamme de température mise en œuvre ici, cette modification de mobilité est suffisante pour changer la cristallinité des revêtements mais pas leur structure. Shin et al. ont étudié l'influence de la température sur la structure de couches minces de TaN, sur une gamme de température plus large [41]. En dessous de $600^\circ C$, leurs couches minces se composent de fcc-TaN, pour des températures comprises entre 600 et $800^\circ C$, leur composition est mixte fcc-TaN et h-TaN, au-delà de $800^\circ C$, la phase h-TaN devient majoritaire bien que non exclusive. Bien que ces résultats confirment ceux décrits

dans les paragraphes précédents et l'analyse fournie – dans le sens où l'énergie fournie au système joue un rôle prépondérant dans la stabilisation structurale du TaN – ils n'ont pu être reproduits dans le cadre de cette étude.

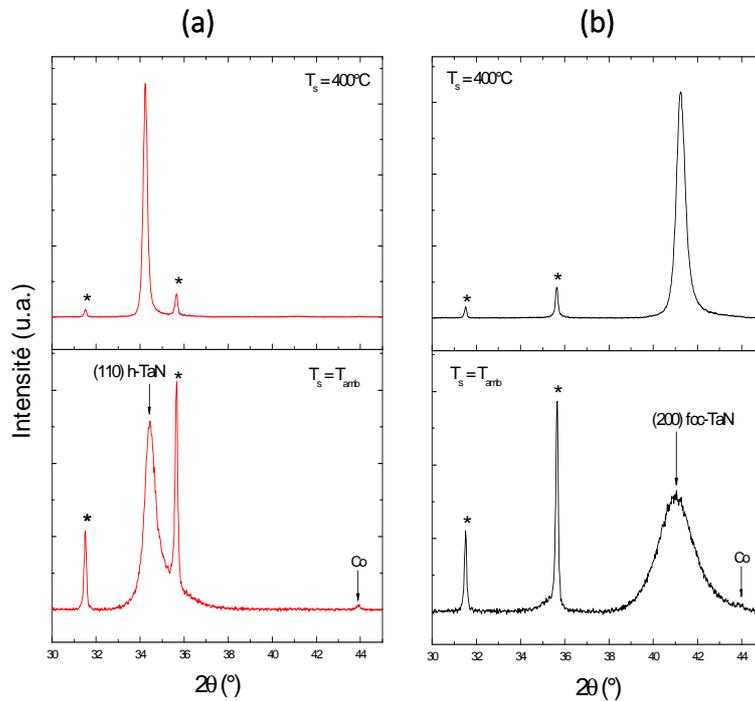


Figure 2-13. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de (a) : h-TaN obtenu à $p_w = 2,9 \text{ W.cm}^{-2}$ et (b) : fcc-TaN obtenu à $p_w = 1,1 \text{ W.cm}^{-2}$ en fonction de la température du substrat (* : WC)

Nous avons donc montré que ni les contraintes de cohérence, ni les contraintes thermomécaniques (contrôlées conjointement par la nature du substrat et les variations de température du substrat au cours du procédé) n'influent sur la structure de la couche intermédiaire de TaN. Par suite, nous nous sommes intéressés à l'influence des contraintes intrinsèques σ_{int} . L'origine physique de ces contraintes intrinsèques est intimement liée au mode de croissance du film (bombardement du film pendant son dépôt, microstructure colonnaire) [120]. Ainsi, des dépôts de TaN ont été réalisés, à température ambiante (d'où une faible contribution des contraintes thermomécaniques aux contraintes résiduelles), sur des substrats fins et flexibles (feuilles d'aluminium de $250 \mu\text{m}$ d'épaisseur). L'emploi de tels substrats devrait permettre une relaxation, par déformation mécanique du substrat, des contraintes présentes dans la couche mince. Les résultats obtenus montrent effectivement une forte déformation convexe du substrat, synonyme de la relaxation des contraintes en compression des couches minces élaborées. La Figure 2-14 présente les diffractogrammes de ces revêtements. Aucune modification de la structure des revêtements, du fait de la relaxation de ces contraintes n'a été observée. Dans les conditions expérimentales, de densité de puissance de la cible permettant la stabilisation de h-TaN, on obtient bien une couche monophasée h-TaN, et réciproquement pour fcc-TaN.

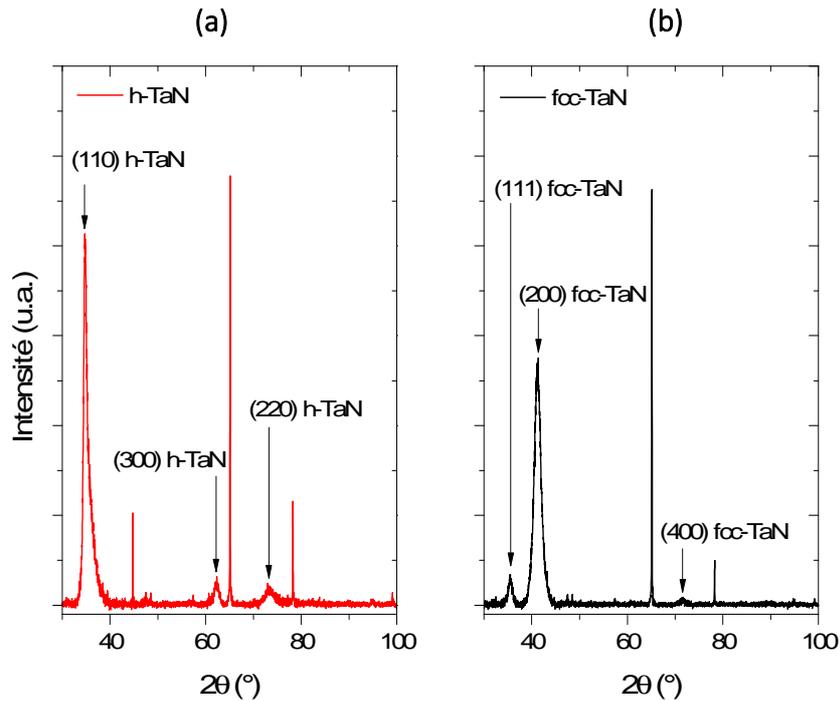


Figure 2-14. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de (a) : h-TaN obtenu à $p_w = 2,9 \text{ W.cm}^{-2}$ et (b) : fcc-TaN obtenu à $p_w = 1,1 \text{ W.cm}^{-2}$ obtenus à T_{amb} sur substrats fins et flexibles (pour plus de lisibilité, les pics non indexés correspondent à ceux du substrat Al (JCPDS 04-0787) et Al_2O_3 (JCPDS 52-0803))

Au vu de tous ces résultats, il semblerait que les contraintes, qu'elles soient en tension, en compression ou nulles, n'influencent pas sur la structure du TaN résultante. Ce sont donc bien les paramètres du procédé qui contrôlent la structure h-TaN ou fcc-TaN obtenue.

2.3 MECANISMES INTRINSEQUES DE STABILISATION DE h-TaN ET fcc-TaN PAR PVD

Nous avons entrepris de relier les paramètres expérimentaux, et leurs conséquences physiques sur le dépôt, à la structure finale de la couche de TaN. Nous avons ainsi observé que dans les conditions de forte énergie des particules incidentes et/ou de faible flux N/Ta incident à la surface du substrat, c'est-à-dire dans les conditions de forte densité de puissance de la cible, de faible pression partielle d'azote, de faible pression totale ou de faible distance cible-substrat, la structure h-TaN est stabilisée préférentiellement. A l'inverse, la structure fcc-TaN est stabilisée dans les conditions de faible énergie des particules incidentes et/ou de fort flux N/Ta incident à la surface du substrat. Deux approches complémentaires, pouvant expliquer la stabilisation d'une phase de TaN au détriment de l'autre, ressortent de cette étude. La première est une approche énergétique, la seconde est relative à la composition en azote de la couche mince. Si les influences respectives de chacun des paramètres d'élaboration étudiés ont été présentées distinctement dans les paragraphes précédents, la complexité du système étudié a également été mise en avant. En effet, les phénomènes impliqués au cours du procédé de pulvérisation cathodique ne sont pas rigoureusement indépendants les uns des autres. Or, certains paramètres influent conjointement sur l'énergie des particules incidentes et sur le flux N/Ta à la surface du substrat, rendant délicate la dé-

corrélation de l'influence de chacun de ces facteurs et l'identification de celui à l'origine de la stabilisation structurale du TaN. C'est notamment le cas de la densité de puissance de la cible et de la pression partielle d'azote. Ainsi :

- un accroissement de la densité de puissance de la cible induit nécessairement une augmentation de l'énergie cinétique des espèces éjectées de la cible. De plus, puisque plus d'espèces métalliques sont éjectés de la cible, lorsque p_w augmente, à flux d'azote constant, une plus grande proportion d'atomes métalliques est présente dans le plasma. Le flux N/Ta incident à la surface du substrat s'en retrouve réduit. Réciproquement lorsque p_w diminue ;
- une augmentation de la pression partielle d'azote induit une augmentation de la concentration en azote du dépôt. D'autre part, lorsque P_{N_2} augmente, une plus grande proportion de l'énergie du plasma est consommée pour dissocier les molécules de diazote. Ces collisions supplémentaires diminuent la température du plasma. L'énergie des particules incidentes à la surface du substrat peut s'en retrouver réduite. Réciproquement lorsque P_{N_2} diminue.

Toutefois, la pression totale et la distance entre la cible et le substrat ne semblent influencer que sur l'énergie des particules et non sur le rapport N/Ta. Dans ces deux cas, ce serait donc uniquement le facteur énergétique qui gouvernerait la stabilisation du h-TaN ou du fcc-TaN.

D'un point de vue énergétique, nous avons observé que la structure h-TaN est stabilisée dans les conditions de forte énergie des particules incidentes ; réciproquement, fcc-TaN est stabilisée dans les conditions de faible énergie des particules incidentes. Cette observation peut paraître surprenante : la phase basse température est obtenue dans les conditions de haute énergie et inversement. Sur la base des travaux menés par W. Ensinger, relatifs à la structure de couches minces de TaN obtenues par évaporation, un mécanisme de stabilisation structurale est proposé de manière schématique sur la Figure 2-15, où les atomes de tantale et d'azote ne sont pas différenciés [121].

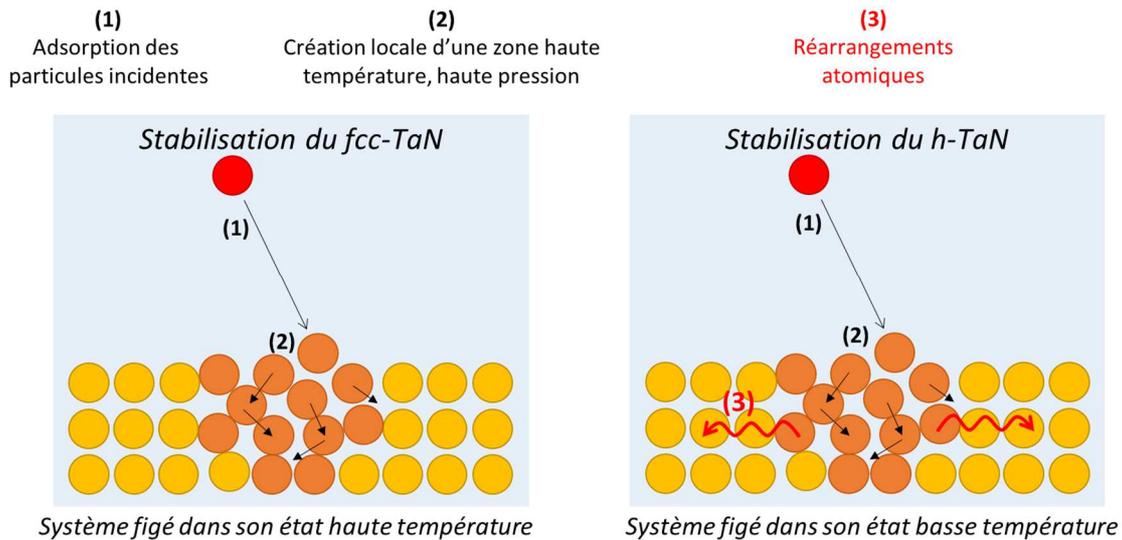


Figure 2-15. Représentation schématique des mécanismes énergétiques de stabilisation de fcc-TaN et h-TaN

Dans ce mécanisme, l'énergie nécessaire pour faire croître une phase ou l'autre provient du bombardement du film en croissance par des particules énergétiques. Lorsque les particules de haute énergie heurtent la surface du substrat (Figure 2-15 (1)), des transferts d'énergie et des collisions en cascade se produisent. Ils sont à l'origine non seulement de l'adsorption des particules incidentes mais provoquent également des sauts de position des atomes déjà présents sur le substrat ou le film en croissance (Figure 2-15 (2)), sur des durées très courtes de l'ordre de 10^{-12} s [121]. Ainsi, à l'instant où le nitrure est formé, le système, dans un état de haute température, est ramené à un état de plus faible énergie en un laps de temps qui ne lui permet pas un réarrangement de ses atomes tel qu'il aurait été possible sous des conditions contrôlées par la thermodynamique. Le système est figé dans son état haute température et la phase fcc-TaN est obtenue. Pour bien l'illustrer, nous avons calculé l'évolution de l'énergie de Gibbs des deux structures de TaN en fonction de la température, à partir des données thermodynamiques déterminées par Frisk [17]. Comme le montre la Figure 2-16, la phase fcc-TaN est métastable dans les conditions de température du substrat mises en jeu ici. En effet, à $T_s = 400^\circ\text{C}$, la phase h-TaN présente une énergie de Gibbs négative bien plus importante que celle de la phase fcc-TaN. Ce sont donc bien les processus se produisant à l'échelle atomique et dépendants des paramètres du procédé qui permettent la stabilisation du fcc-TaN. C'est ce qui a été observé dans les conditions de faible énergie des particules incidentes : faible densité de puissance de la cible, forte pression partielle d'azote, forte pression totale et forte distance cible-substrat. Un apport accru d'énergie incidente permet un retour du système à sa forme stable thermodynamiquement, h-TaN, grâce à une plus grande mobilité des adatoms en surface et des temps de réarrangement atomique plus longs (Figure 2-15 (3)). C'est ce qui a été observé dans les conditions de forte énergie des particules incidentes : forte densité de puissance de la cible, faible pression partielle d'azote, faible pression totale et faible distance cible-substrat. De ce point de vue, il est

schématiquement possible de faire une analogie entre la stabilisation des deux structures de TaN par pulvérisation cathodique et les hypertrempe permettant l'obtention de verres métalliques. La stabilisation de la structure fcc-TaN est assimilable à une cristallisation polymorphe c'est-à-dire à une hypertrempe à vitesse de refroidissement « rapide » n'autorisant pas de diffusion atomique à longue distance. A l'inverse, l'obtention de la structure h-TaN est comparable à une cristallisation primaire dans laquelle les cinétiques de cristallisation sont plus longues permettant ainsi aux mécanismes de diffusion atomique à longue distance d'avoir lieu [122].

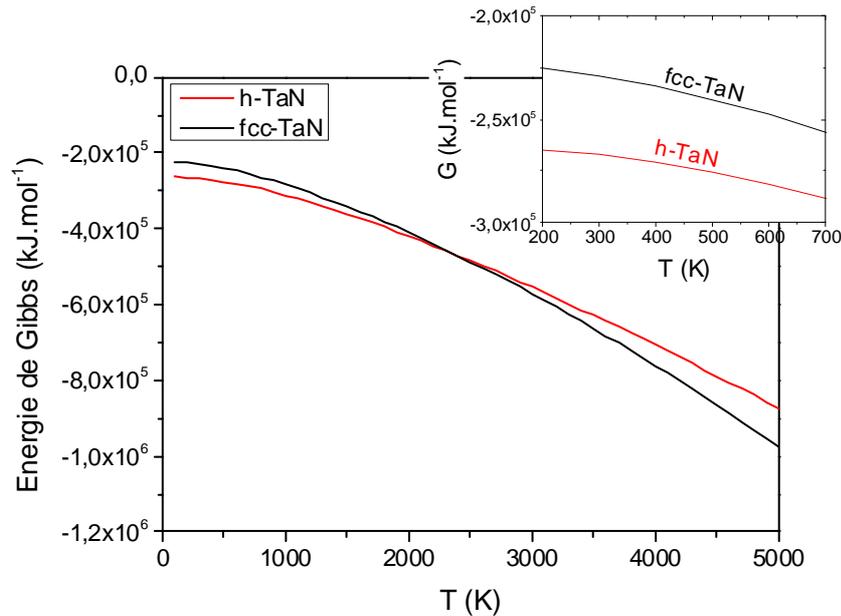


Figure 2-16. Evolution des énergies de Gibbs de h-TaN et fcc-TaN calculées à la pression atmosphérique – l'insert constitue un élargissement sur la gamme de température du substrat utilisée dans cette étude

D'un point de vue stœchiométrique, nous avons observé que la structure h-TaN est stabilisée dans les conditions de faible flux N/Ta incident à la surface du substrat et qu'elle présente une concentration en azote inférieure à celle de la structure fcc-TaN (Figure 2-6). Réciproquement, fcc-TaN est stabilisée dans les conditions de fort flux N/Ta incident à la surface du substrat. Dans la mesure où ces couches minces sont élaborées hors état d'équilibre thermodynamique, la comparaison de leur composition respective avec celles présentées dans le diagramme de phase du système Ta-N, est discutable. Il est toutefois intéressant de remarquer que, puisque h-TaN et fcc-TaN présentent des domaines d'écart à la stœchiométrie différents sur le diagramme binaire Ta-N (Figure 1-2), il n'est donc pas tout à fait étonnant que ces deux structures soient synthétisées dans des conditions de composition de l'atmosphère réactive différentes. En examinant plus spécifiquement la cristallographie des structures les plus stables du système Ta-N, déterminées par calculs ab-initio des enthalpies de formation à 0 K en fonction de la fraction volumique d'azote (Figure 2-17), Violet et al. ont établi que dans les composés, Ta₅N₆ et Ta₄N₅, qui présentent les enthalpies de

formation les plus faibles, les atomes de tantale sont au centre d'un octaèdre d'atomes d'azote, eux-mêmes entourés de cinq atomes de tantale [123].

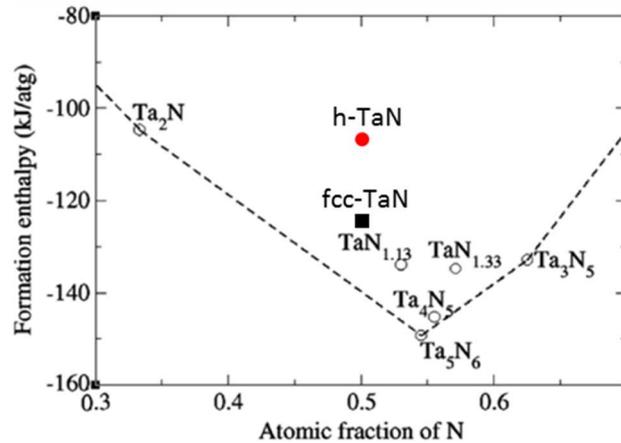


Figure 2-17. Enthalpies de formation à 0 K de différents nitrures de tantale déterminées par calculs ab-initio – Les phases Ta_5N_6 et Ta_4N_5 présentent les enthalpies de formation les plus faibles, les phases stœchiométriques h-TaN et fcc-TaN possèdent des enthalpies de formation élevées [123]

Dans la phase cubique faces centrées, les atomes d'azote sont au centre d'un octaèdre d'atomes de tantale et par conséquent, entourés de six atomes de tantale (Figure 2-18). Ainsi, l'apparition de lacunes de tantale fait chuter le nombre de coordination des atomes d'azote voisins de six à cinq, imitant ainsi la géométrie des composés les plus stables Ta_5N_6 et Ta_4N_5 .

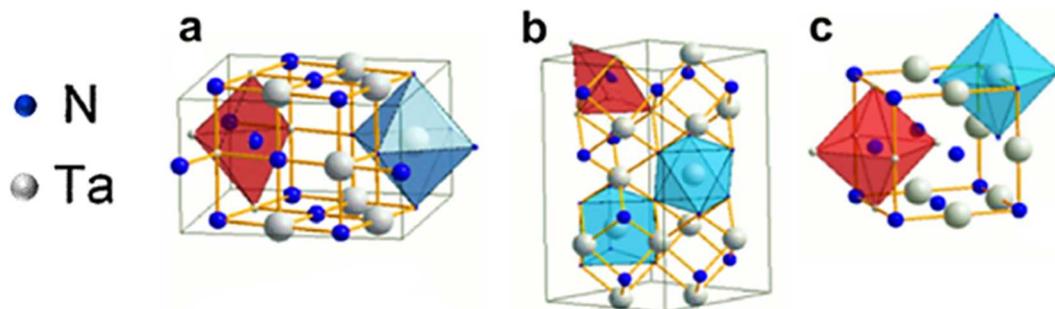


Figure 2-18. Structures cristallographiques de (a) Ta_4N_5 , (b) Ta_5N_6 et (c) fcc-TaN – Les atomes de tantale sont entourés de six atomes d'azote dans les trois structures (en bleu). Les atomes d'azote sont entourés de cinq atomes de tantale (en rouge) dans les structures présentant les plus faibles enthalpies de formation ((a) et (b)), et entourés de six atomes de tantale dans la structure fcc-TaN, présentant une enthalpie de formation plus élevée (c) [123]

Pour corroborer ces hypothèses, Grumski et al. se sont attachés à étudier la stabilité des phases stœchiométriques du nitrure de tantale [16]. Leurs résultats démontrent que la phase fcc-TaN présente une enthalpie de formation de lacune de tantale négative et de valeur absolue élevée. La présence de lacunes de tantale serait donc favorable à la stabilisation de la phase cubique faces centrées [16, 123]. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus dans cette étude : la stabilisation de la phase fcc-TaN étant favorisée dans les conditions expérimentales de fort flux N/Ta à la surface du substrat (faible densité de puissance de la cible et forte pression partielle d'azote, faible pression totale) et la composition chimique en azote de la couche formée étant supérieure à celle de h-TaN. A

l'inverse, dans la structure h-TaN, les atomes d'azote ne sont entourés que de cinq atomes de Ta (Figure 2-19) ; la phase hexagonale du TaN, exhibe une énergie de formation de lacunes en tantale et en azote positive [16, 121]. Ces résultats suggèrent que cette phase n'existe que sur une faible gamme de composition, en accord avec le diagramme de phase du système Ta-N (Figure 1-2). D'où sa stabilisation dans les conditions de moindre flux N/Ta à la surface du substrat.

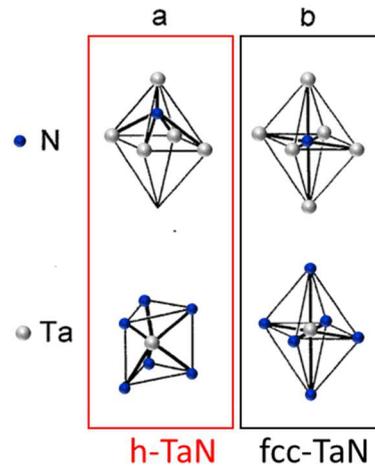


Figure 2-19. Arrangements cristallographiques des atomes d'azote et de tantale dans les structures (a) h-TaN et (b) fcc-TaN – Les atomes d'azote sont entourés de cinq atomes de tantale dans h-TaN contre six dans fcc-TaN. Les atomes de tantale sont entourés de six atomes d'azote dans les deux structures [121]

Au vu de l'ensemble de ces résultats et analyses, nous avons dressé une cartographie récapitulative des relations phénoménologiques entre les paramètres expérimentaux et la stabilisation structurale de TaN (Figure 2-20), faisant ressortir les deux approches énergétique et stœchiométrique retenues et l'hypothèse écartée de l'effet des contraintes.

On retiendra finalement que les mécanismes de stabilisation structurale du TaN sont intimement liés à la mobilité des adatoms en surface, contrôlée notamment par le biais de l'énergie cinétique des particules incidentes, et à la composition en azote du dépôt. Il n'est toutefois pas possible de dire si ces deux mécanismes sont couplés ou dissociables avec les informations dont nous disposons.

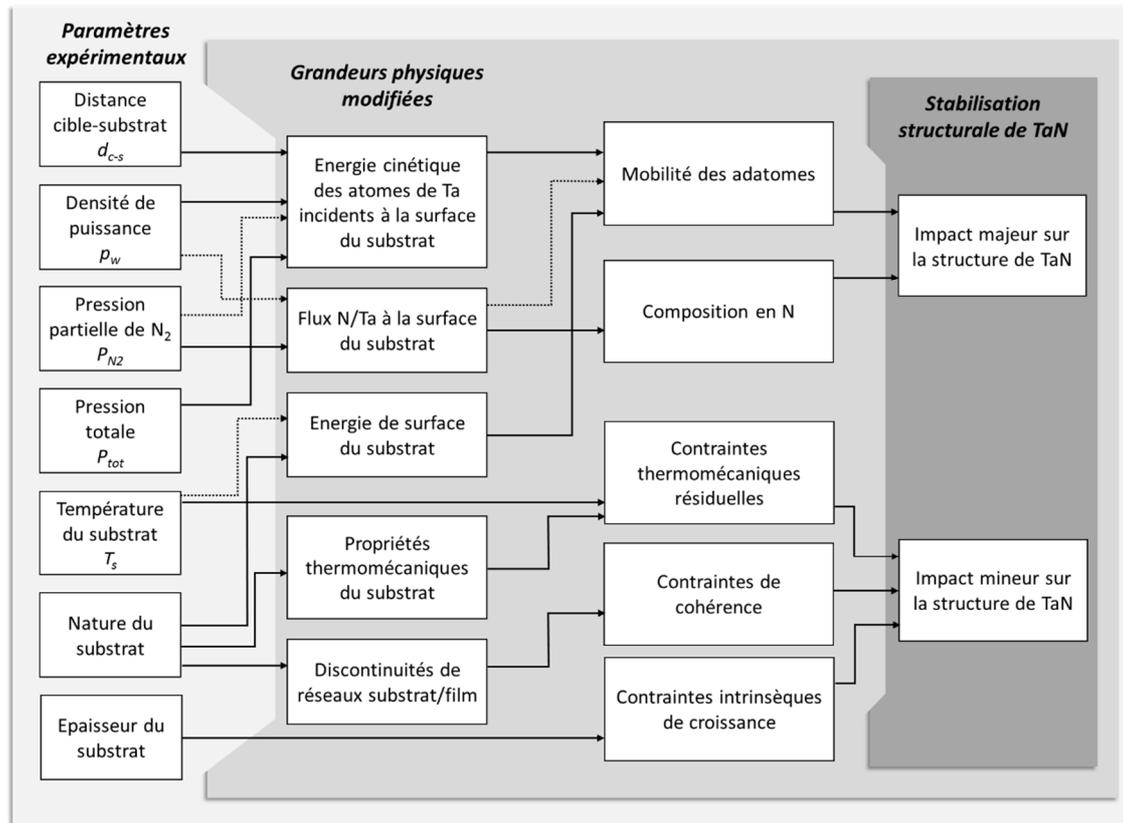


Figure 2-20. Illustration schématique des relations phénoménologiques entre les paramètres expérimentaux et la stabilisation structurale de TaN, déduites des résultats expérimentaux et analyses de ce chapitre

2.4 STABILITE THERMIQUE DES REVETEMENTS h-TAN ET fcc-TAN

Au cours de leur cycle de vie, les couches intermédiaires de TaN sont exposées à de fortes élévations de température, que ce soit lors du procédé de synthèse des revêtements diamantés subséquents ou de l'utilisation industrielle visée c'est-à-dire en conditions d'usinage. Leur comportement en température a donc été évalué dans le but de juger de leur stabilité thermique, de confirmer leur propriété barrière de diffusion au cobalt et de mettre à jour d'éventuelles transitions de phase $h - TaN \leftrightarrow fcc - TaN$ activées thermiquement. Les couches minces de h-TaN et fcc-TaN monophasées, obtenues par modification de la densité de puissance de la cible, ont ainsi été soumises à une rampe de température de 1°C/min, de l'ambiante à 1500°C sous un vide secondaire de 7.10^{-5} mbar, dans un four équipé d'un diffractomètre. Pendant le chauffage, un maintien en température a été respecté tous les 100°C afin de permettre l'acquisition in situ d'un diffractogramme des rayons X des revêtements sur la fenêtre angulaire $30^\circ < 2\theta < 45^\circ$ (Figure 2-21 et Figure 2-22). Aucune transition de la phase hexagonale à la phase cubique faces centrées (ou inversement) n'est constatée sur la gamme de température étudiée. A partir de 900°C, on note l'apparition d'une raie de diffraction à $2\theta = 34,88^\circ$ sur le diffractogramme de la couche intermédiaire h-TaN. Cette raie sera indexée dans le paragraphe suivant comme appartenant au réseau de diffraction du TaC (Figure 2-23). Les deux phases restent stable jusqu'à 1000°C. Au-delà, une

forte dégradation des couches minces est observée ; la présence d'oxygène résiduel dans l'atmosphère au cours du traitement thermique provoque leur oxydation et elles finissent par se délaminer.

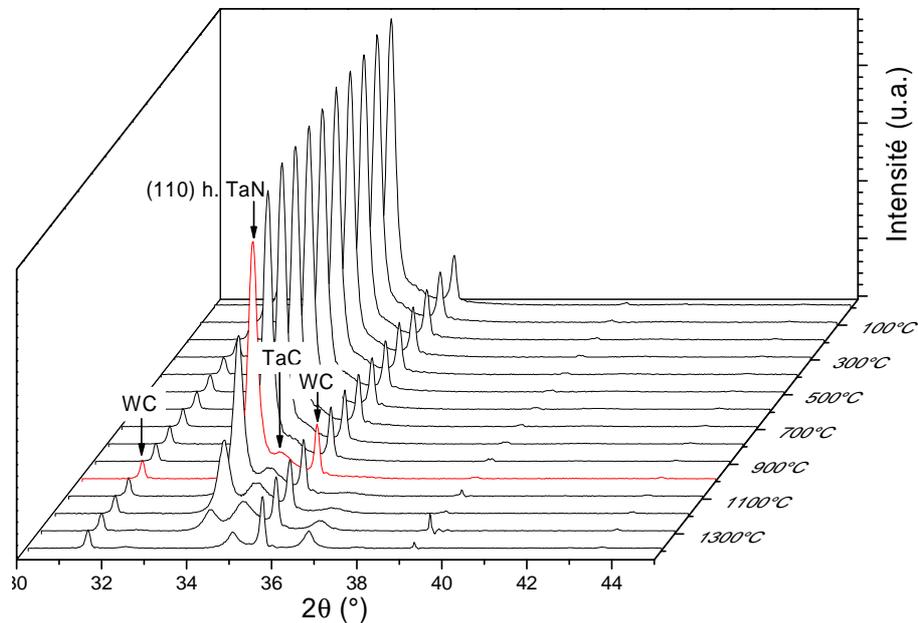


Figure 2-21. Diffractogrammes des rayons X en température du revêtement h-TaN

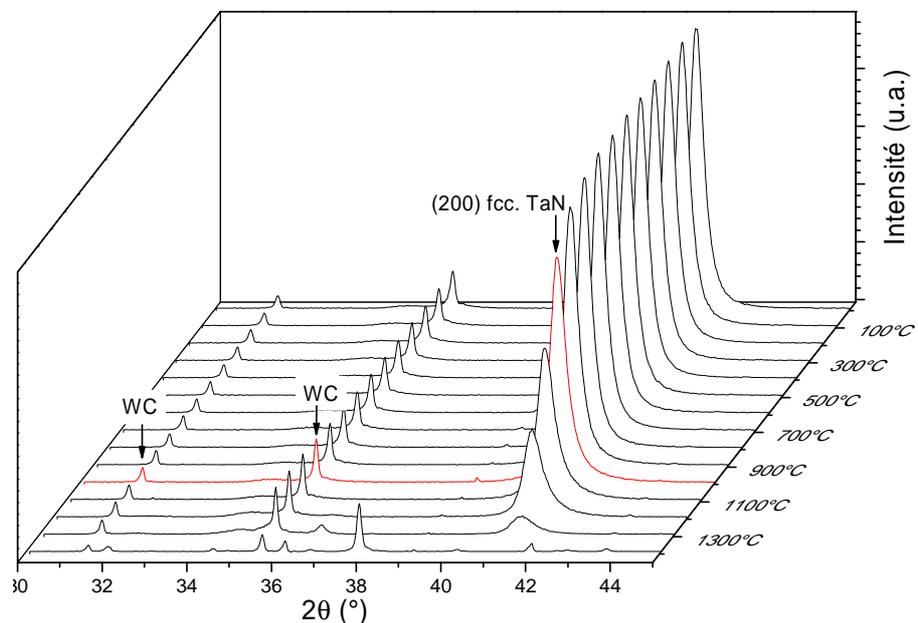


Figure 2-22. Diffractogrammes des rayons X en température du revêtement fcc-TaN

Comme il a été évoqué précédemment, les dépôts de diamant CVD s'effectuent à des températures de substrat de 800°C. Un recuit de 48 h, correspondant à la durée de dépôt la plus longue utilisée dans ce manuscrit, des couches minces de h-TaN et de fcc-TaN, sous atmosphère inerte d'hélium à 800°C, a été réalisé. La tenue en température des revêtements

est validée puisqu'après recuit, ils ne présentent ni fissure, ni délamination. L'absence de migration du cobalt a été vérifiée par cartographie MEB-EDX de la surface des revêtements et par profil AES en profondeur (Figure 2-24 et Figure 2-26).

La Figure 2-23 présente un comparatif des diffractogrammes des rayons X du revêtement h-TaN avant et après recuit. Après recuit du h-TaN, un léger déplacement vers les grands angles du pic (110) h-TaN est observable. Sa position passe de $2\theta = 34,26^\circ$ à $2\theta = 34,33^\circ$ (position théorique : $2\theta = 34,52^\circ$). Ce déplacement peut traduire une relaxation des contraintes générées lors de la croissance du revêtement h-TaN par PVD. De plus, les raies de diffraction à $2\theta = 35,17^\circ, 40,54^\circ, 70,19^\circ, 74,34^\circ$ témoignent de l'apparition du carbure de tantale, TaC, déjà observé précédemment sur les diffractogrammes in situ en température du revêtement de h-TaN. L'atmosphère de recuit étant exempt de carbone, la seule source de carbone disponible est le substrat composé de WC. Toutefois, aucun signe évident de décarburation du WC (pas d'apparition de W ni des intermétalliques $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) n'a été décelé par DRX. Un profil AES en profondeur du revêtement h-TaN après recuit confirme l'existence d'une zone de diffusion du carbone dans le revêtement à partir du substrat WC-Co (Figure 2-24) ; il peut être comparé avec celui de la Figure 2-6, obtenu avant recuit. Ainsi, une carburation partielle du revêtement h-TaN à partir de l'interface avec le substrat est possible dès 800°C . Cette carburation du revêtement h-TaN sera abordée plus en détail dans le Chapitre 4.

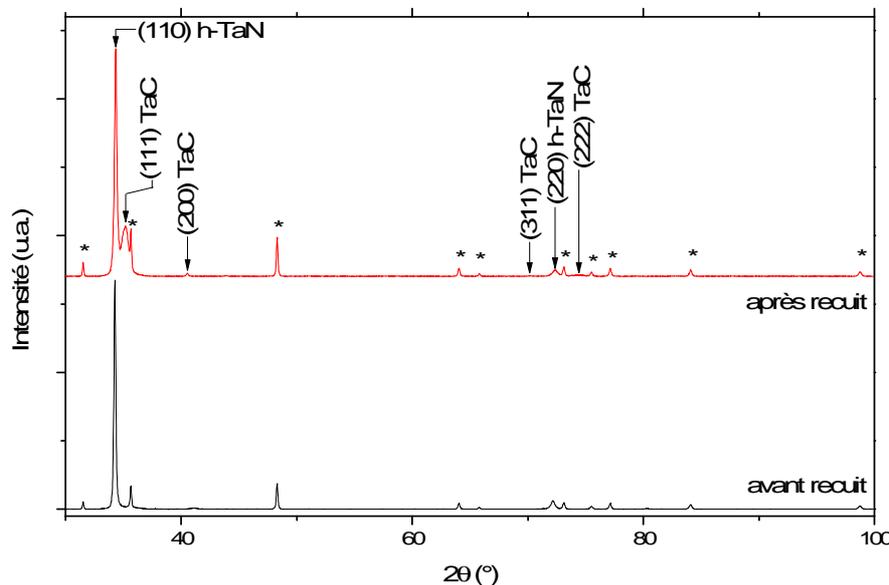


Figure 2-23. Diffractogrammes des rayons X du revêtement de h-TaN avant et après recuit sous atmosphère contrôlée d'hélium (* : WC)

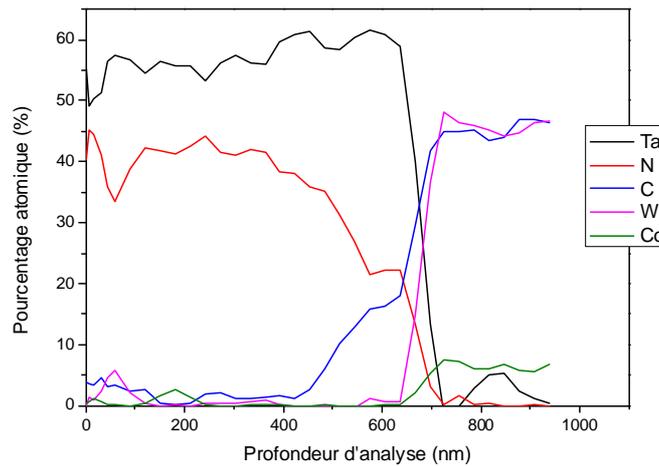


Figure 2-24. Profil AES en profondeur d'un revêtement de h-TaN après recuit sous He (épaisseur initiale du revêtement : 700 nm)

La Figure 2-25 présente un comparatif des diffractogrammes des rayons X du revêtement fcc-TaN avant et après recuit. Une modification de sa composition apparaît. Elle se matérialise par un important déplacement vers les grands angles de la position du pic (200) fcc-TaN qui passe de $2\theta = 41,24^\circ$ à $2\theta = 41,61^\circ$ (position théorique : $2\theta = 41,61^\circ$) ainsi que l'apparition de raies de diffraction caractéristiques de la présence de Ta_5N_6 respectivement à $2\theta = 34,59^\circ$, $38,80^\circ$ et $43,60^\circ$. Une explication possible serait la présence d'azote en excès dans le fcc-TaN, provoquant une distorsion de la maille cristalline. Le recuit entrainerait une transformation de phase et la formation de Ta_5N_6 , plus stable selon la Figure 2-17. Ce processus procède par diffusion des atomes d'azote, rendue possible par effet de température et de temps. Ces résultats sont en accord avec les hypothèses liées à la composition en azote du fcc-TaN émises dans les paragraphes précédents. Une ambiguïté demeure sur la présence ou non d'une carburation du fcc-TaN par le substrat. En effet, la raie de diffraction observée à $2\theta = 35,00^\circ$ peut être indexée à la fois comme la diffraction de la famille de plans (004) du Ta_5N_6 et celle des plans (111) du TaC. Le profil AES réalisé après recuit (Figure 2-26) laisse présager de l'existence d'une zone de diffusion du carbone dans le revêtement à partir du substrat WC-Co ; il peut être comparé avec celui de la Figure 2-6, obtenu avant recuit. Une étude plus approfondie des mécanismes et cinétiques de diffusion du carbone et de carburation, le cas échéant, de fcc-TaN fera l'objet du Chapitre 4.

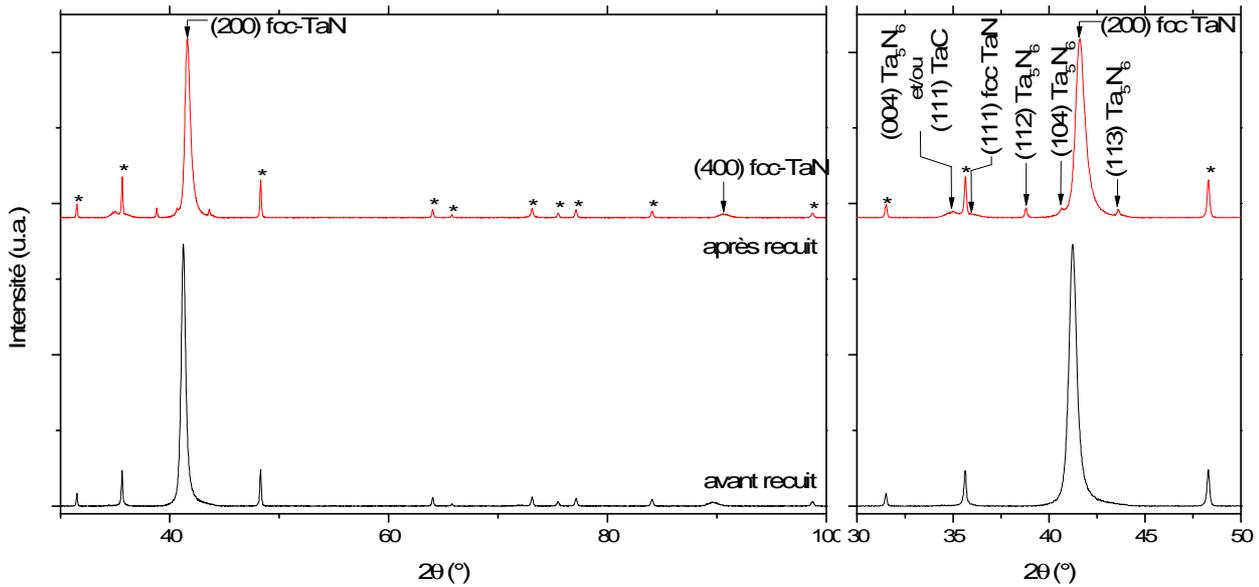


Figure 2-25. Diffractogrammes des rayons X du revêtement de fcc-TaN avant et après recuit sous atmosphère contrôlée d'hélium (* : WC)

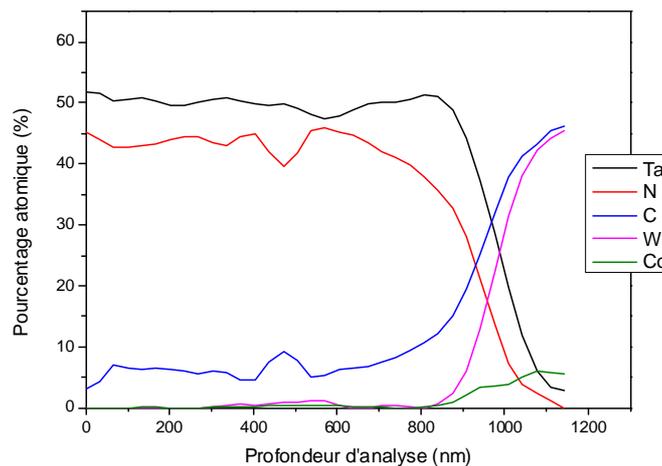


Figure 2-26. Profil AES en profondeur d'un revêtement de fcc-TaN après recuit sous He

Enfin, aucune transition de phase, d'une structure cristallographique du TaN à l'autre, sous l'effet de la température, n'a été observée dans ce travail. Les mécanismes de transition de phase n'ont donc pas été établis.

2.5 PROPRIETES ELECTRIQUES DES REVETEMENTS MONOPHASES h-TAN ET fcc-TAN

L'étude des propriétés des couches intermédiaire de h-TaN et fcc-TaN a été complétée par des mesures de résistivité électrique par la méthode des quatre pointes. Pour plus de précisions sur le protocole de mesure, le lecteur est invité à consulter l'Annexe IV. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10. Résistivité électrique, mesurée par la méthode des 4 pointes, du nitrure de tantale en fonction de sa structure cristallographique

Phase	Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)	
	Cette étude	Références
h-TaN	300 ± 45	135 ^a [7] 128 ^a [124] 505 ^b [49]
fcc-TaN	496 ± 15	560 ^b [125] 569 ^b [37] 531 ^b [49] 426-702 ^b [39]

^a: matériau massif – ^b: couche mince

Les valeurs de résistivité électrique mesurées pour les couches minces de h-TaN sont de l'ordre de 300 $\mu\Omega.cm$. Cette valeur est en moyenne deux fois supérieure à celle du matériau massif, égale à 135 $\mu\Omega.cm$ [7]. Peu d'études font référence à des couches minces monophasées de h-TaN et à la mesure de leur résistivité. Dans un brevet déposé en 1996, C. Cabral mentionne une résistivité de l'ordre de 150 à 300 $\mu\Omega.cm$ pour des films de h-TaN texturés [110], et dépassant 300 $\mu\Omega.cm$ pour ceux ne présentant pas d'orientation préférentielle, sans aucune précision quant au mode d'obtention de ces couches minces ni de mesure de la résistivité [126]. La résistivité électrique de la phase fcc-TaN, mesurée égale à 500 $\mu\Omega.cm$ environ, est en accord avec les valeurs données par la littérature pour des couches minces, comprises entre 426 à 569 $\mu\Omega.cm$ [49, 37, 39, 125]. Il est intéressant de remarquer l'homogénéité des valeurs de résistivité mesurées quel que soit le paramètre du procédé modifié ; c'est donc en premier lieu la nature de la phase présente qui détermine cette grandeur et non la microstructure de la couche mince. La phase fcc-TaN présente toujours une résistivité électrique supérieure à celle de la phase h-TaN. La présence de lacunes de tantale et la teneur accrue en azote dans la phase fcc-TaN peuvent-être la raison de cette différence. En effet, la résistivité électrique des couches minces est un bon révélateur non seulement de la densité des colonnes, de la pureté des dépôts, mais aussi de leur teneur en azote. Celle des nitrures augmente considérablement avec la présence de pores, d'oxygène et également avec l'augmentation de leur teneur en azote [44, 117]. D'où la résistivité électrique supérieure de la phase fcc-TaN par rapport à celle de la phase h-TaN. D'autre part, compte tenu de leur faible teneur en oxygène (estimée à moins de 2 %at. par AES et XPS), ces résultats confirment la morphologie très dense des films de h-TaN et fcc-TaN observée par micrographies MET.

2.6 CONCLUSION PARTIELLE

Les résultats présentés dans ce chapitre font ressortir deux approches complémentaires permettant d'expliquer les mécanismes de stabilisation d'une structure de TaN au détriment

de l'autre. La première est une approche énergétique. Elle a été interprétée par analogie des processus de formation des couches minces à l'échelle atomique avec les hypertrempe. La seconde est relative à la composition en azote de la couche mince. Dans ce cas, la cristallographie et la thermodynamique de formation de lacune en tantale et en azote ont permis d'expliquer les tendances observées. Tous ces éléments de réponse étayent l'hypothèse d'une double origine de la stabilisation structurale du TaN. Ainsi, dans les conditions d'élaboration amplifiant l'énergie des particules incidentes et/ou réduisant le flux d'atomes d'azote sur le substrat la phase hexagonale est favorisée. Réciproquement, lorsque les conditions de dépôt sont telles que l'énergie des particules incidentes est réduite et/ou le flux d'atomes d'azote sur le substrat, accru, la structure cubique face centrée est préférentiellement synthétisée.

L'optimisation des paramètres du procédé permet donc un contrôle direct de la structure du TaN élaboré et l'obtention de couches intermédiaires monophasées h-TaN et fcc-TaN. Dans le chapitre suivant, l'influence de la structure cristallographique h-TaN ou fcc-TaN de ses couches intermédiaires sur les cinétiques de germination-croissance du diamant CVD sera évaluée. Les couches minces monophasées de TaN obtenues par variation de la densité de puissance de la cible, étudiées plus exhaustivement, serviront de support pour la suite de l'étude.

Chapitre 3 : INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE TAN SUR LA GERMINATION-CROISSANCE DU DIAMANT PAR CVD

Les processus de germination et de croissance du diamant conditionnent les propriétés finales du revêtement diamanté en termes d'homogénéité, de défektivité mais aussi de morphologie et d'adhérence au substrat. L'influence des paramètres du procédé CVD et de divers prétraitements, sur l'évolution de la vitesse de germination du diamant microcristallin sur différents substrats, a fait l'objet de nombreuses études [8, 79, 127, 128, 129, 130]. Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder le sujet de la germination-croissance du diamant différemment. Il s'agit principalement de déterminer l'influence de la structure cristallographique de la couche intermédiaire, h-TaN ou fcc-TaN, sur les cinétiques de germination-croissance des cristallites de diamant. L'objectif est de mettre en évidence les interactions possibles entre les processus physiques qui se produisent dans le substrat et ceux de germination-croissance du diamant à sa surface. L'originalité de notre démarche repose sur une double approche expérimentale et théorique.

3.1 REVETEMENTS DIAMANTES MICROCRISTALLINS ELABORES SUR LES COUCHES INTERMEDIAIRES h-TAN ET fcc-TAN

Des dépôts de diamant microcristallin ont été réalisés respectivement sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN précédemment élaborées dans le Chapitre 2. La formation d'une couche continue de diamant à la surface d'un substrat nécessite des densités de germination supérieures à 10^6 mm^{-2} [8]. Pour atteindre ces densités élevées, des traitements ex situ – ensemencement mécanique par une suspension diamantée sous ultrasons – et/ou in situ – germination assistée par polarisation – ont été utilisés [8].

3.1.1 Protocole expérimental

Le protocole adopté a été, pour partie, développé dans une étude antérieure sur la synthèse du diamant nanocristallin, et, pour une autre partie, dans une étude relative à la mise au point du réacteur de cette étude, similaire à ceux utilisés dans l'industrie pour des applications d'outillage [3].

Avant le dépôt, la surface des échantillons, préalablement revêtus de TaN, a été ensemencée par une suspension aqueuse de particules diamantées de diamètre $0,05 \mu\text{m}$ sous ultrasons pendant 2 h. Cette préparation du substrat favorise la germination du diamant en augmentant le nombre de sites de germination par création de défauts de surface tels que

des rayures, et par implantation de fragments de particules de diamant à la surface du substrat [80].

Dans le réacteur CVD, la première étape, dite d'« initiation », sous dihydrogène permet d'atteindre les conditions optimales de température et une stabilisation de la surface du substrat par désorption des gaz adsorbés et élimination des oxydes natifs présents. La présence d'argon dans la phase gazeuse limite la vaporisation des filaments et la pollution du revêtement par les vapeurs métalliques de tungstène. Au cours de la seconde étape, dite de « saturation », la forte teneur en méthane de l'atmosphère permet une rapide saturation de la surface en espèces carbonées, propice à la germination du diamant [131, 132]. Le choix de la teneur en précurseur carboné résulte d'un compromis entre une sursaturation de la surface suffisante et un faible taux de carbone graphitique [3]. Entre les étapes de saturation et de germination-croissance, une étape dite de « gravure », sous H₂/He avec polarisation négative du substrat, a été ajoutée. Elle favorise la germination du diamant non seulement par l'élimination préférentielle des espèces graphitées mais aussi par la création d'une rugosité superficielle, toutes deux induites par le bombardement énergétique de la surface par l'hydrogène atomique [8]. La dernière étape correspond à la germination-croissance du diamant microcristallin. Elle a été réalisée avec une teneur en méthane réduite à 1 %, favorisant la formation de diamant (carbone hybridé sp³) aux dépens de celle d'espèces graffitées (carbone hybridé sp²) [8].

Les conditions de dépôt du diamant microcristallin sont résumées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Paramètres de dépôt des revêtements diamantés par HFCVD

Etape	Durée (min)	Pression totale (hPa)	Composition atmosphère	Polarisation (V)	Distance fil./subs. (mm)	Température filament (°C)	Température substrat (°C)
Initiation	30	35	H ₂ + Ar (10%)	-	10	2400 ± 10	800 ± 20
Saturation	30		H ₂ + CH ₄ (3%)	-			
Gravure	5		H ₂ + He (10%)	-200 V			
Germination - croissance	240		H ₂ + CH ₄ (1%)	-			

3.1.2 Caractérisation des revêtements diamantés

Les revêtements obtenus ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage MEB. On observe la formation de couches de diamant continues quelle que soit la structure cristallographique de la couche intermédiaire de TaN. Ces couches sont polycristallines, avec des tailles de cristallites micrométriques, d'orientations aléatoires (Figure 3-1). La distribution de taille semble plus homogène (0,8 ± 0,3 μm) dans le cas du revêtement diamanté obtenu sur la couche intermédiaire en h-TaN comparativement à celle obtenue sur le fcc-TaN qui présente une plus grande dispersion (dimension des cristallites comprise entre 0,3 et 1,3 μm).

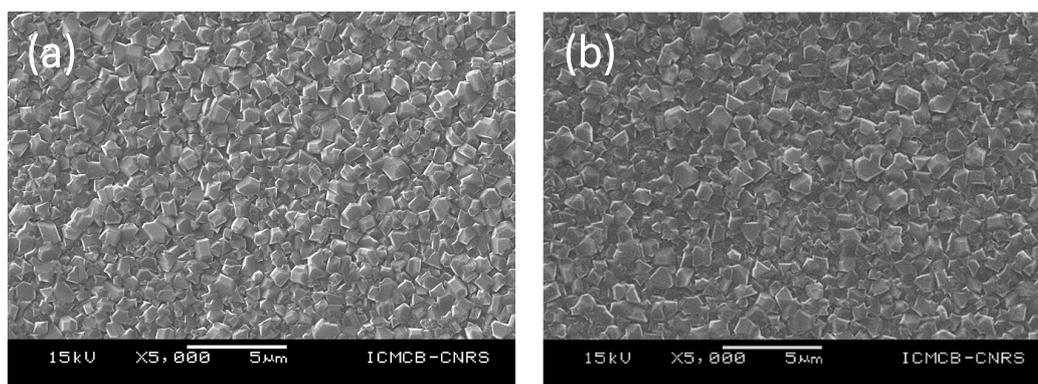


Figure 3-1. Micrographies MEB de la surface des revêtements continus de diamant (après 4 h de dépôt) sur les couches intermédiaires de h-TaN (a) et fcc-TaN (b)

Afin de comparer l'adhérence de chacun des revêtements, des essais de rayure, ou *scratch test*, ont été réalisés. Ce test consiste à déplacer sur la surface du revêtement à caractériser une pointe de diamant de géométrie Rockwell C avec un rayon de courbure de 0,2 mm. Au cours de ce déplacement, une force normale croissante de 0 à 50 N est appliquée. La vitesse d'avance a été fixée à 10 mm.s⁻¹ et la longueur de rayure, à 5 mm. Une observation microscopique du faciès de rayure permet de déterminer la charge critique à partir de laquelle commence l'endommagement du revêtement. Aucune différence d'adhérence significative entre les deux systèmes étudiés n'a été observée. Dans les deux cas, une rupture adhésive brutale se produit à l'interface entre le revêtement diamanté et la couche intermédiaire, pour une charge critique comprise entre 4 et 5 N, comme en témoigne les micrographies MEB des rayures (Figure 3-2). Ces faibles valeurs de charges critiques s'expliquent par l'absence d'accroche mécanique (due au polissage miroir de la surface des substrats de WC-Co), par la morphologie des cristallites de diamant microcristallin présentant une faible surface de contact avec le substrat (Figure 3-3), mais aussi en partie par un manque de liaison chimique entre le revêtement diamanté et la couche intermédiaire (due à la grande inertie du diamant). On notera que l'interface entre le substrat et le TaN n'a quant à elle jamais cédé, même lorsque la charge maximale a été élevée à 100 N et ce pour les deux structures h-TaN et fcc-TaN.

En ce qu'ils exacerbent artificiellement la densité de germination du diamant, le recours aux prétraitements usuels que sont l'ensemencement mécanique sous ultrasons et la germination assistée par polarisation, conduit à la rapide formation d'une couche continue de diamant à la surface du TaN ; c'est leur rôle. De ce fait, l'utilisation simultanée de ces deux prétraitements induit non seulement des difficultés de dissociation des influences spécifiques de chacun d'eux pris isolément, mais elle masque également les premiers stades de formation du diamant. Ainsi, à paramètres d'élaboration fixés, le recours à ces prétraitements empêche l'analyse des mécanismes intrinsèques de germination-croissance du diamant, c'est à dire ceux liés aux interactions propres entre le support de germination, ici h-TaN et fcc-TaN, la phase gazeuse réactive et le diamant. Nous avons donc décidé de séparer ces différentes

étapes du procédé afin d'en appréhender l'influence distinctive. Pour ce faire, des dépôts de diamant ont été réalisés sur les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN en employant alternativement l'ensemencement mécanique sous ultrasons seul ou la germination assistée par polarisation seule. C'est le sujet des paragraphes suivants.

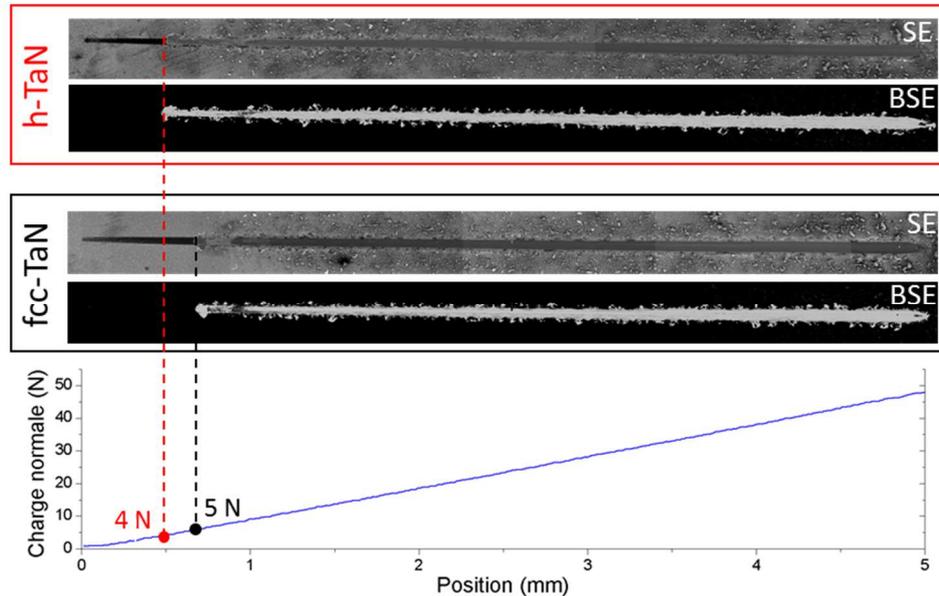


Figure 3-2. Micrographies MEB en électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) mettant en évidence le début de l'écaillage des revêtements diamantés (4 h de dépôt avec ensemencement et gravure) sur h-TaN et fcc-TaN, au cours des essais de rayure

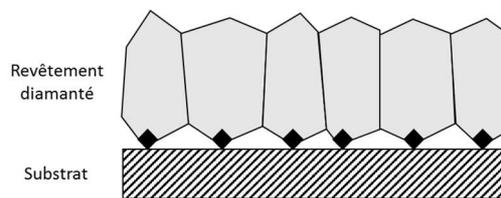


Figure 3-3. Illustration schématique de la section d'un revêtement diamanté microcristallin montrant la microstructure induite par densité surfacique initiale de cristallites (◆) et la faible surface de contact entre le revêtement diamanté et le substrat en résultant [133]

3.1.2.1 Influence de l'ensemencement mécanique par suspension diamantée sous ultrasons

Des revêtements de diamant sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN ont été réalisés dans les conditions standards (Tableau 3-1), en s'affranchissant de l'étape de gravure par polarisation du substrat. Les micrographies de ces dépôts sont présentées sur la Figure 3-4. Sur h-TaN une couche continue de diamant est observable dès 1 h de dépôt. On constate ensuite la croissance progressive des cristallites de diamant de cette couche au cours du temps. Sur fcc-TaN, la couche continue de diamant n'est observable qu'après 4 h de dépôt. Les différences de morphologie du revêtement diamanté observées précédemment ont été confirmées ; elles pourraient être liées à des différences de mécanisme de germination-croissance du diamant en fonction de la structure du TaN. La grande dispersion des tailles de cristallites de la couche, évoquée précédemment sur fcc-TaN, semble amplifiée. En fonction

de la couche intermédiaire considérée, nous avons tenté de corrélérer ces différences marquées au prétraitement utilisé. En effet, il existe deux explications à la création de sites de germination par ensemencement mécanique :

- la création de micro-rayures. Ce type de défauts présente une énergie locale plus faible [80, 134]. De ce fait, la sursaturation en espèces carbonées, nécessaire à la germination du diamant, est atteinte plus rapidement dans ces zones. Le diamant aura tendance à germer plus facilement sur ces rayures plutôt que sur les surfaces planes ;
- l'incrustation de nanoparticules ou de fragments de diamant à la surface du substrat. Ceci induit une germination-croissance épitaxiale du diamant sur ces particules de diamant. Il peut être un peu difficile de concevoir que des particules de diamant, ultra-dures, se fractionnent au contact de la surface de germination, moins dure. Des observations MET ont toutefois attesté de la présence de tels fragments nanométriques de diamant à la surface de substrats en Si, traités par ensemencement mécanique sous ultrasons, avec des densités de l'ordre de 10^8 mm^{-2} [8].

Ces deux mécanismes impliquent donc un endommagement plastique de la surface à revêtir, lui-même dépendant des propriétés mécaniques intrinsèques du matériau considéré. Il se traduit par une augmentation de la rugosité [8]. Or aucune donnée de la littérature ne montre que h-TaN et fcc-TaN ont les mêmes propriétés mécaniques. Il serait même surprenant que ce soit le cas compte tenu de leurs différences en termes de structure cristallographique, de densité et de microstructure. De ce fait, les différences germination-croissance du diamant observées peuvent être la conséquence soit de la structure hexagonale ou cubique faces centrées du TaN, soit de leur différence de propriétés mécaniques. D'où des difficultés d'interprétation quant aux résultats obtenus suite à cet ensemencement mécanique.

Outre ces problématiques inhérentes au mécanisme d'ensemencement, la rapide percolation des cristallites de diamant pour former une couche continue, ne permet pas d'étudier les premiers stades du processus de germination-croissance du diamant en fonction de la structure du TaN sous-jacent. On se retrouve ainsi dans un cas similaire au précédent, ne permettant pas de dé-corrélérer les étapes de germination et de croissance du diamant.

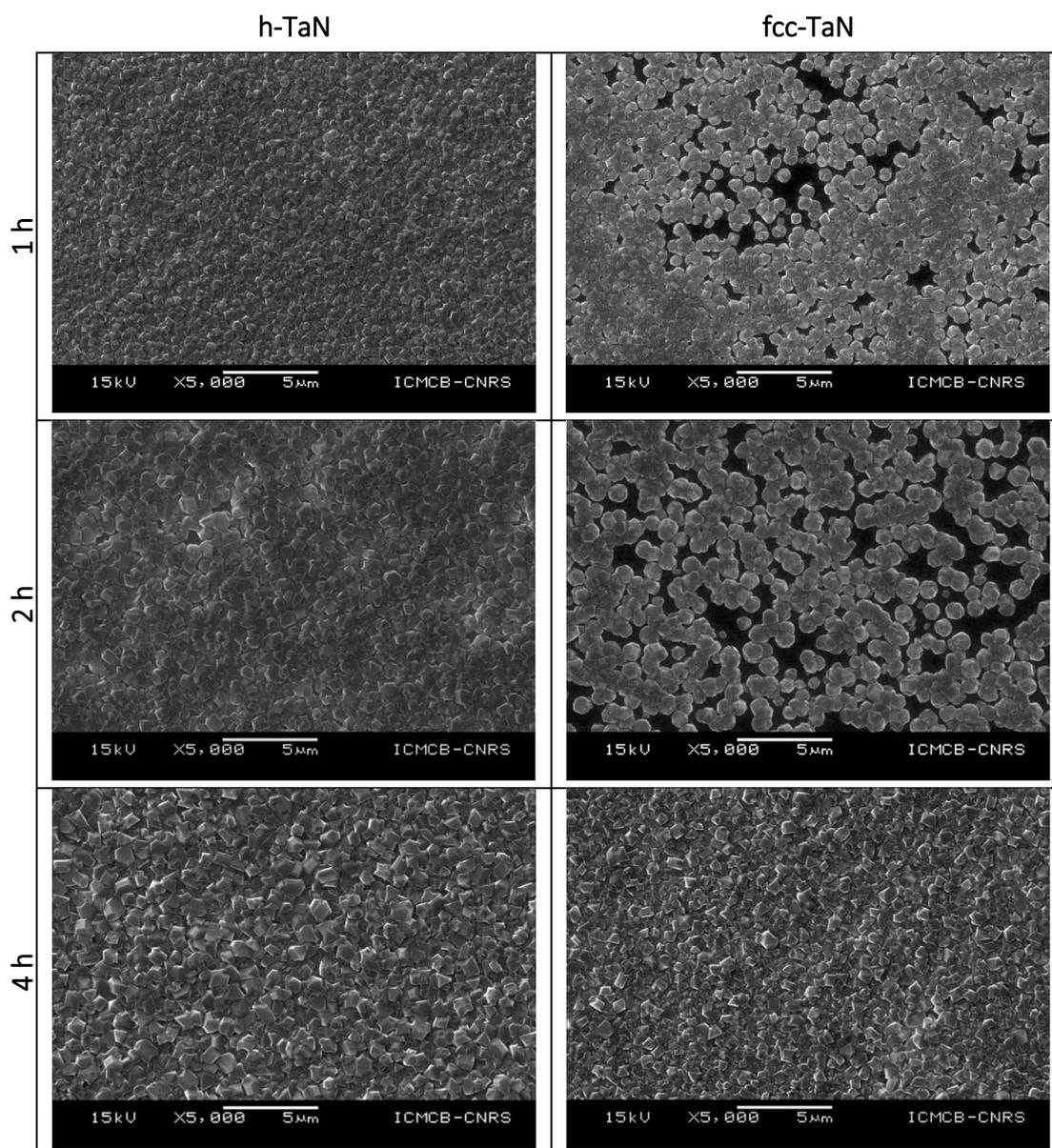


Figure 3-4. Micrographies MEB de la surface des revêtements de diamant sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN ayant été soumises uniquement à une étape d'ensemencement par suspension diamantée sous ultrasons

L'adhérence des revêtements diamantés continus, obtenus après 4 h de dépôt, a été mesurée comme précédemment par *scratch test*. D'importantes différences d'adhérence, probablement masquées dans les résultats précédents par la multitude des effets induits par chacun des prétraitements, ont été révélées en fonction de la structure de la couche intermédiaire considérée. Alors que l'essai de rayure obtenu sur h-TaN est très similaire à ceux du paragraphe précédent, on observe sur fcc-TaN un écaillage immédiat du revêtement diamanté. De plus, à mesure que la charge augmente, des ondulations de ce dernier apparaissent de part et d'autre de la rayure. Elles sont synonymes d'une délamination du revêtement à plus longue distance et donc d'une faible adhésion entre le revêtement diamanté et la couche intermédiaire fcc-TaN. En conséquence, dans les conditions

expérimentales mises en œuvre, l'interface diamant/h-TaN apparaît plus résistante à la rayure que l'interface diamant/fcc-TaN.

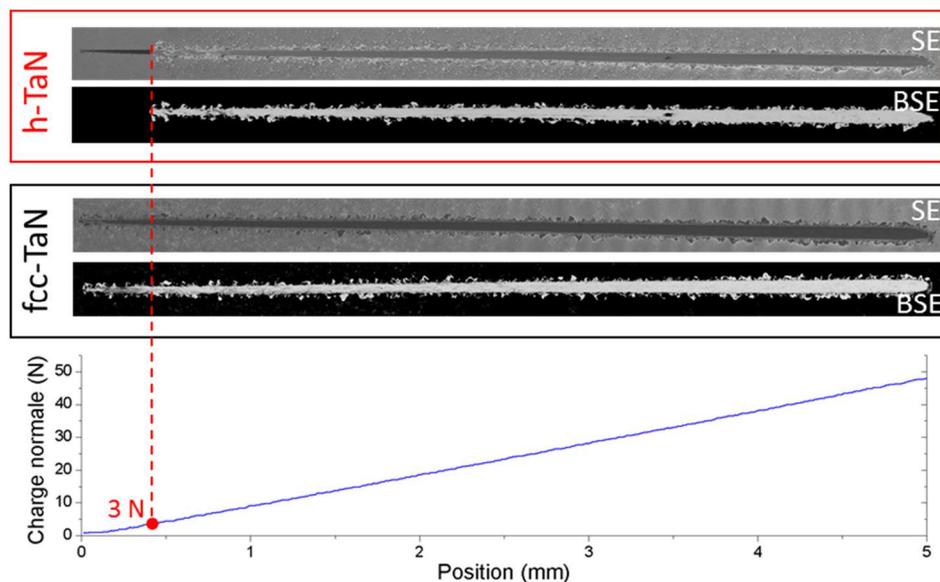


Figure 3-5. Micrographies MEB en électrons secondaires (SE) et électrons rétrodiffusés (BSE) mettant en évidence le début de l'écaillage des revêtements diamantés (4 h de dépôt avec ensemencement et sans gravure) sur h-TaN et fcc-TaN, au cours des essais de rayure

3.1.2.2 Influence de la germination assistée par polarisation

Des dépôts de diamant sur les couches intermédiaires ont ensuite été réalisés dans les conditions standards (Tableau 3-1), en supprimant l'étape préalable d'ensemencement. Les micrographies de ces dépôts sont présentées sur la Figure 3-6. Ces conditions expérimentales ne permettent pas la formation d'une couche continue de diamant même après 4 h de traitement, quelle que soit la structure, h-TaN ou fcc-TaN, du système revêtu.

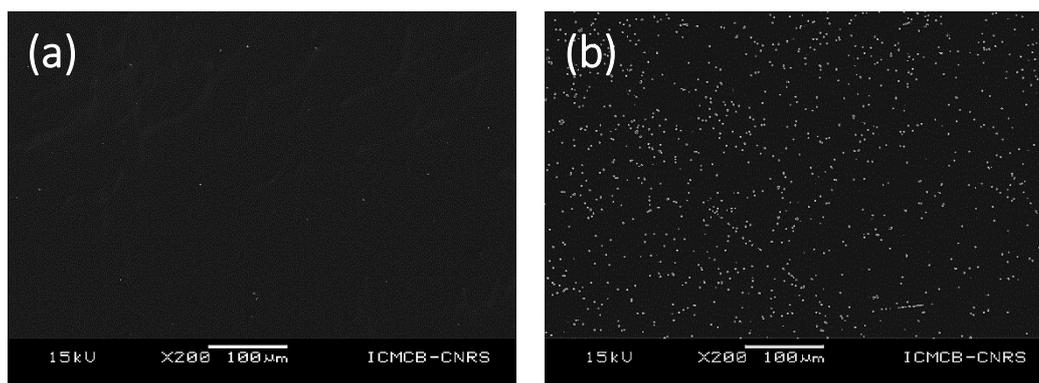


Figure 3-6. Micrographies MEB de la surface des couches intermédiaires de h-TaN (a) et fcc-TaN (b), après dépôt de diamant sans l'étape d'ensemencement préalable

Après 4 h de dépôt, des cristallites de diamant isolées sont observables (Figure 3-6). Leur densité surfacique a été estimée, par traitement d'images (méthodologie présentée au paragraphe 3.2.1), à $140 \pm 50 \text{ mm}^{-2}$ sur h-TaN et $3700 \pm 640 \text{ mm}^{-2}$ sur fcc-TaN ; bien loin des 10^6 mm^{-2} nécessaires à la formation d'une couche continue de diamant. Dans la littérature,

l'emploi d'une polarisation négative du substrat permet d'atteindre des densités surfaciques de cristallites supérieures à 10^8 mm^{-2} sur wafer de silicium [8, 71]. Cette différence notable entre les densités mesurées et celles répertoriées dans la littérature peut se justifier d'une part par les différences d'énergie de liaison, entre les liaisons métalliques du silicium (énergie de dissociation de la liaison Si-Si égale à 327 kJ.mol^{-1} [135]) et les liaisons covalentes et ioniques du TaN (énergie de dissociation de la liaison Ta-N égale à 611 kJ.mol^{-1} [135]), vis-à-vis de la création de défauts de surface. Et d'autre part, la grande différence entre la résistivité électrique du silicium ($\rho = 1\text{-}5.10^6 \mu\Omega.\text{cm}$ [71]) et celle de nos revêtements nitrurés (soit $\rho_{\text{h-TaN}} = 300 \pm 45 \mu\Omega.\text{cm}$ et $\rho_{\text{fcc-TaN}} = 496 \pm 15 \mu\Omega.\text{cm}$ mesurées dans le Chapitre 2 et l'Annexe IV), conduit à des différences de polarisation effective et d'électromigration induites en fonction des matériaux. Sans que les conditions expérimentales de dépôt du diamant sur Si ne soient rigoureusement identiques aux nôtres, les résultats obtenus ici restent toutefois cohérents. En limitant notre analyse à l'effet de la résistivité électrique, on observe que plus cette dernière est importante, plus la densité de germination du diamant est élevée (Figure 3-7). Ainsi, du fait de la polarisation négative du substrat, l'effet de la résistivité électrique de nos couches intermédiaires sur les mécanismes de germination du diamant ne peut être négligé. Les différences observées ne peuvent être attribuées à la seule structure cristallographique h-TaN ou fcc-TaN de la couche intermédiaire.

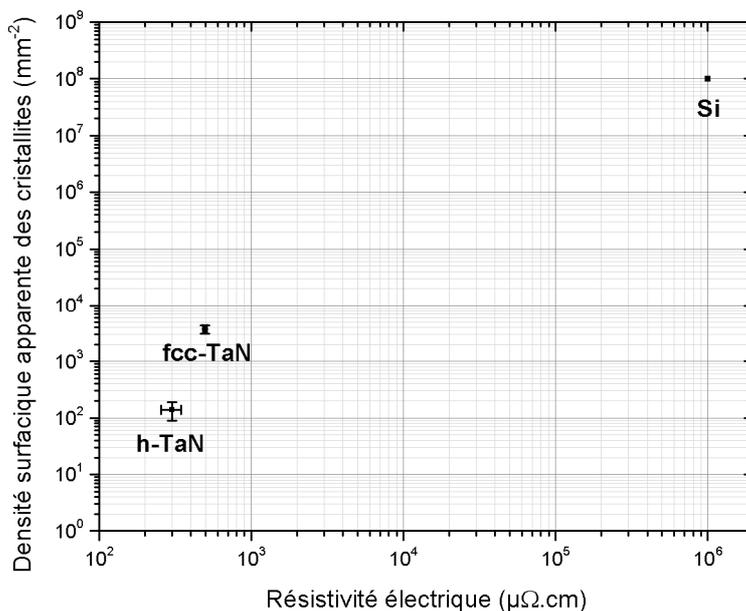


Figure 3-7. Germination assistée par polarisation : relation entre résistivité électrique et densité surfacique apparente de cristallites de diamant

Lorsqu'il est question de comparer les deux systèmes, h-TaN et fcc-TaN, entre eux, nous avons donc démontré, dans cette partie de l'étude, que le recours aux prétraitements usuels que sont l'ensemencement mécanique sous ultrasons et la germination assistée par polarisation, nécessite de prendre en compte les propriétés mécaniques et électriques des substrats. Ils conduisent, de surcroît, à un recouvrement rapide de la surface par le

revêtement diamanté rendant difficile le découplage entre les étapes de germination et celles de croissance du diamant. Les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN ayant à la fois des propriétés mécaniques, des propriétés électriques et des structures cristallographiques différentes, l'influence de ces deux prétraitements ne peut être ni quantifiée rigoureusement, du fait du manque de données, ni négligée. Dans la suite, on s'affranchira de ces prétraitements pour se concentrer sur la seule influence de la structure cristallographique de la couche intermédiaire, h-TaN ou fcc-TaN, sur les mécanismes de germination et de croissance du diamant.

3.2 GERMINATION-CROISSANCE DU DIAMANT MICROCRISTALLIN SUR h-TAN ET fcc-TAN

3.2.1 Protocole expérimental

Il est avéré que la germination du diamant est fortement conditionnée par la nature du substrat et des conditions expérimentales utilisées [72, 80]. L'objectif principal de cette partie est double. Il est, d'une part, de mieux comprendre l'influence de la structure de TaN sur la germination et la croissance du diamant microcristallin ; et d'autre part, de dégager la potentialité des deux structures de TaN précédemment synthétisées en tant que support de germination du diamant. Afin de répondre à cet objectif, aucun des traitements ex situ et in situ usuels amplifiant artificiellement la densité de germination du diamant, respectivement l'ensemencement mécanique par suspension diamantée sous ultrasons et la germination assistée par polarisation, n'a été mis en œuvre. Ainsi, les paramètres gouvernant les mécanismes de germination-croissance du diamant peuvent être réduits à :

- la nature chimique, cristallographique et microstructurale du substrat ;
- son état de surface intrinsèque (énergie de surface, rugosité...) ;
- son comportement vis-à-vis de la diffusion du carbone ;
- et les paramètres d'élaboration.

Puisque les conditions de dépôt sont les mêmes et que les rugosités de surface sont quasi identiques pour les deux structures de TaN (Chapitre 2), les différences de germination observées pourront être directement imputées aux propriétés intrinsèques de la couche intermédiaire c'est-à-dire à sa nature chimique, cristallographique et microstructurale, à son énergie de surface et à son comportement vis-à-vis de la diffusion du carbone.

Les conditions d'élaboration du diamant microcristallin, retenues pour cette étude, consistent en trois étapes : initiation, saturation et germination-croissance (Tableau 3-2). La durée, t_d , variable de dernière étape permettra un suivi cinétique de la germination-croissance du diamant microcristallin.

Tableau 3-2. Paramètres standards d'élaboration du diamant microcristallin par HFCVD, retenus pour l'étude de sa germination-croissance sur TaN

Etape	Durée (h)	Pression totale (hPa)	Composition atmosphère	Distance fil./subs. (mm)	Température filament (°C)	Température substrat (°C)
Initiation	0,5	35	H ₂ + Ar (10%)	10	2400 ± 10	800 ± 25
Saturation	0,5		H ₂ + CH ₄ (3%)			
Germination-croissance	t _d		H ₂ + CH ₄ (1%)			

Une dizaine de micrographies MEB ont été acquises sur chaque échantillon dans le but de caractériser la germination et la croissance du diamant. Le grossissement retenu (x 200) permet d'obtenir un bon compromis entre les faibles densités et petites tailles de cristallites au début de la germination, et les fortes densités et grandes tailles de cristallites à la fin du processus. Plusieurs centaines à plusieurs milliers de cristallites de diamant ont ainsi été observées sur chaque échantillon. Un traitement d'image avec le logiciel ImageJ, par seuillage, binarisation et comptage, a ensuite permis d'accéder aux différents paramètres de germination que sont la densité surfacique de cristallites, le taux de recouvrement de la surface, le rayon moyen et la distribution de taille des cristallites de diamant.

Dans ces conditions expérimentales, il a donc été possible d'étudier le processus de germination-croissance du diamant au cours du temps. Les micrographies MEB réalisées (Figure 3-8) confirment le mode de croissance par îlots de type Volmer-Weber (Chapitre 1, paragraphe 1.2.2). Ceci peut être attribué à la très haute énergie de surface du diamant, rendant difficile le mouillage du diamant sur tout autre matériau que le diamant lui-même [8]. A titre de comparaison l'énergie de surface du diamant est de l'ordre de 6 à 9 J.m⁻² alors que celle de TaN_{1,14}, mesurée par Fan et Lee sur des couches minces sans précision de la structure considérée, ne serait que de 4.10⁻² J.m⁻² [68, 136]. Les cristallites isolées de diamant présentent des orientations cristallographiques aléatoires, caractéristiques de la germination hétérogène du diamant microcristallin [8]. Leur morphologie cubo-octaédrique est altérée par la présence de macles et de germination secondaire sur les faces des cristallites de diamant, couramment décrites dans la littérature [8, 79, 82, 137]. L'apparition de ces macles et de cette germination secondaire découle du paramètre de croissance normalisé, α , et donc des conditions expérimentales.

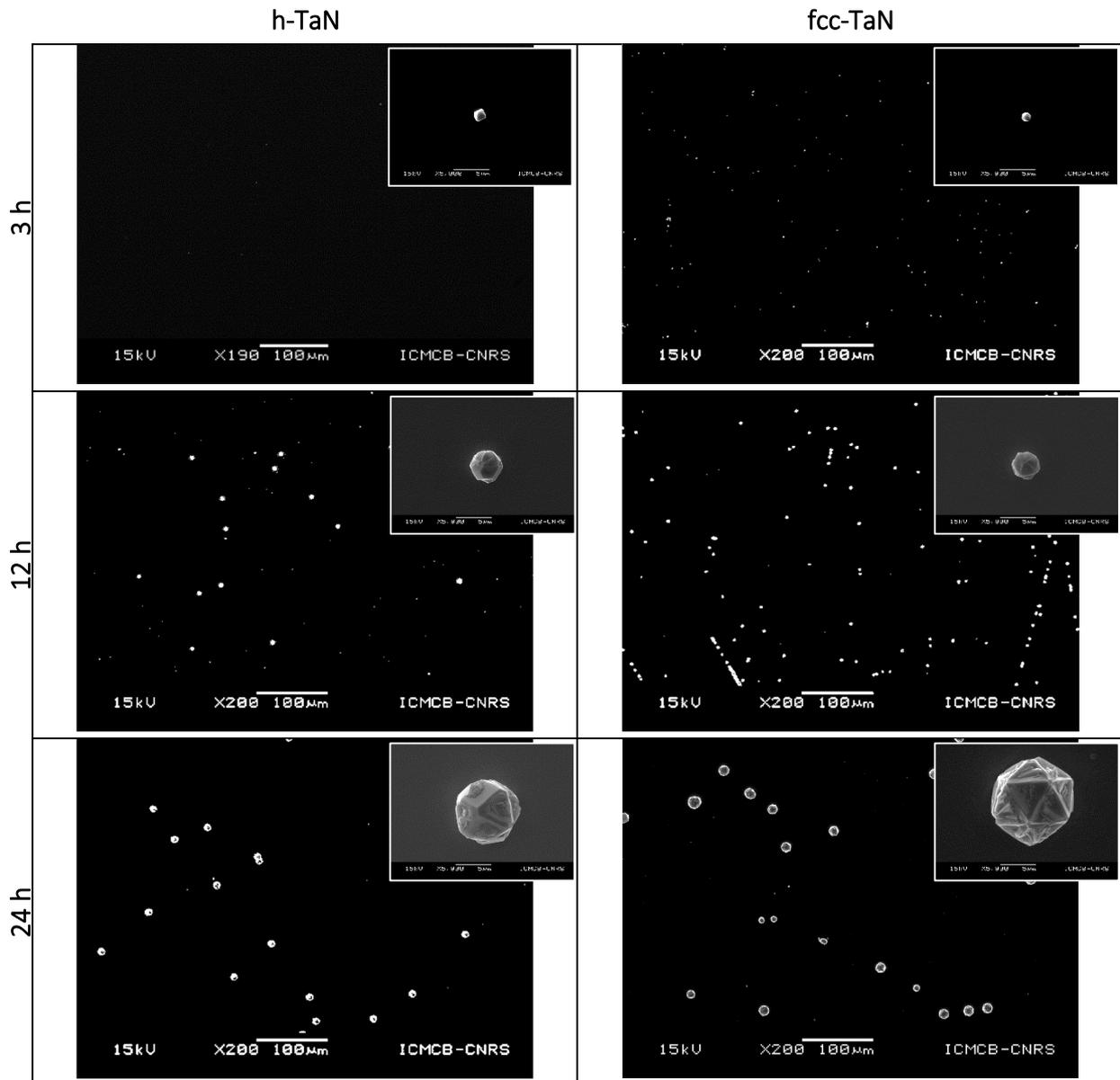


Figure 3-8. Micrographies MEB après l'étape de germination-croissance ($t_d = 3, 12$ et 24 h) du diamant microcristallin sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN

3.2.2 Quantifications des grandeurs de suivi de l'évolution des cristallites de diamant microcristallin et hypothèses sous-jacentes

Comme évoqué dans le Chapitre 1, la formation du diamant procède par un processus de germination-croissance. La germination correspond au mécanisme de formation des germes de diamant, définis comme étant les plus petits éléments de volume de diamant. La caractérisation de ces germes est difficilement accessible par l'expérience en raison de leur très faible taille. Il existe une valeur particulière du rayon de ces germes, appelé rayon critique intrinsèque, R^* , qui correspond à la taille limite de stabilité thermodynamique des germes. Elle est estimée à quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètre pour le diamant

[69, 70]. On comprend alors toute la difficulté de distinguer sans ambiguïté de telles entités des défauts de surface, comme des pics liés à la rugosité de la couche intermédiaire par exemple, et de les caractériser. Pour qu'un germe puisse croître, il faut qu'il dépasse strictement ce rayon critique intrinsèque. Par la suite, le terme « cristallites » est employé pour faire référence aux germes qui ont dépassé ce rayon $R > R^*$, et qui donc entament un processus de croissance. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, on posera l'hypothèse raisonnée qu'aux temps courts, chaque cristallite observée provient d'un germe de diamant ayant dépassé la taille critique lui permettant de croître. En conséquence, une interruption opératoire, à un instant t_d , permet l'observation, par microscopie électronique à balayage, des grandeurs caractéristiques que sont la densité surfacique et la taille moyenne des cristallites de diamant microcristallin. Il est important de faire remarquer que le processus de germination-croissance fait souvent intervenir des tailles de cristallites souvent très petites et difficilement observables par les outils usuels de caractérisation. De ce fait, nous introduisons ici la notion de rayon critique effective, R_{crit} , principalement liée à la résolution du microscope électronique à balayage conventionnel utilisé dans ces travaux, ainsi qu'à la limite de détection inhérente aux champs d'observation et grossissements utilisés. Ce rayon R_{crit} est estimé ici à environ 250 nm. De fait, lorsque $R > R_{crit}$, la cristallite est visible par imagerie MEB dans les conditions retenues, réciproquement lorsque, $R < R_{crit}$, bien qu'existante, la cristallite ne sera pas détectable. Dès lors, on peut se poser la question de la pertinence des grandeurs de densité surfacique et de rayon moyen mesurées puisqu'elles font abstraction d'une partie de la population de cristallites. Ce point délicat sera explicité plus loin dans notre réflexion (paragraphe 3.3). On proposera alors une méthodologie originale afin de pallier ces difficultés.

En tout état de cause, des différences de germination et de croissance du diamant sont confirmées en fonction de la structure du TaN sous-jacent comme en attestent les micrographies de la Figure 3-8. Ainsi, un suivi de l'évolution temporelle de la densité surfacique et du rayon moyen des cristallites devrait permettre, en fonction de la structure cristallographique de TaN, de mieux appréhender les phénomènes physiques mis en jeu.

Comme mentionné dans le Chapitre 1, il existe une probabilité non nulle que des processus concurrentiels de formation de graphite se produisent parallèlement à la germination du diamant. Quelle que soit la structure du TaN de la couche intermédiaire, la présence d'une couche de graphite, d'au plus quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, a été mise en évidence, par imagerie en microscopie électronique en transmission, sur les échantillons ayant subis la durée maximale (48 h) de l'étape de germination-croissance. La Figure 3-9 illustre ce fait sur la couche intermédiaire h-TaN. Cette épaisseur est très largement inférieure à la taille critique effective des cristallites (250 nm). De ce fait, la présence de ce graphite ne gêne en rien la quantification des grandeurs de suivi de l'évolution des cristallites de diamant

microcristallin, puisque son épaisseur est très largement inférieure au seuil de détection des cristallites, R_{crit} .

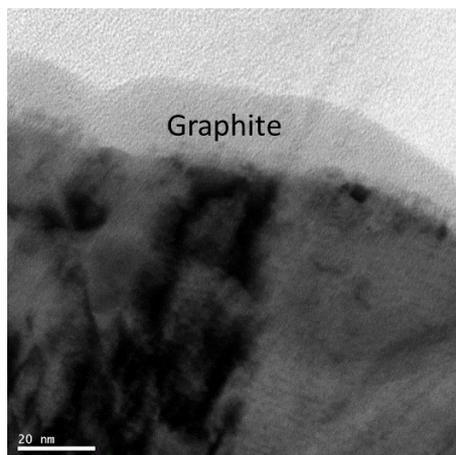


Figure 3-9. Micrographies MET en champ clair de la couche de graphite formée en surface du h-TaN après 48 h de germination-croissance du diamant microcristallin

3.2.3 Evolutions temporelles de la densité surfacique et de la taille moyenne des cristallites

Les résultats obtenus, en termes de densité surfacique, de rayon moyen et de fraction surfaciques des cristallites de diamant sont présentés dans les paragraphes suivants. Comme attendu, les densités surfaciques de cristallites de diamant obtenues (Figure 3-10) sont faibles (de l'ordre de quelques 10^2 mm^{-2}) en raison de l'absence de prétraitement des substrats évoquée précédemment. Il est ainsi possible d'analyser l'évolution au cours du temps de ces densités, en fonction de la structure de la couche intermédiaire de TaN.

La densité de cristallites de diamant, à la surface des deux structures de TaN, suit une évolution similaire, comme le montre la Figure 3-10. Dans les deux cas, elle présente une évolution en « cloche » ; elle augmente puis se stabilise avant de diminuer. La différence entre les deux supports de germination, h-TaN et fcc-TaN, réside dans la cinétique et l'amplitude de ces évolutions. Il est intéressant de remarquer que la vitesse de germination initiale ainsi que la densité surfacique de cristallite maximale ont des valeurs plus importantes dans le cas du nitrure fcc-TaN comparativement à h-TaN. Par ailleurs, la diminution de densité surfacique de cristallites observée sur les deux courbes présentées est atypique. En effet, la formation du diamant procède généralement par un processus de germination-croissance, avec diminution progressive de la vitesse de germination mais sans diminution de la densité surfacique de cristallites [79, 80, 81]. A la fin de cette période, la densité surfacique de cristallites maximale est atteinte. Il s'ensuit une phase de croissance des cristallites de diamant sans germination additionnelle. Et enfin une décroissance apparente de la vitesse de germination, induite par la percolation des cristallites et la formation d'une couche continue de diamant. Si les premières étapes décrivent bien les évolutions observées ici, la

décroissance de la densité surfacique de cristallites ne peut quant à elle pas être attribuée à la percolation des cristallites de diamant, compte tenu des faibles densités surfaciques de cristallites (Figure 3-8) et de leur faible taux de recouvrement de la surface (mesuré inférieur à 4 %). Dans la suite, il conviendra d'identifier le mécanisme à l'origine de cette diminution atypique de la densité surfacique apparente de cristallites de diamant.

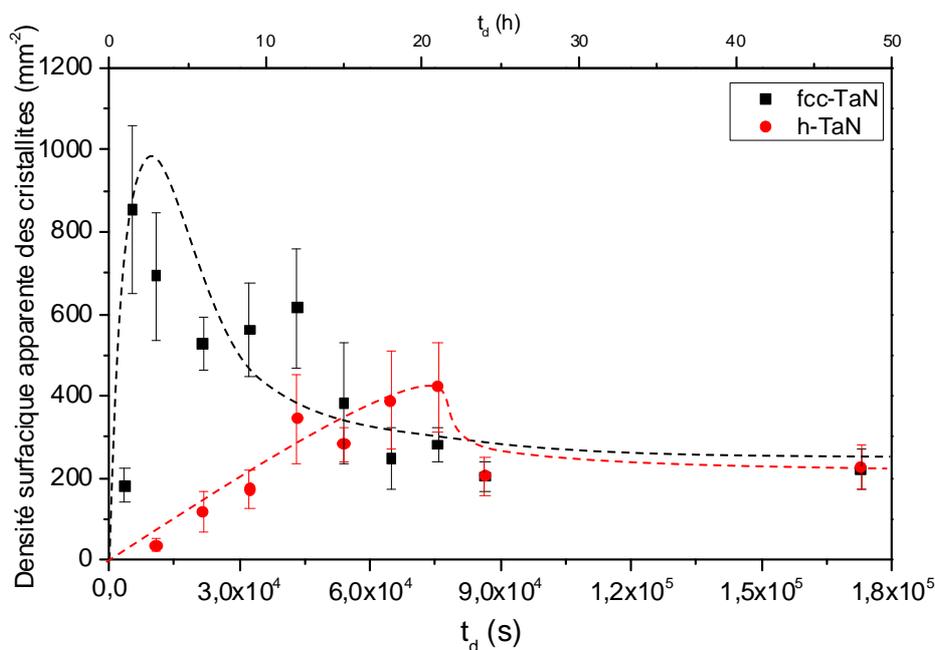


Figure 3-10. Evolution de la densité surfacique de cristallites de diamant, mesurée à partir des micrographies MEB, en fonction du temps et de la structure de la couche intermédiaire de TaN

Comme évoqué précédemment, les cristallites de diamant observées présentent une géométrie cubo-octaédrique (Figure 3-8 et Figure 3-11). Afin de décrire les évolutions de taille de ces cristallites, nous avons choisi de les assimiler à des sphères de rayon R ; ce qui nous permettra de raisonner en termes de rayons équivalents. Cette approximation, usuellement admise dans la littérature, se justifie simplement en considérant le facteur de forme des cristallites de diamant. Jiang et al. ont ainsi mesuré un ratio $2R/h$ égal à 1 dans le cas de cristallites de diamant CVD, où R est le rayon mesuré par imagerie MEB et h la hauteur des cristallites de diamant déterminée par AFM [78]. De plus, l'erreur commise sur la détermination de la taille des cristallites, du fait de cette approximation, a été calculée égale à 5 % (Figure 3-11). Elle est donc très inférieure à l'erreur expérimentale, de l'ordre de 20 %.

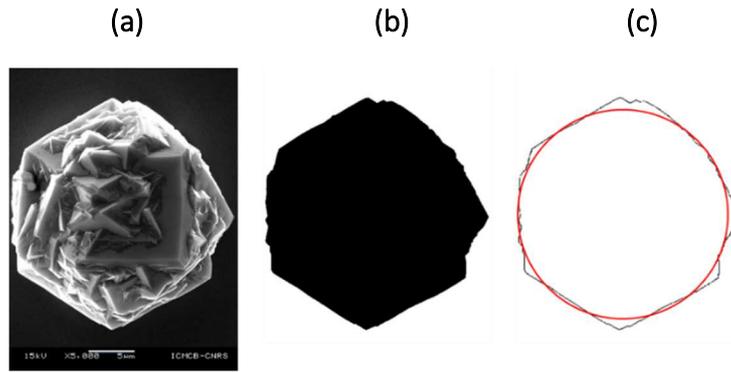


Figure 3-11. Illustration de la méthode d'évaluation du rayon équivalent (a) : micrographie MEB d'une cristallite de diamant après 48 h de dépôt – (b) : image binaire de cette même cristallite – (c) : contour de la cristallite sur l'image binaire (en noir) et cercle de rayon équivalent assimilé au rayon de la cristallite considérée (en rouge)

Le rayon moyen apparent des cristallites de diamant formées (Figure 3-12) suit lui aussi une évolution non monotone. Contrairement à ce qui serait attendu, son évolution se compose de trois portions linéaires avec $dR_1 > 0$, $dR_2 < 0$ et $dR_3 > 0$, où dR_i correspond à la variation en fonction du temps du rayon moyen apparent sur la portion i . Or la majorité des cinétiques de croissances inventoriées dans la littérature, sont présentées comme linéaires croissantes [6, 79, 83]. Si des changements de régime ou des régimes mixtes ont parfois été observés, aucune étude ne fait état de la succession de phases de croissance et de décroissance des rayons moyens observée ici [79, 69, 84]. A cette évolution atypique s'ajoute une forte augmentation de la dispersion de taille des cristallites de diamant au cours du temps du fait de distributions de taille de plus en plus étendues. Ne sont représentées sur la Figure 3-12 que les écarts types liés aux erreurs expérimentales et de mesure.

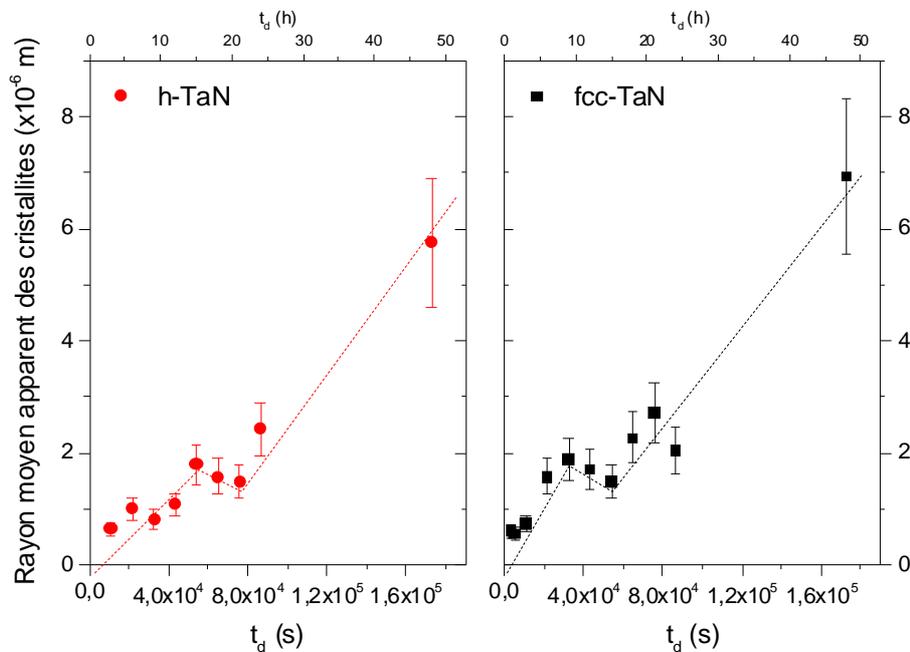


Figure 3-12. Evolution du rayon moyen des cristallites de diamant, sur h-TaN et fcc-TaN, en fonction de la durée de l'étape de germination-croissance

L'analyse des évolutions de densités surfaciques et rayons moyens des cristallites de diamant sur h-TaN et fcc-TaN laisse présager de la complexité du processus de germination-croissance du diamant microcristallin sur les couches intermédiaires de TaN. Bien que des différences majeures d'évolutions, en fonction de la structure, h-TaN ou fcc-TaN, de la couche intermédiaire, aient été révélées, la seule étude de ces paramètres génériques s'avère insuffisante pour dégager les mécanismes impliqués. D'ailleurs, par la suite, on montrera que, contrairement à ce qui est communément admis dans la communauté du diamant, l'évolution du rayon moyen apparent ne nous renseigne pas nécessairement sur les vitesses de croissance réelles des cristallites de diamant présentes (paragraphe 3.3.2).

3.2.4 Evolutions microstructurales des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN au cours du processus de germination-croissance du diamant

Lorsque le support de germination a la capacité de se carburer dans les conditions de dépôt du diamant, comme c'est à priori le cas du TaN, il est généralement admis dans la littérature que la germination du diamant ne se produit qu'après modification de la nature chimique de la surface du substrat par réaction avec la phase gazeuse et formation d'une couche de carbure [3]. C'est ce qu'ont observé, à titre d'exemple, Joffreau et al. dans le cas de métaux réfractaires, Yun et Dandy dans le cas de substrats en silicium ou encore Wang et al. sur des substrats de nitrure de tantale massif [6, 89, 138]. Afin de vérifier si des changements structuraux et/ou microstructuraux des couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN s'opèrent lors de la germination-croissance du diamant, ces dernières ont été caractérisées après les différents temps de traitement. Le cas échéant, ces évolutions des couches intermédiaires pourraient nous renseigner sur les mécanismes prenant place au cours du procédé de germination-croissance du diamant microcristallin.

3.2.4.1 Analyses microstructurales des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN au cours du processus de germination-croissance du diamant microcristallin

Des micrographies des sections des empilements de h-TaN ou fcc-TaN sur WC-Co après 12, 18, 24 et 48 h de traitement ont été réalisées. Elles sont présentées chronologiquement sur les Figure 3-13, Figure 3-14, Figure 3-15 et Figure 3-16 respectivement. Une couche de « contamination », induite par l'évaporation des filaments chauds en tungstène, est systématiquement observable, à la surface des couches intermédiaires, après l'étape de germination-croissance du diamant microcristallin. Elle se présente sous forme de « boulettes » de tungstène carburé. Cette couche est non continue et non adhérente au TaN. Pour preuve, elle peut être arrachée par la colle sous l'effet du faisceau d'électrons du MET sur la Figure 3-14 (a).

Avant 12 h de traitement, aucune modification de la microstructure des couches intermédiaires n'a été constatée, même à l'extrême surface, et ce quelle que soit la structure

initiale considérée (Figure 3-13). A partir de 18 h, on peut observer la présence d'une couche dense mais non continue à l'extrême surface de la couche intermédiaire h-TaN, délimitée par des pointillés sur la Figure 3-14. En comparaison, sur la couche intermédiaire fcc-TaN, seuls quelques grains épars d'une nouvelle phase ont pu être mis en évidence.

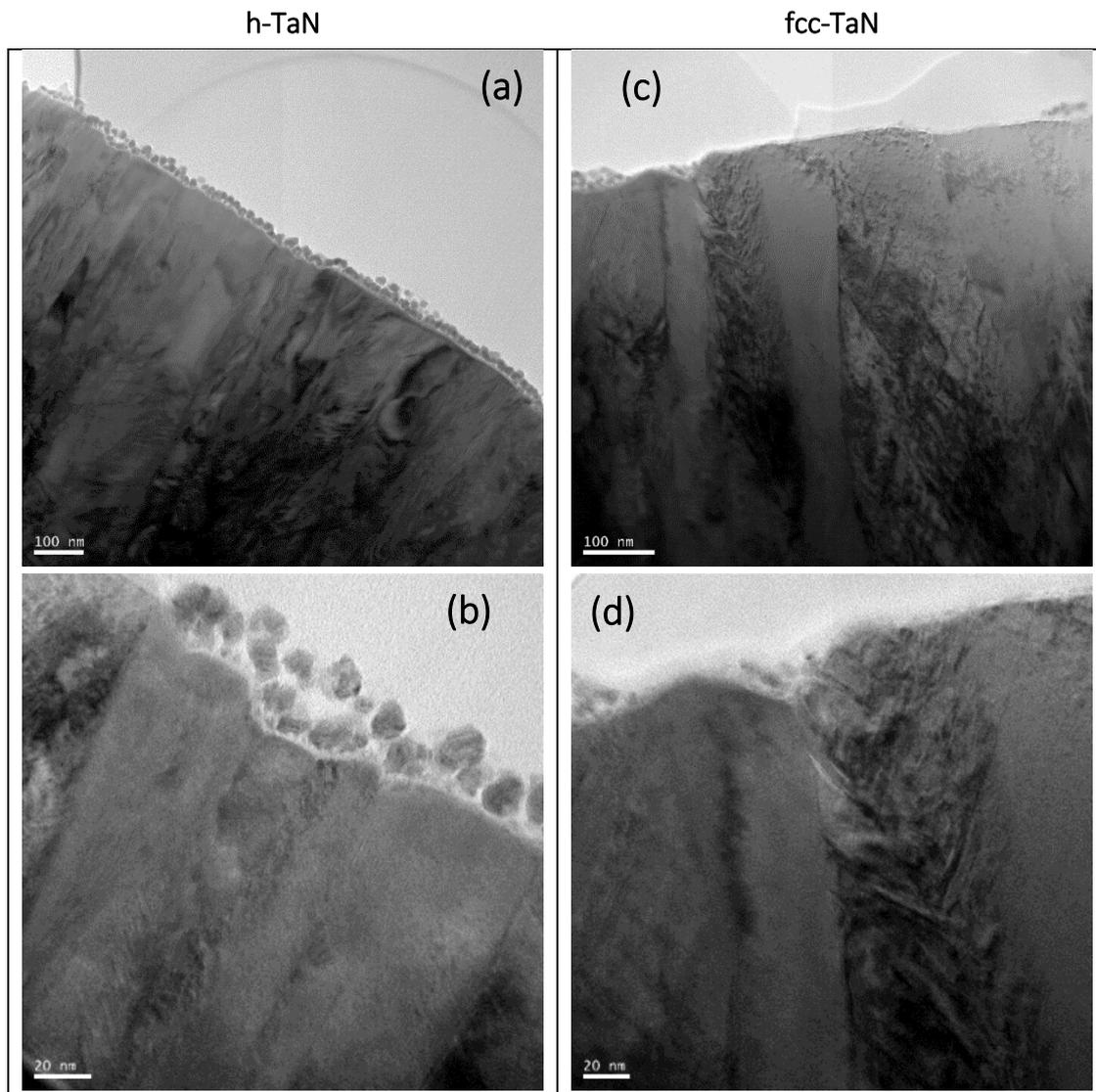


Figure 3-13. Micrographies MET en champ clair de la microstructure des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN après 12 h de dépôt de diamant - (a) et (c) : vues générales, (b) et (d) : vues de l'extrême surface

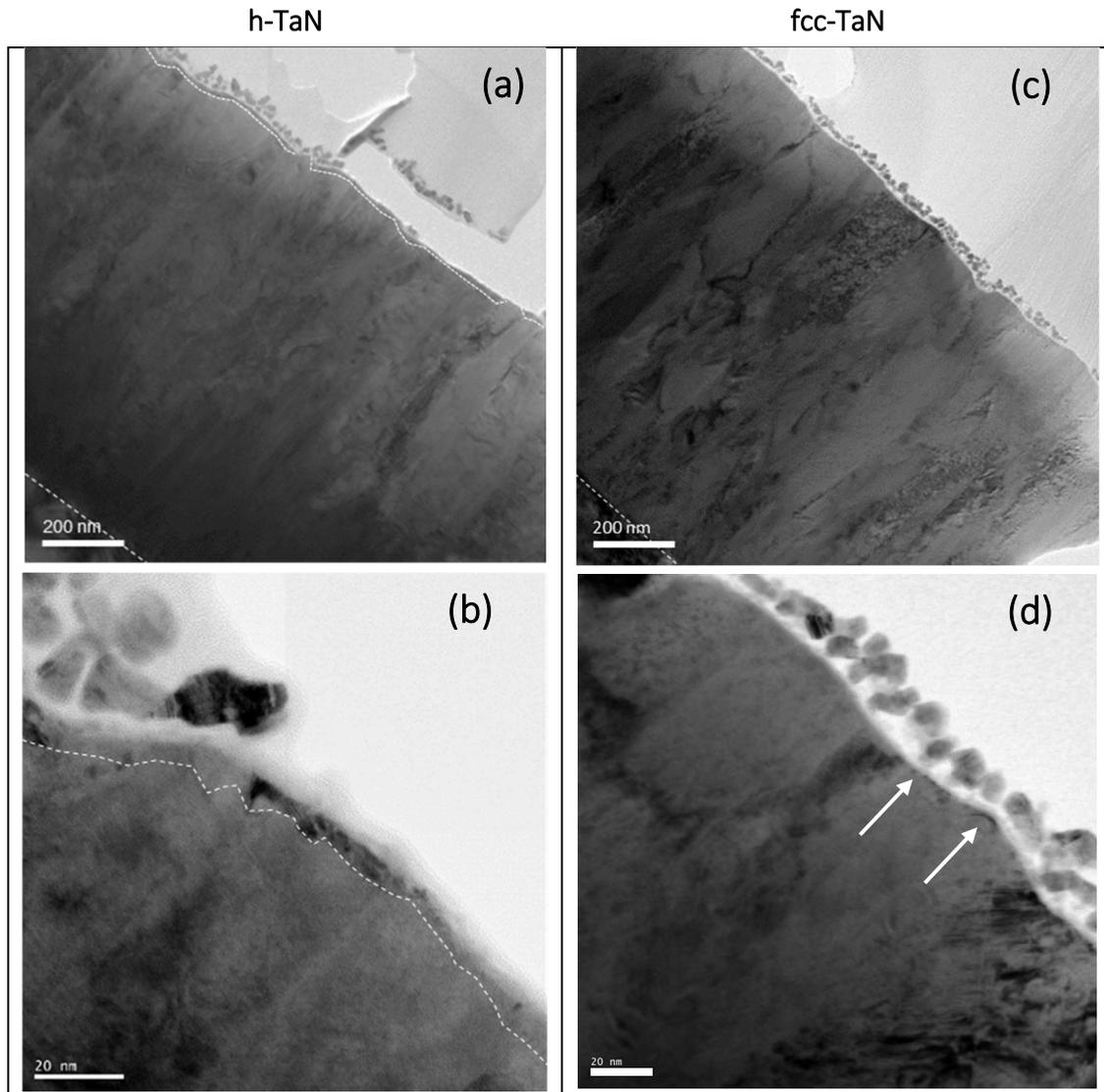


Figure 3-14. Micrographies MET en champ clair de la microstructure des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN après 18 h de dépôt de diamant - (a) et (c) : vues générales, (b) et (d) : vues de l'extrême surface

Au bout de 24 h, la couche recouvre entièrement la surface du h-TaN, comme le montre la Figure 3-15 (a) et (b). Son épaisseur est estimée à 5 ± 1 nm. Elle continue de croître jusqu'à atteindre 47 ± 8 nm au bout de 48 h (Figure 3-16 (a) et (b)). On notera la non régularité du front de croissance. Plusieurs explications à cette observation sont envisageables : soit certaines colonnes présentent une orientation plus favorable à la croissance de cette nouvelle phase que d'autres, ou alors il existe une anisotropie de la diffusion du carbone. Comparativement aux évolutions observées sur h-TaN, un temps de retard est mis en évidence à la surface de fcc-TaN. Ainsi, même après 24 et 48 h de dépôt, la couche n'est toujours pas totalement couvrante (Figure 3-15 (c) et (d)). La formation de cette couche superficielle apparaît donc être plus lente sur fcc-TaN.

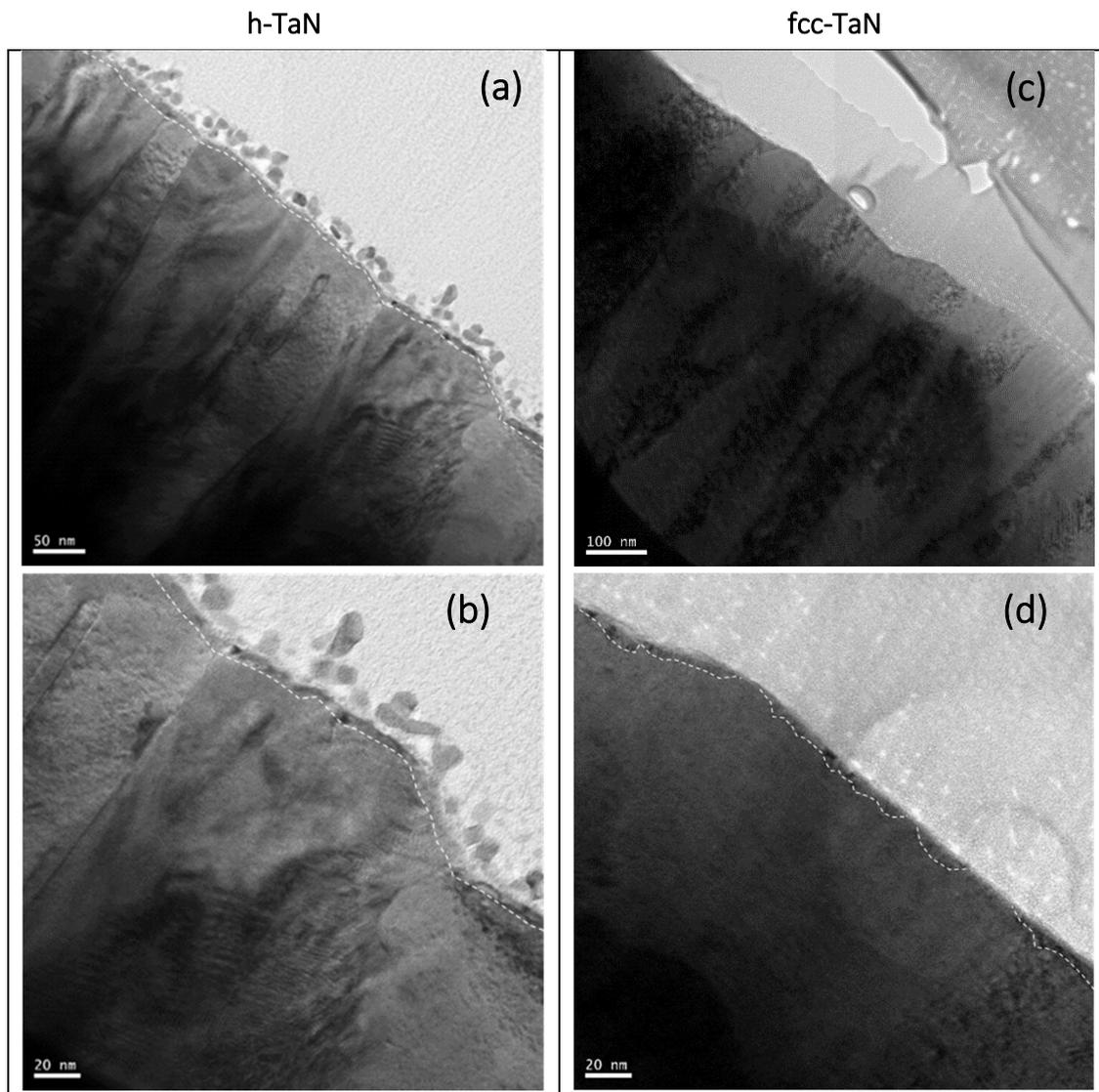
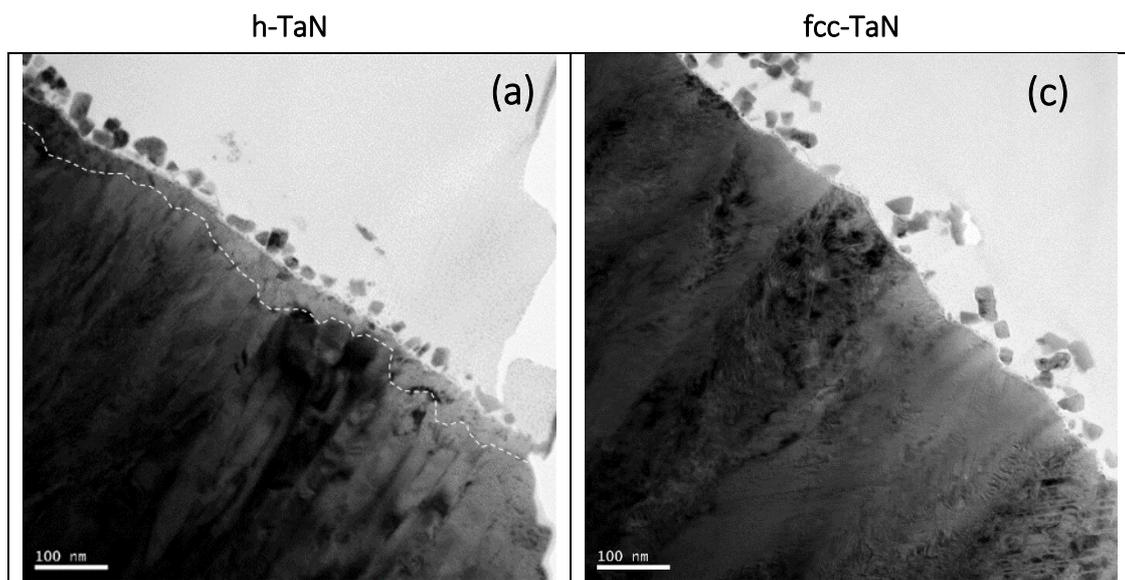


Figure 3-15. Micrographies MET en champ clair de la microstructure des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN après 24 h de dépôt de diamant - (a) et (c) : vues générales, (b) et (d) : vues de l'extrême surface



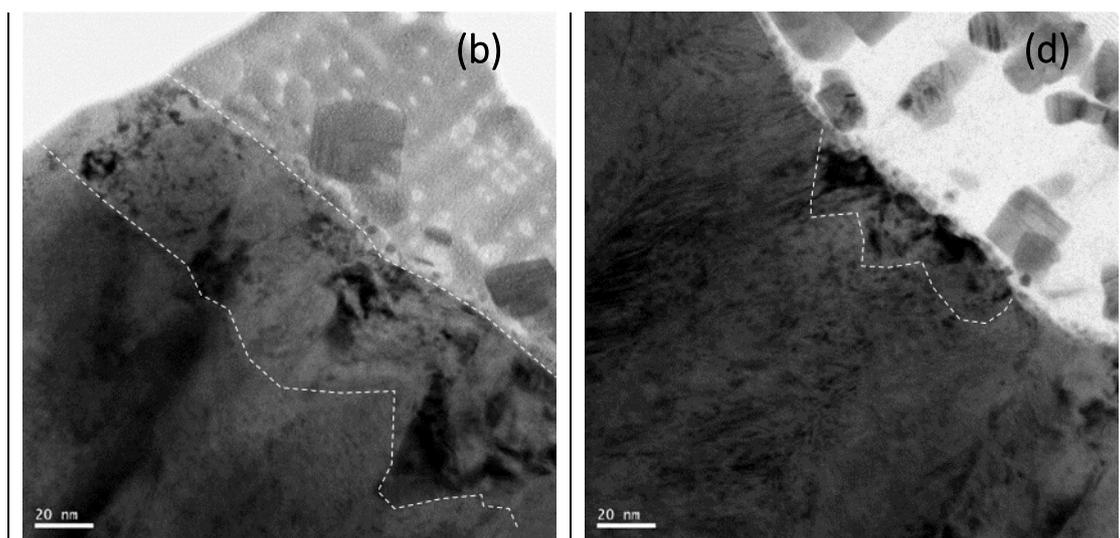


Figure 3-16. Micrographies MET en champ clair de la microstructure des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN après 48 h de dépôt de diamant - (a) et (c) : vues générales, (b) et (d) : vues de l'extrême surface

3.2.4.2 Identification du composé formé à l'extrême surface

L'analyse par DRX des échantillons, après l'étape de germination-croissance du diamant microcristallin aux différents temps, n'a pas permis d'identifier la nature de la couche superficielle formée. Compte tenu des faibles épaisseurs mises en jeu (quelques dizaines de nanomètres au plus, même pour les temps de traitement les plus longs), et de la forte intensité de diffraction (> 30000 coups) de la couche intermédiaire, h-TaN ou fcc-TaN, on peut supposer que la limite de détection de cette nouvelle phase n'est pas atteinte, ou que l'intensité relative de ses raies de diffraction n'est pas suffisante pour être distinguée du bruit de fond sur les volumes analysés. Afin de permettre une étude plus spécifique et locale de cette phase, une analyse structurale de la couche a été menée par micro-diffraction des électrons.

Les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN ont été analysées après 24 h de germination-croissance du diamant. Sur h-TaN, l'analyse par micro-diffraction des électrons, dont un exemple est présenté sur la Figure 3-17 (a), a permis d'identifier la couche superficielle comme étant du carbure de tantale Ta_2C . En effet, on retrouve une phase de structure hexagonale et de paramètres structuraux $a = b = 3,106 \text{ \AA}$ et $c = 4,9464 \text{ \AA}$ (JCPDS 65-0025). Ce carbure, localisé à l'extrême surface du h-TaN, est présent sur toute l'épaisseur de la couche observable sur les micrographies en champ clair et en champ sombre (Figure 3-17 (b)).

Une étude similaire a aussi permis de révéler la présence de Ta_2C sur fcc-TaN (Figure 3-18).

La formation de Ta_2C , en comparaison avec le TaC obtenu par Manaud et al. et Wang et al. (Chapitre 1, paragraphe 1.4.2.4), résulte vraisemblablement des plus grandes concentrations d'espèces carbonées réactives générées dans le procédé MWACVD et de la température plus élevée ($T_s = 880^\circ\text{C}$) par rapport au protocole employé ici (réacteur HFCVD et $T_s = 800^\circ\text{C}$) [2, 81, 89].

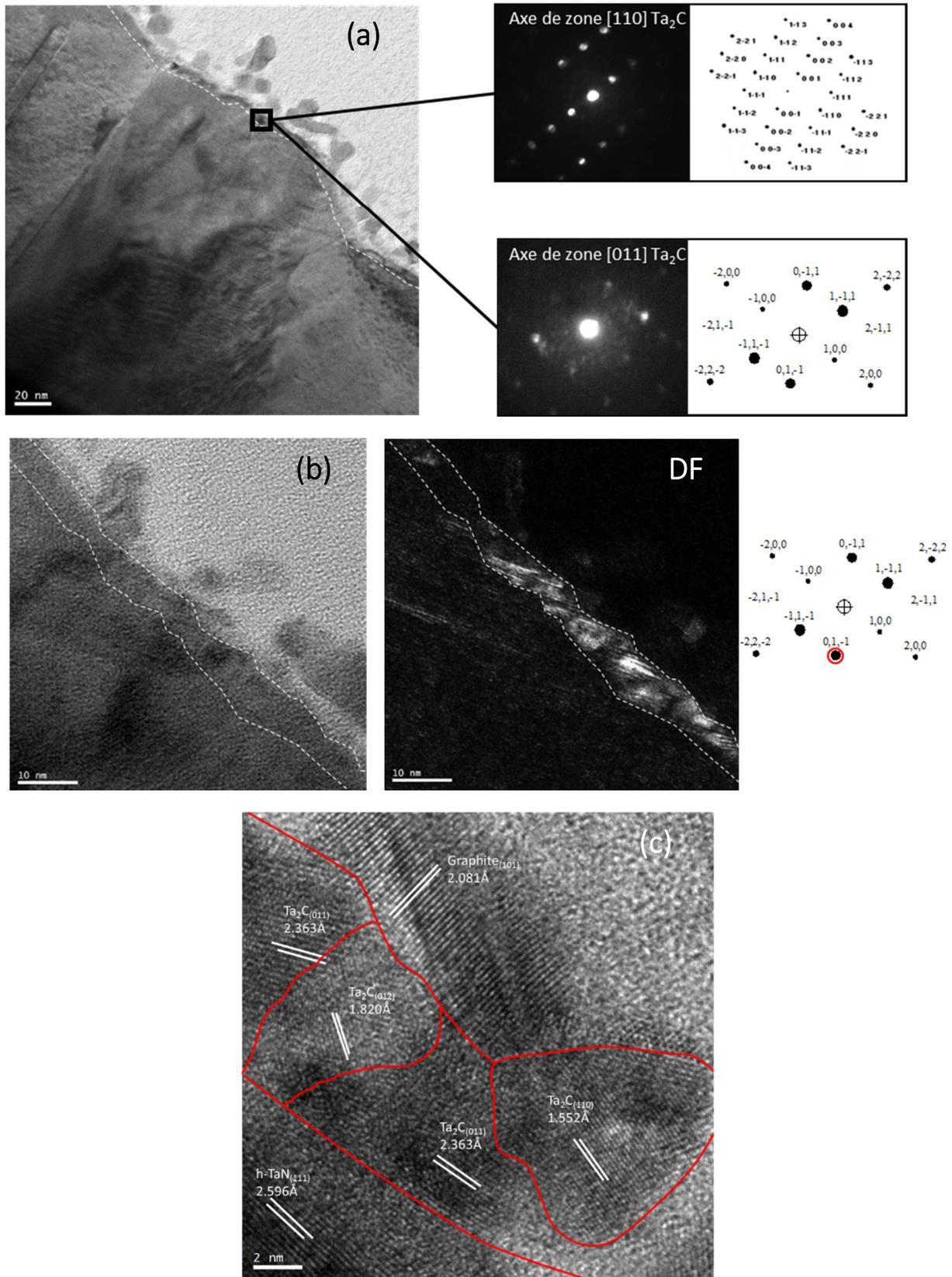


Figure 3-17. Présence à l'extrême surface du h-TaN, après 24 h de germination-croissance du diamant, du composé Ta₂C – (a) : Mise en évidence par micro-diffraction des électrons, (b) : Micrographie en champ sombre et (c) : Micrographie MET haute résolution

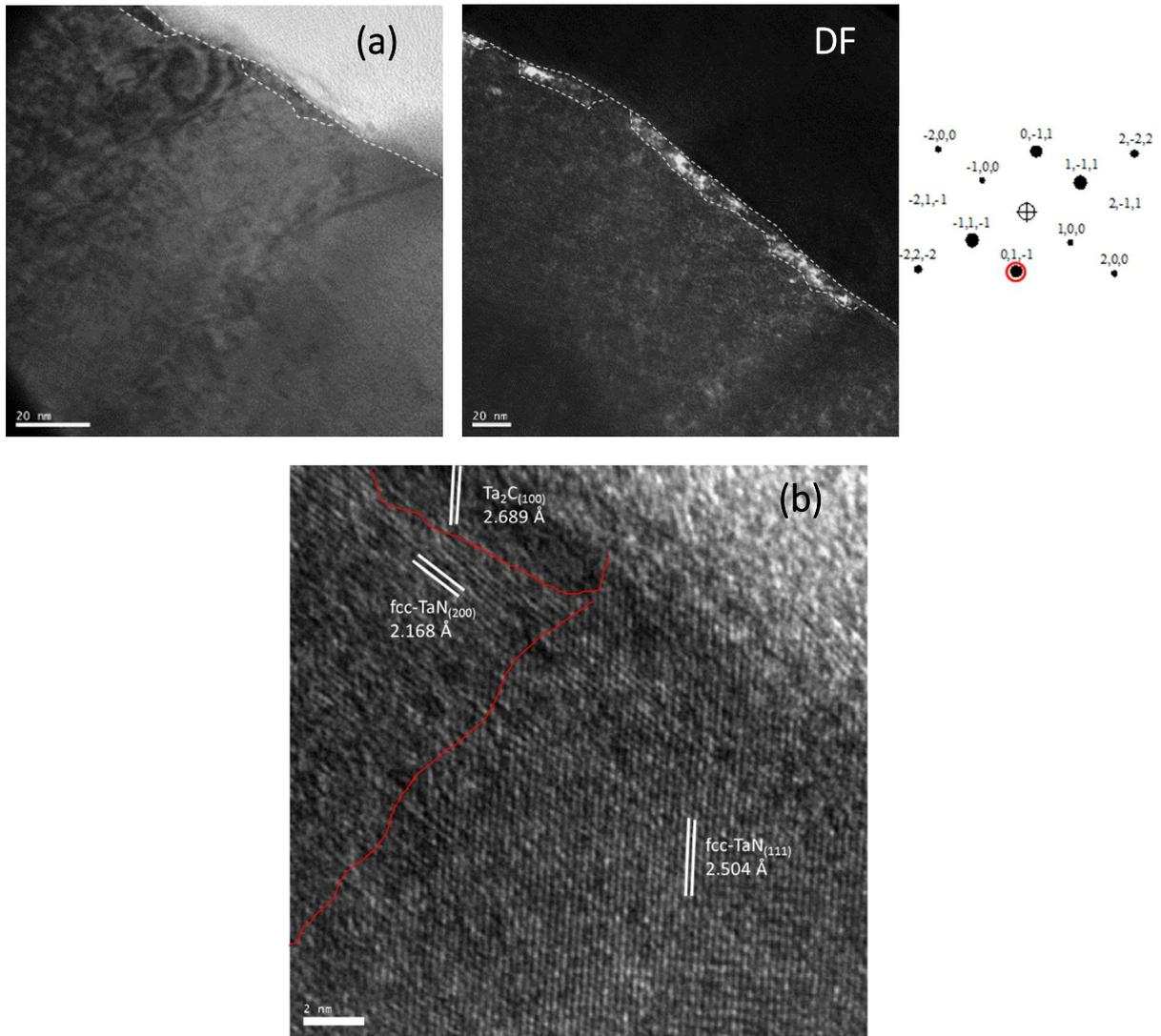


Figure 3-18. Présence à l'extrême surface du fcc-TaN, après 24 h de germination-croissance du diamant, du composé Ta₂C – (a) : Micrographie en champ sombre et (b) : Micrographie MET haute résolution

Du fait même de la formation et de la croissance de l'épaisseur de cette couche de carbure, on peut déjà affirmer que des processus de diffusion du carbone se produisent non seulement dans le Ta₂C mais aussi probablement dans le TaN.

3.3 MISE EN EVIDENCE D'INTERACTIONS ENTRE LES PROCESSUS PHYSIQUES DANS LE SUBSTRAT ET CEUX DE GERMINATION-CROISSANCE DU DIAMANT

Comme discuté précédemment dans le paragraphe 3.2.2, on peut, à juste titre, se poser la question de la pertinence des conclusions dressées à partir des grandeurs mesurées expérimentalement. En effet, les évolutions temporelles de densité surfacique et de rayon moyen de cristallites (Figure 3-10 et Figure 3-12) omettent les cristallites dont le rayon est inférieur à $R_{crit} = 250$ nm. Ceci est inhérent, comme discuté en amont, à la limite de détection de l'outil MEB utilisé et aux champs d'observation choisis. En d'autres termes, les paramètres mesurés et considérés dans cette étude ne peuvent être considérés comme absolus. A ceci

s'ajoute une autre difficulté quant à l'analyse et l'interprétation des résultats : le rayon moyen mesuré dépend non seulement de la croissance de cristallites déjà existantes mais également de l'apparition (et/ou de la disparition) de certaines cristallites dont la taille est supérieure (et/ou inférieure) à la taille critique de 250 nm.

Pour pallier ces difficultés, nous proposons une méthodologie originale. Elle a pour objectif principal de tirer des conclusions importantes quant aux mécanismes mis en jeu, à partir de l'évolution temporelle des grandeurs expérimentales mesurées.

3.3.1 Notions de rayons effectifs et apparents

Le rayon moyen apparent, noté R_{app} , des cristallites de diamant, tel qu'il apparaît précédemment, correspond à la moyenne des rayons des cristallites observables. Il est défini mathématiquement par la relation :

$$\langle R_{app} \rangle = \frac{\sum_i N_i R_i}{\sum_i N_i} \quad \text{Équation 3-1}$$

où R_i et N_i sont respectivement le rayon moyen apparent mesuré sur les micrographies MEB et le nombre de cristallites de la classe i .

L'évolution de ce rayon moyen apparent au cours du temps tient compte de l'apparition et/ou de la disparition de cristallites de diamant dont le rayon est supérieur et/ou inférieur au rayon critique de 250 nm. Pour bien comprendre la notion de rayon apparent, la Figure 3-19 schématise l'évolution du rayon moyen apparent global des cristallites de diamant en fonction de l'apparition ou de la disparition d'une certaine classe de cristallites. Ainsi, dans le sens $(a) \rightarrow (b)$, on observe l'apparition de petites cristallites, en gris, qui s'ajoutent aux grosses cristallites, en noir, déjà présentes. Cette addition de petites cristallites induit une diminution du rayon moyen apparent des cristallites à l'instant $t + dt$, alors même que le rayon effectif des grosses cristallites, présentes à l'instant t , n'a pas évolué. Réciproquement, dans le sens $(b) \rightarrow (a)$, la disparition des petites cristallites provoque l'augmentation du rayon moyen apparent alors que le rayon effectif des grosses cristallites reste inchangé.

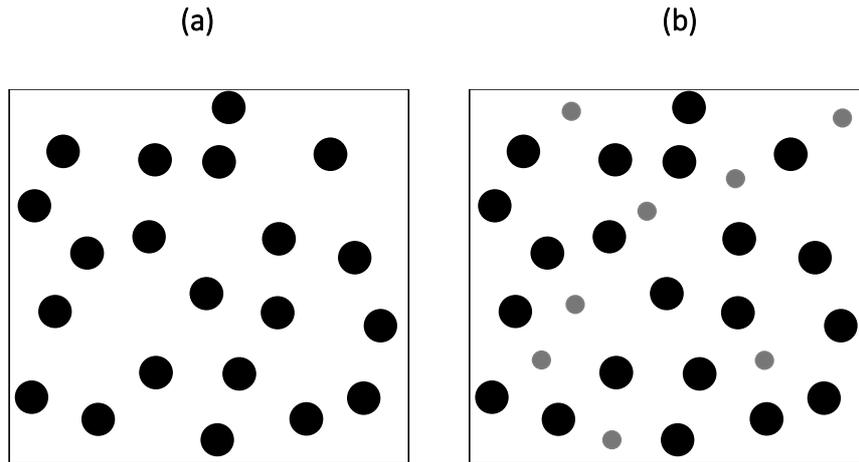


Figure 3-19. Illustration schématique de l'évolution du rayon moyen apparent des cristallites par apparition ou disparition de petites cristallites sans variation du rayon effectif des grosses cristallites

Pour aller plus loin, il apparaît clairement sur la Figure 3-20, que la variation du rayon moyen apparent, entre l'instant t et l'instant $t + dt$, est une conséquence conjointe des contributions dues à l'apparition de nouvelles cristallites ainsi qu'à la croissance des cristallites préexistantes. Le rayon moyen apparent est donc intimement lié aux évolutions de densité surfacique. Seule l'évolution du rayon effectif traduit les variations propres des rayons des cristallites présentes à l'instant t . Or ce rayon effectif n'est pas accessible par l'expérience.

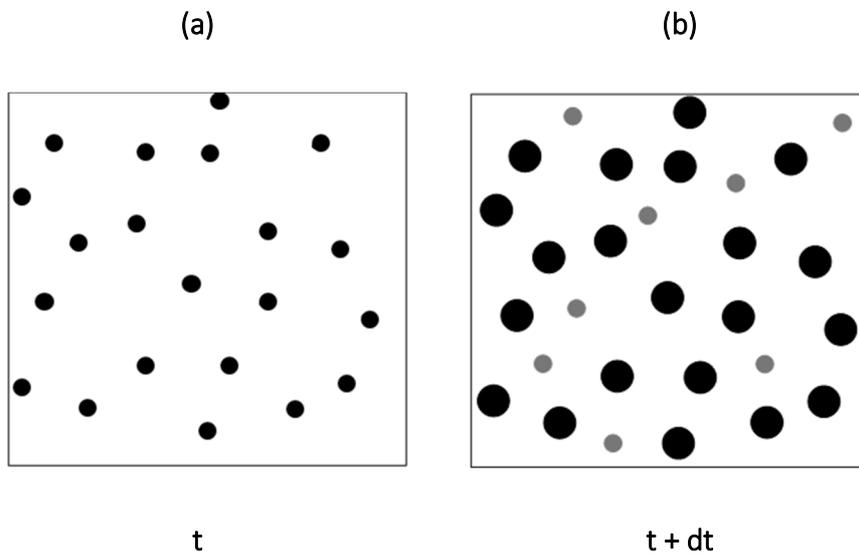


Figure 3-20. Schématisation de la croissance des cristallites initialement présentes à l'instant t avec apparition de nouvelles cristallites entre l'instant t (a) et l'instant $t + dt$ (b)

L'idée originale proposée dans ce manuscrit consiste à déterminer, par le calcul, l'évolution du rayon effectif réel, R_{eff} , à partir des mesures globales de rayon moyen apparent, R_{app} , et de densité surfacique apparente, N , des cristallites de diamant.

Soient R_{app} le rayon moyen apparent, R_{crit} le rayon critique d'apparition et/ou de disparition de cristallites, dR la variation du rayon effectif, N la densité surfacique mesurée à l'instant t et dN l'accroissement (ou la diminution) de densité surfacique. En assimilant les cristallites à des sphères, le rayon moyen apparent à l'instant $t+dt$ s'écrit simplement :

$$\langle R_{app} \rangle_{t+dt} = \frac{N(R_{eff} + dR) + dN \cdot R_{crit}}{N + dN} \quad \text{Équation 3-2}$$

Il est important de souligner que le rayon moyen, R_{app} , tient compte à la fois de la croissance des cristallites existantes de rayon R_{eff} à l'instant t , et aussi de l'apparition (ou de la disparition) des cristallites de rayon R_{crit} à l'instant $t+dt$. La variation de rayon R_{app} s'écrit donc :

$$dR_{app} = \frac{N}{N + dN} dR_{eff} + \frac{dN}{N + dN} (R_{crit} - R_{eff}) \quad \text{Équation 3-3}$$

Dans l'approximation de pas de temps suffisamment courts, on obtient l'équation différentielle maitresse suivante :

$$\frac{dR_{eff}}{dt} = \frac{dR_{app}}{dt} - \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} |R_{crit} - R_{eff}| \quad \text{Équation 3-4}$$

On notera ici que la valeur absolue introduite dans l'Équation 3-4 permet de tenir compte de la possibilité d'apparition et/ou de disparition de cristallites. Cette équation, permet d'analyser l'évolution temporelle du rayon effectif, R_{eff} , des cristallites observables et de s'affranchir du fait que l'on ne peut considérer, pour des raisons de limite de détection et de méthodologie, les cristallites dont le rayon est inférieur à $R_{crit} = 250$ nm.

3.3.2 Evolution temporelle du rayon effectif : effet de la structure de TaN

Afin d'étudier la variation de R_{eff} , il est essentiel de connaître les lois d'évolution de R_{app} et de N (Équation 3-4). Pour des raisons de simplicité, nous proposons de les ajuster à partir des données expérimentales relatives aux évolutions temporelles de densités surfaciques apparentes et de rayons moyens apparents des cristallites de diamant (Figure 3-10 et Figure 3-12).

3.3.2.1 Evolution de la densité surfacique apparente de cristallites

L'évolution de la densité surfacique des cristallites de diamant est classiquement décrite dans la littérature par une somme de deux exponentielles décroissantes, ou bi-exponentielle, solution d'un système d'équations différentielles décrivant processus réactionnels de germination du diamant (Chapitre 1, paragraphe 1.3.2.2) [73, 74, 77]. L'évolution de la vitesse

de germination des cristallites de diamant est calculée ici à partir de l'expression suivante, similaire à celles usuellement utilisées :

$$\frac{dN}{dt} = f_c \alpha N_{max} \exp(-\alpha t) + (1 - f_c) N_{inf} \beta \exp(-\beta(t - t_0)) \quad \text{Équation 3-5}$$

Dans cette équation, le premier terme tient compte de l'accroissement de densité surfacique des cristallites alors que le second terme tient compte de la diminution de densité surfacique des cristallites. Le critère de passage de l'étape d'accroissement à l'étape de diminution de N est pris en compte par l'introduction, dans l'Équation 3-5, de la fonction f_c égale à $Sup \left[1, \frac{1,01N}{N_{max}} \right]$. Les données obtenues sont résumées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3. Paramètres de l'Équation 3-5 déterminés à partir des évolutions temporelles des densités surfaciques de cristallites de la Figure 3-10

	α	N_{max} (mm ⁻²)	β	N_{inf} (mm ⁻²)	t_0 (s)
fcc-TaN	$6,0 \cdot 10^{-4}$	825	$3,3 \cdot 10^{-5}$	600	8000
h-TaN	$3,2 \cdot 10^{-5}$	400	$5,0 \cdot 10^{-4}$	200	75600

Un bon accord entre les évolutions des données expérimentales et celles des données calculées, en termes de densité surfacique apparente des cristallites de diamant, est obtenu comme en témoignent les courbes de la Figure 3-21.

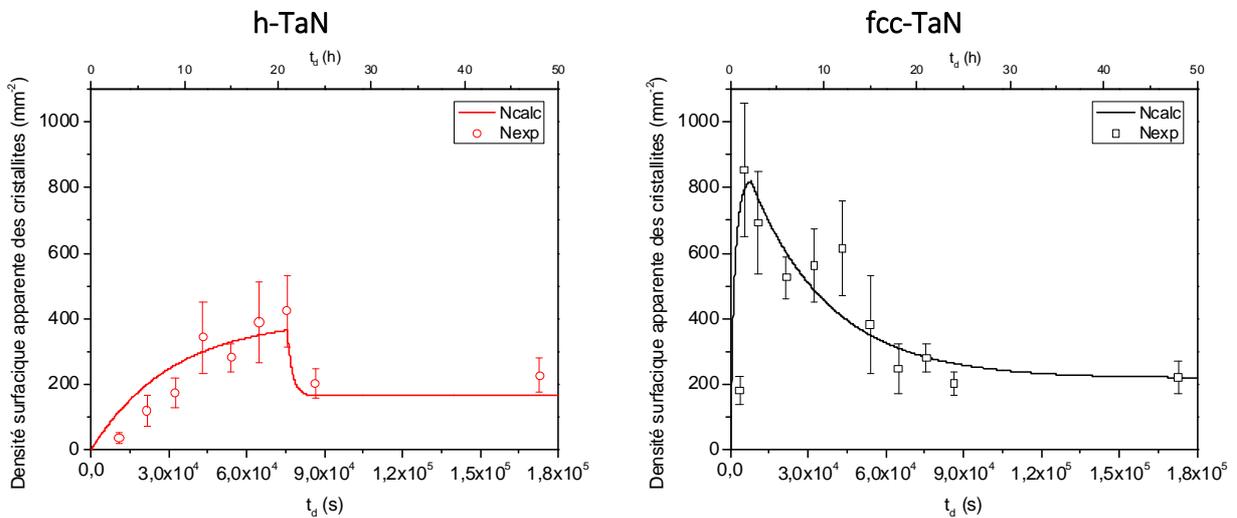


Figure 3-21. Comparaison des évolutions au cours du temps des densités surfaciques apparentes expérimentales et calculées sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN

3.3.2.2 Evolution du rayon moyen apparent

Les résultats présentés sur la Figure 3-12, montrent que les évolutions de rayon apparent moyen R_{app} peuvent être décomposées en trois segments de droite. La vitesse de croissance $\frac{dR_{app}}{dt}$ associée à chacun de ces segments de droite peut donc s'écrire :

$$\frac{dR_{app}}{dt} = k_{app} \quad \text{Équation 3-6}$$

où k_{app} est une constante déterminée à partir des données expérimentales de la Figure 3-12.

Les valeurs de k_{app} estimées sont résumées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4. Valeurs des constantes k_{app} déterminées expérimentalement à partir des évolutions de rayons moyens apparents des cristallites de diamant sur chaque segment de la Figure 3-12, en fonction de la structure de la couche intermédiaire

	Segment 1 $k_{app,1}$ (m.s ⁻¹)	Segment 2 $k_{app,2}$ (m.s ⁻¹)	Segment 3 $k_{app,3}$ (m.s ⁻¹)
fcc-TaN	5,55.10 ⁻¹¹	-2,31.10 ⁻¹¹	4,62.10 ⁻¹¹
h-TaN	3,50.10 ⁻¹¹	-1,43.10 ⁻¹¹	4,39.10 ⁻¹¹

On peut constater sur la Figure 3-22, l'adéquation des évolutions temporelles des rayons moyens calculés et de ceux mesurés expérimentalement.

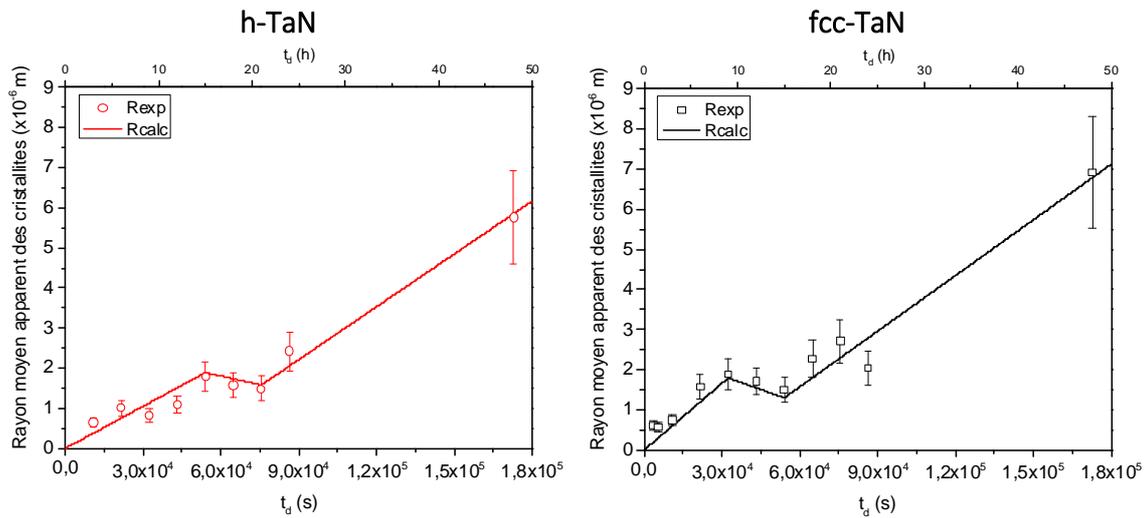


Figure 3-22. Comparaison des évolutions temporelles des rayons moyens apparents expérimentaux et calculés sur h-TaN et fcc-TaN

La détermination des grandeurs nécessaires à la description des densités surfaciques et des rayons moyens apparents, rend maintenant possible la détermination, par le calcul, de l'évolution du rayon effectif réel R_{eff} à partir de l'Équation 3-4.

3.3.2.3 Evolution temporelle du rayon effectif : cas de h-TaN

Intéressons-nous, dans un premier temps, au cas où le support de germination présente la structure h-TaN. La comparaison entre l'évolution temporelle du rayon moyen apparent, et celle du rayon effectif, R_{eff} , est présentée sur la Figure 3-23. Il convient de souligner que ces deux évolutions ne coïncident pas. Ceci témoigne principalement du fait que le processus ne se fait pas à densité constante de cristallites.

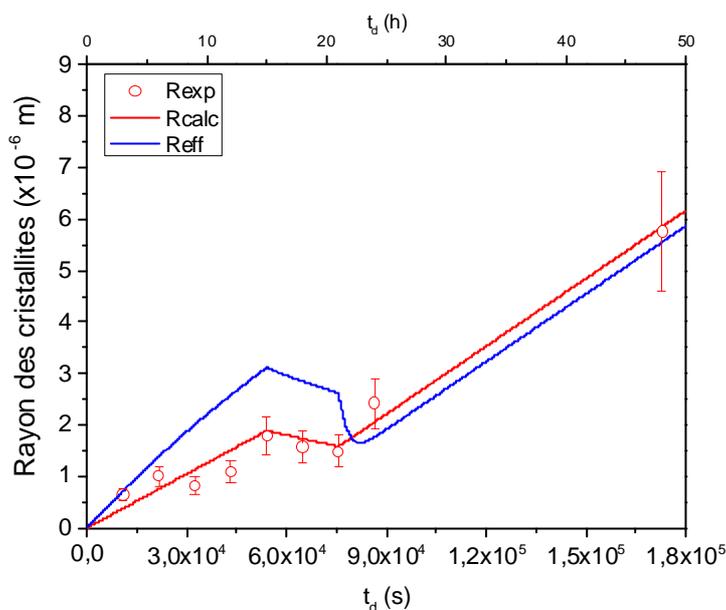


Figure 3-23. Comparaison des évolutions temporelles des rayons apparents expérimentaux, R_{exp} , et calculés, R_{calc} , avec l'évolution du rayon effectif calculé, R_{eff} , des cristallites de diamant sur la couche intermédiaire de h-TaN

Pour ce système, quatre régimes ont pu être établis par la mise en relation de l'évolution du rayon effectif et de celle de la densité apparente de cristallites (Figure 3-24).

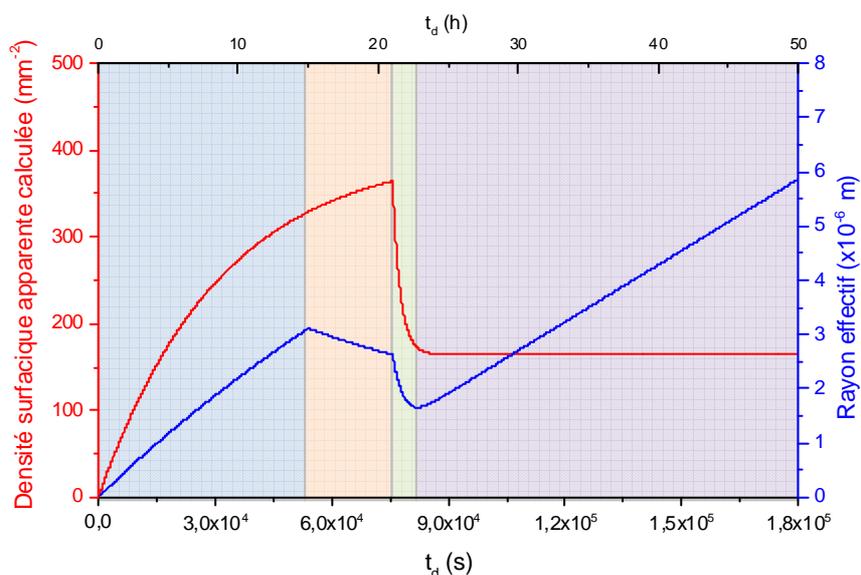


Figure 3-24. Evolutions temporelles de la densité surfacique apparente et du rayon effectif des cristallites de diamant sur la couche intermédiaire h-TaN

Le premier régime montre une évolution linéaire du rayon effectif concomitante à une augmentation de la densité de cristallites. La distribution de taille correspondante est de type log-normal comme en témoigne les histogrammes de taille des cristallites de diamant de la Figure 3-25, pour des durées de traitement inférieures à 15 h. Ce type de distribution est caractéristique des processus de germination-croissance [73]. Ce régime correspond donc à un régime de germination-croissance dans lequel la croissance procède principalement par le

gaz. En effet, il est généralement admis qu'une cinétique linéaire traduit que la croissance des cristallites procède principalement par réactivité directe entre les espèces carbonées et hydrogénées contenues dans l'atmosphère et les cristallites de diamant en croissance (Chapitre 1, paragraphe 1.3.2.3) [6, 79, 83].

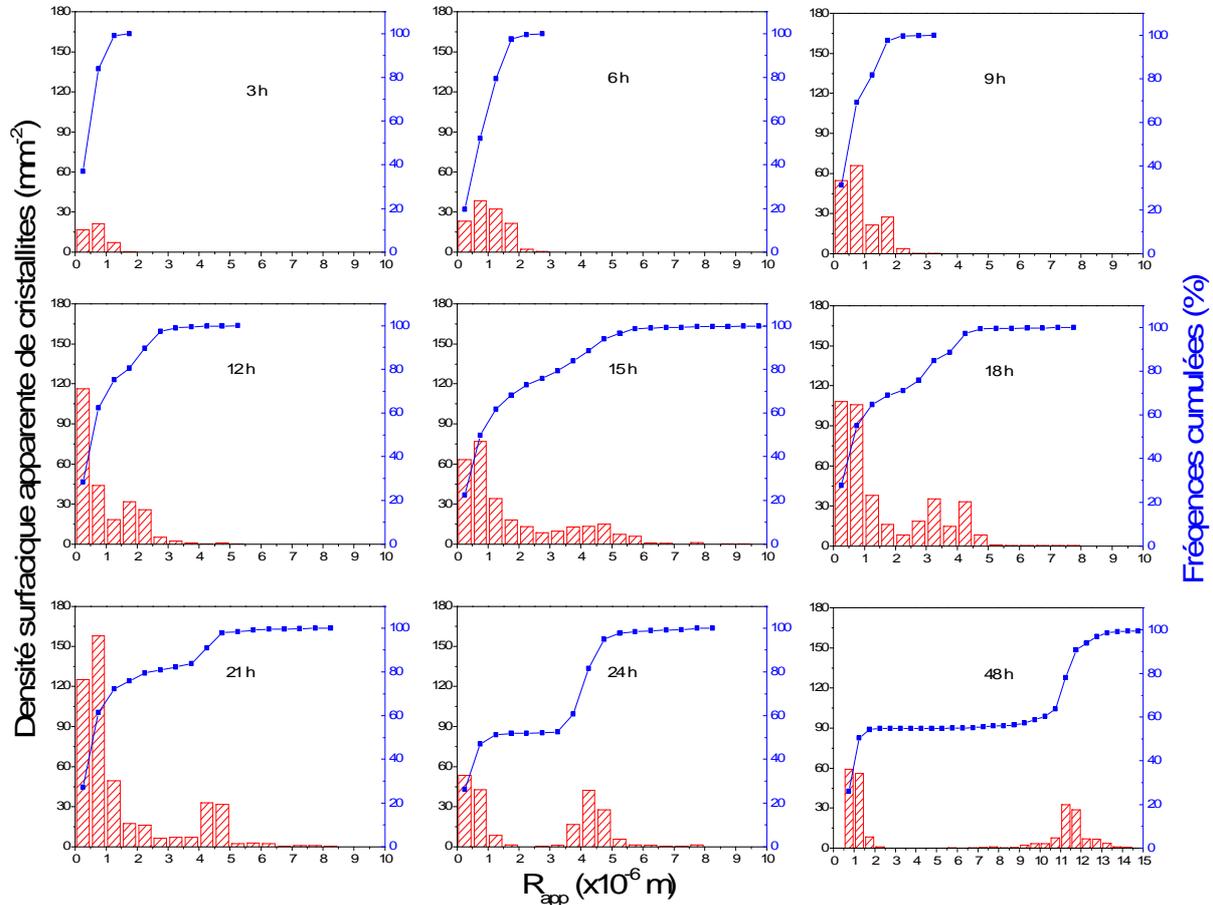


Figure 3-25. Histogrammes des tailles de cristallites de diamant et fréquences cumulées correspondantes sur la couche intermédiaire de h-TaN en fonction de la durée de l'étape de germination-croissance

Au cours du second régime, une diminution du rayon effectif des cristallites de diamant est mise en évidence alors que la densité surfacique des cristallites continue d'augmenter. La germination se poursuit donc alors que les cristallites de diamant, en moyenne, se dissolvent (diminution de R_{eff}). Cette étape correspond aussi au tout début du processus de formation de Ta_2C (paragraphe 3.2.4.1). Par ailleurs, l'analyse des distributions de taille des cristallites, montre ici une évolution originale. En effet, à partir de 12 h, on observe l'apparition d'un point d'inflexion sur les courbes de fréquences cumulées et la séparation de la population en deux sous-groupes de cristallites (Figure 3-25). Cette bi-modalisation de la distribution de taille des cristallites de diamant apparaît en même temps que la diminution du rayon effectif. Nous mettons donc ici en évidence, de manière atypique, un régime de germination-dissolution. Bien entendu, ce processus de dissolution n'affecte pas toutes les classes de taille de cristallites. On notera tout de même, que l'analyse des distributions de taille des cristallites

montre un fort ralentissement de la croissance des cristallites de grandes tailles entre 15 et 21 h.

Le troisième régime correspond à une diminution concomitante de la densité surfacique et du rayon effectif des cristallites de diamant. Il s'agit donc d'un régime de dissolution pure. Il convient de souligner que les vitesses de dissolution des régimes 2 et 3 sont très différentes. Celle observée dans le troisième régime, beaucoup plus importante, coïncide parfaitement avec la formation de la couche superficielle continue de Ta₂C, mise en évidence dans le paragraphe 3.2.4.

Enfin, le quatrième régime correspond à un régime de croissance pure à quasi iso-densité surfacique de cristallites. La croissance de deux populations distinctes de cristallites s'opère, comme en atteste l'évolution de la distribution de taille entre 24 et 48 h (Figure 3-25). La distribution bimodale marquée persiste mais les phénomènes de dissolution sont stoppés. La loi de croissance des cristallites est linéaire, ce qui tend à prouver que la croissance procède principalement par le gaz.

3.3.2.4 Evolution temporelle du rayon effectif : cas de fcc-TaN

Intéressons-nous maintenant au cas où le support de germination présente la structure fcc-TaN. Dans ce cas, l'évolution temporelle du rayon effectif ne suit pas non plus celle du rayon apparent (Figure 3-26). Tout particulièrement, il est intéressant de remarquer deux faits majeurs :

- lorsque la vitesse de croissance du rayon apparent est constante dans la première partie de la courbe, la vitesse de croissance du rayon effectif ne l'est pas : elle diminue progressivement ;
- lorsque la vitesse de croissance du rayon apparent est négative c'est-à-dire que le rayon apparent décroît, la vitesse de croissance du rayon effectif est quant à elle positive, le rayon effectif continue donc d'augmenter.

Ces deux observations montrent avec acuité l'intérêt d'étudier l'évolution du rayon effectif. En effet, des conclusions différentes auraient été obtenues par la seule étude de l'évolution du rayon apparent.

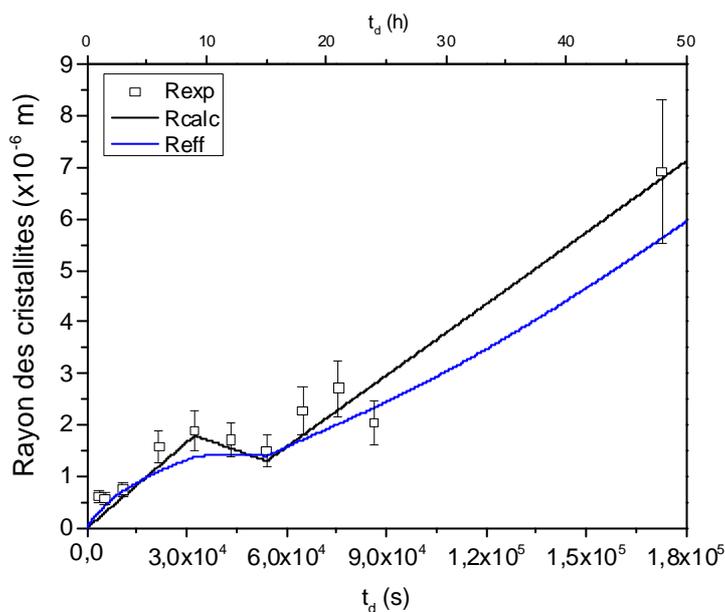


Figure 3-26. Comparaison des évolutions temporelles des rayons apparents expérimentaux, R_{exp} , et calculés, R_{calc} , avec l'évolution du rayon effectif calculé, R_{eff} , des cristallites de diamant sur la couche intermédiaire de fcc-TaN

La mise en relation des évolutions du rayon effectif et de la densité surfacique de cristallites met en évidence trois régimes principaux (Figure 3-27).

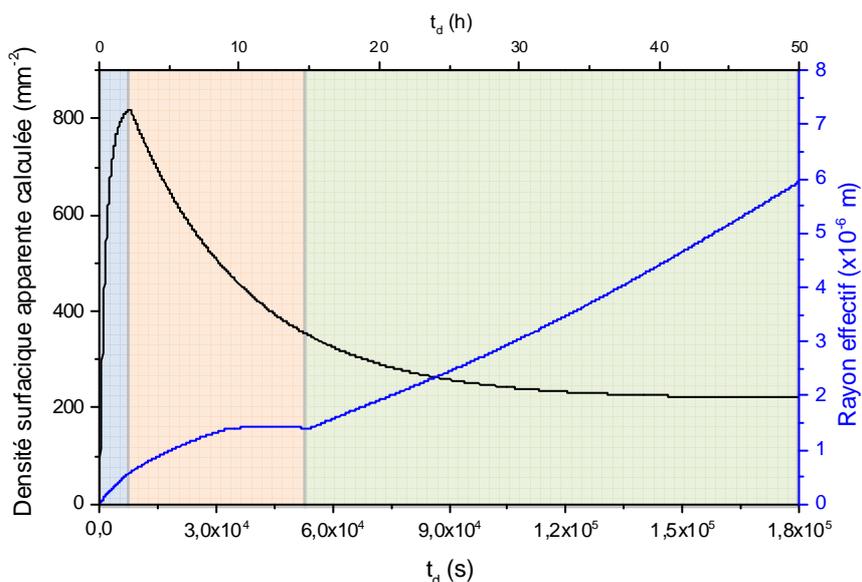


Figure 3-27. Evolutions de la densité surfacique apparente et du rayon effectif des cristallites de diamant sur la couche intermédiaire de fcc-TaN

De la même façon que pour h-TaN, le premier régime montre, pour des temps de traitement inférieurs à 2 h, une évolution linéaire du rayon effectif et une augmentation de la densité surfacique de cristallites. Ce régime correspond donc à un régime de germination-croissance dans lequel la croissance des cristallites procède principalement par le gaz.

Un changement de régime de croissance s'opère pour des temps de dépôt supérieurs à 2 h. Ce deuxième régime se caractérise par une forte diminution de la densité surfacique de cristallites et une diminution progressive de la vitesse de croissance du rayon effectif. Il convient alors d'insister sur deux points importants. D'une part, à mesure que la densité surfacique de cristallites décroît, la vitesse de croissance du rayon effectif devient de moins en moins importante. D'autre part, de façon analogue à ce qui a été observé pour h-TaN, la distribution de taille des cristallites devient progressivement bimodale (Figure 3-28). En effet, aux temps courts, les distributions de taille des cristallites présentent des allures de type log-normal ; à partir de 9h, on observe l'apparition d'un point d'inflexion sur les courbes de fréquence cumulée et la séparation en deux populations de cristallites. Cette bi-modalisation de la distribution de taille des cristallites ne peut être la conséquence de phénomènes de germination secondaire, observée par certains auteurs, puisque la densité surfacique globale de cristallites n'augmente pas mais diminue (Figure 3-27) [73, 139]. Elle tendrait donc à prouver que des phénomènes de dissolution sont à l'origine de la diminution de la densité surfacique apparente et du ralentissement de la croissance effective des cristallites de diamant présentes à la surface du fcc-TaN. Ici non plus, toutes les classes de taille ne sont pas affectées par la dissolution. Ainsi, parallèlement à la croissance de certaines classes de taille de cristallites, d'autres se dissolvent. Cette analyse est en cohérence avec l'évolution du rayon effectif (Figure 3-27). Ce deuxième régime peut donc être identifié comme un régime de croissance-dissolution.

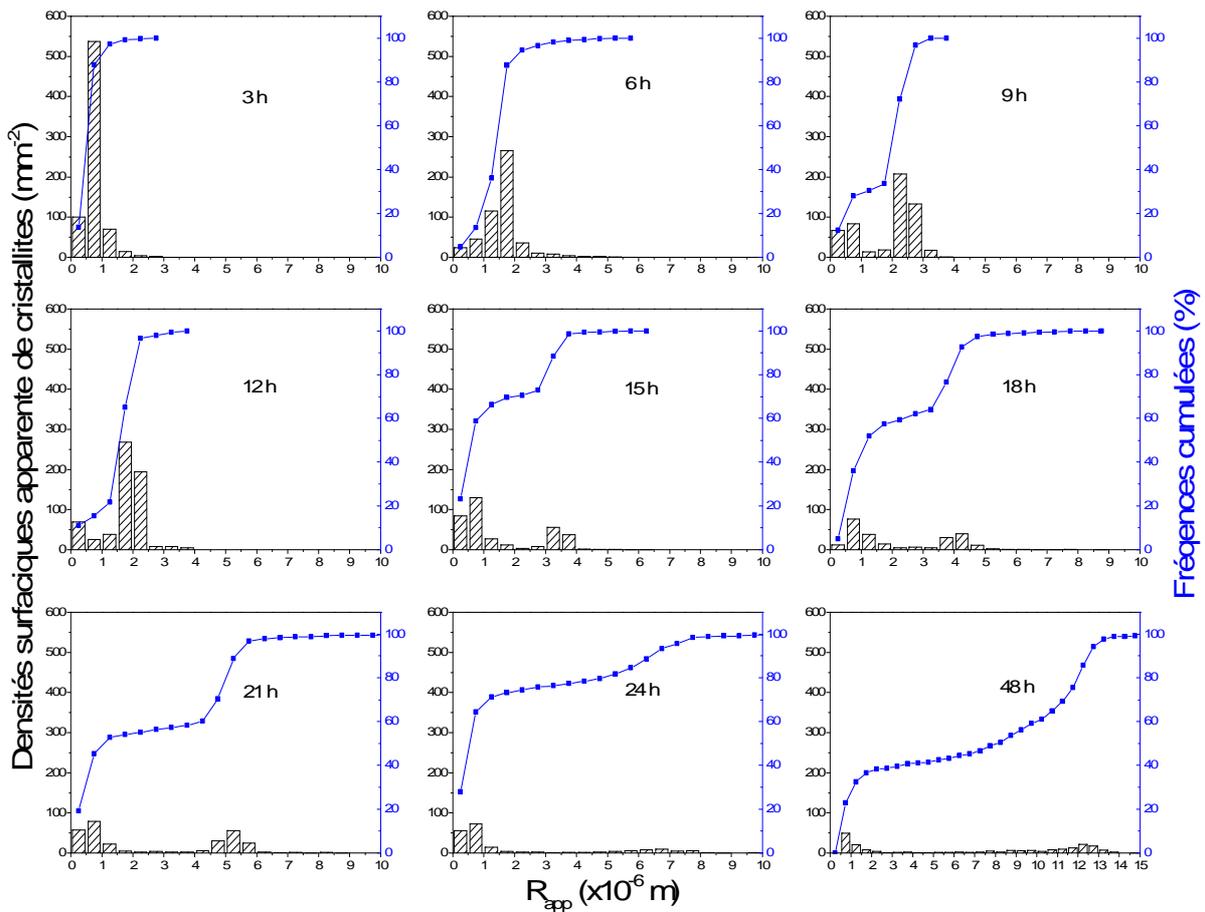


Figure 3-28. Histogrammes des tailles de cristallites de diamant et fréquences cumulée correspondantes sur la couche intermédiaire de fcc-TaN en fonction de la durée de l'étape de germination-croissance

Enfin, le troisième régime correspond à un régime de croissance pure à quasi iso-densité surfacique de cristallites. On assiste alors à la croissance en parallèle des deux populations de cristallites comme en atteste l'évolution de la distribution de taille entre 15 et 48 h. La distribution bimodale marquée persiste mais les phénomènes de dissolution sont stoppés. De plus, la vitesse de croissance des cristallites est linéaire ce qui tend à prouver que la croissance procède principalement par le gaz.

3.3.2.5 Analyse et discussion des résultats

Les résultats présentés précédemment montrent l'intérêt de l'étude de l'évolution temporelle du rayon effectif calculé, comparativement à celle du rayon moyen apparent mesuré expérimentalement. La démarche proposée permet de faire apparaître des changements de régime en cours du procédé de germination-croissance du diamant microcristallin. Elle permet également de mettre en évidence des interactions entre les processus physiques, volumiques, se produisant au sein du substrat et ceux, surfaciques, de germination-croissance du diamant.

Dans le premier régime de germination-croissance, commun à h-TaN et fcc-TaN, il est intéressant de remarquer que la vitesse de croissance effective des cristallites est constante

et identique, et ce, quelle que soit la structure de TaN (Figure 3-29 a). Ce résultat confirme qu'au cours cette étape, la croissance des cristallites de diamant résulte principalement des interactions entre l'atmosphère gazeuse et les cristallites solides de diamant ; elle ne dépend pas de la structure de la couche intermédiaire, h-TaN ou fcc-TaN, sous-jacente.

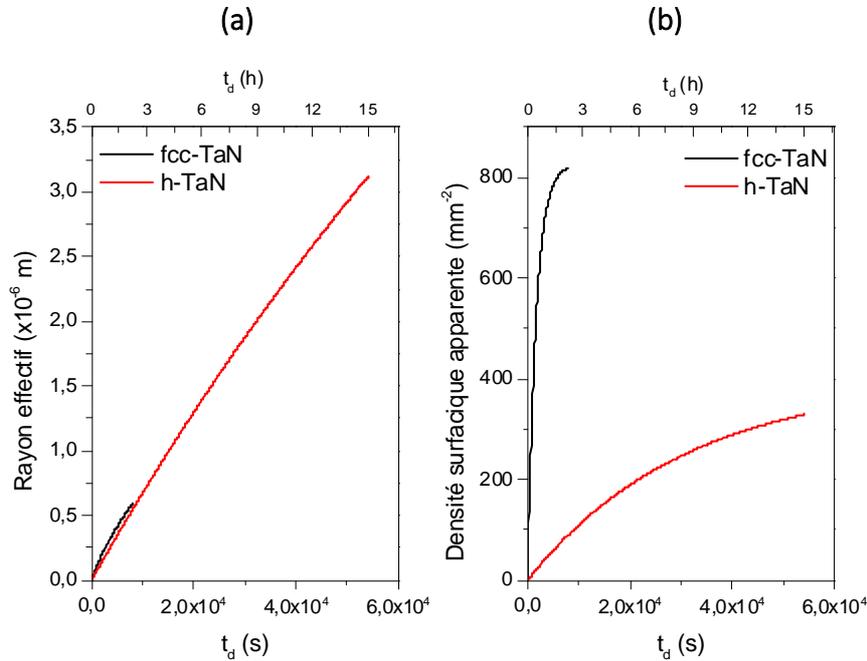


Figure 3-29. Comparaison des régimes initiaux de germination-croissance du diamant en fonction de la structure du support de germination, (a) : évolution des rayons effectifs et (b) : densités surfaciques apparentes

Une différence majeure de vitesse de germination apparaît tout de même quand on compare les résultats obtenus sur les deux structures de couche intermédiaire : la densité surfacique apparente maximale est environ deux fois inférieure sur h-TaN comparativement à fcc-TaN (Figure 3-29 b). Cette différence traduit un plus petit nombre de sites propices à la germination hétérogène du diamant sur le h-TaN. Elle peut être due :

- soit à une moindre sursaturation en espèces carbonées de la surface de h-TaN par rapport à fcc-TaN. Or, cette concentration surfacique de carbone dépend principalement des cinétiques de réactions de surface des espèces carbonées telles que la physisorption, la chimisorption, la dissociation, la recombinaison, la désorption... [134] ; dépendantes des propriétés intrinsèques du TaN notamment en termes d'énergie de surface ;
- soit à la moins grande compatibilité cristallographique entre la maille du h-TaN et celle du diamant [140]. En effet, l'écart à la cohérence du réseau cristallin, défini par le rapport $\frac{a_{TaN} - a_{diamant}}{a_{TaN}}$ où a est le paramètre de maille, est de 31 % entre le h-TaN et le diamant, contre seulement 18 % entre le fcc-TaN et le diamant ;
- soit par un moins grand nombre de défauts structuraux à la surface du h-TaN préexistants au dépôt diamant ou créés au cours du procédé par réaction de la couche

intermédiaire avec atmosphère de synthèse du diamant et par gravure [69, 74, 85]. Ces défauts de surface peuvent être des joints de grains, des dislocations, etc..., ou une recrudescence du nombre de liaisons pendantes. Cette hypothèse est compatible avec les résultats thermodynamiques du Chapitre 2, qui laissent présager de la plus grande concentration de défauts structuraux de type lacunes de tantale et excès d'azote dans fcc-TaN, et les observations micrographiques, qui montrent la présence de nombreuses fautes d'empilement et de dislocations dans la couche intermédiaire fcc-TaN, au cours de la germination du diamant (Figure 3-30).

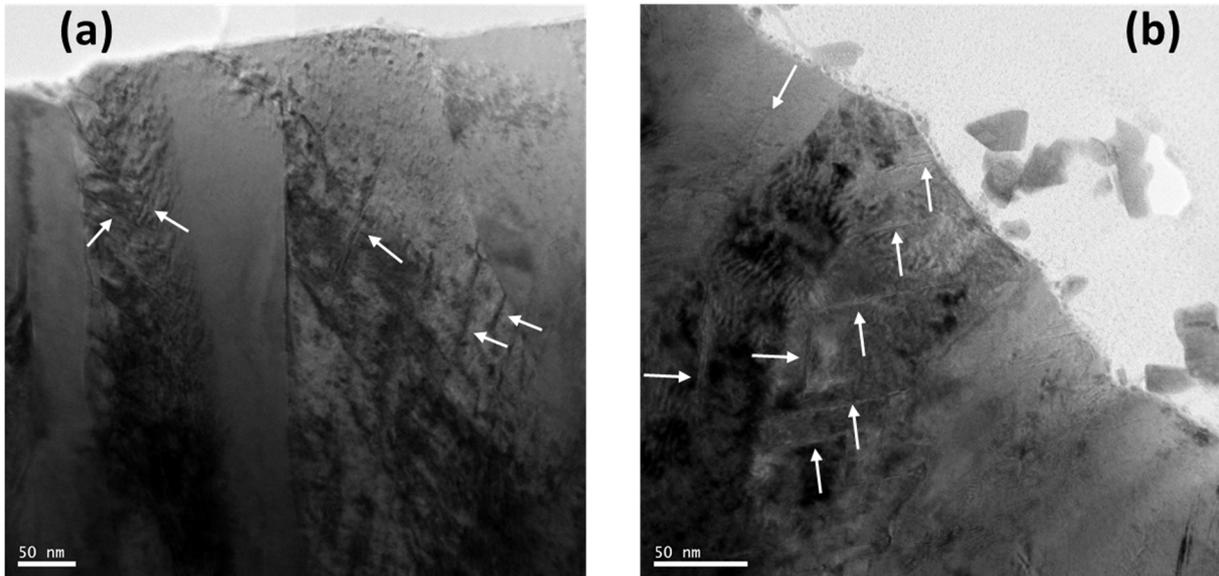


Figure 3-30. Micrographies MET en champ clair mettant en évidence la présence de fautes d'empilement et de dislocations dans la couche intermédiaire fcc-TaN après (a) 12 h et (b) 48 h de germination-croissance du diamant microcristallin

Tous ces phénomènes, envisagés conjointement ou distinctement, sont propices à une vitesse de germination du diamant moins élevée lorsque la structure de la couche intermédiaire est h-TaN.

De manière globale, les résultats obtenus mettent également en évidence un changement de régime qui s'accompagne d'une diminution de la densité surfacique des cristallites. La vitesse de croissance effective des cristallites diminue (dans le cas fcc-TaN), voire devient négative (dans le cas h-TaN). Sur les deux systèmes, ce processus s'accompagne d'une transition progressive d'une distribution log-normale à une distribution bimodale de la distribution de taille des cristallites de diamant, qui peut s'expliquer par une compétition entre la croissance et la dissolution de certaines classes de taille [6, 80]. Toutes ces observations montrent clairement qu'un processus de dissolution s'opère. En effet, cette diminution de la densité surfacique observée ne peut être attribuée ni à la percolation ni à la coalescence des cristallites de diamant, et ce, pour deux principales raisons : d'une part, du fait des faibles densités surfaciques de cristallites observées et du faible taux de recouvrement de la surface mesuré (inférieur à 4 %), et d'autre part, du fait de la distribution bimodale mise en évidence.

En effet, si des mécanismes de coalescence (ou de percolation) étaient impliqués, la distribution de taille des particules serait passée d'une log-normale aux temps courts à une log-normale inversée, caractéristique d'une convergence vers une distribution de type LSW (Lifshitz and Slyozov et Wagner), en fin de processus [73, 141, 142]. En fait, la diminution de la densité surfacique résulte du processus de dissolution des cristallites de diamant ; elle peut être vue comme une diminution du rayon des cristallites d'une classe de taille donnée, jusqu'à atteindre une valeur en dessous du rayon critique de 250 nm. Ce type de comportement a déjà été observé dans le cas de la germination du diamant sur le carbure de niobium [80]. Il a été attribué, sans preuves formelles, à un possible transfert de carbone dans le substrat. La dissolution des cristallites de diamant peut s'expliquer en considérant les concentrations surfaciques de carbone. Elles passent de 1 %at. de C à l'interface gaz/substrat à 100 %at. de C à l'interface diamant/substrat. De ce fait, il existe un fort gradient de concentration en carbone en dessous des cristallites de diamant, propice à leur dissolution. Ceci rend possible leur dissolution tant que le substrat est maintenu à une température suffisante [80]. Par ailleurs, dans le cas de la germination-croissance du diamant sur les métaux, Joffreau et al. suggèrent que la dissolution des cristallites profiterait à la carburation du substrat (Chapitre 1, paragraphe 1.3.3) [6]. Ils évoquent alors déjà, sans plus de précision, la coexistence de petites et de grosses cristallites de diamant à la surface de leurs échantillons. Il existerait donc une compétition entre les phénomènes de germination-croissance et les phénomènes de transfert du carbone dans le substrat.

En faisant une simple analogie avec la croissance de couches en atmosphère réactive, on peut alors postuler que la vitesse de croissance des cristallites résulte de la différence entre le flux d'espèces carbonées provenant de l'atmosphère et le flux de carbone transféré dans le substrat (Figure 3-31). Si ce dernier est faible au regard du premier, la loi de croissance est ici linéaire et la vitesse associée, constante. Dans le cas contraire, la vitesse de croissance effective est affectée. Elle peut diminuer, comme dans le cas de fcc-TaN, voire devenir négative, comme dans le cas de h-TaN. Le mécanisme proposé ici est corroboré par nos observations expérimentales. En effet, dans le cas h-TaN, le processus de dissolution pure coïncide parfaitement avec la formation de la couche superficielle continue de Ta₂C qui procéderait, au préalable, par diffusion du carbone dans h-TaN au cours du régime de germination-dissolution. De façon, à priori surprenante, dans le cas de la couche intermédiaire fcc-TaN, la formation de Ta₂C se produit postérieurement à la dissolution des cristallites de diamant. Dans ce cas, on peut émettre l'hypothèse d'un phénomène de diffusion du carbone dans fcc-TaN malgré l'absence apparente de carburation. Ces phénomènes de diffusion du carbone dans le TaN feront l'objet du Chapitre 4 suivant.

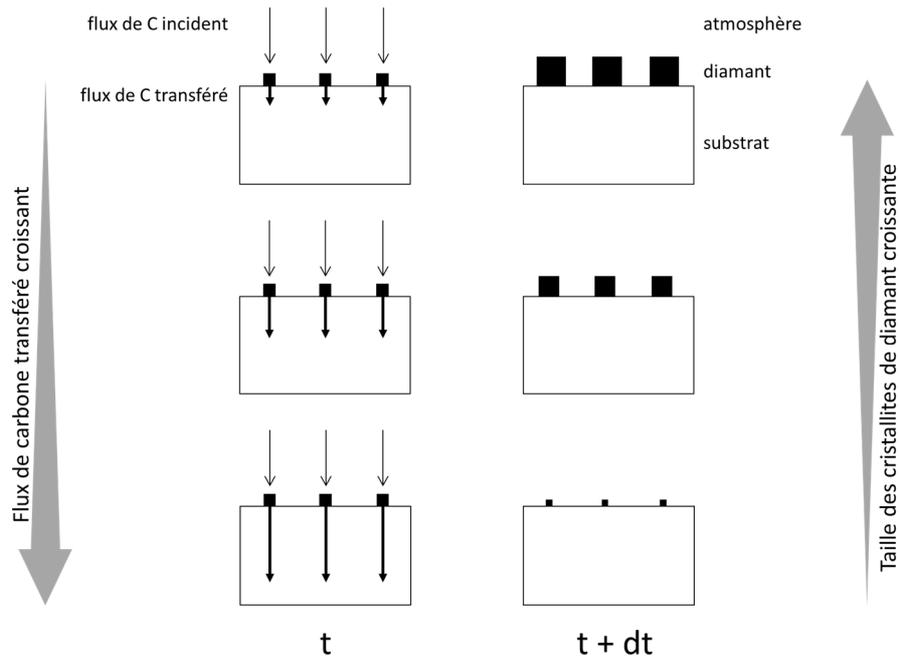


Figure 3-31. Illustration schématique de l'influence du flux de carbone transféré dans le substrat sur la croissance des cristallites de diamant, à flux de carbone incident constant

Enfin, dans les deux cas, h-TaN et fcc-TaN, nous avons mis en évidence, pour les temps longs, un régime de croissance pure, à (quasi) iso-densité surfacique de cristallite. La loi de croissance effective et apparente des cristallites est linéaire et la vitesse de croissance associée positive. Ceci tend donc à prouver que la croissance procède principalement par le gaz. On s'attendrait, compte tenu du mécanisme proposé précédemment, à un résultat différent, c'est-à-dire à la persistance des diminutions respectives de la densité surfacique et des rayons effectif et apparent des cristallites. En fait, pour bien comprendre pourquoi ce résultat n'est pas antinomique avec le mécanisme proposé, il faut revenir à la définition du flux de carbone transféré dans le substrat. Dans le cas d'un milieu semi-infini, on peut montrer à partir de l'équation de Fick, que le flux de carbone transféré dans une phase φ peut s'écrire [91] :

$$J = X_C^s \sqrt{\frac{D_C^\varphi}{\pi t}} \quad \text{Équation 3-7}$$

où X_C^s est la concentration d'atomes de carbone adsorbés à la surface, D_C^φ , le coefficient de diffusion du carbone dans la phase φ et t , le temps.

L'équation 3-7 montre bien que le flux transféré dépend à la fois de la concentration de surface en carbone et du coefficient de diffusion du carbone dans la phase φ . Elle montre également que le flux de carbone transféré diminue avec le temps. Ainsi, d'un point de vue théorique, il existe un temps t à partir duquel le flux de carbone transféré dans le substrat

devient faible devant le flux d'espèces carbonées et hydrogénées provenant de l'atmosphère ; on peut l'estimer à 24 h pour h-TaN et à 15 h pour fcc-TaN. Dans ce cas et en accord avec le mécanisme proposé, la loi et la vitesse de croissance sont de nouveau imposées principalement par le gaz ; le transfert de carbone dans le substrat jouant alors un rôle mineur. D'ailleurs, il est intéressant de remarquer que la vitesse de croissance effective dans ce dernier régime est proche de la vitesse de croissance dans le premier régime de germination-croissance (Tableau 3-4, segments 1 et 3).

3.4 CONCLUSION PARTIELLE

Dans ce chapitre, une étude de la germination-croissance du diamant sur les couches minces de h-TaN et fcc-TaN de 1 μm d'épaisseur a été menée. Nous avons ainsi mis en évidence deux difficultés majeures quant à l'analyse rigoureuse des résultats obtenus. D'une part, pour des raisons de limite de détection de l'outil MEB conventionnel utilisé et du choix des champs d'observation, les grandeurs mesurées omettent systématiquement les cristallites de diamant dont le rayon est inférieur à 250 nm. D'autre part, le rayon moyen communément utilisé et discuté dans la littérature, que nous avons nommé ici « rayon moyen apparent », prend en compte non seulement la croissance (et/ou la dissolution) de cristallites déjà présentes mais également l'apparition (et/ou la disparition) de certaines cristallites dont le rayon devient supérieur (et/ou inférieur) au rayon critique de 250 nm. Pour pallier toutes ces difficultés, nous avons proposé une méthodologie originale qui introduit le concept de rayon effectif. Les principaux résultats obtenus peuvent se résumer de la façon suivante :

- au cours du régime de germination-croissance, la structure h-TaN ou fcc-TaN influe sur la vitesse de germination et la densité surfacique apparente maximale de cristallites, mais n'a aucun effet sur la vitesse effective de croissance des cristallites formées. Cette dernière est constante et identique quelle que soit la structure de la couche intermédiaire considérée. Ce résultat confirme que pendant l'étape de germination-croissance, la croissance des cristallites de diamant procède principalement par le gaz et ne dépend donc pas de la structure de la couche intermédiaire ;
- dans un deuxième temps, un changement de régime se produit sur h-TaN et fcc-TaN. Nous avons démontré qu'il correspond à l'émergence d'un phénomène de dissolution des cristallites, dont l'origine proviendrait d'un transfert de carbone dans le substrat. En accord avec les résultats expérimentaux, nous avons proposé que la vitesse de croissance effective des cristallites résulte de la différence entre le flux d'espèces carbonées provenant de l'atmosphère et celui de carbone transféré dans le substrat. Si ce dernier est faible vis à vis du premier, la loi de croissance est linéaire et la vitesse associée est constante. Dans le cas contraire, la vitesse de croissance effective des

cristallites de diamant peut diminuer, comme c'est le cas sur fcc-TaN, ou même devenir négative, comme cela a été observé sur h-TaN ;

- enfin, il est montré qu'il existe un temps critique à partir duquel le flux de carbone transféré dans le substrat devient faible devant le flux d'espèces carbonées et hydrogénées provenant de l'atmosphère. Dans ce cas et en accord avec les résultats expérimentaux, la loi et la vitesse de croissance sont imposées par le gaz ; les rayons effectif et apparent augmentent alors de façon linéaire avec le temps.

De manière globale, nous avons démontré dans ce chapitre, qu'il existe des interactions entre les processus physiques de diffusion dans le substrat et ceux de germination-croissance du diamant. Le paramètre clé isolé est le flux de carbone transféré dans les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN. Ce point important fait l'objet du Chapitre 4.

Chapitre 4 : PROCESSUS DE DIFFUSION ET DE TRANSFERT DU CARBONE DANS h-TAN ET fcc-TAN

Nous avons précédemment mis en évidence les interactions potentielles entre les processus de germination-croissance du diamant microcristallin et ceux de transfert de carbone dans la couche intermédiaire de TaN, indépendamment de sa structure cristallographique, h-TaN ou fcc-TaN. En particulier, nous suggérons que la dissolution des cristallites de diamant serait liée à un possible transfert de carbone dans le substrat au cours du dépôt du diamant. L'une des preuves remarquable et indiscutable de ce transfert de carbone est la germination et la croissance de Ta₂C aux dépens de h-TaN et fcc-TaN. Cependant, dans le cas de la couche intermédiaire de fcc-TaN, la formation de Ta₂C se produit postérieurement à la dissolution des cristallites de diamant. Dans ce cas précis, nous avons émis l'hypothèse d'un phénomène de diffusion du carbone dans fcc-TaN, malgré l'absence apparente de Ta₂C. En définitive, nous supposons que les phénomènes de diffusion du carbone dans TaN joueraient un rôle important. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de données de diffusion du carbone dans h-TaN et fcc-TaN.

Dans ce chapitre, nous proposons une méthodologie originale, alliant expérience et modélisation, dont l'objectif premier est d'accéder aux coefficients de diffusion et aux flux de carbone transférés dans h-TaN et fcc-TaN. Une connaissance approfondie des processus de transfert de carbone dans ces deux phases devrait conduire à une meilleure compréhension des mécanismes de germination-croissance du diamant sus-jacent et, par suite, compléter la discussion menée dans le Chapitre 3.

4.1 PRESENTATION DE LA DEMARCHE ADOPTEE

Pour répondre aux objectifs fixés, nous avons décidé de suivre les cinétiques de carburation des couches de h-TaN et fcc-TaN en conditions CVD. Un protocole de carburation à 950°C et 3% de méthane a été mis au point. Il est détaillé dans le paragraphe 4.2.1. Le choix de la température et de la concentration en méthane de l'atmosphère repose notamment sur le fait que, sous ces conditions expérimentales, la croissance d'une couche TaC, phase pour laquelle de nombreuses données sont disponibles dans la littérature, est possible [2]. De plus, les conditions expérimentales de carburation retenues devraient nous permettre d'étudier les cinétiques de carburation de h-TaN et fcc-TaN en TaC, en nous affranchissant des phénomènes de germination-croissance du diamant. En effet, le diamant est métastable dans les conditions d'élaboration CVD (Chapitre 1, paragraphe 1.3.2). En dehors d'une gamme restreinte de températures et de concentrations en CH₄, dans laquelle la cinétique favorise la formation du diamant aux dépens de celle du graphite, la vitesse de germination du diamant

est nulle [66, 127, 143]. Enfin, le recours à cette température et cette concentration en CH₄ élevées devrait conduire à des cinétiques plus rapides, réduisant ainsi les durées de traitement.

L'originalité principale de l'étude proposée repose principalement sur le fait que les cinétiques de croissance sont liées aux transferts du carbone dans TaN. En effet, le déplacement de l'interface entre le TaC et le TaN, illustré sur la Figure 4-1, dépend du flux de carbone, transféré dans le TaN, selon l'équation de bilan de matière à l'interface [91] :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{J_C^{TaN} - J_C^{TaC}}{X_C^{TaN}|_{TaC/TaN} - X_C^{TaC}|_{TaC/TaN}} \quad \text{Équation 4-1}$$

où J_C^{TaC} et J_C^{TaN} sont respectivement le flux incident dans TaC et celui transféré dans TaN à l'interface TaC/TaN, et $X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}$ et $X_C^{TaC}|_{TaC/TaN}$ la concentration atomique en carbone à l'interface TaC/TaN dans TaN et la concentration atomique en carbone à l'interface TaC/TaN dans TaC respectivement.

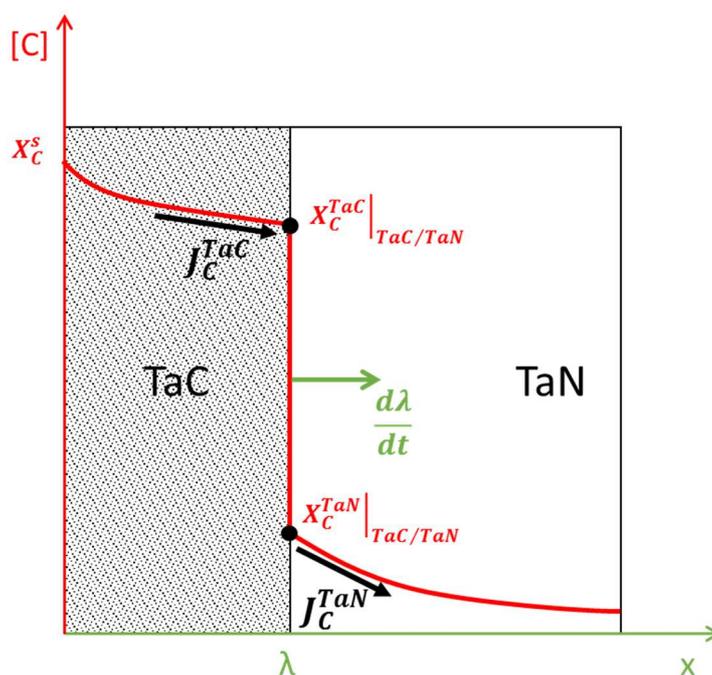


Figure 4-1. Représentation schématique des phénomènes de transfert de carbone impliqués dans la croissance d'une couche de TaC à la surface de TaN. Le profil de concentration en carbone en fonction de la profondeur est représenté en rouge. La croissance de l'épaisseur de la couche de TaC (en vert) dépend des concentrations en carbone aux interfaces (en rouge) et des flux incident dans TaC et transférés dans TaN dans la zone interfaciale TaC/TaN (en noir)

Il apparaît que la vitesse de croissance de la couche de TaC serait d'autant plus grande que le flux de carbone transféré dans TaN est faible. En d'autres termes, les cinétiques de croissance de TaC seraient un marqueur des phénomènes de transfert du carbone dans le TaN.

4.2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION DU CARBONE A 950°C

4.2.1 Procédure expérimentale de carburation de h-TaN et fcc-TaN

Un protocole de carburation de la couche de TaN à haute température et à teneur en CH₄ élevée, a été établi et optimisé. Il est présenté dans le Tableau 4-1. Ce protocole pourra être rapproché du protocole de germination-croissance du diamant microcristallin (Tableau 3-2) pour comparaison. Il convient alors de rappeler que le réacteur CVD à filaments chauds utilisé dans cette étude ne possède pas de système indépendant de chauffage des échantillons, dont la température dépend uniquement du rayonnement des filaments. Ceci explique la nécessité d'accroître la température de ces derniers et de les rapprocher de la surface de l'échantillon pour permettre une élévation subséquente de la température du substrat. L'accroissement de la température du filament induit également une augmentation du taux de craquage des molécules de méthane (et d'hydrogène); celle-ci allant de pair avec l'augmentation du nombre d'espèces carbonées réactives due à la forte concentration en CH₄ de l'atmosphère, imposée ici [127].

Tableau 4-1. Paramètres de carburation du TaN par HFCVD

Etape	Durée (h)	Pression totale (hPa)	Composition atmosphère	Distance fil./subs. (mm)	Température filament (°C)	Température substrat (°C)
Initiation	0,5	35	H ₂ + Ar (10%)	5	2500 ± 10	950 ± 20
Carburation	t _c		H ₂ + CH ₄ (3%)			

Les expériences de germination du diamant menées dans le Chapitre 3 font intervenir des mécanismes de carburation du h-TaN et du fcc-TaN avec des cinétiques de réaction relativement lentes. On obtient ainsi des épaisseurs de carbure Ta₂C de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres pour des durées de dépôt les plus longues (48 h). Compte tenu des températures et des teneurs en méthane plus élevées ici, les durées de carburation sont attendues être réduites par rapport à celles observées dans les conditions de germination-croissance du diamant microcristallin.

4.2.2 Identification de la nature de la couche formée par carburation

Les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN ont été carburées pendant des durées, t_c, variables. La nature de la phase ainsi formée a été identifiée par diffraction des rayons X, analyses en MET de lames minces obtenues sur des sections d'échantillons et spectroscopie AES.

La Figure 4-2 présente les diffractogrammes des rayons X des revêtements h-TaN et fcc-TaN aux différents temps de carburation.

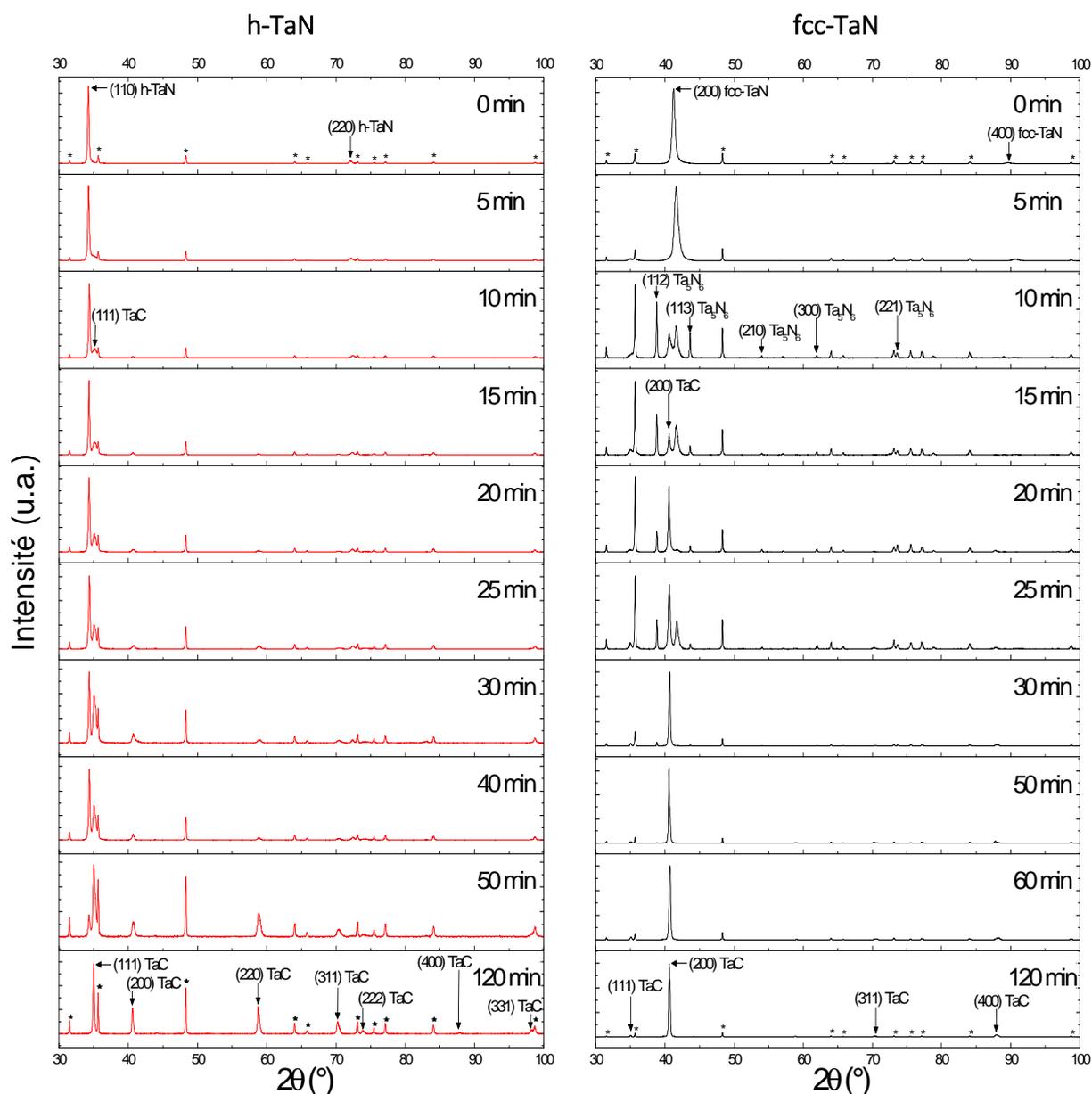


Figure 4-2. Diffractogrammes des rayons X des revêtements de h-TaN et fcc-TaN au cours de leur carburation (* : WC)

Les diffractogrammes obtenus révèlent une carburation progressive de h-TaN en TaC. Avant carburation, le nitrure de tantale h-TaN présente une orientation préférentielle dans la direction [110] (Chapitre 2). Après 5 min de carburation, un déplacement vers les grands angles de la raie (110) h-TaN, qui passe de $2\theta = 34,23^\circ$ à $2\theta = 34,27^\circ$ (position théorique : $2\theta = 34,52^\circ$), est observé. La carburation du revêtement est amorcée avec l'apparition d'une première raie à $2\theta = 35,12^\circ$ correspondant à la diffraction de la famille de plan (111) du TaC. Entre 10 et 30 minutes de carburation, le déplacement de la position de la raie (110) de h-TaN se poursuit jusqu'à atteindre $2\theta = 34,38^\circ$. Ce déplacement peut être attribué à un phénomène de relaxation des contraintes générées lors de la croissance du revêtement h-TaN par pulvérisation cathodique. La carburation du h-TaN continue avec l'apparition des autres raies caractéristiques du TaC à $2\theta = 40,74^\circ, 58,89^\circ, 70,45^\circ, 74,13^\circ, 88,41^\circ$ et $98,26^\circ$

correspondant respectivement à la diffraction des plans (200), (220), (311), (222), (400) et (331). Au-delà de 50 min, la couche de h-TaN de 1 μm est entièrement carburée en TaC.

La carburation est également progressive dans le cas du fcc-TaN. Avant carburation, le fcc-TaN présente une forte orientation préférentielle dans la direction [200] (Chapitre 2). Après 5 min de carburation, un déplacement vers les grands angles de la raie (200), qui passe de $2\theta = 41,24^\circ$ à $2\theta = 41,60^\circ$ (position théorique : $2\theta = 41,61^\circ$), est constaté. Ce déplacement de la raie (200) du fcc-TaN peut traduire une relaxation des contraintes du revêtement mais également une modification de sa composition. En effet, entre 10 et 30 minutes le fcc-TaN coexiste avec la phase riche en azote Ta_5N_6 . On peut alors supputer un processus de transformation de phase fcc-TaN $\rightarrow \text{Ta}_5\text{N}_6 + \text{fcc-TaN}$ qui s'accompagne d'une modification de la composition de fcc-TaN. La carburation du revêtement est amorcée avec l'apparition des raies de diffraction du TaC à $2\theta = 35,03^\circ$, $40,62^\circ$ et $70,31^\circ$ correspondant respectivement à la diffraction des plans (111), (200) et (400). Au-delà de 60 min, le revêtement fcc-TaN apparaît entièrement carburé en TaC.

Dans les deux cas, en fin de procédé, on assiste à la complète carburation du TaN en TaC, quelle que soit sa structure initiale. La présence de Ta_2C n'a pas été mise en évidence. Ceci est dû aux plus fortes concentrations en espèces carbonées incidentes à la surface des revêtements et à la température du substrat plus élevée dans ce protocole, comparativement à celles considérées dans le cas de la germination-croissance du diamant microcristallin.

Les intensités relatives des raies de TaC, obtenu par carburation de h-TaN et fcc-TaN, ont été comparées à celles répertoriées dans la fiche JCPDS 35-0801 du TaC. Dans le cas du TaC issu de la carburation du h-TaN, les grains présentent une orientation aléatoire ; à l'inverse, le TaC provenant de la carburation du fcc-TaN présente une forte orientation préférentielle dans la direction (200), la même que celle observée sur le fcc-TaN initial (Tableau 4-2). Ce qui laisse présager de deux mécanismes de carburation différents. Le premier conduit à la formation d'un carbure non texturé. C'est le cas de la carburation du h-TaN en TaC. La différence de structure cristallographique entre le réactif, hexagonal, et le produit, cubique faces centrées, est à l'origine d'un mécanisme de carburation classique, dit reconstructif, avec germination puis croissance du carbure. Le second conduit à la formation d'un carbure texturé. C'est ce qu'on observe lors de la carburation du fcc-TaN en TaC. Dans ce cas, un processus conservatif, dit topotactique ou de germination sympathique, se produit [107, 109]. Du fait de l'isomorphisme de TaC et fcc-TaN et de la préexistence de relations d'orientation communes dans ces deux composés, la structure cubique faces centrées et l'orientation préférentielle initiales du fcc-TaN sont conservées au cours de sa carburation en TaC (Chapitre 1, paragraphe 1.4.2.2).

Tableau 4-2. Comparaison des intensités relatives des raies de diffraction de TaC théoriques (JCPDS 35-0801) et de celles du TaC résultant de la carburation des couches intermédiaires de structure h-TaN et fcc-TaN

	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(331)
JCPDS	100	70	41	41	14	6	10
TaC issu de h-TaN	100	48	66	28	5	2	9
TaC issu de fcc-TaN	3	100	1	1	0	2	1

Ces échantillons ont ensuite été analysés par microscopie MET et micro-diffraction des électrons afin de permettre une étude plus spécifique et locale de ce carbure formé. Après 30 min de carburation, on observe la formation d’une couche superficielle, couvrant totalement la surface du TaN (Figure 4-3 et Figure 4-4). Comme attendu, une carburation des couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN se produit donc à partir de la surface libre des échantillons, en contact avec l’atmosphère carburante.

Dans les deux cas, l’analyse par micro-diffraction des électrons de cette couche superficielle confirme qu’il s’agit bien du carbure de tantale TaC (Figure 4-3 et Figure 4-4). En effet, on retrouve une phase de structure cubique dont les paramètres structuraux correspondent à ceux du TaC de structure cubique face centrée et de groupe d’espace $Fm\bar{3}m$ (JCPDS 35-0801).

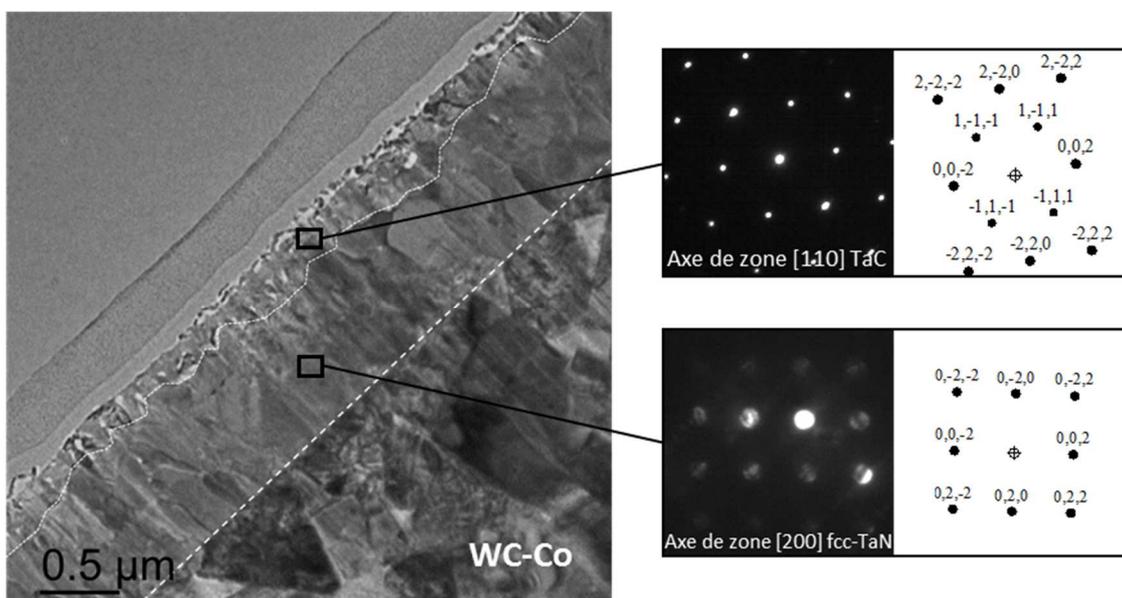


Figure 4-3. Micrographie MET en champ clair montrant la présence d’une couche superficielle de TaC sur la couche intermédiaire fcc-TaN après 30 min de carburation – les inserts sont des exemples de clichés de micro-diffraction des électrons, sur les axes de zone ayant permis d’identifier le TaC

Fait plus singulier, dans le cas du h-TaN un second front de carburation apparaît clairement à l’interface entre la couche intermédiaire et le substrat de WC-Co. Cette couche interfaciale a également été identifiée comme étant du carbure de tantale TaC par micro-diffraction des

électrons (Figure 4-4) ; on retrouve la même structure cubique que celle de la couche superficielle. Bien qu'aucun signe évident de décarburation du WC n'apparaisse sur les diffractogrammes des rayons X des revêtements de h-TaN et fcc-TaN au cours de leur carburation (Figure 4-2) – absences de raies de diffraction caractéristiques du tungstène et des intermétalliques $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ – ce second front de carburation ne peut être engendré que par une diffusion de carbone à partir du substrat en carbure de tungstène. Pour cause, le WC possède un domaine d'écart à la stœchiométrie de 49 à 50 %at. [144]. Il s'ensuit une diffusion du carbone dans la couche intermédiaire h-TaN et la formation du carbure TaC.

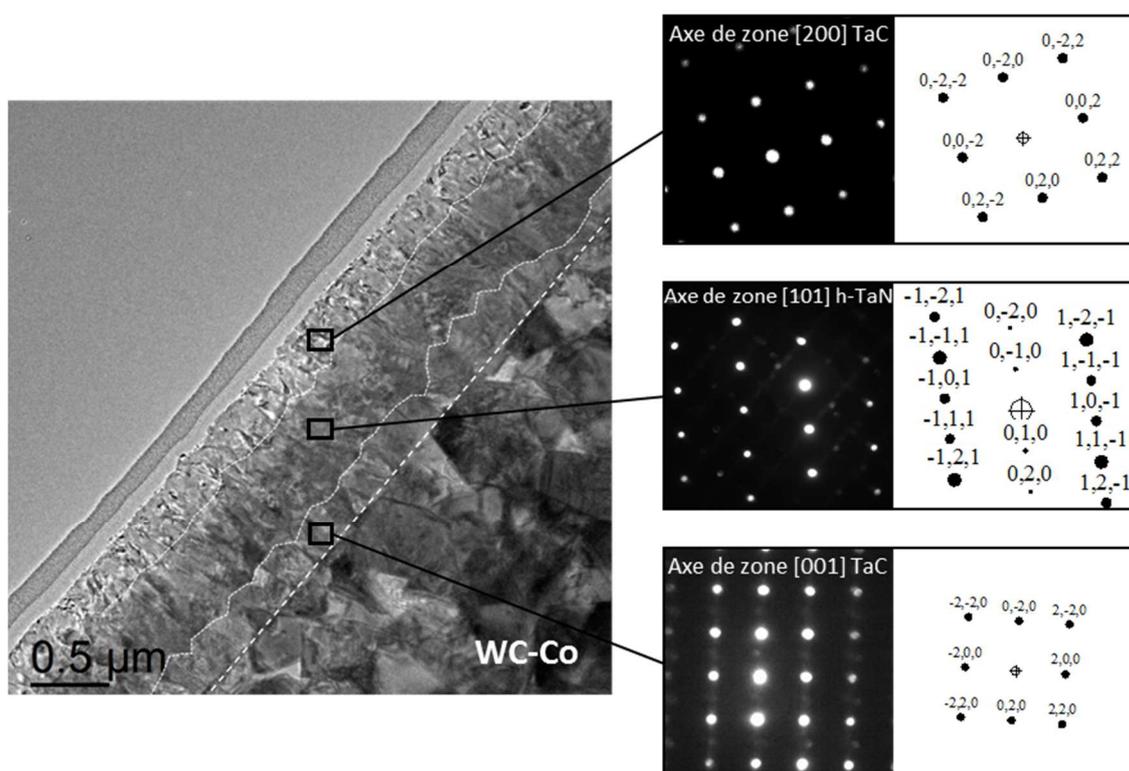


Figure 4-4. Micrographie MET en champ clair montrant la présence d'une couche de TaC à la surface de la couche intermédiaire h-TaN et à l'interface avec le substrat en WC-Co, après 30 min de carburation – les inserts sont des exemples de clichés de micro-diffraction des électrons, sur les axes de zone ayant permis d'identifier le TaC

On met donc ici en évidence deux sources potentielles de carbone :

- l'une provenant de l'atmosphère réactive. Elle résulte de l'interaction entre le gaz et la couche intermédiaire solide. Les activités en carbone, à la surface du solide, ne découlent pas directement des paramètres du procédé, ni de conditions purement thermodynamiques. Elles sont intimement liées à un ensemble de réactions interfaciales complexes d'adsorption, physisorption, chimisorption, dissociation, recombinaison, désorption, dont les cinétiques dépendent de la nature thermochimique de la surface,
- l'autre provenant de la diffusion du carbone de WC vers h-TaN en phases solides. Dans ce cas précis, WC peut être vu comme un réservoir de carbone.

Pour finir, des profils AES en profondeur ont été réalisés sur les échantillons carburés pendant 30 min. Pour rappel, les concentrations atomiques en carbone présentes dans les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN, avant carburation (Figure 2-6), sont inférieures 2 %at. de C (de l'ordre de grandeur du seuil de détection de la sonde AES). La Figure 4-5 montre les profils obtenus après 30 min de carburation. Il est intéressant de remarquer que les profils AES attestent de la présence d'azote résiduel, de l'ordre de 5 à 10 %at. de N en moyenne, dans les couches qualifiées antérieurement de TaC. Il s'agirait en fait plutôt d'un carbonitride TaC_xN_y et non d'un carbure au sens strict du terme. Dans la suite de ce manuscrit, par facilité de langage et par soucis d'homogénéité, on emploiera le terme de carburation pour évoquer le procédé et les mécanismes mis en jeu ici, et le terme de carbure pour désigner le produit qui en résulte.

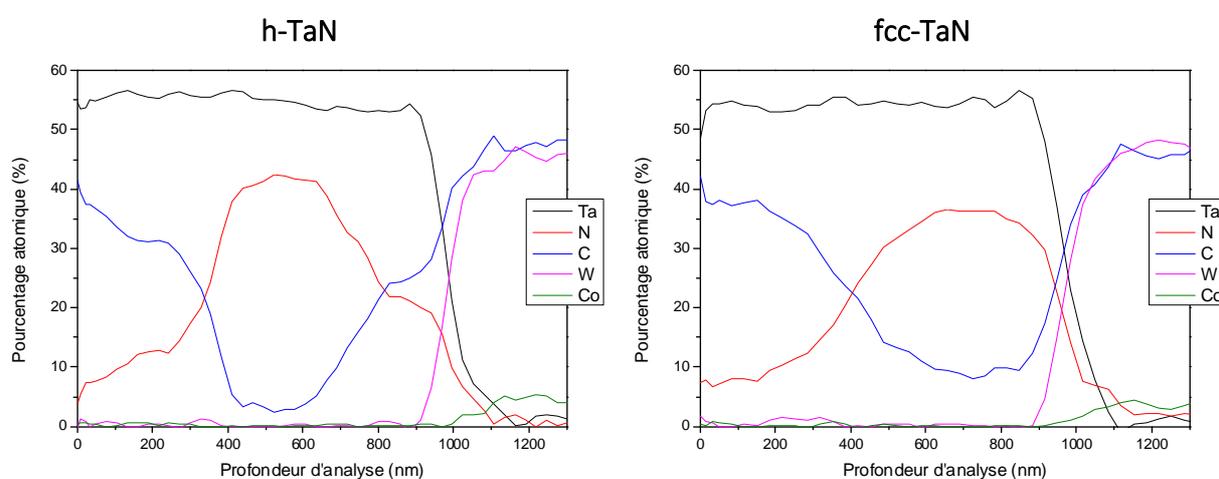


Figure 4-5. Profils AES en profondeur des revêtements de h-TaN et fcc-TaN carburés 30 minutes

D'autre part, les propriétés barrière de diffusion du cobalt sont avérées. Même à 950°C et malgré les mécanismes réactionnels de carburation, aucune de remontée du cobalt dans les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN n'est observée. Cela reste vrai pour toutes les durées de carburation étudiées ici.

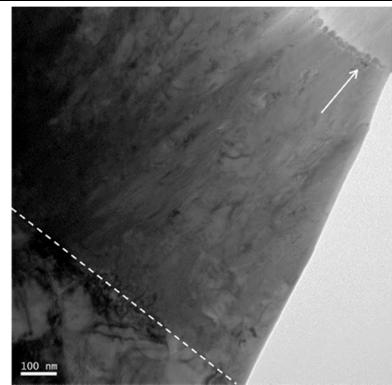
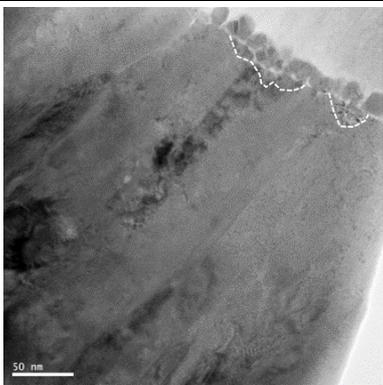
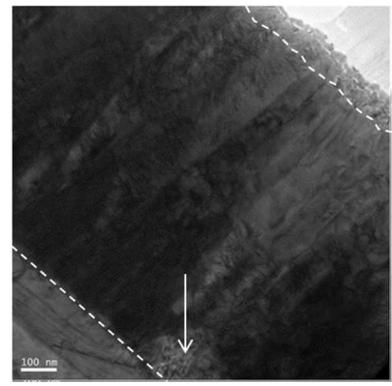
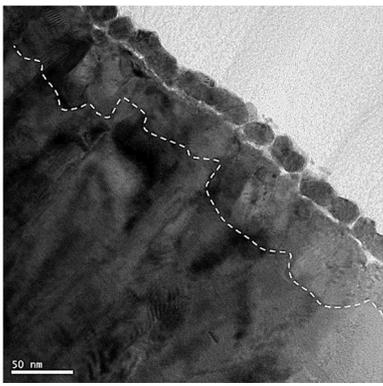
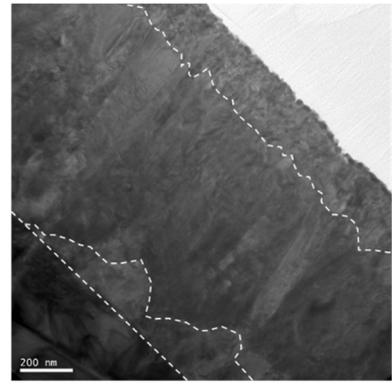
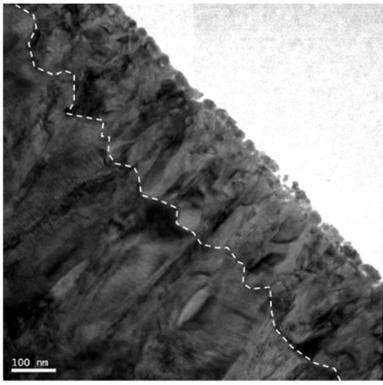
4.2.3 Cinétique de croissance de TaC sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN

Dès les premiers instants qui suivent le contact entre l'atmosphère carburante et la surface du TaN un ensemble de phénomènes interfaciaux complexes notamment de physisorption, chimisorption, dissociation, ont lieu. Ils sont à l'origine de la pénétration d'atomes de carbone dans le solide et de la carburation progressive de h-TaN et fcc-TaN en TaC.

La Figure 4-6 constitue un suivi micrographique de la carburation de la couche intermédiaire h-TaN. Les micrographies obtenues sur h-TaN après 5 min de carburation révèlent la présence des premiers grains de TaC, identifiés suivant la même méthodologie que celle employée dans le paragraphe précédent. Leur présence éparses à la surface libre du h-TaN, suggère que certaines orientations de colonnes favorisent ou non l'apparition des premiers germes de TaC

et leur croissance. Après 10 min de carburation, une couche couvrante de TaC s'est formée à la surface de h-TaN. L'épaisseur de cette couche croît avec le temps de carburation.

Le second front de carburation du h-TaN est également visible (Figure 4-6). La présence des premiers grains de TaC à l'interface avec le substrat en WC n'est mise en évidence qu'à partir de 10 min. Ceci attesterait de la différence d'activité en carbone entre l'interface avec WC et la surface libre en contact avec l'atmosphère carburante, décrite dans le paragraphe précédent. Après 20 min de carburation la couche interfaciale de TaC n'est pas totalement couvrante. Elle le devient sur les micrographies obtenues pour une durée de carburation de 30 min. Dans la suite de l'étude on ne se focalisera que sur la couche de TaC se formant à la surface, à partir de l'atmosphère réactive.

	Vues générales	Vues de l'extrême surface	e_{TaC}
5 min			-
10 min			61 ± 6 nm
20 min			189 ± 31 nm

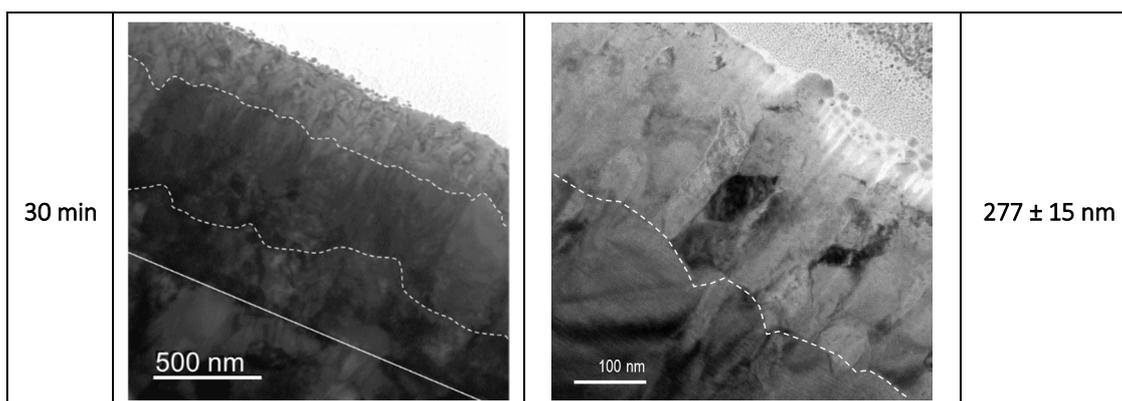


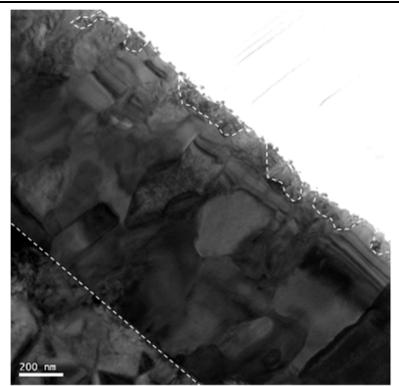
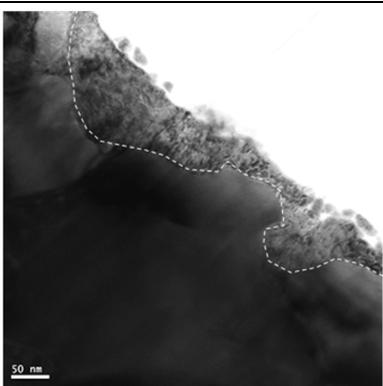
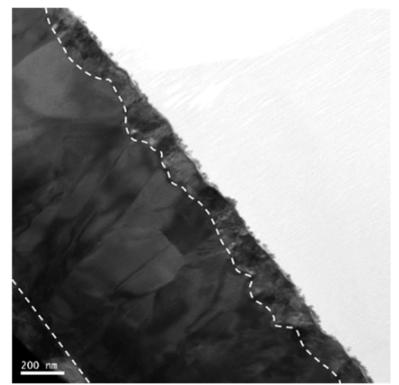
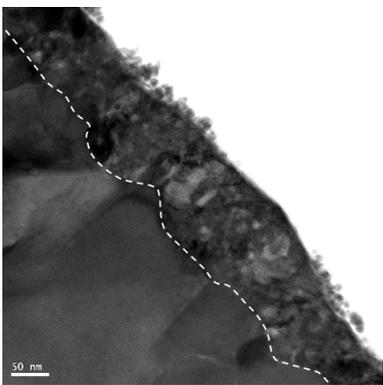
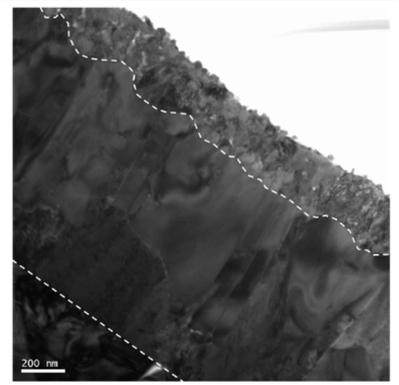
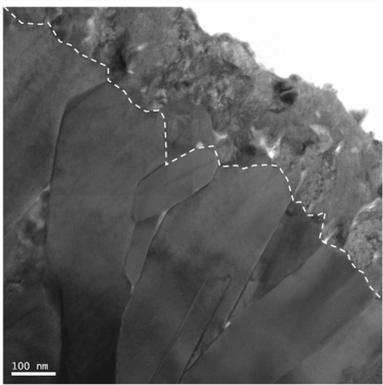
Figure 4-6. Micrographies MET en champ clair de la couche intermédiaire de h-TaN aux différents temps de carburation et épaisseurs de TaC mesurées - (à gauche) : vues générales, (à droite) : vues de l'extrême surface

On remarque que la germination du carbure TaC se produit plus tardivement sur fcc-TaN (Figure 4-7). Ainsi, après 5 min de carburation, aucun signe visible de carburation de fcc-TaN n'a été observé. La couche de TaC devient couvrante après un temps de carburation supérieur à 20 min. Cette difficulté de germination de TaC sur fcc-TaN a également été mise en évidence dans le cas de la formation de Ta₂C (Chapitre 3, paragraphe 3.2.4). Ce résultat peut paraître, à priori, surprenant. Pour bien le comprendre, il faut tout d'abord remarquer que l'énergie libre de formation d'un composé dépend d'une contribution surfacique, positive, et d'une contribution volumique, négative et stabilisatrice. La contribution surfacique est le produit de la surface du germe formé par l'énergie d'interface [90]. Il est généralement admis que l'énergie surfacique d'une interface cohérente est plus faible que celle d'une interface incohérente [145]. D'un point de vue cristallographique, il serait donc plus facile de former le carbure TaC, cubique faces centrées, à partir de son isomorphe fcc-TaN, plutôt qu'à partir de h-TaN ; ce qui est contraire à nos observations. Cependant, il faut également prendre en compte la contribution volumique. Cette dernière est obtenue à partir du produit du volume du germe par la force motrice de germination. D'un point de vue thermodynamique, la force motrice de germination de TaC sur h-TaN est attendue être plus importante (en valeur absolue) que celle de TaC sur fcc-TaN pour la simple raison que la phase stable à 950°C est h-TaN. En effet, dans un diagramme enthalpique, l'énergie libre de Gibbs de h-TaN serait plus basse que celle de fcc-TaN. Ce dernier point permettrait d'expliquer nos observations. Notons par ailleurs que ce retard à la germination du TaC sur fcc-TaN pourrait être la cause de l'absence de formation de TaC à l'interface fcc-TaN/WC, du fait de l'activité en carbone réduite par rapport à celle observée à la surface libre du fcc-TaN en contact avec l'atmosphère carburante (paragraphe 4.2.2).

Dans les deux cas, la présence d'une interface non plane entre le TaC et le TaN a été mise en évidence. Cette observation vient appuyer celle faite, dans le Chapitre 3, quant à la non planéité de l'interface Ta₂C/TaN, formée au cours du processus de germination-croissance du diamant microcristallin. Les raisons avancées pour l'expliquer sont multiples. L'existence d'orientations cristallographiques de certaines colonnes de TaN plus favorables à la

croissance de TaC que d'autres, une anisotropie de la diffusion du carbone ou une instabilité d'interface de type Mullins-Sekerka ou Asaro-Grinfeld, déjà observée dans le cas de la croissance de Fe₄N sur du fer pur [146].

Pour étudier les cinétiques de croissance de TaC sur TaN, nous n'avons considéré que les temps pour lesquels la couche de TaC est couvrante. On s'affranchit ainsi des limitations cinétiques liées aux phénomènes de germination et on s'assure d'être dans un régime de croissance pure.

	Vues générales	Vues de l'extrême surface	e _{TaC}
10 min			-
20 min			117 ± 17 nm
25 min			219 ± 34 nm

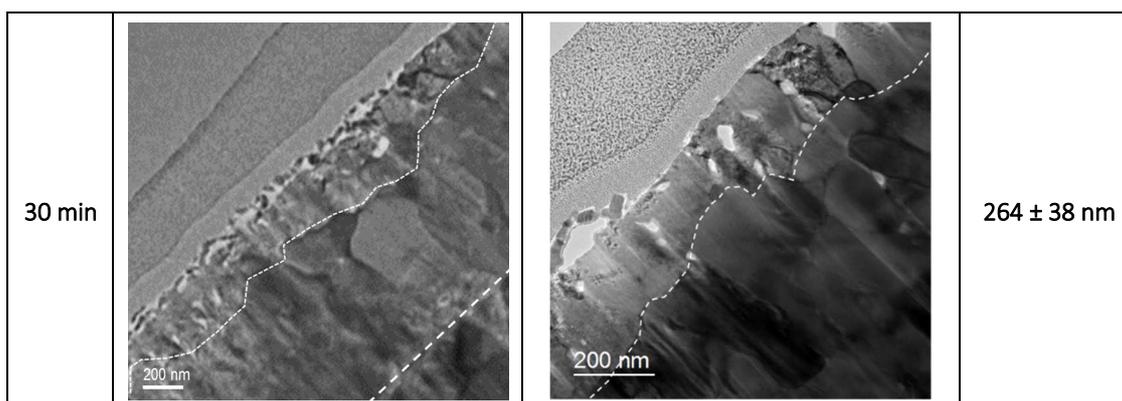


Figure 4-7. Micrographies MET en champ clair de la couche intermédiaire de fcc-TaN aux différents temps de carburation et épaisseurs de TaC mesurées - (à gauche) : vues générales, (à droite) : vues de l'extrême surface

On observe, sur la Figure 4-8 (a), une évolution linéaire de l'épaisseur de la couche de TaC en fonction de la racine carrée du temps de carburation, caractéristique d'une croissance de TaC contrôlée par la diffusion du carbone. Cependant, ces droites ne passent pas par l'origine, du fait d'un temps d'incubation, τ , nécessaire à l'instauration du régime de croissance pure (Figure 4-8 (a)). L'évaluation et la confrontation rigoureuses de ces cinétiques nécessitent de prendre en compte ce temps d'incubation. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que dans le cas de h-TaN, τ est compris entre 5 et 10 min, c'est-à-dire entre 300 et 600 s. Dans le cas de fcc-TaN, τ est compris entre 10 et 20 min, c'est-à-dire entre 600 et 1200 s. La détermination expérimentale précise de τ constitue une entreprise fastidieuse, impliquant un resserrage progressif du pas de temps de carburation puis une caractérisation l'épaisseur de la couche carburée par microscopie. Nous avons donc choisi d'estimer τ par un changement d'origine adapté, déterminé par régression linéaire. Dans un premier temps, on définit le temps effectif, t_{eff} , comme étant la différence entre le temps expérimental de carburation, t_c , et le temps d'incubation, τ .

$$t_{eff} = t_c - \tau \quad \text{Équation 4-2}$$

Il s'agit alors de définir le point de coordonnées $(\tau, 0)$ appartenant à la droite obtenue à partir des points expérimentaux mesurés, tel que le changement d'origine $t_{eff} = t_c - \tau$ permette de conserver une évolution parabolique des épaisseurs de TaC en fonction de t_{eff} . On obtient ainsi :

$$\tau_{fcc-TaN} = 1000 \text{ s } (\approx 16 \text{ min}) \text{ et } \tau_{h-TaN} = 500 \text{ s } (\approx 8 \text{ min})$$

Ces estimations du temps d'incubation respectent bien les bornes déterminées expérimentalement. Il apparaît que $\tau_{fcc-TaN}$ est deux fois supérieur à τ_{h-TaN} , ce qui confirme la difficulté relative de former du TaC sur fcc-TaN comparativement à h-TaN. Par suite, les évolutions d'épaisseur des couches de TaC superficielles ont été tracées en fonction de la racine carrée du temps effectif de croissance (Figure 4-8 (b)). La pente des droites ainsi

obtenue correspond à la constante parabolique de croissance de la couche de TaC. Elle est estimée à $7,7 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1/2}$ sur h-TaN et $9,5 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1/2}$ sur fcc-TaN.

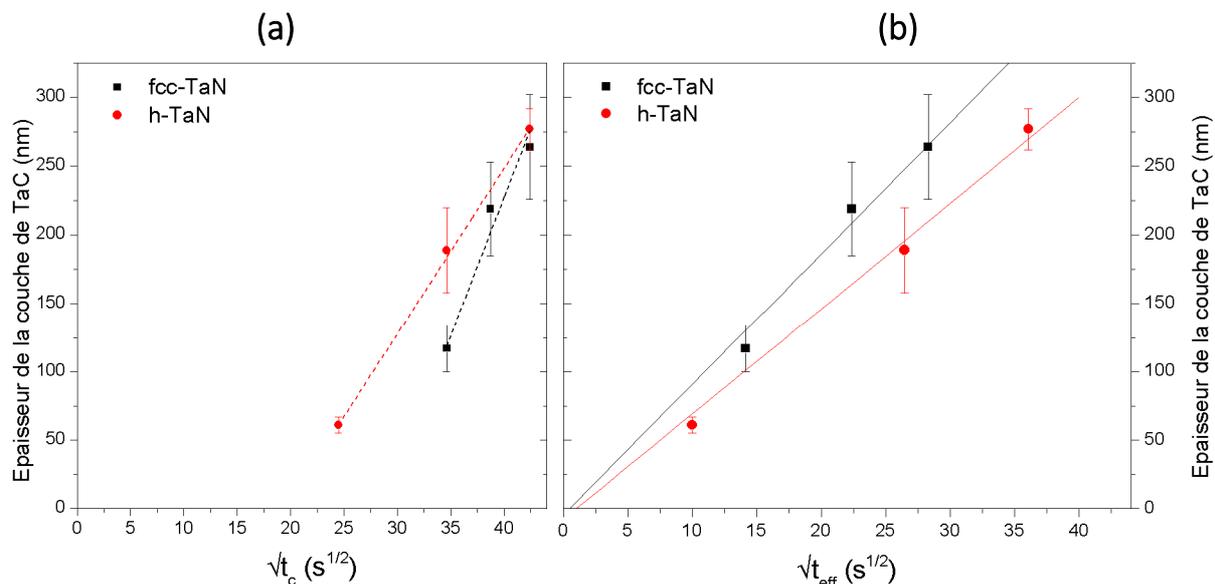


Figure 4-8. Evolution de l'épaisseur de la couche de TaC sur h-TaN et sur fcc-TaN en fonction (a) de la racine carrée du temps expérimental de carburation et (b) de la racine carrée du temps effectif de carburation

Il apparaît donc clairement que les vitesses de croissance de la couche de TaC sont différentes en fonction de la structure h-TaN ou fcc-TaN de la couche intermédiaire. En accord avec l'Équation 4-1, les différences observées résultent nécessairement de conditions thermocinétiques, dans la mesure où la nature de la couche carburée TaC est identique sur les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN.

Il est donc primordial de s'intéresser aux concentrations en carbone aux différentes interfaces : à la surface du TaC, à l'interface TaC/TaN du côté de TaC et du côté de TaN comme indiqué sur la Figure 4-1. Ces données seront utilisées dans le modèle cinétique que l'on se propose de développer.

4.2.4 Concentrations en carbone aux interfaces

L'étude des concentrations en carbone aux différentes interfaces a été principalement conduite par spectroscopie Auger pour chaque structure, h-TaN et fcc-TaN, de la couche intermédiaire. Des profils AES en profondeur ont donc été réalisés sur tous les échantillons carburés.

L'évolution de la concentration atomique en carbone à la surface libre du TaC, en contact avec l'atmosphère carburante, en fonction de la durée effective de croissance a été extraite des profils AES, en considérant une zone de 10 nanomètres directement contigüe à la surface libre du TaC. Elle est représentée sur la Figure 4-9. On remarque que quelle que soit la

structure du TaN sous-jacent, la concentration atomique en carbone à la surface du TaC est homogène, constante au cours du temps et comprise entre 38 et 42 %at. de C.

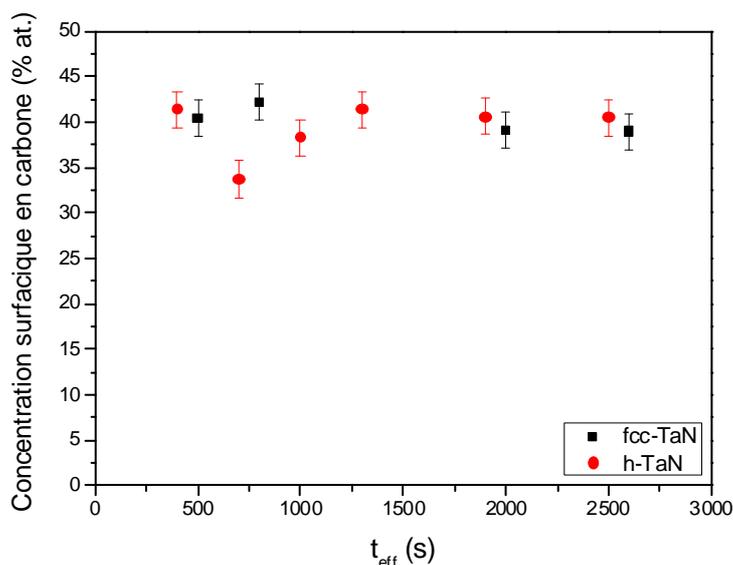


Figure 4-9. Evolutions temporelles des concentrations surfaciques en carbone sur TaC en fonction de la structure de la couche intermédiaire de TaN

Les concentrations en carbone à l'interface TaC/TaN, de part et d'autre de cette interface, sont plus difficiles à mesurer. En effet, les analyses AES montrent qu'il est difficile de localiser la position exacte de l'interface du fait de son caractère diffus (par opposition à abrupt). Ce problème, récurrent en science des matériaux, est également observé lors d'analyses de compositions à travers une interface à l'échelle atomique [147, 148]. Plusieurs explications peuvent expliquer un tel constat. D'une part, on peut supposer qu'une interface n'est jamais rigoureusement plane à l'échelle atomique et encore moins à une échelle mésoscopique, comme on peut l'observer Figure 4-7 par exemple. D'autre part, la taille de sonde Auger est relativement grande (de l'ordre du micron) comparativement à la taille réelle de l'interface (quelques plans atomiques). Pour pallier ces difficultés, nous avons décidé de procéder de la façon suivante :

Dans le cas de la concentration en carbone $X_C^{TaC} \Big|_{TaC/TaN}$ (Figure 4-1), nous avons considéré les profils en carbone pour un temps qui correspond à la disparition de TaN ($t_c = 50$ min pour h-TaN et $t_c = 60$ min pour fcc-TaN). Dans ce cas, l'échantillon est totalement carburé. Un profil de concentration en carbone dans TaC s'établit alors. La valeur de la concentration en carbone, proche de l'interface avec le substrat en WC, correspond alors à la concentration en carbone, $X_C^{TaC} \Big|_{TaC/TaN}$, juste avant que TaN ne disparaisse complètement. Cette valeur de la concentration recherchée se détermine alors assez aisément comme en atteste les profils en carbone donnés sur la Figure 4-10. Il est intéressant de remarquer que ces profils de concentration en carbone ne sont pas linéaires. Cette non linéarité de la concentration en carbone, déjà mise en évidence dans le cas de la diffusion du carbone dans TaC et plus

largement dans le cas de la diffusion d'interstitiels dans les couches nitrurées, est attribuée au fait que le coefficient de diffusion du carbone dépend de la concentration en carbone [93, 94, 95, 149]. Ce dernier, en accord avec l'analyse de Rafaja et al., serait donc d'autant plus grand que la concentration en carbone décroît [93].

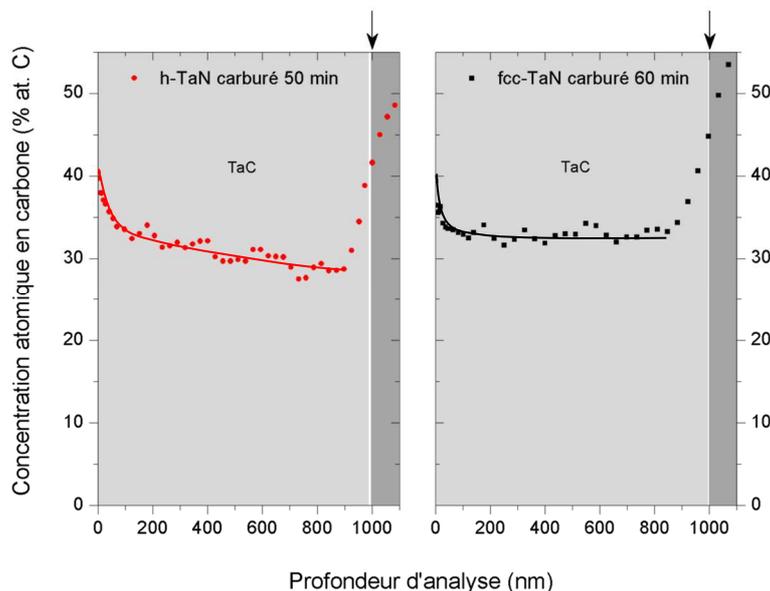


Figure 4-10. Profils de concentration atomique en carbone à travers les couches de h-TaN et fcc-TaN entièrement carburées permettant la détermination expérimentale de la concentration en carbone, $X_C^{TaC}|_{TaC/TaN}$, dans le TaC (les flèches localisent l'interface avec WC)

Dans le cas de la concentration en carbone $X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}$ (Figure 4-1), nous avons analysé les profils de concentration en carbone pour lesquels il y a un fort recouvrement des champs de diffusion du carbone ($t_c = 40$ min pour h-TaN et $t_c = 50$ min pour fcc-TaN). Dans ce cas, la concentration en carbone est homogène dans TaN et correspond à la valeur, $X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}$, recherchée (Figure 4-11).

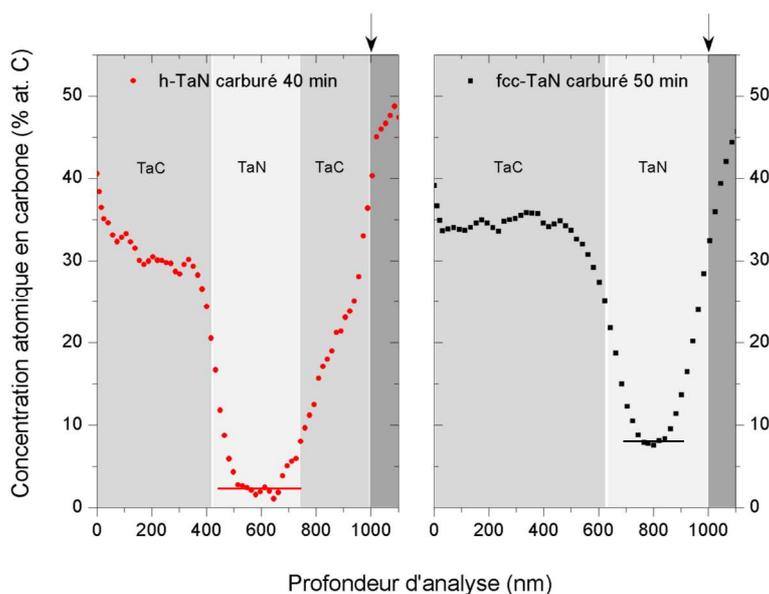


Figure 4-11. Profils de concentration atomique en carbone à travers les couches de h-TaN et fcc-TaN partiellement carburées permettant la détermination expérimentale de la limite de solubilité du carbone, $X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}$, dans h-TaN et fcc-TaN (les flèches localisent l'interface avec WC)

En suivant la méthodologie décrite ci-dessus, plusieurs mesures ont alors été effectuées. Elles sont résumées sur la Figure 4-12.

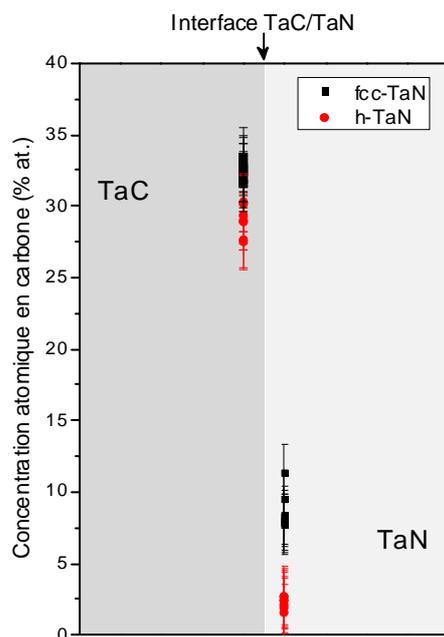


Figure 4-12. Concentrations atomiques en carbone dans la zone interfaciale TaC/TaN, déterminées expérimentalement dans TaC et dans TaN en fonction de sa structure h-TaN ou fcc-TaN

Il est intéressant de constater que la concentration en carbone à l'interface du côté de TaC $X_C^{TaC}|_{TaC/TaN}$ est, aux erreurs d'expérience près, relativement uniforme quelle que soit la structure du TaN sous-jacent. Elle est en moyenne comprise entre 27,5 et 33 %at. de C. Ce

résultat, inférieur au domaine de stabilité du TaC (46 – 50 %at. de C à 950°C (Figure 1-20)), s'explique par l'obtention, ici, d'un carbonitride et non d'un carbure au sens stricte du terme.

En ce qui concerne la valeur de carbone à l'interface du côté de TaN $X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}$, qui correspond en fait à la limite de solubilité du C dans TaN en équilibre avec TaC, il apparaît qu'elle dépend de la structure h-TaN ou fcc-TaN. Ainsi, le nitrure de tantale fcc-TaN présente une limite de solubilité en carbone, comprise entre 8 et 12 %at. de C, plus élevée que celle observée dans le nitrure de tantale h-TaN (< 5 %at. de C). Il n'est, a priori, pas surprenant que la structure fcc-TaN solubilise plus de carbone que la structure h-TaN. En effet, les phases fcc-TaN et TaC sont isomorphes et complètement solubles l'une dans l'autre (Chapitre 1, paragraphe 1.4.2.2) [17]. A ce titre, elles peuvent former une série continue de solutions solide fcc-TaN/TaC donnant lieu à la formation du carbonitride TaC_xN_y .

4.3 MODELISATION DE LA DIFFUSION ATOMIQUE DU CARBONE PAR UNE APPROCHE NUMERIQUE

Le principal objectif de cette partie de l'étude est d'accéder aux coefficients de diffusion du carbone dans h-TaN et fcc-TaN, et plus largement d'évaluer les transferts de carbone dans ces deux structures, afin d'acquérir une meilleure compréhension des interactions entre le diamant microcristallin et le TaN au cours du procédé d'élaboration par HFCVD. Plusieurs méthodologies de détermination de ces coefficients de diffusion sont possibles ; nous avons choisi de les tirer d'un modèle décrivant la cinétique de croissance de la couche de TaC, en nous inspirant de la démarche explicitée dans le paragraphe 4.1.

4.3.1 Hypothèses sous-jacentes

On suppose, pour des raisons de simplicité, que la diffusion du carbone s'effectue dans un pseudo-binaire. La Figure 4-13 montre la relation existant entre une coupe pseudo-binaire d'un diagramme d'équilibre fictif Ta-N-C et le profil de concentration atomique de carbone simulant le résultat de carburation du TaN à 950°C.

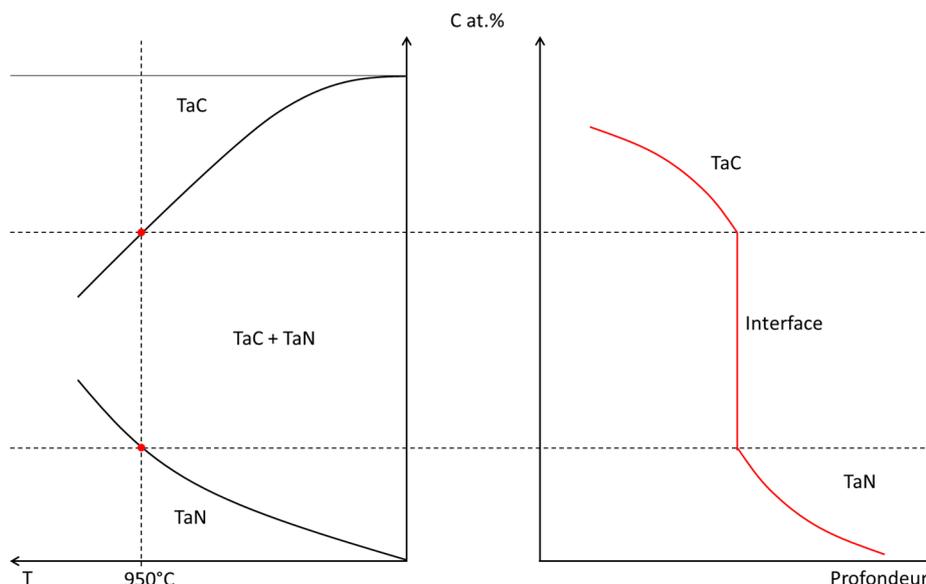


Figure 4-13. Coupe pseudo-binaire d'un diagramme d'équilibre fictif Ta-N-C (à gauche) et profil de concentration atomique en carbone simulé au cours de la carburation du TaN à 950°C (à droite)

A partir de la surface du matériau, il apparaît une succession de couches, de moins en moins riche en carbone. La discontinuité de concentration en carbone à l'interface TaC/TaN résulte de la règle des phases. Cette dernière, appliquée pour une température donnée et une pression fixée, impose que la diffusion pseudo-binaire s'effectue en domaine monophasé.

Dans la suite de notre travail, on considèrera les hypothèses suivantes :

- les concentrations aux interfaces ne dépendent pas du temps et correspondent aux valeurs mesurées expérimentalement dans le paragraphe 4.2.4. En d'autres termes, les conodes opératives sont supposées ne dépendre que de conditions thermodynamiques et non cinétiques ;
- en accord avec nos résultats expérimentaux, des conditions de type Dirichlet (concentration constante) seront imposées à la surface libre en contact avec l'atmosphère. Cependant, des conditions de flux nuls au centre de l'échantillon seront considérées. En effet, nos observations expérimentales montrent clairement que la profondeur de diffusion n'est pas faible devant l'épaisseur de l'échantillon ;
- enfin, on considèrera un coefficient effectif de diffusion du carbone dans TaC qui, par définition, ne dépend pas de la concentration. Il est défini comme la moyenne du coefficient de diffusion intrinsèque du carbone dans TaC par la relation suivante :

$$\langle D_C^{TaC} \rangle = \frac{1}{X_C^S - X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}} \int_{X_C^{TaN}|_{TaC/TaN}}^{X_C^S} D_C^{TaC} dX \quad \text{Équation 4-3}$$

4.3.2 Discrétisation de l'équation de transport

Nous avons choisi d'utiliser la méthode des volumes finis car l'équation de transport du carbone traduit essentiellement la conservation des flux de matière [150]. Cette méthodologie permet d'obtenir un système d'équations algébriques, ou système discrétisé, dont les inconnues sont les valeurs des concentrations en carbone en un nombre fini de points du système.

La résolution numérique consiste à établir la distribution des concentrations en carbone en chaque nœud du maillage (Figure 4-14). On utilisera une intégration 2D même si le développement ci-dessous se réfère, pour des raisons de clarté et de pédagogie, à une intégration 1D.

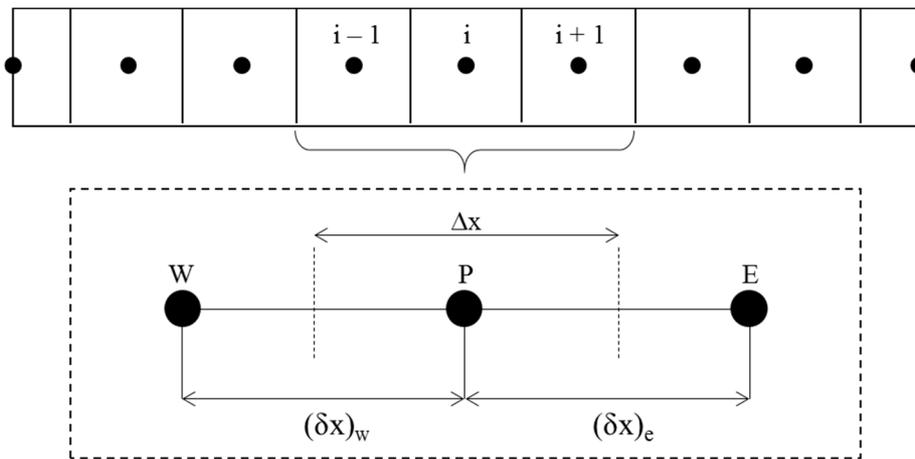


Figure 4-14. Description d'un volume de contrôle élémentaire en une dimension au point P. W [respectivement E] est le nœud du volume à l'abscisse immédiatement inférieure [respectivement supérieure] à celle de P. w [respectivement e] désigne le centre de la face ouest [respectivement est] du volume de contrôle selon la terminologie usuelle. Δx , δx_w , δx_e désignent respectivement, la dimension du volume de contrôle et la distance entre P et W et P et E.

L'équation discrétisée est obtenue par intégration de la seconde équation de Fick en espace, sur le volume de contrôle de la Figure 4-14, et en temps, entre deux instants t et t+dt :

$$\int_w^e \int_t^{t+dt} \frac{\partial X_C^\varphi}{\partial t} dt dx = \int_t^{t+dt} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\langle D_C^\varphi \rangle \frac{\partial X_C^\varphi}{\partial x} \right) dx dt \quad \text{Équation 4-4}$$

soit encore :

$$\left[(X_C^\varphi)_P - (X_C^\varphi)_P^0 \right] \Delta x = \left[\langle D_C^\varphi \rangle \frac{(X_C^\varphi)_E - (X_C^\varphi)_P}{(\delta x)_e} - \langle D_C^\varphi \rangle \frac{(X_C^\varphi)_P - (X_C^\varphi)_W}{(\delta x)_w} \right] \Delta t \quad \text{Équation 4-5}$$

où Δt est le pas de temps choisi et X_C^φ est la concentration atomique du carbone dans la phase φ (φ pouvant être h-TaN, fcc-TaN ou TaC).

4.3.3 Algorithme de résolution

Il est facile de montrer, à partir de l'Équation 4-5, que le système algébrique à résoudre pour les nœuds n du maillage considéré, peut s'écrire sous forme matricielle :

$$[A]_n \{X\} = \{b\} \quad \text{Équation 4-6}$$

où $[A]_n$ est une matrice d'ordre n tridiagonale et $\{X\}$ et $\{b\}$ deux matrices colonne.

La résolution du système discrétisé se fait, compte tenu de la forme particulière prise par la matrice $[A]_n$, à l'aide d'un algorithme communément appelé TDMA (pour *Tri Diagonal Matrix Algorithm*).

4.3.4 Détermination de la position de l'interface TaC/TaN

Le problème traité ici est dit à interface mobile. Il implique la diffusion du carbone dans les phases TaC et TaN et le déplacement de l'interface TaC/TaN. La détermination de la position exacte de l'interface est un des problèmes majeurs rencontrés.

Si les conditions de concentration en carbone en surface le permettent, la phase TaC se forme. Son épaisseur initiale est supposée être égale à au moins la taille d'une cellule. A ce stade, la position exacte de l'interface, est connue. Au cours du temps, la phase TaC va croître au détriment de la phase TaN. Pour bien comprendre le problème, il n'est pas exclu, par exemple, pour un temps t donné, que l'avancée de l'interface soit plus importante que la taille d'une cellule. Pour pallier toute difficulté inhérente à l'avancée de l'interface, nous procéderons de la façon suivante. La résolution de l'équation discrétisée permet de déterminer à l'instant t le profil de concentration en carbone dans TaC et TaN. L'avancée de l'interface $d\lambda$ est alors donnée par l'équation suivante :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{-\langle D_C^{TaN} \rangle \text{grad } X_C^{TaN} |_{TaC/TaN} + \langle D_C^{TaC} \rangle \text{grad } X_C^{TaC} |_{TaC/TaN}}{X_C^{TaN} |_{TaC/TaN} - X_C^{TaC} |_{TaC/TaN}} \quad \text{Équation 4-7}$$

où $X_C^{TaN} |_{TaC/TaN}$ et $X_C^{TaC} |_{TaC/TaN}$ sont respectivement la concentration atomique en carbone à l'interface TaC/TaN dans TaN et la concentration atomique en carbone à l'interface TaC/TaN dans TaC. Ces grandeurs sont évaluées en tenant compte des nœuds à l'interface.

On considèrera que la taille des cellules du volume de contrôle est égale à Δx à l'exception des deux cellules adjacentes à l'interface. Dans TaC, la taille de cette cellule est égale à $\Delta x + \lambda$ et dans TaN, elle est égale à $\Delta x - \lambda$.

Cependant, on ne peut se permettre, pour des raisons mathématiques évidentes, d'avoir des cellules trop importantes à l'interface. De ce fait, nous avons introduit un critère de taille :

$$\Delta x + \lambda > 2\Delta x \quad \text{Équation 4-8}$$

Si la taille de cellule à l'interface du côté de TaC vérifie ce critère, alors on procédera à un remaillage dans les deux phases TaC et TaN à partir d'un calcul barycentrique.

4.3.5 Méthodologie de détermination de la distribution bidimensionnelle des atomes de carbone

Les profils de concentration en carbone calculés sont obtenus par intégration des équations de Fick. A priori, il s'agit d'équations dites à l'échelle mésoscopique. On peut donc légitimement se poser la question de leur utilisation à une échelle microscopique. Les travaux de P. Maugis et G. Martin [151] y apportent des éléments de réponse. A partir d'un calcul à l'échelle microscopique, ils montrent que le flux de diffusion entre deux plans atomiques n et $n+1$ peut s'écrire sous la forme de l'équation de Fick. En d'autres termes, cela signifierait que l'Équation 4-5 reste valide si cette dernière est intégrée en espace entre deux distances égales au moins à la distance inter-planaire. La distance inter-planaire est de l'ordre de la distance entre deux atomes. De ce fait, pour déterminer la position on procédera, à partir d'un calcul stochastique, de la façon suivante. Les résultats numériques permettent de déterminer la concentration atomique en carbone en chaque position x et y . Pour déterminer la position des atomes de carbone en 2D on génèrera, pour chaque $X_c(x_i, y_i)$, un nombre aléatoire Rd_i compris entre 0 et 1. On comparera ce nombre aléatoire à la fraction atomique en carbone calculé $X_c(x_i, y_i)$. Lorsque $Rd_i < X_c(x_i, y_i)$ alors l'atome de carbone est positionné à la position (x_i, y_i) . En conséquence, on peut accéder à une représentation 2D de la distribution des atomes de carbone.

Par suite, on peut suivre l'évolution temporelle bidimensionnelle de la distribution des atomes de carbone et plus particulièrement au voisinage de l'interface.

4.3.6 Données du modèle

La détermination des coefficients de diffusion effective du carbone dans h-TaN et fcc-TaN nécessite la connaissance du coefficient de diffusion du carbone dans TaC. De nombreuses mesures de ce coefficient sont rapportées dans la littérature [92, 93, 94, 95, 152, 153]. Elles ont pour la plupart été réalisées à haute température (1700 – 3000°C). Il n'existe pas, à notre connaissance, d'évaluation de ce coefficient à basse température.

Dans un premier temps, nous avons considéré différents coefficients de diffusion du carbone dans TaC, obtenus par extrapolation à 950°C des expressions proposées dans la littérature.

Ensuite, à partir du modèle développé, nous avons calculé les constantes paraboliques, k , pour ces différentes valeurs de coefficient de diffusion du carbone dans TaC considérées. Il est important de faire remarquer que ce calcul a été mené en considérant que la diffusion du carbone dans TaN est très faible au regard de celle dans TaC. Dans ce cas précis, il est évident que les valeurs de k obtenues sont surestimées puisqu'on considère que peu d'atomes de carbone sont transférés dans le TaN. Cette méthode permet d'exclure des valeurs de coefficient de diffusion du carbone dans TaC extrapolées, celles qui conduisent à des valeurs de k trop petites par rapport aux constantes paraboliques de croissance de la couche carburée TaC mesurées expérimentalement.

Les valeurs ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 4-15 et comparées aux valeurs de constantes paraboliques mesurées sur h-TaN et fcc-TaN (représentées par des lignes continues sur la Figure 4-15). Il convient de faire remarquer que la plupart des valeurs de coefficients de diffusion, issus de l'extrapolation à 950°C des expressions de la littérature, conduisent à des constantes paraboliques très inférieures à celles mesurées. Seul le point de coordonnées ($\langle D_C^{TaC} \rangle = 2,6 \cdot 10^{-17} m \cdot s^{-1}$; $k = 11,8 nm \cdot s^{-1/2}$), issu des travaux de Vil'k et al., se trouve positionné au-dessus des valeurs de k mesurées [153]. On utilisera donc cette valeur de coefficient de diffusion effective du carbone dans TaC à 950°C.

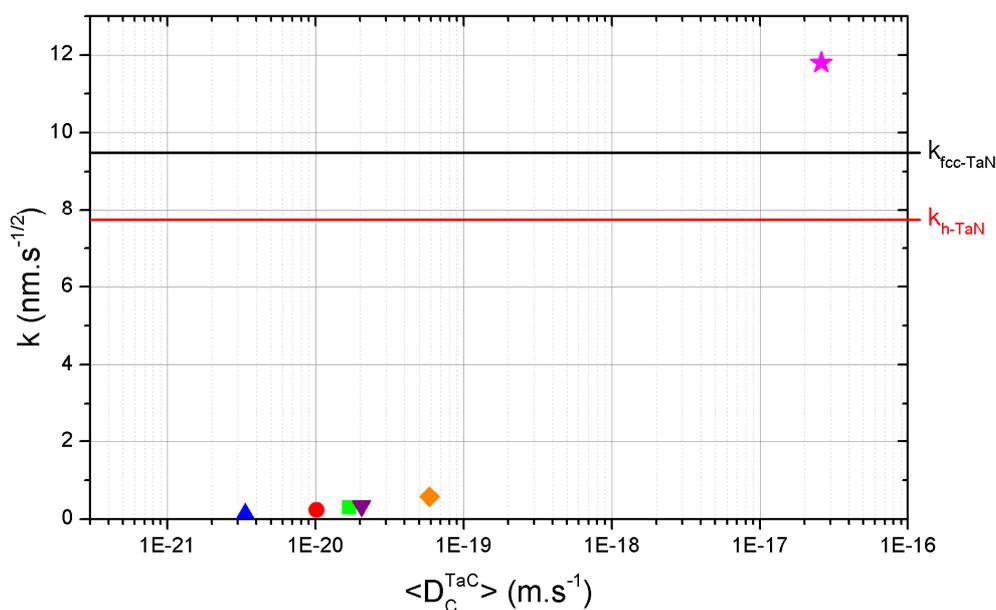


Figure 4-15. Constantes de réaction calculées à partir du modèle développé en fonction des coefficient de diffusion du carbone dans TaC associés, obtenus par extrapolation à 950°C des données de la littérature (▲ : [93], ● : [95], ■ : [94], ▼ : [93], ◆ : [152], ★ : [153]) – Les lignes continues rouge et noire correspondent respectivement aux constantes de réaction déterminées expérimentalement sur h-TaN et fcc-TaN

En ce qui concerne les données relatives aux concentrations en carbone aux interfaces, nous nous sommes basés sur nos données expérimentales (paragraphe 4.2.4). En accord avec nos résultats expérimentaux et par souci de simplicité, nous avons considéré que les concentrations en carbone à la surface de TaC et à l'interface TaC/TaN du côté de TaC sont

identiques pour h-TaN et fcc-TaN. Les données finalement utilisées pour cette modélisation sont résumées dans le Tableau 4-3.

Tableau 4-3. Paramètres thermodynamiques et cinétiques utilisés pour la modélisation de la croissance de la couche de TaC sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN

		TaC	h-TaN	fcc-TaN
Concentrations en C aux interfaces	X_C^S (%at. de C)	40		
	$X_C^\varphi _{TaC/TaN}$ (%at. de C)	30	4	9
Coefficients de diffusion de C		$\langle D_C^\varphi \rangle$ (m.s ⁻¹)	2,6.10 ⁻¹⁷	à déterminer

4.4 RESULTATS ET DISCUSSION

4.4.1 Coefficient de diffusion effective du carbone dans fcc-TaN et h-TaN

La détermination du coefficient de diffusion effective du carbone dans TaC se fait par comparaison des résultats du modèle avec les données expérimentales. Un très bon accord avec les cinétiques mesurées a été obtenu Figure 4-16 pour des valeurs de coefficients de diffusion effective du C dans fcc-TaN et h-TaC égales à :

$$\langle D_C^{h-TaN} \rangle = 1,2 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } \langle D_C^{fcc-TaN} \rangle = 8,5 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

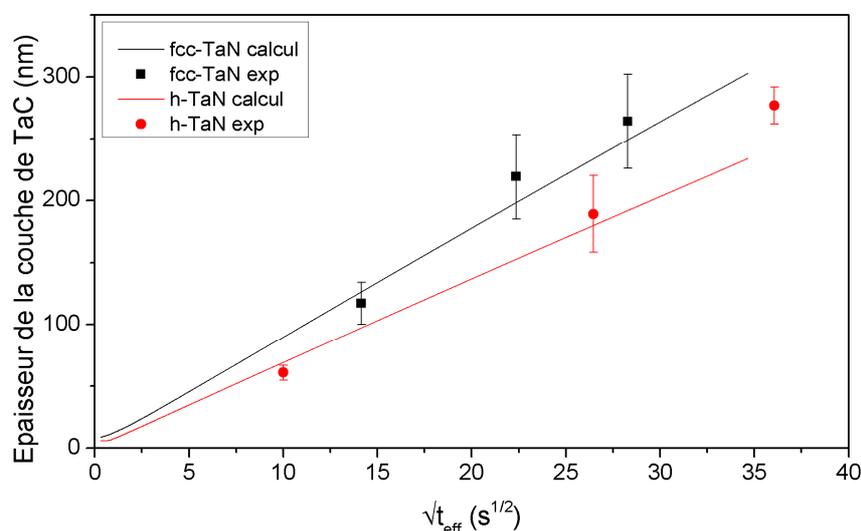


Figure 4-16. Comparaison des évolutions paraboliques des épaisseurs de TaC déterminées expérimentalement et par le calcul en fonction de la structure du TaN

Notons que le coefficient de diffusion du carbone dans fcc-TaN, calculé ici à 950°C, est du même ordre de grandeur que celui mesuré expérimentalement par Sabitzer et al, dans des couches minces de TiN, isomorphe de fcc-TaN, à température modérée, et évalué à $1,2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 950°C [154]. D'autre part, il est intéressant de remarquer que $\langle D_C^{fcc-TaN} \rangle <$

$\langle D_C^{TaC} \rangle < \langle D_C^{h-TaN} \rangle$. La diffusion du carbone est donc moins importante dans les deux structures cubiques à faces centrées, fcc-TaN et TaC, que dans la structure hexagonale, h-TaN. Or, la diffusion du carbone dans la matrice de TaN procède par sauts successifs dans les sites octaédriques adjacents vacants (Chapitre 1, paragraphe 1.4.1). D'un point de vue cristallographique, ces sauts atomiques sont facilités dans la structure h-TaN, dans laquelle il existe des chemins de diffusion directs et continus entre les sites octaédriques, selon l'axe c (Figure 4-17). Ce n'est pas le cas dans la structure fcc-TaN (et dans TaC), où tous les chemins de diffusion sont fermés par des atomes de tantale (Figure 4-17); d'où des énergies d'activation des sauts atomiques potentiellement plus élevées [155].

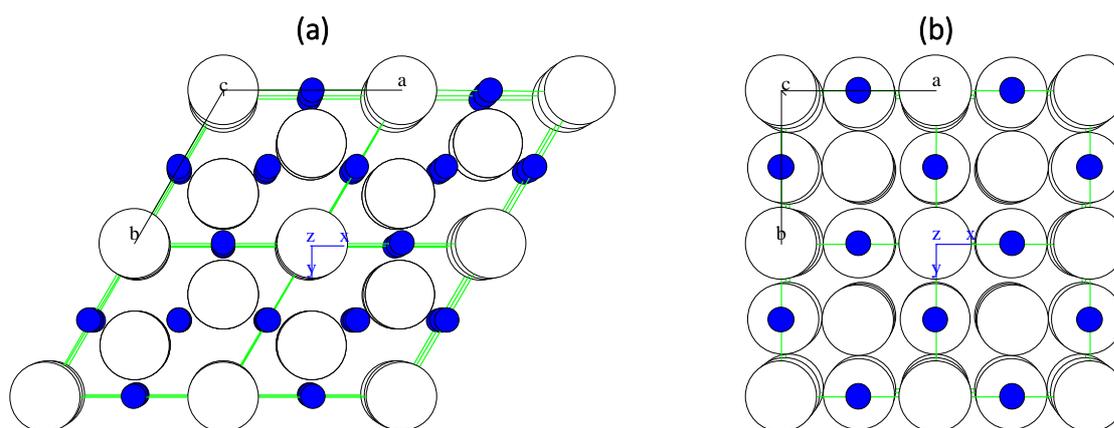


Figure 4-17. Projection dans le plan perpendiculaire à l'axe c des structures (a) : h-TaN et (b) : fcc-TaN montrant pour la première l'enchaînement linéaire selon l'axe c des positions des atomes d'azote dans les sites interstitiels octaédriques et pour la seconde l'occultation de ces chemins diffusionnels par des atomes de tantale

Les profils de concentration en carbone calculés à partir des coefficients de diffusion sont présentés sur la Figure 4-18. L'évolution linéaire de la concentration en carbone dans la couche de TaC, différente de celle observée expérimentalement sur les profils AES (Figure 4-5, Figure 4-10 et Figure 4-11), résulte principalement du fait que le coefficient de diffusion effective est constant à une température donnée et ne dépend pas de la concentration. Si ce dernier ne permet pas de décrire la forme des profils, il permet cependant de rendre compte des cinétiques mesurées.

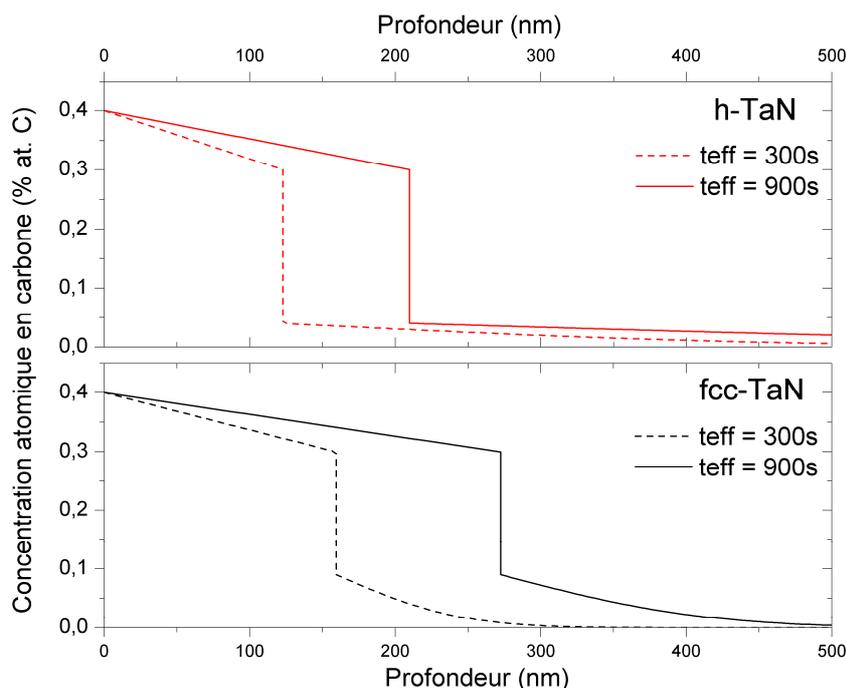


Figure 4-18. Evolution des profils de concentration en carbone simulés en fonction de la structure du TaN et de la durée effective de carburation

4.4.2 Transfert de carbone dans h-TaN et fcc-TaN

Le modèle développé permet également, selon la méthodologie exposée dans le paragraphe 4.3.5, de déterminer la distribution bidimensionnelle des atomes de carbone en fonction de la durée effective de carburation. La Figure 4-20 présente les cartographies 2D ainsi réalisées. Il s'agit de captures instantanées de la position des atomes de carbone, sur une section de dimension $100 \times 500 \text{ nm}^2$ prise perpendiculaire à la surface des échantillons. Chaque atome de carbone est représenté par un point blanc.

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer ces distributions bi-dimensionnelles d'atomes de carbone calculées à des cartographies par images filtrées obtenues à partir de mesures EELS. La zone blanche à la surface correspond au carbure TaC alors que la zone plus foncée correspond au nitrure de tantale (Figure 4-19). D'une manière générale, la Figure 4-19 témoigne du bon accord entre les calculs et les mesures notamment en ce qui concerne l'épaisseur de la couche carburée TaC obtenue après un temps de traitement de 30 mn.

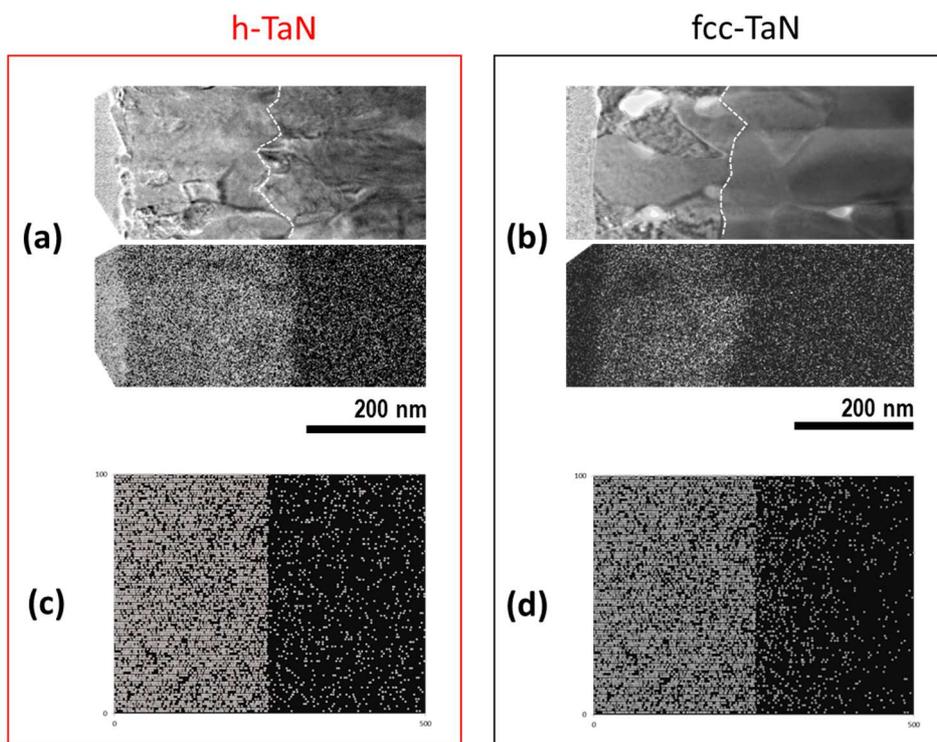


Figure 4-19. (a) et (b) : Images zero loss et cartographies par images filtrées EELS-MET – (c) et (d) : Simulations numériques de la distribution du carbone dans les couches intermédiaire h-TaN et fcc-TaN carburées 30 min, soit des durées effectives de carburation égales à 1300 s pour h-TaN et 800 s pour fcc-TaN

L'étude cinétique proposée Figure 4-20 montre, si besoin est, que la cinétique de croissance de la couche carburée TaC sur fcc-TaN est plus rapide que sur h-TaN.

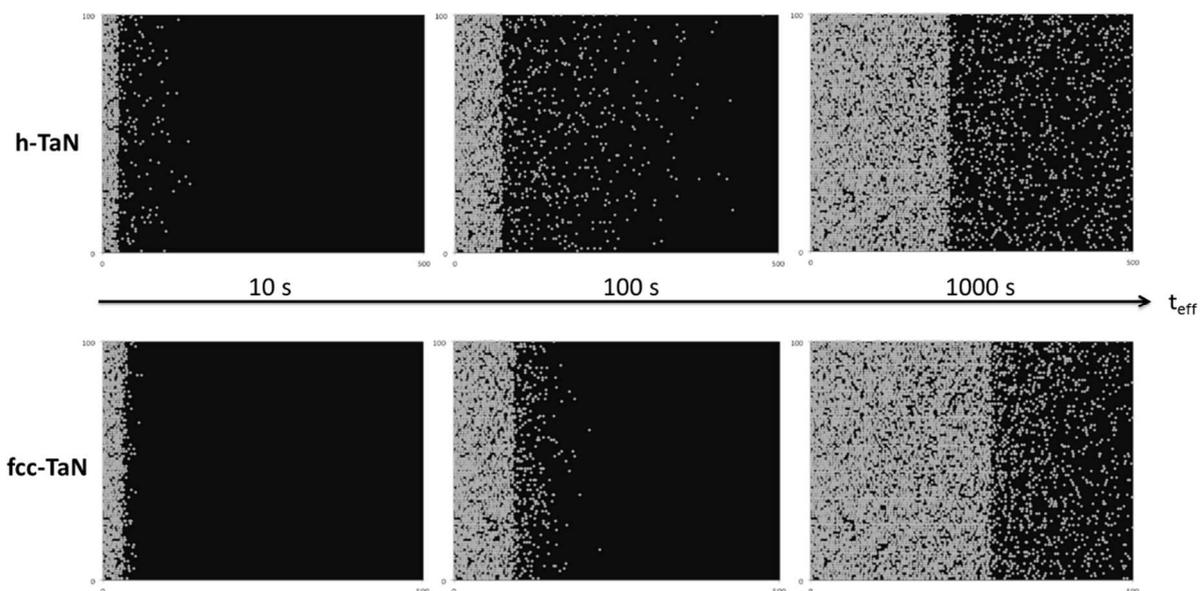


Figure 4-20. Evolution de la distribution bidimensionnelle des atomes de carbone en fonction de la structure du TaN et de la durée effective de carburation

Il est, de plus, fort instructif d'examiner les évolutions au cours du temps des densités atomiques de carbone dans h-TaN et fcc-TaN. La densité atomique de carbone est trouvée ici

plus élevée dans le h-TaN que dans fcc-TaN. Par conséquent, on peut considérer que le flux de carbone transféré dans le h-TaN est plus important que celui transféré dans le fcc-TaN. Pour s'en convaincre, ce dernier a été calculé dans une direction perpendiculaire à l'interface. Les résultats présentés Figure 4-21 montrent que le flux de carbone transféré dans h-TaN est beaucoup plus important que celui transféré dans fcc-TaN au cours de la carburation. Ce point permet d'expliquer que la cinétique de croissance de TaC est plus lente sur h-TaN que sur fcc-TaN. D'autre part, ce flux de carbone transféré, plus important dans h-TaN, justifie l'importante dissolution des cristallites de diamant à sa surface, caractérisée, dans le Chapitre 3, par une diminution marquée de leur rayon effectif. Dans le cas du fcc-TaN, la moindre amplitude du flux transféré explique le ralentissement de la vitesse de croissance effective des cristallites de diamant, sans diminution du rayon effectif. Par ailleurs, ce calcul illustre bien la diminution du flux transféré au cours du temps, validant de surcroît l'hypothèse d'épuisement du flux de carbone transféré dans le substrat au cours du temps, mis en cause dans le régime de croissance à iso-densité des cristallites de diamant du Chapitre 3.

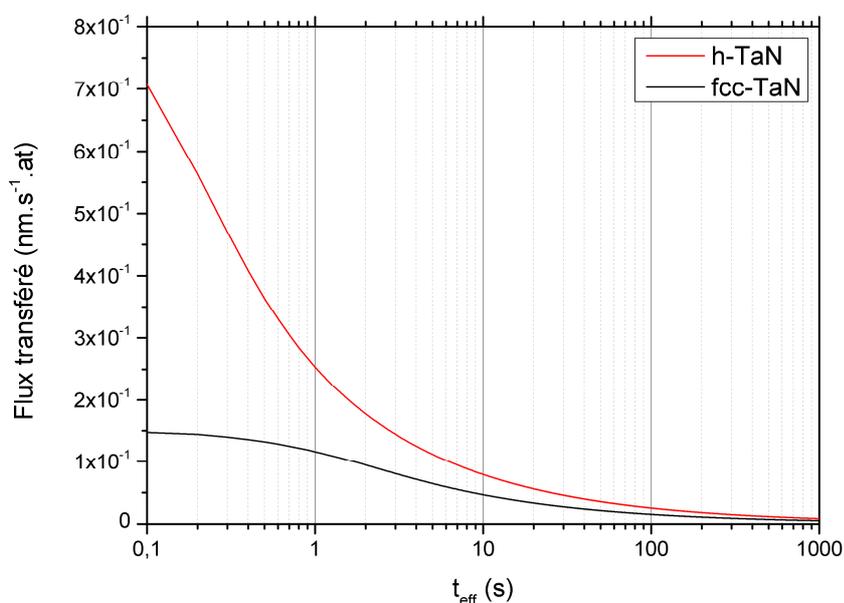


Figure 4-21. Evolution du flux transféré dans la zone interfaciale située dans le TaN en fonction de sa structure et de la durée effective de carburation

4.4.3 Interactions entre le transfert du carbone en volume et la germination du diamant : du modèle à l'expérience

Afin d'étayer notre analyse, nous avons imaginé une expérience permettant de démontrer de manière quasi-irréfutable le lien entre les processus de transfert du carbone dans le substrat et ceux de germination-croissance du diamant. Elle consiste à étudier les évolutions temporelles de densités surfaciques de cristallites de diamant sur une même surface de TaC dont l'épaisseur est variable (Figure 4-22).

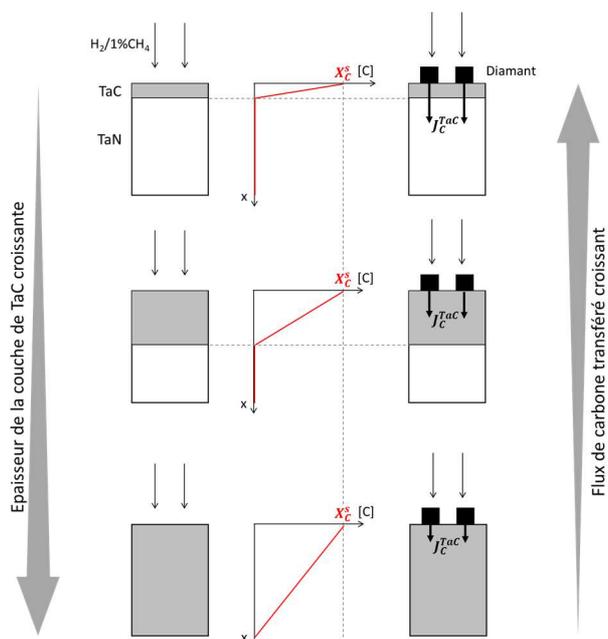


Figure 4-22. Schéma de principe de l'expérience de germination-croissance du diamant microcristallin sur une couche de TaC d'épaisseur variable, montrant la relation entre l'épaisseur de TaC (en gris), le gradient de concentration en carbone (en rouge) et le flux de carbone transféré dans le TaC (→)

En effet, l'épaisseur initiale de TaC conditionne le flux de carbone transféré dans cette dernière. Pour bien l'illustrer, nous avons évalué par le calcul, le flux de carbone transféré dans TaC à 850°C en fonction de son épaisseur sur h-TaN (Figure 4-23). Il apparaît alors clairement, que le flux de carbone transféré dans le TaC suit une évolution inverse à celle de l'épaisseur de la couche de TaC. Il est ainsi beaucoup plus important pour une faible épaisseur de TaC qu'il ne l'est pour une épaisseur plus élevée. Ceci s'explique principalement par le fait que l'épaisseur initiale de TaC conditionne le gradient de carbone et donc le flux de carbone transféré.

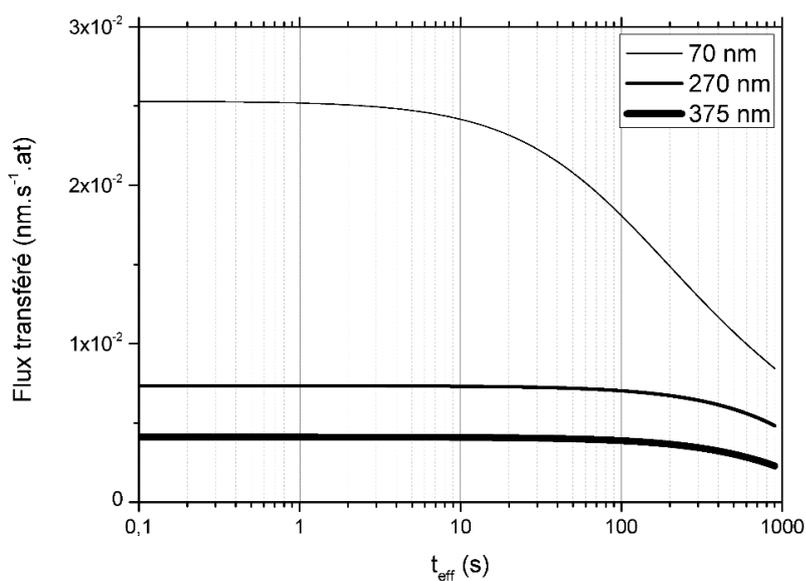


Figure 4-23. Evolution à 850°C du flux de carbone transféré dans TaC, obtenu par carburation de h-TaN, en fonction de l'épaisseur de TaC et de la durée effective de carburation

Nous avons alors décidé de déposer du diamant sur des couches de TaC d'épaisseur variable. Les paramètres de carburation de h-TaN et de germination du diamant employés correspondent à ceux présentés précédemment dans les Tableau 4-1 et Tableau 3-2 respectivement. Entre les deux procédés, la surface des échantillons a simplement été débarrassée de toute poussière par nettoyage à l'aide d'une gaze imbibée d'éthanol. Les épaisseurs de couches de TaC retenues pour cette étude sont celles obtenues expérimentalement à $t_c = 10$ min (i.e. $t_{eff} = 100$ s), $t_c = 30$ min (i.e. $t_{eff} = 1300$ s) et $t_c = 50$ min (i.e. $t_{eff} = 2500$ s), soit respectivement 61 ± 6 nm et 270 ± 15 nm pour les deux premières et une couche entièrement carburée en TaC pour la dernière¹. Dans ces trois configurations, la nature chimique de la surface soumise à la germination du diamant est donc la même et les propriétés intrinsèques de la surface sont identiques. Les mécanismes de germination-croissance du diamant dépendent alors uniquement du flux de carbone transféré dans le TaC, ce dernier étant alors déterminé par l'épaisseur de la couche formée.

Les micrographies MEB réalisées sur ces échantillons après 6 h de traitement sont présentées sur la Figure 4-24. On remarque immédiatement que la densité surfacique de cristallites de diamant microcristallin est nettement supérieure lorsque la couche intermédiaire est entièrement carburée en TaC.

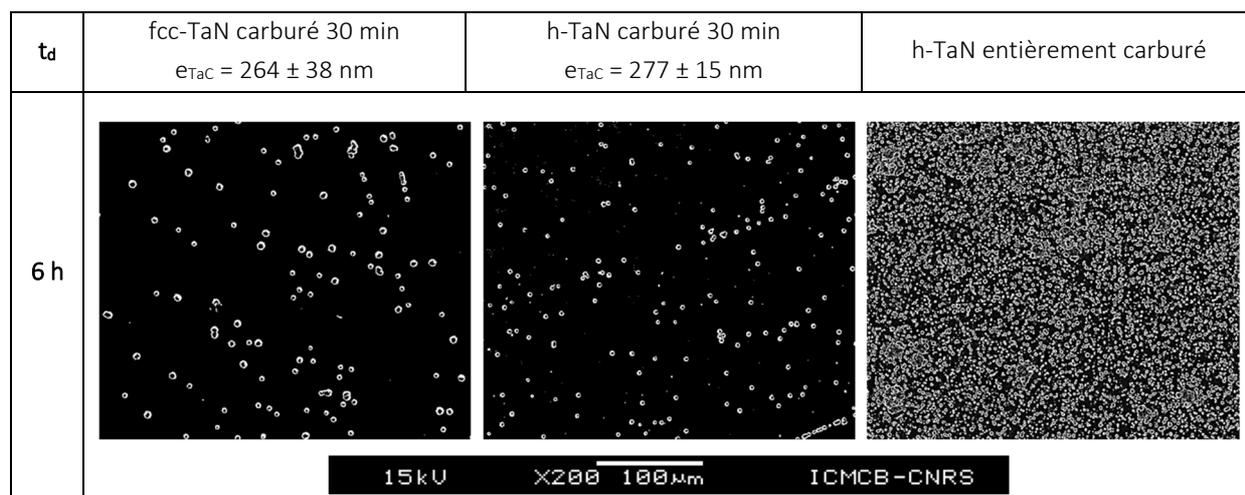


Figure 4-24. Micrographies MEB de la surface des échantillons après l'étape de germination-croissance du diamant sur les couches intermédiaires de fcc-TaN et h-TaN partiellement ou entièrement carburées

La méthodologie de comptage décrite dans le Chapitre 3 a été employée pour caractériser la germination-croissance du diamant. Les évolutions de densités surfaciques et de distribution de taille des cristallites au cours du temps sont présentées sur les Figure 4-25 et Figure 4-26.

¹ Après $t_c = 50$ min, on obtient une couche de h-TaN entièrement carburée en TaC en raison de l'avancée simultanée et de la convergence des deux fronts de carburation, par la surface libre de l'échantillon et par l'interface avec le substrat.

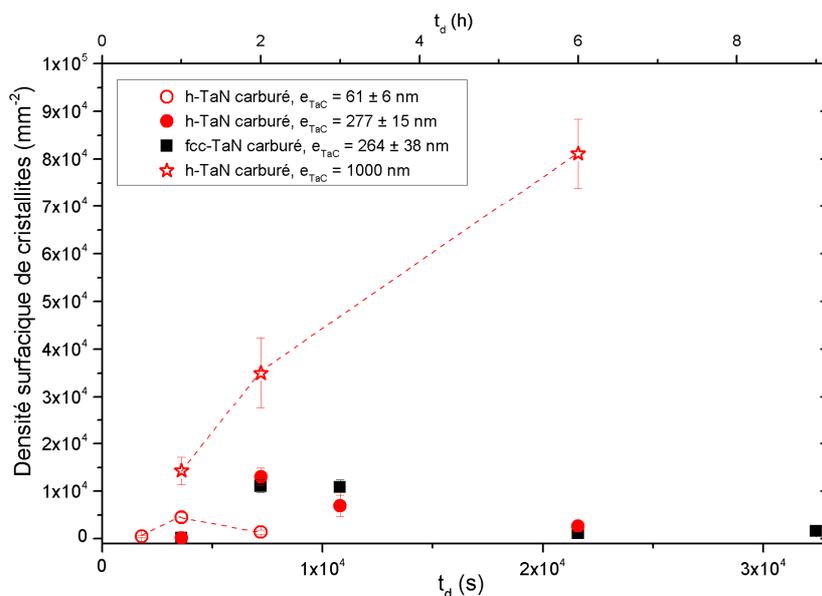


Figure 4-25. Evolution de la densité surfacique de cristallites de diamant sur les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN en fonction de la durée de carburation préliminaire et de la durée de dépôt de diamant

Les densités surfaciques de cristallites de diamant obtenues sur les échantillons carburés (Figure 4-25) sont de un à deux ordres de grandeur plus élevées que celles mesurées sur les couches intermédiaires de TaN non carburées (Figure 3-10). Louchev et al. attribuent cette amplification des densités surfaciques de cristallites de diamant, au changement de la nature chimique de la surface et donc des cinétiques des réactions interfaciales [134]. De fait, ils ont démontré un accroissement de l'énergie d'adsorption des espèces carbonées réactives en surface, grâce à la préexistence d'un réseau d'atomes de carbone sur les surfaces carburées comparativement à celles qui ne le sont pas. L'augmentation de la concentration surfacique en carbone qui s'ensuit, conduit à des densités surfaciques de cristallites de diamant plus importantes.

Dans un premier temps il est intéressant de remarquer que des résultats similaires, en termes d'évolution au cours du temps des densités surfaciques (Figure 4-25), rayons moyens, morphologies et distributions de taille (Figure 4-26) des cristallites de diamant, sont obtenus quelle que soit la structure h-TaN ou fcc-TaN initiale de la couche intermédiaire carburée. Rappelons que dans les conditions expérimentales retenues, l'étape de carburation conduit à la formation d'une couche compacte et continue de TaC d'épaisseur similaire sur ces deux structures : 277 ± 15 nm sur h-TaN et 264 ± 38 nm sur fcc-TaN. Cette première observation démontre que la microstructure et la texture de la couche de TaC, inhérentes à la structure du TaN natif, n'ont que peu d'influence sur les mécanismes de germination-croissance du diamant et par extension sur les processus de transfert du carbone dans le TaC sous-jacent. Par ailleurs, les différents régimes décrits dans le Chapitre 3 apparaissent de nouveau ici. Ainsi, en dessous de 2 h traitement, on retrouve un régime de germination-croissance, avec une distribution de taille des cristallites de diamant de type log-normale (Figure 4-26). Entre 2

et 6h de traitement, un régime de dissolution se produit. Il s'accompagne d'une bi-modalisation de la distribution de taille des cristallites de diamant (Figure 4-26). Au-delà de 6 h, on observe la croissance des deux populations à iso-densité, avec une persistance du caractère bimodal de la distribution.

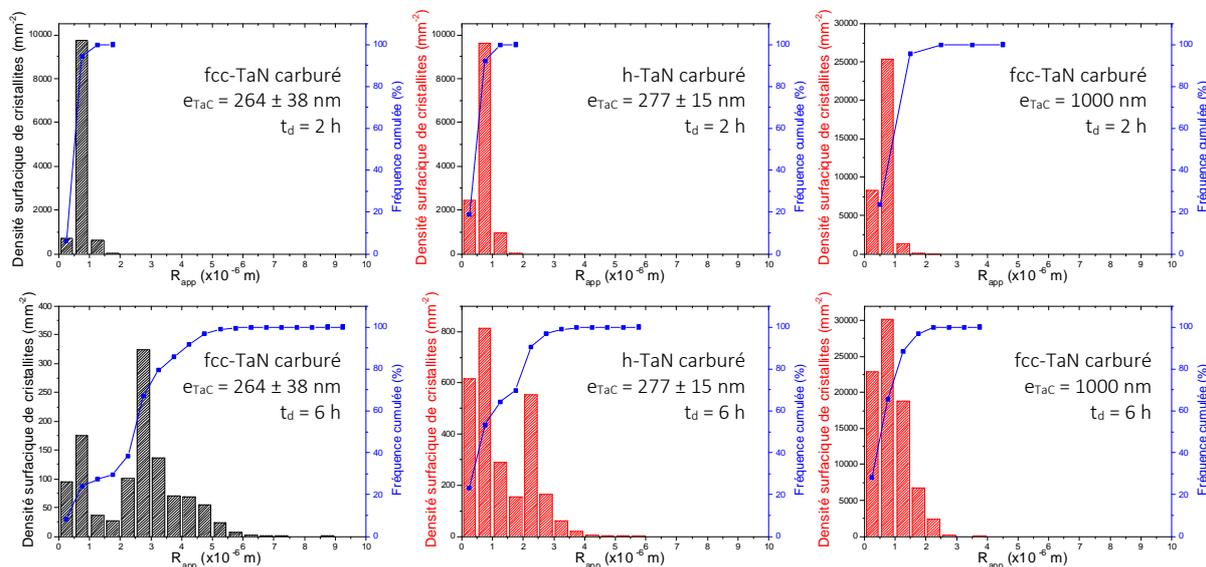


Figure 4-26. Histogrammes des tailles de cristallites de diamant et fréquences cumulées correspondantes sur les couches intermédiaires h-TaN et fcc-TaN préalablement carburées en fonction de l'épaisseur de TaC et de la durée de l'étape de germination-croissance du diamant microcristallin

Dès lors, intéressons-nous aux résultats obtenus en fonction des épaisseurs de TaC. Ils montrent que lorsque l'épaisseur de TaC est faible et donc que le flux de carbone transféré dans le substrat est important, les densités surfaciques de cristallites restent faibles à cause de leur rapide dissolution (dès $t_d = 1$ h). A l'inverse, lorsque la totalité du h-TaN est carburée en TaC, d'où un flux de carbone transféré fortement amoindri, la densité surfacique ne cesse d'augmenter et il ne semble pas y avoir de dissolution des cristallites. L'analyse des évolutions de distribution de taille établit que la distribution de taille des populations non sujettes à la dissolution reste monomodale de type log-normal (Figure 4-26). Ainsi, le caractère bimodal des distributions, observé précédemment, est bien symptomatique de la dissolution des cristallites de diamant. Entre ces deux extrêmes, on observe des phénomènes de dissolution des cristallites dont l'amorçage se produit de plus en plus tardivement et dont l'amplitude diminue à mesure que l'épaisseur de la couche de TaC est accrue.

Nous démontrons ici de manière probante les interactions entre le transfert du carbone dans le substrat et les processus de germination-croissance du diamant.

4.5 CONCLUSION PARTIELLE

Dans ce chapitre, nous avons principalement étudié les cinétiques de formation de TaC sur h-TaN et fcc-TaN. A partir d'une méthodologie originale basée sur une approche expérimentale et de modélisation, nous avons déterminé les coefficients de diffusion effective du carbone

dans h-TaN et fcc-TaN. Par ailleurs, nous montrons que les cinétiques de croissance de TaC dépendent de la structure de TaN. En effet, la cinétique de croissance de TaC est plus lente sur h-TaN que sur fcc-TaN. Cette différence de comportement est attribuée à un flux de carbone transféré dans h-TaN beaucoup plus important que celui transféré dans fcc-TaN. Ces résultats viennent appuyer l'analyse menée au Chapitre 3, à savoir que plus le transfert de carbone est important plus la dissolution des cristallites de diamant est marquée. Nous avons alors proposé une expérience permettant de démontrer de manière quasi-irréfutable le lien entre les processus de transfert du carbone dans le substrat et ceux de germination-croissance du diamant. Elle consiste à étudier les évolutions temporelles de densités surfaciques de cristallites de diamant sur une même surface de TaC dont l'épaisseur est variable. Nous avons alors formellement démontré le lien entre le transfert du carbone dans la couche carburée TaC et la dissolution des cristallites de diamant. Ce résultat majeur a permis d'interpréter les différences de germination-croissance du diamant en fonction de la structure cristallographique de la couche de TaN sous-jacente.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons entrepris d'étudier les cinétiques de germination-croissance du diamant microcristallin, sur des couches intermédiaires monophasées de nitrure de tantale hexagonal et cubique faces centrées, en fonction des possibles interactions du carbone avec ces composés. L'originalité de notre démarche repose sur l'analyse et l'interprétation des phénomènes physiques impliqués dans ce processus, par une double approche expérimentale et de modélisation. La particularité de cette étude réside dans l'élaboration des couches intermédiaires monophasées de structure h-TaN, jamais obtenue sous forme de couche mince, et de structure métastable fcc-TaN, et leur utilisation subséquente comme support, lors de l'étude empirique de la germination du diamant microcristallin. La contribution de la modélisation nous a permis non seulement d'interpréter fidèlement les résultats obtenus expérimentalement, mais aussi de discriminer certaines grandeurs, disponibles dans la littérature, avant de les implémenter dans le modèle utilisé.

Il a été démontré que la structure cristallographique des couches minces de nitrure de tantale dépend des paramètres du procédé d'élaboration. Or, à notre connaissance, aucune étude ne s'est intéressée spécifiquement aux mécanismes responsables de la stabilisation d'une structure de TaN au détriment de l'autre, du fait des paramètres du procédé mis en œuvre, ni d'ailleurs, n'a visé l'élaboration de couches minces de h-TaN ou fcc-TaN monophasées. Les résultats obtenus dans ce travail apportent des éléments de réponse quant à la compréhension des mécanismes de stabilisation structurale du TaN. En effet, nous sommes parvenus à élaborer de façon contrôlée ces deux structures, h-TaN et fcc-TaN, sous forme de couche mince monophasée. Il a alors été possible d'identifier deux approches complémentaires relatives aux mécanismes de stabilisation :

- la première est une approche énergétique. Elle a été interprétée par une analogie entre les processus de formation des couches minces à l'échelle atomique et les hypertympes ;
- la seconde est relative à la composition en azote de la couche mince. Dans ce cas, la cristallographie et la thermodynamique de formation de lacunes en tantale et en azote ont permis d'expliquer les tendances observées.

Finalement, dans les conditions de forte énergie des particules incidentes et/ou de faible flux d'azote à la surface du substrat, la phase hexagonale est préférentiellement stabilisée. A contrario, la structure cubique face centrée est préférentiellement stabilisée lorsque les conditions d'élaboration sont telles que l'énergie des particules incidentes est réduite et/ou le flux d'atomes d'azote sur le substrat, accru.

Par la suite, les propriétés barrière de diffusion au cobalt des couches intermédiaires monophasées, h-TaN et fcc-TaN, ont été validées jusqu'à 1000°C.

S'il a été mentionné, dans la littérature, que la nature chimique du substrat a des répercussions sur la germination-croissance du diamant, pour autant, l'effet de la structure cristallographique du substrat sur ces mécanismes n'a pas été étudié. Nous nous sommes donc attachés à analyser l'influence de la structure cristallographique des couches intermédiaires de TaN monophasées, précédemment élaborées, sur les cinétiques de formation du diamant microcristallin obtenu par HFCVD. Deux difficultés majeures quant à la quantification des densités et vitesses de germination du diamant ont été identifiées. D'une part, les limites de détection expérimentales omettent systématiquement certaines classes de taille de cristallites de diamant. D'autre part, le rayon moyen apparent, communément utilisé et discuté dans la littérature, tient compte indifféremment des phénomènes de croissance, de dissolution, d'apparition et de disparition des cristallites de diamant. Pour pallier ces difficultés, nous avons proposé une méthodologie inédite qui introduit le concept de rayon effectif. Nous avons ainsi démontré que la structure h-TaN ou fcc-TaN influe sur les mécanismes de germination-croissance du diamant microcristallin. Des évolutions atypiques des grandeurs caractéristiques ont été mises en évidence : diminution des densités surfaciques apparentes ne pouvant être attribuée à des phénomènes de percolation ni de coalescence, diminution des rayons effectifs et bi-modalisation de la distribution de taille apparente des cristallites de diamant. Elles ont été attribuées à des interactions potentielles entre les processus de germination-croissance du diamant microcristallin et ceux de transfert de carbone dans les couches intermédiaires de h-TaN et fcc-TaN. L'une des preuves remarquable et indiscutable de ce transfert de carbone est la germination et la croissance de Ta₂C aux dépens de h-TaN et fcc-TaN au cours de la germination-croissance du diamant microcristallin.

Pour mieux comprendre le rôle de ces transferts de carbone dans le TaN sur les processus de germination-croissance du diamant microcristallin, nous avons adopté une démarche originale, alliant expérience et modélisation. L'objectif premier est d'accéder aux coefficients de diffusion et aux flux de carbone transférés dans h-TaN et fcc-TaN. Pour ce faire, nous avons étudié les cinétiques de croissance d'une couche de carbure TaC à la surface du TaN. Nous avons ainsi mis en évidence un retard à la germination du TaC sur fcc-TaN par rapport à h-TaN et démontré une cinétique de croissance de la couche de TaC plus rapide sur fcc-TaN que sur h-TaN. Ces résultats expérimentaux ont servi de base à un modèle cinétique permettant de quantifier les processus de diffusion et de transfert du carbone dans h-TaN et fcc-TaN, à basse température. Pour la première fois, les coefficients de diffusion du carbone dans les couches minces monophasées de nitrure de tantale, de structures stable et métastable, respectivement h-TaN et fcc-TaN, ont pu être évalués à basse température. Nous

avons également prouvé que les flux de carbone transférés dans le h-TaN sont plus importants que ceux transférés dans le fcc-TaN.

Afin d'entériner définitivement l'hypothèse selon laquelle des interactions existent entre les processus physiques, volumiques, se produisant au sein du substrat et ceux, surfaciques, de germination-croissance du diamant, une expérience nouvelle de germination-croissance du diamant à flux de carbone transféré en volume variable a été imaginée. Elle consiste à étudier les évolutions temporelles de densités surfaciques de cristallites de diamant, sur une même surface de TaC, mais avec différentes épaisseurs de couche de ce carbure. Cette expérience nous a permis d'établir quasi-indiscutablement qu'au cours de la germination-croissance du diamant, la diminution de la densité surfacique, la diminution du rayon effectif des cristallites et la bi-modalisation des distributions de taille observées, résultent de phénomènes de dissolution des cristallites de diamant, eux même dépendants de l'amplitude des transferts de carbone dans le substrat.

Par suite, ce résultat majeur a permis d'interpréter les différences de germination-croissance du diamant en fonction de la structure cristallographique de la couche de TaN sous-jacente. En accord avec les résultats expérimentaux, nous avons établi que la vitesse de croissance effective des cristallites de diamant résulte de la différence entre le flux d'espèces carbonées provenant de l'atmosphère et celui de carbone transféré dans le substrat. Si ce dernier est faible vis à vis du premier, la loi de croissance est linéaire et la vitesse associée est constante. Dans le cas contraire, la vitesse de croissance effective des cristallites de diamant peut diminuer, comme c'est le cas sur fcc-TaN, ou même devenir négative, comme cela a été observé sur h-TaN. Finalement, nous avons montré qu'au-delà d'un certain temps critique, dépendant de la structure de la couche intermédiaire, les flux de carbone transférés dans le substrat s'épuisent, autorisant alors la reprise des cinétiques linéaires de croissance des cristallites de diamant microcristallin.

Au vu de ces résultats, le contrôle précis de la structure de la couche intermédiaire de TaN pourrait rendre possible le pilotage des propriétés finales du revêtement diamanté – en termes d'interaction avec le substrat, de microstructure au voisinage de l'interface et donc d'adhésion –, par la maîtrise des processus diffusionnels du carbone (et du cobalt). Afin de compléter notre apport à la problématique initialement posée et compte tenu de l'augmentation substantielle de la densité surfacique de cristallites de diamant à la surface des couches intermédiaires carburées, il serait légitime de s'intéresser à l'élaboration de revêtements diamantés continus sur une couche intermédiaire de TaN préalablement carburée ou de TaC. Les propriétés thermomécaniques du TaC sont proches de celles de TaN, justifiant partiellement l'utilisation de TaC pour l'application industrielle d'outillage visée. Restent à définir la possibilité d'élaboration de TaC par pulvérisation cathodique magnétron réactive, à vérifier ses propriétés barrière de diffusion au cobalt et à tester l'adhérence globale du système diamant/TaC/WC-Co.

Au terme de cette étude, plusieurs aspects méritent encore d'être élucidés :

- En ce qui concerne le contrôle structural du TaN en h-TaN ou fcc-TaN, des caractérisations du plasma permettraient d'identifier spécifiquement la nature chimique des particules impliquées dans la formation des couches intermédiaires et d'accéder aux seuils énergétiques nécessaires à la stabilisation d'une structure au détriment de l'autre. Ainsi, il pourrait-être possible de statuer si les deux hypothèses avancées pour justifier les mécanismes de stabilisation, en termes d'énergie et de composition, sont couplées ou dissociables ;
- L'étude de la germination-croissance du diamant microcristallin sur les couches biphasées {h-TaN ; fcc-TaN} pourrait conduire à la mise en évidence de comportements originaux ;
- Nous avons démontré la relation étroite qui existe entre la germination-croissance du diamant microcristallin et les phénomènes de transfert du carbone en volume. Des études similaires à celle effectuée dans ce manuscrit, sur une couche intermédiaire de nitrure de zirconium, ZrN (présentant des bonnes propriétés thermomécaniques et de barrière de diffusion au cobalt adéquates pour l'application industrielle visée, mais qui a la particularité de ne pas se carburer au cours du dépôt de diamant) ou sur du nitrure d'aluminium, AlN (matériau modèle qui présente d'importantes propriétés barrière diffusion au carbone), pourraient être réalisées.

ANNEXE I

Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation mises en œuvre dans ces travaux sont des techniques « classiques ». A ce titre, leurs principes de fonctionnement ne seront pas détaillés dans cette annexe. Seuls seront mentionnés les appareils utilisés, ainsi qu'une description de leurs potentialités et limites dans les conditions d'utilisation de cette étude.

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X ont été réalisés sur un diffractomètre Philips PANalytical X'Pert PW1820, en configuration $\theta/2\theta$ et avec source $\text{Cu K}\alpha_1$.

Cette technique de caractérisation a été employée uniquement dans un objectif d'identification de phases. Puisque la position des raies de diffraction dépend conjointement des états de contraintes et de la composition des couches minces analysées, aucune estimation des contraintes résiduelles n'a été tentée à partir des diffractogrammes obtenus.

Microscopie électronique à balayage

Le MEB conventionnel utilisé est un JSM 6360 A – 15kV de JEOL, équipé d'une sonde EDX (détecteur Si(Li)) de JEOL. Cette technique a la particularité d'autoriser de larges champs d'observation. Comme discuté au Chapitre 3, la limite de résolution a été estimée à 250 nm pour les grossissements étudiés.

Microscopie électronique en transmission

Les MET utilisés sont, d'une part, un HRTEM FEG 2200FS – 200kV de JEOL permettant des analyses X, STEM et haute résolution, et d'autre part, un TEM 2100 conventionnel (canon LaB6) de JEOL. Les lames minces ont été préparées par amincissement ionique sur un *Ion Slicer* de JEOL (voir Annexe II).

Les caractérisations EELS ont quant à elle été réalisées à l'Institut Jean Lamour, sur des lames minces préparées par FIB.

Spectroscopie Augers

La sonde Auger, VG microlab 310 F équipée d'un canon à ions Argon, utilisée dans ses travaux, a permis la réalisation de profils de concentration en profondeur par cycles successifs de décapages ioniques des revêtements et d'analyses. Le diamètre des cratères ainsi obtenus et analysés est de l'ordre du micron, avec une résolution en profondeur autour de 20 Å.

La méthode des *scale factors* a été utilisée pour la quantification des éléments (Ta, N, C, O, W, Co). Cette méthode empirique repose sur la mesure de l'intensité de chacune des raies des éléments purs, qui servent de référence. La concentration atomique relative est ensuite obtenue par une règle de proportionnalité. Par suite, la valeur du *scale factor* peut être ajustée dans le cas où il existe un composé témoin, de composition connue, apparaissant sur le profil de concentration. Ainsi, la quantification du carbone et de l'azote dans le TaN et le TaC a été autorisée, dans cette étude, grâce au substrat en WC utilisé comme composé témoin.

ANNEXE II

Préparation de lames minces pour microscopie en transmission par la technique de l'ion slicer

L'amincissement ionique par la technique de l'ion slicer permet d'obtenir des lames minces à large zones amincies d'iso-épaisseur pour analyse par microscopie électronique en transmission. Dans le cadre de la réalisation de lames minces sur des sections de couches minces déposées sur un substrat, une préparation mécanique préalable est toutefois nécessaire (Figure I-1). L'épaisseur totale de l'échantillon est d'abord réduite à environ 150 μm par rabotage du substrat (ici WC-6%Co). Pour répondre aux exigences dimensionnelles de l'ion slicer, l'échantillon est ensuite encollé entre un wafer de silicium, qui assure le maintien mécanique de l'empilement après amincissement, et une lame de verre dont l'épaisseur détermine la profondeur de perçage. Puis, cet assemblage est découpé à l'aide d'une scie à fil sous forme de bâtonnets, ultérieurement amincis par polissage mécanique à faces parallèles.

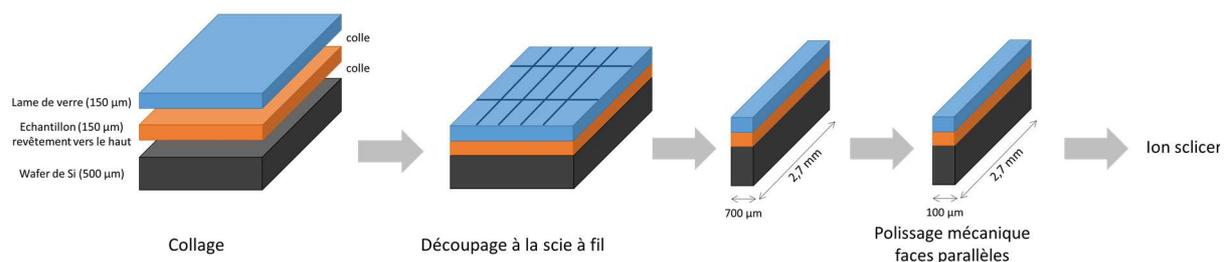


Figure I-1. Préparation d'échantillon pour amincissement ionique par la technique de l'ion slicer

Lors du décapage ionique, l'échantillon, placé sous un masque de protection de 10 μm d'épaisseur, est exposé à un large faisceau d'ions argon accélérés à 7 kV. Le canon à ions est faiblement incliné par rapport à la normale de l'échantillon et la zone amincie provient d'un effet d'ombrage par le masque de protection (Figure I-2).

Trois étapes d'amincissement sont respectées. Dans un premier temps, l'échantillon est bombardé par un faisceau à faible angle d'incidence ($0,5^\circ$). Un amincissement à faces parallèles est ainsi obtenu. L'angle d'incidence du faisceau est ensuite augmenté. Il détermine la profondeur de perçage. Plus l'angle est important plus le trou sera proche de la surface de la lame de verre. Afin de percer l'empilement à l'interface entre la lame de verre et l'échantillon, c'est-à-dire dans le revêtement en TaN, l'angle d'incidence a été fixé à $2,4^\circ$. Enfin, une dernière étape, à faible tension d'accélération, permet de supprimer la contamination et/ou l'amorphisation de la zone amincie dues au bombardement ionique énergétique.

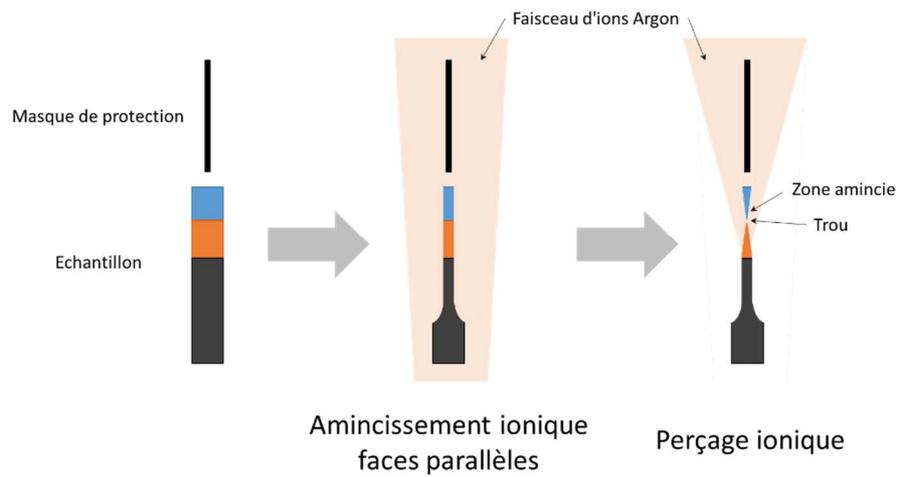


Figure I-2. Principe de l'aminçissement ionique par ion slicer

La Figure I-3 montre un exemple d'aminçissement obtenu dans le cadre de ces travaux.

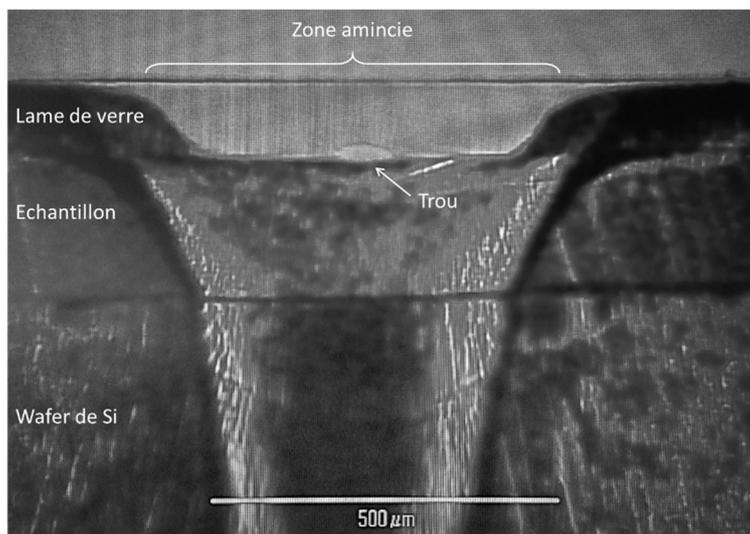


Figure I-3. Vue de face d'un échantillon après aminçissement

Les échantillons aminçis ont ensuite été collés sur des rondelles de cuivre, de 3 mm de diamètre, adaptées aux porte-échantillons utilisés en MET.

ANNEXE III

Modélisation des contraintes thermomécaniques par éléments finis avec le logiciel COMSOL Multiphysics®

Les contraintes thermomécaniques résiduelles dans le revêtement TaN ont été estimées via l'utilisation du logiciel de modélisation par éléments finis COMSOL Multiphysics®. Le système se compose de deux parties : le substrat et le revêtement. Le revêtement est déposé sur le substrat à une température de 400°C. A cette température, substrat et revêtement ne sont soumis à aucune contrainte. L'échantillon est ensuite refroidit jusqu'à la température ambiante ce qui a pour effet de générer des contraintes thermomécaniques dans le système du fait des différences de propriétés thermomécaniques qui existent entre le substrat et le revêtement (Tableau 2-9).

Pour modéliser ces contraintes, le module Mécanique du Solide 2D du logiciel COMSOL Multiphysics® 4.3a a été utilisé. Ceci implique que le déplacement du système dans la troisième dimension, z , n'est pas considéré.

Les dimensions de l'échantillon ont été limitées tout en prenant en compte la forte différence d'échelle entre l'épaisseur du revêtement et celle du substrat. Les dimensions retenues pour cette modélisation sont : $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$ pour le substrat et $1 \times 1000 \mu\text{m}^2$ pour le revêtement. Afin de décrire au mieux les contraintes générées dans le revêtement, le maillage de ce domaine a été fortement affiné par rapport à celui du substrat (Figure II.1). L'interface entre revêtement et substrat est considérée comme parfaite. Le sommet supérieur gauche du revêtement est fixé et le mouvement de son sommet supérieur droit selon l'axe y est interdit. Ceci n'affecte en rien la répartition des contraintes.

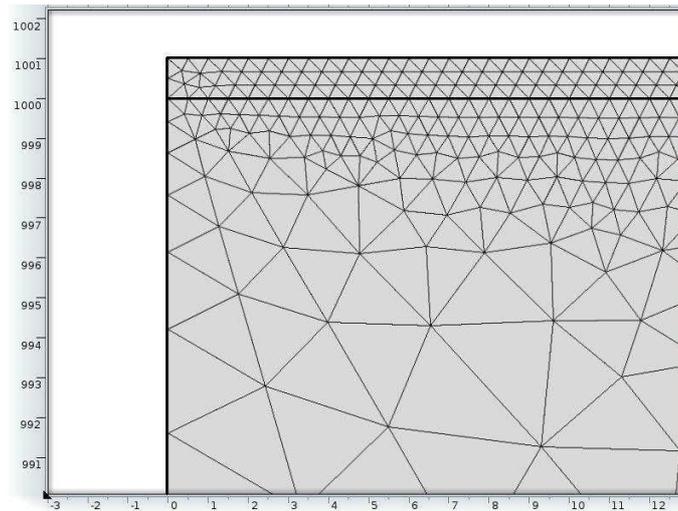


Figure II-1. Visualisation du maillage utilisé

Les contraintes thermomécaniques sont introduites par les équations suivantes :

$$\sigma = D\varepsilon_{el} + \sigma_0 = D(\varepsilon - \varepsilon_{th} - \varepsilon_0) + \sigma_0 \quad \text{Equation II-1}$$

et

$$\varepsilon_{th} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \end{bmatrix}_{th} = \alpha(T_s - T_{amb}) \quad \text{Equation II-2}$$

où σ est le vecteur de contraintes, D est la matrice élastique, ε_x , ε_y , ε_z , γ_{xy} , γ_{yz} , γ_{xz} sont les composantes de la déformation et α est le coefficient de dilatation thermique.

Dans ce modèle, les matériaux constitutifs du substrat et du revêtement sont considérés comme isotropes. Leurs propriétés thermomécaniques sont assimilées à celles des matériaux massifs et approximées indépendantes de la température.

La Figure II-2 illustre les contraintes normales dans la direction x , pour un dépôt de TaN sur WC-6%Co et Co. Lorsque le substrat est en WC-6%Co par exemple, on a $\alpha_{\text{TaN}} > \alpha_{\text{WC-6\%Co}}$. Des contraintes thermomécaniques en compression sont générées dans la zone du substrat proche du revêtement et des contraintes de tension apparaissent dans le revêtement. C'est l'inverse dans le cas du substrat en cobalt.

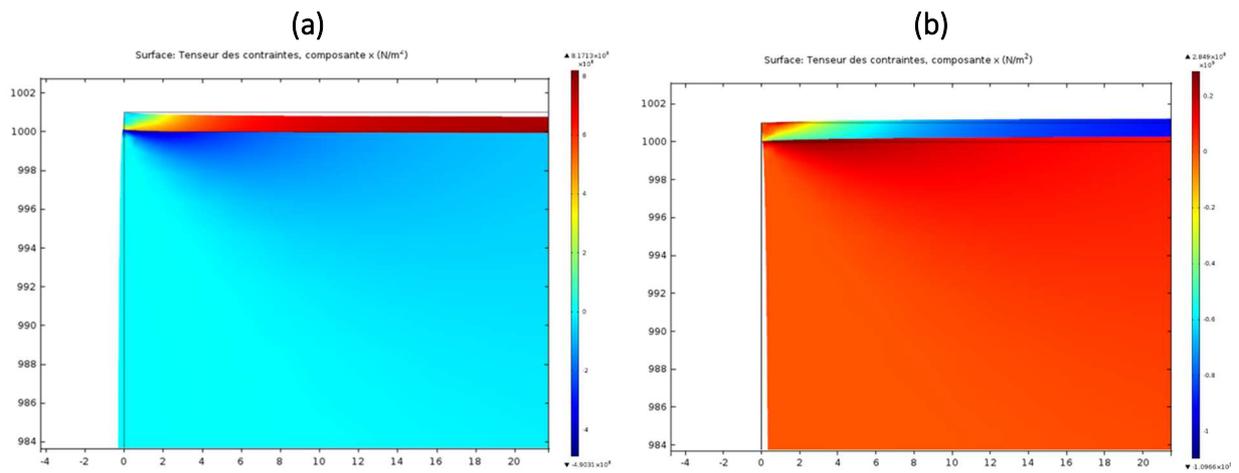


Figure II-2. Exemples de modélisation des contraintes thermomécaniques résiduelles à T_{amb} dans le revêtement TaN déposé sur (a) : cermet WC-6%Co et (b) : Co à $T_s = 400^\circ\text{C}$

ANNEXE IV

Mesure de la résistivité électrique des couches minces par la méthode des 4 pointes

La méthode des 4 pointes permet de mesurer la résistivité électrique d'une couche mince déposée sur un substrat isolant (Figure III-1). La surface de la couche à analyser est mise en contact avec 4 pointes métalliques alignées, équidistantes d'une distance a , petite par rapport aux dimensions de l'échantillon. Les deux pointes externes servent à conduire le courant imposé par le générateur dans la couche, tandis que les deux pointes internes permettent de mesurer le potentiel induit par ce courant.

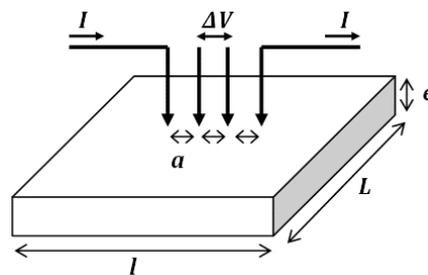


Figure III-1. Représentation schématique du principe de la méthode des 4 pointes

- avec :
- a : espacement entre les pointes ;
 - e : épaisseur de la couche mince ;
 - l : diamètre d'une tranche, coté d'un échantillon carré ou coté le plus petit d'un échantillon rectangulaire ;
 - L : coté le plus grand d'un échantillon rectangulaire.

Lorsque l'épaisseur du film est négligeable devant l'écartement des pointes, il est possible de mesurer le rapport $\frac{\Delta V}{I}$ et d'en déduire la résistivité du matériau étudié selon la relation :

$$\rho = K \cdot e \cdot \frac{\Delta V}{I} \quad \text{Equation III-1}$$

où ρ est la résistivité électrique du matériau en $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ et K est un coefficient correcteur sans unité, lié à la géométrie du système :

- si les dimensions latérales de l'échantillon (l , L) sont très largement supérieures à l'écartement des pointes, comme c'est le cas ici, l'échantillon est considéré infini et $K = \frac{\pi}{\ln(2)} = 4,532$;
- sinon, la valeur du facteur K est tabulée et dépend de la géométrie de l'échantillon (Tableau III-1).

Tableau III-1. Valeurs du facteur de correction K suivant les paramètres géométriques de l'échantillon

l/s parallépipède	l/s cercle	$L/l = 1$	$L/l = 2$	$L/l = 3$	$L/l = 4$
1				0,9988	0,9994
1,25				1,2467	1,2248
1,5			1,4788	1,4893	1,4893
1,75			1,7196	1,7238	1,7238
2			1,9454	1,9475	1,9475
2,5			2,3532	2,3541	2,3541
3	2,2662	2,4575	2,7000	2,7005	2,7005
4	2,9289	3,1137	3,2246	3,2248	3,2248
5	3,3625	3,5098	3,5749	3,5750	3,5750
7,5	3,9273	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10	4,1716	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
15	4,3646	4,3882	4,3947	4,3947	4,3947
20	4,4364	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40	4,5076	4,5120	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,5324	4,5324	4,5324	4,5324	4,5324

Afin de mesurer la résistivité des films de TaN en fonction des conditions d'élaboration, des dépôts de TaN ont été réalisés sur des lames de nitrure d'aluminium, isolant, de géométrie $L \times l \times e = 10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$. La distance entre les pointes du système de mesure utilisé est de 1 mm et le courant traversant la couche est fixé à (\pm) 100 mA.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. List, Etude des mécanismes d'endommagement des outils carbure WC-Co par la caractérisation de l'interface outil copeau : application à l'usinage à sec de l'alliage d'aluminium aéronautique aa2024 t351, Ph.D. thesis, ENSAM (2004).
- [2] J. Manaud, A. Poulon, S. Gomez, Y. Petitcorps, A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for cvd diamond deposition on WC-Co tools, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2) (2007) 222–231.
- [3] C. Faure, Nouveaux revêtements multicouches diamantés nanograins sur cermets wc-co. Étude des phénomènes microstructuraux intervenant aux interfaces lors de l'élaboration, Ph.D. thesis, Bordeaux (2010).
- [4] A. Poulon-Quintin, C. Faure, L. Teule-Gay, J.-P. Manaud, Microstructure coating influence for optimized diamond deposition, 7th International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials 706-709 (2012) 2898–2903.
- [5] 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 and Related Materials* 16 (3) (2007) 461–466.
- [6] P.-O. Joffreau, R. Haubner, B. Lux, Low-pressure diamond growth on refractory metals, *Int J Refract Hard Met* 7 (4) (1988) 186–194.
- [7] H. O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge (N. J.), 1996.
- [8] K. Kobashi, *Diamond Films: Chemical Vapor Deposition for Oriented and Heteroepitaxial Growth*, Science, E., 2005.
- [9] J. Chengfei, Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée, Ph.D. thesis, Ecole doctorale Ondes et Matière (Orsay, Essonne) (2011).
- [10] J. Nazon, Couches minces à base de nitrure de tantale multicouches pour barrières de diffusion, Ph.D. thesis, Montpellier (2008).
- [11] J. Nazon, B. Fraisse, J. Sarradin, S. Fries, J. Tedenac, N. Fréty, Copper diffusion in TaN-based thin layers, *Appl Surf Sci* 254 (18) (2008) 5670–5674.
- [12] T. Lee, K. Watson, F. Chen, J. Gill, D. Harmon, T. Sullivan, B. Li, Characterization and reliability of TaN thin film resistors, in: 2004 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings, 42nd Annual, Phoenix, AZ., 2004, pp. 502–508.

- [13] B. Bouchet-Fabre, A. Djomkam, M. Delmas, C. Jin, O. Antonin, M. Hugon, M. Mayne-L'Hermite, F. Alvarez, T. Minéa, Tantalum based coated substrates for controlling the diameter of carbon nanotubes, *Carbon* 47 (15) (2009) 3424–3426.
- [14] B. Bouchet-Fabre, A. Fadjié-Djomkam, R. Fernandez-Pacheco, M. Delmas, M. Pinault, P. Jegou, C. Reynaud, M. Mayne-L'Hermite, O. Stephan, T. Minea, Effect of tantalum nitride supporting layer on growth and morphology of carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition, *Diamond Relat. Mat.* 20 (7) (2011) 999–1004.
- [15] A. Christensen, B. Lebech, A reinvestigation of the structure of epsilon-tantalum nitride, *Acta Crystallographica. Section B: Structural Science* 34 (JAN) (1978) 261–263.
- [16] M. Grumski, P. Dholabhai, J. Adams, Ab initio study of the stable phases of 1:1 tantalum nitride, *Acta Mater* 61 (10) (2013) 3799–3807.
- [17] K. Frisk, Analysis of the phase diagram and thermochemistry in the Ta-N and the Ta-C-N systems, *J Alloys Compd* 278 (1-2) (1998) 216–226.
- [18] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*, William Andrew Publishing, Oxford, 1993.
- [19] T. Guillemet, Films diamantés pour applications en packaging électronique de puissance, Ph.D. thesis, Bordeaux 1 (2013).
- [20] K. Hieber, Structural and electrical properties of Ta and Ta nitrides deposited by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films* 24 (1) (1974) 157–164.
- [21] T. Takahashi, H. Itoh, S. Ozeki, Chemical vapor deposition of tantalum nitride films, *Journal of The Less-Common Metals* 52 (1) (1977) 29–36.
- [22] R. Fix, R. Gordon, D. Hoffman, Chemical vapor deposition of vanadium, niobium, and tantalum nitride thin films, *Chemistry of Materials* 5 (5) (1993) 614–619.
- [23] M. Tsai, S. Sun, H. Chiu, C. Tsai, S. Chuang, Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimidotris(diethylamido)tantalum for advanced metallization, *Applied Physics Letters* 67 (1995) 1128
- [24] X. Chen, G. Peterson, C. Goldberg, G. Nuesca, H. Frisch, A. Kaloyeros, B. Arkles, J. Sullivan, Low-temperature chemical vapor deposition of tantalum nitride from tantalum pentabromide for integrated circuitry copper metallization applications, *Journal of Materials Research, Materials Research Society* 14 (5) (1999) 2043–2052.
- [25] F. Perry, Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactifs, Ph.D. thesis, Nancy 1 (1996).

- [26] D. Depla, S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [27] C. Ratsch, J. Venables, Nucleation theory and the early stages of thin film growth, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 21 (5) (2003) S96–S109.
- [28] W. Ensinger, Low energy ion assist during deposition - an effective tool for controlling thin film microstructure, *Journal of Applied Physics* 127-128 (1997) 796–808.
- [29] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of tin layers: Modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (5) (2009)
- [30] I. Petrov, P. Barna, L. Hultman, J. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A Vac. Surf. Films* 21 (5) (2003) S117–S128.
- [31] J. A. Thornton, High rate thick film growth, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 7 (1) (1977) 239–260.
- [32] A. Dirks, H. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films 47 (3) (1977) 219–233.
- [33] C. Grovenor, H. Hentzell, D. Smith, The development of grain structure during growth of metallic films 32 (5) (1984) 773–781.
- [34] G. A. P. R. A. Messier, R., Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science and Technology A* 2 (1984) 500.
- [35] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, R. Kieffer, The cubic tantalum mononitride (b 1) and its miscibility with the isotypic mononitrides and monocarbides of the 4a and 5a group metals, *Monatshefte fur Chemie* 106 (5) (1975) 1137–1147.
- [36] O. Matsumoto, M. Konuma, Y. Kanzaki, Heating and quenching of metastable superconducting compounds with a plasma jet, *Plasma Chem Plasma Process* 1 (1) (1981) 73–82.
- [37] M. Stavrev, D. Fischer, C. Wenzel, K. Drescher, N. Mattern, Crystallographic and morphological characterization of reactively sputtered Ta, Ta-N and Ta-N-O thin films, *Thin Solid Films* 307 (1-2) (1997) 79–88.
- [38] K. Radhakrishnan, N. Geok Ing, R. Gopalakrishnan, Reactive sputter deposition and characterization of tantalum nitride thin films, *Mater. Sci. Eng. B* 57 (3) (1999) 224–227.
- [39] H. Nie, S. Xu, S. Wang, L. You, Z. Yang, C. Ong, J. Li, T. Liew, Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Appl Phys A* 73 (2) (2001) 229–236.

- [40] K. Leedy, M. O'Keefe, J. Grant, Stress, microstructure and temperature stability of reactive sputter deposited Ta(N) thin films, *Mater Res Soc Symp Proc* 594 (2000) 427–432.
- [41] C.-S. Shin, Y.-W. Kim, D. Gall, J. Greene, I. Petrov, Phase composition and microstructure of polycrystalline and epitaxial TaN_x layers grown on oxidized Si(001) and MgO(001) by reactive magnetron sputter deposition, *Thin Solid Films* 402 (1-2) (2002) 172–182.
- [42] C.-C. Chang, J. Jeng, J. Chen, Microstructural and electrical characteristics of reactively sputtered Ta-N thin films, *Thin Solid Films* 413 (1-2) (2002) 46–51.
- [43] S. Kim, B. Cha, Deposition of tantalum nitride thin films by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 475 (1-2 SPEC. ISS.) (2005) 202–207.
- [44] J. Nazon, J. Sarradin, V. Flaud, J. Tedenac, N. Frety, Effects of processing parameters on the properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive sputtering, *J Alloys Compd* 464 (1-2) (2008) 526–531.
- [45] K. Valleti, A. Subrahmanyam, S. Joshi, A. Phani, M. Passacantando, S. Santucci, Studies on phase dependent mechanical properties of DC magnetron sputtered TaN thin films: Evaluation of super hardness in orthorhombic Ta₄N phase, *J Phys D* 41 (4) (2008).
- [46] J. Yang, B. Liu, Y. Wang, K. Xu, Surface roughening and microstructure of tantalum nitride films sputtered at different N₂/Ar flow ratios, *ECS Transactions* 22 (1) (2009) 175–179.
- [47] M. Grosser, M. Munch, J. Brenner, M. Wilke, H. Seidel, C. Bienert, A. Roosen, U. Schmid, Study on microstructural, chemical and electrical properties of tantalum nitride thin films deposited by reactive direct current magnetron sputtering, *Microsyst Technol* 16 (5) (2010) 825–836.
- [48] Y.-I. Chen, B.-L. Lin, Y.-C. Kuo, J.-C. Huang, L.-C. Chang, Y.-T. Lin, Preparation and annealing study of TaN_x coatings on WC-Co substrates, *Appl Surf Sci* 257 (15) (2011) 6741–6749.
- [49] T. Riekkinen, J. Molarius, T. Laurila, A. Nurmela, I. Suni, J. Kivilahti, Reactive sputter deposition and properties of Ta_xN thin films, *Microelectron Eng* 64 (1-4) (2002) 289–297.
- [50] G. Chen, P. Lee, S. Chen, Phase formation behavior and diffusion barrier property of reactively sputtered tantalum-based thin films used in semiconductor metallization, *Thin Solid Films* 353 (1) (1999) 264–273.
- [51] C.-S. Shin, D. Gall, Y.-W. Kim, N. Hellgren, I. Petrov, J. Greene, Development of preferred orientation in polycrystalline NaCl-structure TaN layers grown by reactive magnetron sputtering: Role of low-energy ion surface interactions, *J Appl Phys* 92 (9) (2002) 5084–5093.

- [52] G. Lee, J. Lee, C. Shin, I. Petrov, J. Greene, Self-organized lamellar structured tantalum-nitride by uhv unbalanced-magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 475 (1-2 SPEC. ISS.) (2005) 45–48.
- [53] C. Chiang, O. Meyer, H. Holleck, Isothermal h-BN phase transformation in sputtered boron nitride thin films, *Solid State Communications* 99 (2) (1996) 135–138.
- [54] C. Chiang, G. Linker, O. Meyer, Preparation and properties of boron nitride films by sputtering, *Materials Chemistry and Physics* 48 (2) (1997) 178–185.
- [55] Y. Zhao, B. Wang, S. Yu, Y. Tao, Z. He, D. Li, G. Zou, Preparation of c-bn films by RF sputtering and the relation of bn phase formation to the substrate bias and temperature, *Thin Solid Films* 320 (2) (1998) 220–222.
- [56] S. Khan, I. Ahmed, M. Mehmood, G. Sadiq, Influence of the nitrogen fraction on AlN thin film deposited by cathodic arc ion 29 (2015) 193–200.
- [57] H. Wriedt, The Al-N (aluminum-nitrogen) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Springer US 7 (4), (1986) 329–333
- [58] J. Kim, P. Holloway, Wurtzite to zinc-blende phase transition in gallium nitride thin films, *Applied Physics Letters* 84 (5) (2004) 711–713.
- [59] Q. Xia, H. Xia, A. Ruoff, Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition, *Journal of Applied Physics* 73 (12) (1993) 8198–8200.
- [60] J. Deng, B. Wang, L. Tan, H. Yan, G. Chen, Growth of cubic boron nitride films by RF reactive sputter, *1st Asian Conference on Chemical Vapour Deposition (CVD)* 368 (2) (2000) 312–314.
- [61] E. Zhao, B. Hong, J. Meng, Z. Wu, First principles investigation on the ultra-incompressible and hard TaN, *J. Comput. Chem.* 30 (14) (2009) 2358–2363.
- [62] D. Michau, Etude de l'influence du substrat sur la formation de films de diamant. application au développement de couches minces de nitrure de bore cubique, Ph.D. thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (1995).
- [63] E. Zeiler, S. Schwarz, S. Rosiwal, R. Singer, Structural changes of tungsten heating filaments during CVD of diamond, *Materials Science and Engineering A* 335 (1-2) (2002) 236–245.
- [64] S. Harris, D. Goodwin, Growth on the reconstructed diamond (100) surface, *Journal of Physical Chemistry* 97 (1) (1993) 23–28.
- [65] M. Frenklach, K. E. Spear, Growth mechanism of vapor-deposited diamond, *Journal of Materials Research* 3(1) (1988) 133–140.

- [66] H. Liu, D. Dandy, *Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages: Theoretical and modeling studies on diamond nucleation*, Elsevier, 1996.
- [67] B. Derjaguin, D. Fedoseev, Physico-chemical synthesis of diamond in metastable range, *Carbon* 11 (4) (1973) 299–308.
- [68] J. Field, *The Properties of Diamond*, Academic Press, 1979.
- [69] F. Le Normand, J. Arnault, V. Parasote, L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, Early stages of diamond growth by chemical-vapor deposition monitored both by electron spectroscopies and microstructural probes, *Journal of Applied Physics* 80 (3) (1996) 1830–1845.
- [70] X. Jiang, K. Schiffmann, A. Westphal, C.-P. Klages, Atomic-force-microscopic study of heteroepitaxial diamond nucleation on (100) silicon, *Applied Physics Letters* 63 (9) (1993) 1203–1205.
- [71] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto, Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 58 (10) (1991) 1036–1038.
- [72] A. Lindlbauer, R. Haubner, B. Lux, Diamantabscheidung auf keramischen Materialien mit der Heißdrahtmethode, *Wear* 159 (1) (1992) 67–77.
- [73] E. Molinari, R. Polini, V. Sessa, M. Terranova, M. Tomellini, Diamond nucleation from the gas phase: a kinetic approach, *Journal of Materials Research* 8 (4) (1993) 785–797.
- [74] M. Tomellini, R. Polini, V. Sessa, A model kinetics for nucleation at a solid surface with application to diamond deposition from the gas phase, *J. Appl. Phys.* 70 (12) (1991) 7573–7578.
- [75] M. Avrami, Kinetics of phase change: General theory, *The Journal of Chemical Physics* 7 (12) (1939) 1103–1112.
- [76] M. Avrami, Kinetics of phase change: Transformation-time relations for random distribution of nuclei, *The Journal of Chemical Physics* 8 (2) (1940) 212–224.
- [77] R. Polini, M. Tomellini, Analysis of size distribution functions of diamond crystallites formed in the early stages of chemical vapour deposition, *Diamond and Related Materials* 4 (12) (1995) 1311–1316.
- [78] X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon, *Physical Review B* 50 (12) (1994) 8402–8410.
- [79] H. Buchkremer-Hermanns, H. Ren, G. Kohlschein, H. Weib, Nucleation and early growth of CVD diamond on silicon nitride, *Surface and Coatings Technology* 98 (1-3) (1998) 1038–1046.

- [80] B. Lux, R. Haubner, Diamond and diamond like films and coatings: Nucleation and growth of low pressure diamond, Plenum Press, 1991.
- [81] D. Dandy, M. Coltrin, Diamond films Handbook, Chapter 4, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [82] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Muller-Sebert, P. Koidl, Oriented cvd diamond films: twin formation, structure and morphology, Diamond and Related Materials 3 (1994) 373–381.
- [83] J. Rankin, R. E. Boekenhauer, R. Csencsits, Y. Shigesato, M. W. Jacobson, B. W. Sheldon, Nucleation and growth during the chemical vapor deposition of diamond on SiO₂ substrates, Journal of Materials Research 9 (8) (1994) 2164–2172.
- [84] L. Constant, F. Le Normand, Hf cvd diamond nucleation and growth on polycrystalline copper: A kinetic study, Thin Solid Films 516 (5) (2008) 691–695.
- [85] L. Constant, C. Speisser, F. Le Normand, Hfcdv diamond growth on Cu(111). evidence for carbon phase transformations by in situ AES and XPS, Surface Science 387 (1-3) (1997) 28–43.
- [86] P. W. May, Cvd diamond: a new technology for the future?, Endeavour 19 (3) (1995) 101–106.
- [87] J. Buijnsters, P. Shankar, W. Van Enckevort, J. Schermer, J. Ter Meulen, The effect of nitriding on the diamond film characteristics on chromium substrates, Diamond and Related Materials 11 (10) (2002) 1760–1768.
- [88] D. Michau, B. Tanguy, G. Demazeau, Cvd deposition of diamond on nitrides and oxides as substrates, Materials Letters 17 (3-4) (1993) 192–198.
- [89] Z. Wang, J. Yao, L. Han, G. Chen, Diamond nucleation and growth on TaN₂, Journal of Applied Physics 78 (12) (1995) 7407–7409.
- [90] E. K. S. M. Porter, D.A., Phase transformations in Metals and Alloys, CRC Press, 2009.
- [91] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, 1975.
- [92] G. De Poorter, T. Wallace, Advances in High Temperature Chemistry: Diffusion in binary carbides, Academic Press, 1971.
- [93] D. Rafaja, W. Lengauer, H. Wiesenberger, Non-metal diffusion coefficients for the Ta-C and Ta-N systems, Acta Mater 46 (10) (1998) 3477–3483.
- [94] W. Brizes, Diffusion of carbon in the carbides of tantalum, Journal of Nuclear Materials 26 (2) (1968) 227–231.
- [95] R. Resnick, L. Seigle, Diffusion of carbon in tantalum monocarbide, Trans. Met. Soc. AIME 236 (1966) 1732–8.

- [96] H. Wiesenberger, W. Lengauer, P. Ettmayer, Reactive diffusion and phase equilibria in the V-C, Nb-C, Ta-C and Ta-N systems, *Acta Mater* 46 (2) (1998) 651–666.
- [97] W. Gale, T. Totemeier, *Smithells Metals Reference Book* (7th Edition), Butterworth-Heinemann, 1992.
- [98] W. Lengauer, *Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 202–252.
- [99] A. Lavrentyev, B. Gabrelian, V. Vorzhev, I. Nikiforov, O. Khyzhun, Electronic properties of cubic $\text{Ta}_{1-x}\text{N}_x$: A comparative study using self-consistent cluster and ab initio band-structure calculations and x-ray spectroscopy, *J Alloys Compd* 472 (1-2) (2009) 104–111.
- [100] K. Frisk, A. Guillermet, Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system, *Journal of Alloys and Compounds* 238 (1-2) (1996) 167–179.
- [101] G. Brauer, R. Lesser, The carbonitrides phases of tantalum, *Z. Metallkd* 50 (1959) 512–515.
- [102] O. Khyzhun, Y. Zaulychny, Electronic structure of substoichiometric tantalum nitrides studied by the xes method, *Phys. Status Solidi B Basic Res.* 207 (1) (1998) 191–197.
- [103] S. Shimada, M. Johnsson, S. Urbonaitė, Thermoanalytical study on oxidation of $\text{TaC}_{1-x}\text{N}_x$ powders by simultaneous tg-dta-ms technique, *Thermochimica Acta* 419 (1-2) (2004) 143–148.
- [104] W. Weber, Lattice dynamics of transition-metal carbides 8 (11) (1973) 5082–5092.
- [105] J. Schaeffer, C. Capasso, R. Gregory, D. Gilmer, L. Fonseca, M. Raymond, C. Happ, M. Kottke, S. Samavedam, P. Tobin, B. White Jr., Tantalum carbonitride electrodes and the impact of interface chemistry on device characteristics, *Journal of Applied Physics* 101 (1) (2007).
- [106] Y.-H. Chang, J.-B. Wu, P.-J. Chang, H.-T. Chiu, Chemical vapor deposition of tantalum carbide and carbonitride thin films from $\text{Me}_3\text{CE}=\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3$ (E = CH, N), *Journal of Materials Chemistry* 13 (2) (2003) 365–369.
- [107] L. Volpe, M. Boudart, Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area. II. carbides, *J. Solid State Chem.* 59 (3) (1985) 348–356.
- [108] M. Maoujoud, M. Jardinier-Offergeld, F. Bouillon, On the carburization of Mo_2N thin films in methane/hydrogen medium, *Appl Surf Sci* 68 (3) (1993) 407–416.

- [109] J. Claridge, A. York, A. Brungs, M. Green, Study of the temperature-programmed reaction synthesis of early transition metal carbide and nitride catalyst materials from oxide precursors, *Chemistry of Materials* 12 (1) (2000) 132–142.
- [110] A. Lejars, Mécanismes de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance, Ph.D. thesis, Université de Lorraine (2012).
- [111] A. Van Der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, Tech. rep., Philips research reports (1967).
- [112] V. Brien, P. Pigeat, Microstructures diagram of magnetron sputtered aln deposits: Amorphous and nanostructured films, *Journal of Crystal Growth* 299 (1) (2007) 189–194.
- [113] J. Yang, B. Prakash, Z. Yuan, Y. Jiang, X. Wang, Q. Fang, Influence of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of W-N and ta-n coatings, *Nanoscience Nanotechnology Lett.* 4 (6) (2012) 604–608.
- [114] S. Kang, S. Yoon, S. Suh, D. Yoon, Control of electrical resistivity of tan thin films by reactive sputtering for embedded passive resistors, *Thin Solid Films* 516 (11) (2008) 3568–3571.
- [115] J.-C. Lin, G. Chen, C. Lee, Growth of tantalum nitride films on si by radio frequency reactive sputtering: Effect of N₂/Ar flow ratio 146 (5) (1999) 1835–1839.
- [116] T. Mashimo, S. Tashiro, M. Nishida, K. Miyahara, E. Eto, B1-type and WC-type phase bulk bodies of tantalum nitride prepared by shock and static compressions, *Phys B Condens Matter* 239 (1-2) (1997) 13–15.
- [117] T.-C. Li, B.-J. Lwo, N.-W. Pu, S.-P. Yu, C.-H. Kao, The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaN_x films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 201 (3-4) (2006) 1031–1036.
- [118] E. Aubry, Étude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Ph.D. thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL (2007).
- [119] K. Meyer, I. K. Schuller, C. M. Falco, Thermalization of sputtered atoms, *Journal of Applied Physics* 52 (9) (1981) 5803–5805.
- [120] J. Tranchant, Étude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes, Ph.D. thesis, Nantes (2007).

- [121] W. Ensinger, M. Kiuchi, M. Satou, Low-temperature formation of metastable cubic tantalum nitride by metal condensation under ion irradiation, *Journal of Applied Physics* 77 (12) (1995) 6630–6635.
- [122] G. Orveillon, *Verres métalliques : conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport*, Ph.D. thesis, UNIVERSITE BORDEAUX 1 (2009).
- [123] P. Violet, E. Blanquet, O. Le Bacq, Density functional study of the stability and electronic properties of taxny compounds used as copper diffusion barriers, *Microelectron Eng* 83 (11-12) (2006) 2077–2081.
- [124] L. E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic press, New York (N. Y.), 1971.
- [125] T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, M. Murakami, Diffusion barrier property of tan between si and cu, *Appl Surf Sci* 99 (4) (1996) 265–272.
- [126] C. Cabral, Patent EP0751566A2: Thin film metal barrier for electrical interconnections (1996).
- [127] S. Zhou, Z. Zhihao, X. Ning, Z. Xiaofeng, Study of the growth rate of diamond film by hot-filament CVD, *Mater. Sci. Eng. B* 25 (1) (1994) 47–52.
- [128] R. Haubner, B. Lux, Diamond growth by hot-filament chemical vapor deposition: state of the art, *Diamond Relat. Mat.* 2 (9) (1993) 1277–1294.
- [129] N. Kikuchi, T. Komatsu, H. Yoshimura, Characteristics of thin film growth in the synthesis of diamond by chemical vapour deposition and application of the thin film synthesis technology for tools, *Materials Science and Engineering* 105-106 (PART 2) (1988) 525–534.
- [130] L. Demuyneck, J. Arnault, C. Speisser, R. Polini, F. Le Normand, Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched and virgin si(100) surfaces, *Diamond and Related Materials* 6 (1997) 235–239.
- [131] R. Shima Edelstein, I. Gouzman, M. Folman, A. Hoffman, S. Rotter, Surface carbon saturation as a means of CVD diamond nucleation enhancement, *Diamond and Related Materials* 8 (2-5) (1999) 139–145.
- [132] Y. Mitsuda, T. Moriyasu, N. Masuko, Effect of high supersaturation at the initial stage on diamond nucleation phenomena, *Diamond and Related Materials* 2 (2-4) (1993) 333–336.
- [133] W. Kulisch, C. Popov, On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 203 (2) (2006) 203–219.
- [134] O. A. Louchev, C. Dussarrat, Y. Sato, Surface carbonization and nucleation during chemical vapor deposition of diamond, *Journal of Applied Physics* 86 (3) (1999) 1736–1743.

- [135] J. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, McGRAW-HILL, INC., 1999.
- [136] C.-W. Fan, S.-H. Lee, Effects in surface free energy of sputter-deposited TaN_x films, *Advanced Packaging*, IEEE Transactions on 31 (2008) 394–398.
- [137] A. Badzian, T. Badzian, Nucleation and growth phenomena in chemically vapor-deposited diamond coatings, *Surface and Coatings Technology* 36 (1-2) (1988) 283–293.
- [138] J. Yun, D. Dandy, A kinetic model of diamond nucleation and silicon carbide interlayer formation during chemical vapor deposition, *SMAC 04 Conference Proceedings S. I.* 14 (8) (2005) 1377–1388.
- [139] J. Stiegler, Y. Von Kaenel, M. Cans, E. Blank, Space filling by nucleation and growth in chemical vapor deposition of diamond, *Journal of Materials Research* 11 (3) (1996) 716–726.
- [140] F. Guo, S. Yu, Structural characteristics of diamond films prepared by thermal chemical vapor deposition processes, *Thin Solid Films* 212 (1-2) (1992) 133–136.
- [141] I. Lifshitz, V. Slyozov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 19 (1-2) (1961) 35–50.
- [142] D. Gendt, Cinetiques de precipitation du carbure de niobium dans la ferrite, Ph.D. thesis, PARIS 11, ORSAY (2001).
- [143] Z. Sun, Y. Sun, X. Wang, Z. Zheng, Epitaxially grown SiC on Si in the CH₄H₂ system by hot filament chemical vapour deposition, *Materials Science and Engineering B* 34 (2-3) (1995) L13–L16.
- [144] H. Okamoto, C-W (carbon-tungsten), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* (2008) 1–2.
- [145] H. Fredriksson, U. Akerlind, *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*, John Wiley and Sons, University of Stockholm, Stockholm, Sweden, 2012.
- [146] B. Appolaire, M. Gouné, Linear stability analysis of a Fe₄N nitride layer growing in pure iron, *Computational Materials Science* 38 (1) (2006) 126–135.
- [147] O. Thuillier, F. Danoix, M. Gouné, D. Blavette, Atom probe tomography of the austenite-ferrite interphase boundary composition in a model alloy Fe-C-Mn, *Scripta Materialia* 55 (11) (2006) 1071–1074.
- [148] M. Gouné, F. Danoix, S. Allain, O. Bouaziz, Unambiguous carbon partitioning from martensite to austenite in Fe-C-Ni alloys during quenching and partitioning, *Scripta Materialia* 68 (12) (2013) 1004–1007.
- [149] T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel, Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. application to iron nitriding 302 (2) (2001) 246–257.

- [150] S. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, Hemisphere Publishing Corp, 1980.
- [151] P. Maugis, G. Martin, Interface transfer coefficient in second-phase-growth models, *Physical Review B* 49 (17) (1994) 11580–11587.
- [152] S. R. Resnick, R., L. Seigle, Determination of diffusivity of carbon in tantalum and columbium carbides by layer-growth measurements, *Trans. Met. Soc. AIME* 233 (1965) 1915.
- [153] Y. Vil'k, S. Nikolskii, R. Avarbe, Temperature dependence of carbon diffusion coefficient in non-stoichiometric zirconium, niobium, and tantalum carbides (in russian), *Teplofiz. Vys. Temp.* 5 (1967) 607–11.
- [154] C. Sabitzer, C. Steinkellner, C. Koller, P. Polcik, R. Rachbauer, P. Mayrhofer, Diffusion behavior of C, Cr, and Fe in arc evaporated TiN- and CrN-based coatings and their influence on thermal stability and hardness 275 (2015) 185–192.
- [155] L. V. Azàroff, Role of crystal structure in diffusion: Diffusion paths in closest-packed crystals, *Journal of Applied Physics* 32 (9) (1961) 1658–1662.

CHEMINS CINÉTIQUES DE FORMATION DU DIAMANT MICROCRISTALLIN SUR COUCHES MINCES DE NITRURE DE TANTALE ELABORÉES PAR PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE

RÉSUMÉ : L'allègement des structures pour l'aéronautique pose, entre autres, la problématique de l'usinage des matériaux composites et multi-matériaux. Le challenge réside dans la conception d'outils répondant aux conditions spécifiques d'usinage de ces matériaux et à leur extrême abrasivité. Une solution est de faire appel aux performances du diamant comme revêtement résistant à l'usure. Dans le cadre de ce manuscrit, nous proposons d'étudier les cinétiques de formation du diamant microcristallin, sur des couches minces de nitrure de tantale (TaN). Ce nitrure cristallise sous deux structures distinctes : une phase stable, hexagonale, h-TaN, et une phase métastable, cubique faces centrées, fcc-TaN. Des paramètres d'élaboration méticuleusement optimisés ont rendu possible la synthèse de ces deux structures sous forme de couches minces monophasées et la proposition de mécanismes de stabilisation. Leur potentiel en tant que couche de germination du diamant a été évalué et quantifié grâce à une méthodologie originale, alliant expériences et modélisation. La contribution de la modélisation a permis non seulement d'interpréter précisément les résultats obtenus expérimentalement, mais aussi d'identifier les grandeurs influentes. Les coefficients de diffusion du carbone et flux de carbone transférés dans h-TaN et fcc-TaN ont ainsi été déterminés. Les résultats obtenus, en termes d'interactions entre le TaN et le carbone, au cours du procédé d'élaboration du diamant, ouvrent des perspectives intéressantes en termes de contrôle de la formation du diamant par CVD.

Mots clés : couches minces, nitrures de tantale, diamant, germination-croissance, cinétique, carburation, diffusion

KINETIC PATHWAY OF MICROCRYSTALLINE DIAMOND FORMATION ONTO TANTALUM NITRIDE THIN FILMS ELABORATED BY REACTIVE SPUTTERING

ABSTRACT: Weight reduction of aeronautic devices raises composite and multi-materials machining issues. The challenge lies in designing cutting tools able to resist to the specific machining conditions of these materials and their abrasivity. One solution is to use diamond as a wear resistant coating. In this work, we propose to study the kinetic of formation of microcrystalline diamond onto a tantalum nitride (TaN) thin film. TaN exhibits two crystallographic structures: the hexagonal stable one, h-TaN, and the metastable one with a face centered cubic lattice, fcc-TaN. An accurate control of deposition conditions allows us to isolate both structures as single-phased thin films and to propose two stabilization mechanism scenarios. The influence of each TaN structure on diamond formation has been gauged thanks to the inventive methodology we developed and which combines experiments and modeling. The contribution of modeling relies on an accurate interpretation of the experimental results and the identification of the key parameters. Thus, carbon diffusion coefficients and carbon transfers into h-TaN and fcc-TaN phases could be determined. Our results, in terms of TaN/carbon interactions, open up new horizons for diamond nucleation and growth in CVD conditions.

Key words: thin films, tantalum nitrides, diamond, nucleation and growth, kinetic, carburization, diffusion

Unité de recherche

Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), UPR 9048, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac