



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de dépôts (Ti,Al)N par CVD pour la protection d'alliages en conditions extrêmes

Florent Uny

► **To cite this version:**

Florent Uny. Elaboration et caractérisation de dépôts (Ti,Al)N par CVD pour la protection d'alliages en conditions extrêmes. Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Troyes, 2018. Français. NNT : 2018TROY0055 . tel-03612541

HAL Id: tel-03612541

<https://theses.hal.science/tel-03612541v1>

Submitted on 17 Mar 2022

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
de doctorat
de l'UTT

Florent UNY

**Elaboration et caractérisation
de dépôts (Ti,Al)N par CVD
pour la protection d'alliages
en conditions extrêmes**

Champ disciplinaire :
Sciences pour l'Ingénieur

2018TROY0055

Année 2018



THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE, NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Florent UNY

le 20 décembre 2018

**Elaboration et caractérisation de dépôts (Ti,Al)N par
CVD pour la protection d'alliages en conditions extrêmes**

JURY

M. J.-F. PIERSON	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
M. G. CHOLLON	CHARGE DE RECHERCHE CNRS - HDR	Rapporteur
M. F. MAURY	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Rapporteur
Mme E. BLANQUET	DIRECTRICE DE RECHERCHE CNRS	Examinatrice
M. M. PONS	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Examineur
M. F. SANCHETTE	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directeur de thèse

Personnalités invitées

M. P. RICKLIN	DIRECTOR SALES AND MARKETING - IHI IONBOND
M. F. SCHUSTER	DOCTEUR - DIRECTEUR DE PROGRAMME - CEA SACLAY
M. H. STRAKOV	HEAD OF TECHNOLOGY EQUIPMENT - IHI IONBOND

Remerciements

La réalisation de ce travail de thèse est le fruit de la collaboration de nombreuses personnes. Chacune d'entre elles a apporté un soutien scientifique et/ou humain m'ayant permis de finaliser cette thèse.

Je souhaiterais donc remercier, en premier lieu, mon directeur de thèse, **Frédéric SANCHETTE**, pour m'avoir permis, par le biais de cette thèse, d'acquérir de précieuses compétences techniques et scientifiques dans le domaine du Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD). Les heures passées à veiller sur notre "tout jeune" réacteur CVD, surnommé plus tard "ma machine" ou "ma maîtresse" me seront certainement profitables à l'avenir. Je remercie également toutes les personnes qui se sont impliquées dans l'installation, la manipulation et la maintenance de ce réacteur, en particulier, **Salim LAMRI**, **Sofiane ACHACHE** et **Guillaume RAINÉ**.

Je remercie particulièrement les personnes ou institutions ayant financées ce projet. Je pense donc à **Frédéric SCHUSTER** du CEA Saclay, ainsi qu'au **Groupement d'Intérêt Public Haute-Marne (GIP52)**.

Je remercie **Francis MAURY** et **Georges CHOLLON**, d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci à **Elisabeth BLANQUET**, **Michel PONS**, **Jean-Francois PIERSON**, **Frédéric SCHUSTER**, **Philippe RICKLIN** et **Hristo STRAKOV** d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse mes sincères remerciements à **Elisabeth BLANQUET**, **Michel PONS** et **Evelyne FISCHER** qui ont réalisé ou m'ont aidé dans la réalisation des calculs thermodynamiques. Merci à eux et également à **Frédéric MERCIER** pour leurs conseils et leur aide dans l'interprétations de ces calculs.

Je voudrais remercier particulièrement **Jaafar GHANBAJA**, pour la réalisation des analyses TEM et pour tout le temps qu'il a passé à étudier mes revêtements. Merci également à **Silvie MIGOT** pour la réalisation des lames minces au FIB et **Christine GENDARME** pour la réalisation des analyses EPMA.

Je remercie mes collègues "de la première heure", en particulier l'autre moitié de ce "vieux couple" que nous formons, paraît-il, avec **Alexis DE MONTEYNARD**, ainsi que **Guillaume RAINÉ**, alias "Gros Fil" ou "Presse Etoupe", et maître du non-sens. Merci à **Imane BOUABIBSA**, pour avoir tenté de m'éveiller spirituellement (sans succès) et à **Farès Mohammed SLIM**, le thésard le plus prolifique de l'"antennou". Merci à notre "maman", **Karima AOUDIA**, merci à **Marie LECOMTE**, pour sa disponibilité et pour sa gestion sans failles des questions administratives relatives à la thèse ou à l'installation de notre réacteur. Merci à **Frédéric SANCHETTE**, **Sandrine SANCHETTE**, **Sofiane ACHACHE**, **Akram ALHUSSEIN**, **Sébastien REMY** et **Christopher SWAN**. Je remercie également ceux qui sont arrivés plus tard ou qui n'étaient que de passage, **Sang PHAM TU QUOC**, **Lamia RADJEHI**, **Fazia BOUARABA**, **Elia ZGHEIB**, **Samira AMAOUCHE**, pour sa gentillesse, **Thibaut PERRIN**, notamment pour sa science du polissage et pour m'avoir aidé à finir certaines caractérisations "de dernière minute". Je remercie également **Fanny PERROT**, **Ioana FECHETE** et **Issam LAKDHAR**.

Je voudrais remercier également certains collègues de Troyes, notamment **Régis DETURCHE** et **Bruno GUELORGET**, et bien d'autres, pour leur expertise et leurs conseils dans certaines techniques de caractérisations utilisées pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres du personnel d'IonBond AG, pour leurs conseils dans l'utilisation de notre réacteur CVD, afin d'éviter qu'il ne finisse "on the moon".

Je voudrais finalement remercier ma famille et mes proches qui m'ont soutenu pendant les moments les plus tendus de la thèse.

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I	12
1. Introduction	13
2. Thermodynamique des équilibres entre phases	14
2.1. Rappels généraux de thermodynamique	14
2.2. Thermodynamique des solutions solides de substitution	15
2.3. Théorie thermodynamique de la croissance cristalline	18
2.3.1. Germination homogène	18
2.3.2. Germination hétérogène	19
3. Généralités sur la CVD	21
3.1. Procédé CVD	21
3.2. Microstructure des dépôts	22
3.3. Relations paramètres de dépôt – Cinétique de croissance	24
3.3.1 Régime cinétique	26
3.3.2 Régime diffusionnel	27
4. Le système Ti-Al-N	29
4.1. Diagramme stable	29
4.2. Diagramme métastable	29
4.3 La nature spinodale du système Ti-Al-N	31
4.4. Stabilité thermique	33
5. Dépôt des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$	34
5.1. Structure cristallographique et microstructure	34
5.2. Dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus par CVD	37
5.2.1. Réactions en phase gazeuse	37
5.2.2. Morphologie et microstructure	38
5.2.3 Formation de dépôts nanolamellaires	40
6. Propriétés des couches $Ti_{1-x}Al_xN$	42
6.1. Dureté	42
6.1.1 Dépendance au taux d'Aluminium	42
6.1.2 Dépendance à la température	45
6.2. Résistance à l'oxydation	46
6.2.1 Mécanismes généraux	46
6.2.2 Influence couplée de la température et du taux d'Aluminium	47
7. Conclusion partielle	49
Références	50

1. Introduction _____	60
2. Description de l'installation et réalisation d'un dépôt _____	61
2.1. Description du système _____	61
2.1.1. Génération des gaz et précurseurs _____	61
2.1.2. Table de travail _____	63
2.1.3. Pompage et traitement des produits de réaction _____	64
2.1.4. Système de refroidissement _____	65
2.2 Description des lignes _____	66
2.2.1 Stockage et remplissage de $TiCl_4$ _____	67
2.2.2 Description du chlorureur _____	68
2.3. Réalisation d'un dépôt _____	69
2.3.1 Montage du réacteur _____	69
2.3.2. Description d'un cycle de dépôt _____	70
2.3.3. Fin du dépôt et nettoyage de la machine _____	72
3. Dépôt TiN par CVD thermique _____	74
3.1. Homogénéité dans le réacteur _____	74
3.2. Influence de la température _____	76
3.2.1 Vitesse de croissance _____	77
3.2.2 Morphologie des dépôts _____	77
3.2.3 Structure des dépôts _____	78
3.3. Influence de la pression _____	80
3.3.1 Vitesse de croissance _____	81
3.3.2 Morphologie des dépôts _____	82
3.3.3 Structure des dépôts _____	83
3.4. Influence du débit d'azote ($N_{2(g)}$) _____	83
3.4.1 Vitesse de croissance _____	84
3.4.2 Morphologie des dépôts _____	84
3.4.3 Structure des dépôts _____	85
4. Calculs thermodynamiques _____	86
4.1 Principe de fonctionnement de Factsage _____	86
4.2. Détermination des bases de données dans le système Ti-Al-N _____	87
4.1.1. Diagramme stable _____	87
4.2.2. Diagrammes métastable _____	88
4.3. Simulation de la chloruration d'Al par HCl _____	89
4.3.1 Influence de la température _____	89
4.3.2 Influence de la pression _____	90
4.4. Simulation du dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$ _____	91
4.4.1 Influence du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ _____	92
4.4.2 Influence du rapport $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ _____	93
4.4.3 Influence du rapport $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ _____	94
5. Conclusion partielle _____	96
Références _____	98

Chapitre III	102
1. Introduction	103
2. Configuration du réacteur et mode opératoire	104
3. Homogénéité dans le réacteur	105
3.1 Composition	106
3.2 Structure	108
3.3 Vitesse de croissance des dépôts	108
4. Analyse de la composition des revêtements et comparaison avec les calculs thermodynamiques	110
4.1 Influence du rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$	110
4.2 Influence du rapport $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$	112
4.3 Influence du rapport $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$	114
5. Morphologie et structure des revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	115
5.1 Morphologie des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	116
5.2 Structure et microstructure des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	117
5.2.1 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$	117
5.2.2 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$	121
5.2.3 Analyse structural et microstructurale des revêtements $\text{Ti}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$ et $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$	123
5.3 Propriétés des revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	126
5.3.1 Dureté	126
5.3.2 Résistance à l'oxydation	128
6. Analyse d'un revêtement industriel et comparaison avec nos dépôts	132
6.1 Morphologie	132
6.2 Analyse structurale et microstructurale	132
6.3 Propriétés du revêtement industriel	136
6.3.1 Dureté	136
6.3.2 Résistance à l'oxydation	137
7. Conclusion partielle	139
Références	141
Conclusion et perspectives	143

Introduction générale

Depuis plusieurs dizaines d'années, l'augmentation de la productivité dans de nombreux domaines industriels a conduit à l'utilisation de matériaux devant être capables de résister à des sollicitations (thermiques, mécaniques, chimiques, ...) toujours plus élevées. Dans cette optique, les dépôts de couches dures se sont imposés comme une solution de choix, permettant d'augmenter considérablement la résistance à l'usure et donc la durée de vie des systèmes revêtus.

L'utilisation des dépôts durs à l'échelle industrielle a commencé durant les années 1970. Des revêtements tels que le Nitrure de Titane (TiN) sur des outils en carbures cimentés (WC/Co) ont été développés afin de faire face aux sollicitations rencontrées au cours des opérations d'usinage et ainsi augmenter la résistance à l'usure des outils de coupe. Ces dépôts ont tout d'abord été déposés par CVD (Chemical Vapor Deposition) puis par le biais des technologies PVD (Physical Vapor Deposition), notamment l'évaporation par arc cathodique. Le développement des techniques PVD, et en particulier la formation de dépôts architecturés a ainsi permis de faire face à des conditions d'usinage de plus en plus sévères. Cependant, l'évolution des procédés d'usinage, par exemple l'Usinage Grande Vitesse (UGV) a conduit à une augmentation des températures et des contraintes mécaniques subies par les outils de coupe. De nouveaux revêtements tels que $Ti_{1-x}Al_xN$ ont ainsi été développés et ont permis d'accroître considérablement la durée de vie des outils du fait de leur dureté élevée et de leur grande résistance à l'oxydation. La phase $Ti_{1-x}Al_xN$ étant une phase métastable, ces dépôts ont longtemps été « réservés » aux techniques PVD, du fait de leur caractère fortement hors-équilibre thermodynamique. Le développement des procédés LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) a cependant permis l'obtention de nouvelles morphologies et microstructures des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$, conduisant à des modifications notables des propriétés tout en conservant un niveau d'adhérence compatible avec les applications sous fortes sollicitations. Ce type de dépôt constitue ainsi aujourd'hui l'un des points d'intérêt majeurs, tant au niveau académique qu'industriel, concernant les revêtements pour application « outils de coupe ».

Ce travail de thèse se propose donc d'étudier la possibilité de déposer des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ dans un réacteur de CVD thermique de type industriel à des températures modérées (environ $800^\circ C$) et dans des conditions plus proches des équilibres thermodynamiques par rapport à celles utilisées dans l'industrie (faible débit total de gaz et pression relativement élevée dans notre cas). La particularité de cette thèse est donc aussi la mise en œuvre du procédé à l'échelle industrielle, pour laquelle le contrôle de l'homogénéité dans l'enceinte et la répartition des flux de gaz sont plus complexes qu'à l'échelle laboratoire. La compréhension des mécanismes inhérents à la CVD et l'établissement des paramètres de dépôt ont été effectués par le biais d'études paramétriques. Les revêtements ainsi déposés sont caractérisés en termes de morphologie, microstructure et structure cristallographique. Certaines des propriétés les plus influentes sur la résistance à l'usure des couches minces (dureté, résistance à l'oxydation) sont également étudiées.

Ce manuscrit est donc composé de trois chapitres :

Le **chapitre I** est constitué d'une revue bibliographique du procédé CVD et des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Dans un premier temps, les phénomènes intervenant dans la formation d'un dépôt par CVD sont décrits. Les bases thermodynamiques du système Ti-Al-N sont ensuite exposées et mises en relation avec les propriétés mécaniques et chimiques des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$.

Dans le **chapitre II**, les spécificités technologiques liées au caractère « industriel » de notre installation CVD sont décrites. Ce réacteur étant initialement conçu pour le dépôt de couches dures TiN et TiCN, une étude paramétrique a été menée sur le TiN « de référence » afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur les propriétés structurales et morphologiques des dépôts. Du fait de la complexité du système Ti-Al-N, des calculs thermodynamiques ont été effectués afin de dégager les tendances à suivre pour l'élaboration des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ avec un taux d'Aluminium contrôlé.

Le **chapitre III** décrit les résultats de la caractérisation des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. L'homogénéité des dépôts en épaisseur, composition et structure, dans le volume du réacteur est tout d'abord présentée au regard du débit total de gaz (ici caractérisé par le débit de gaz vecteur $H_{2(g)}$). L'évolution du taux d'Aluminium dans les couches est ensuite comparée aux résultats des

calculs présentés dans le chapitre II. Les modifications morphologiques, microstructurales et structurales sont ensuite exposées et l'influence de celles-ci sur la dureté et la résistance à l'oxydation des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ est discutée. Enfin, les propriétés de nos couches sont comparées à celles d'un dépôt de qualité industrielle, afin de mettre en lumière l'impact de nos conditions de dépôt, plus proches de l'équilibre thermodynamique, sur les propriétés des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$.

Chapitre 1 :

Principes fondamentaux des procédés CVD
et introduction aux revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

Chapitre I

1. Introduction	13
2. Thermodynamique des équilibres entre phases	14
2.1. Rappels généraux de thermodynamique	14
2.2. Thermodynamique des solutions solides de substitution	15
2.3. Théorie thermodynamique de la croissance cristalline	18
2.3.1. Germination homogène	18
2.3.2. Germination hétérogène	19
3. Généralités sur la CVD	21
3.1. Procédé CVD	21
3.2. Microstructure des dépôts	22
3.3. Relations paramètres de dépôt – Cinétique de croissance	24
3.3.1 Régime cinétique	26
3.3.2 Régime diffusionnel	27
4. Le système Ti-Al-N	29
4.1. Diagramme stable	29
4.2. Diagramme métastable	29
4.3 La nature spinodale du système Ti-Al-N	31
4.4. Stabilité thermique	33
5. Dépôt des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$	34
5.1. Structure cristallographique et microstructure	34
5.2. Dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus par CVD	37
5.2.1. Réactions en phase gazeuse	37
5.2.2. Morphologie et microstructure	38
5.2.3 Formation de dépôts nanolamellaires	40
6. Propriétés des couches $Ti_{1-x}Al_xN$	42
6.1. Dureté	42
6.1.1 Dépendance au taux d'Aluminium	42
6.1.2 Dépendance à la température	45
6.2. Résistance à l'oxydation	46
6.2.1 Mécanismes généraux	46
6.2.2 Influence couplée de la température et du taux d'Aluminium	47
7. Conclusion partielle	49
Références	50

1. Introduction

Le système thermodynamique Ti-Al-N est un système complexe. La réalisation de dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ nécessite le recours à des techniques de dépôts fonctionnant relativement loin de l'équilibre thermodynamique. Ces dépôts ont donc été largement étudiés par PVD depuis plusieurs dizaines d'années [1]. En revanche, la réalisation de dépôt $Ti_{1-x}Al_xN$ par LPCVD est plus récente et se montre aujourd'hui particulièrement adaptée pour le revêtement des outils de coupe.

Dans ce chapitre, un état de l'art des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ est présenté. Dans un premier temps, les mécanismes de base des procédés CVD sont abordés et permettent de définir les liens entre la thermodynamique, le transport des gaz et la croissance des dépôts. Les spécificités thermodynamiques du système Ti-Al-N sont ensuite présentées et mises en relation avec les structures cristallographiques et microstructures obtenues par différentes techniques de dépôts (PVD, CVD). Enfin, certaines propriétés comme la dureté ou la résistance à l'oxydation sont discutées en fonction de leur dépendance à la température de revenu et du taux d'Aluminium dans les couches.

2. Thermodynamique des équilibres entre phases

2.1. Rappels généraux de thermodynamique

Dans un système fermé à l'équilibre, l'énergie interne peut être définie de la manière suivante (I.1):

$$U = TS - PV + G \quad (\text{I.1})$$

Où U est l'énergie interne du système ; S l'entropie (i.e. le désordre global du système) ; T la température, P la pression, V le volume et G l'enthalpie libre de Gibbs.

L'énergie interne d'un système est ainsi la somme de la chaleur transmise au système (TS), de l'énergie mécanique (PV) et de l'énergie chimique, caractérisée par l'énergie libre de Gibbs [2].

La fonction enthalpie libre de Gibbs est la base de la thermodynamique des phases. Ainsi :

- L'équilibre thermodynamique du système, constitué d'une ou plusieurs phases, est atteint lorsque $dG = 0$
- La stabilité d'un domaine est atteinte pour $d^2G \geq 0$.

Pour un système fermé à température et pression constantes, l'enthalpie libre de Gibbs est définie telle que (I.2):

$$G_{(T,P)} = H - TS = \sum_i n_i \mu_{i(T,P)} \quad (\text{I.2})$$

Où H est l'enthalpie du système, i l'espèce considérée, n_i le nombre de moles de l'espèce i, μ_i le potentiel chimique de l'espèce i.

Le potentiel chimique peut être exprimé comme suit (I.3) [3]:

$$\mu_{i(T,P)} = \frac{\partial G_{(T,P)}}{\partial n_i} = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{I.3})$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique standard à $P=1\text{atm}$ et $T=298\text{K}$; R est la constante des gaz parfaits ($=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et a_i l'activité de l'espèce i.

L'activité est définie de différentes manières en fonction de l'état dans lequel se trouve le système [3]:

- $a=1$ pour un solide pur
- $a=x_i$ pour une solution solide idéale
- $a=P_i$ pour un gaz parfait

Avec x_i la fraction molaire de l'espèce i ($x_i=n_i/N$) ; N , le nombre total de moles, n_i le nombre de moles de l'espèce i , P_i la pression partielle de l'espèce i

L'évolution de l'enthalpie libre molaire est donc représentée communément en traçant le potentiel chimique en fonction de la fraction molaire de chaque constituant.

2.2. Thermodynamique des solutions solides de substitution

A l'état solide, la règle de Gibbs concernant la stabilité des phases s'applique toujours. Le système étant multiphasé, on introduit la grandeur de mélange ΔG_m tel que (I.4):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{I.4})$$

L'enthalpie libre de Gibbs pour une solution solide s'exprime alors (I.5):

$$G = G_0 + \Delta G_m \quad (\text{I.5})$$

Avec G_0 l'enthalpie libre pour les corps purs et ΔG_m l'enthalpie libre de mélange pouvant être décomposée en plusieurs contributions telles que (I.6):

$$\Delta G_m = \Delta G_m^{id} + \Delta G_m^{ex} \quad (\text{I.6})$$

Où

$$\Delta G_m^{id} = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (\text{I.7})$$

représente l'enthalpie libre d'un mélange idéal (solution solide de substitution désordonnée). L'alliage est alors considéré sans interactions entre les atomes et $\Delta H_m = 0$. Ce terme est donc aussi appelé entropie de mélange.

En réalité, la stabilisation d'une solution solide dépend fortement de l'interaction entre les atomes composant l'alliage. On introduit alors une grandeur d'excès, prenant en compte ces interactions, et exprimée par (I.8):

$$\Delta G_m^{ex} = \sum_{i,j} x_i x_j L_x \quad (I.8)$$

Avec x_i et x_j les fractions de phase et L_x le paramètre d'interaction.

Le paramètre d'interaction est un terme qui traduit l'affinité des atomes les uns envers les autres. Il entre donc en jeu dans l'expression de l'enthalpie de mélange. Ce paramètre peut être négatif (deux atomes A et B seront capables de former une liaison), auquel cas le système formera une solution solide ; ou positif (les atomes A vont plutôt se lier avec d'autres atomes A), le système aura donc tendance à la démixtion [4].

La forme de la fonction G est alors dépendante de l'enthalpie de mélange. Différents cas sont possibles (**figure I.1**) [5] :

- a) $\Delta H_m \leq 0$: La solution solide est stable
- b) $0 < \Delta H_m < T\Delta S$ sur toute la plage de composition ($0 < x_A < 1$) : ΔG augmente légèrement mais la solution solide reste stable
- c) $\Delta H_m > T\Delta S$ sur une plage de composition donnée : on obtient une courbe de démixtion et la fonction ΔG montre alors deux minima ainsi que deux points d'inflexion.

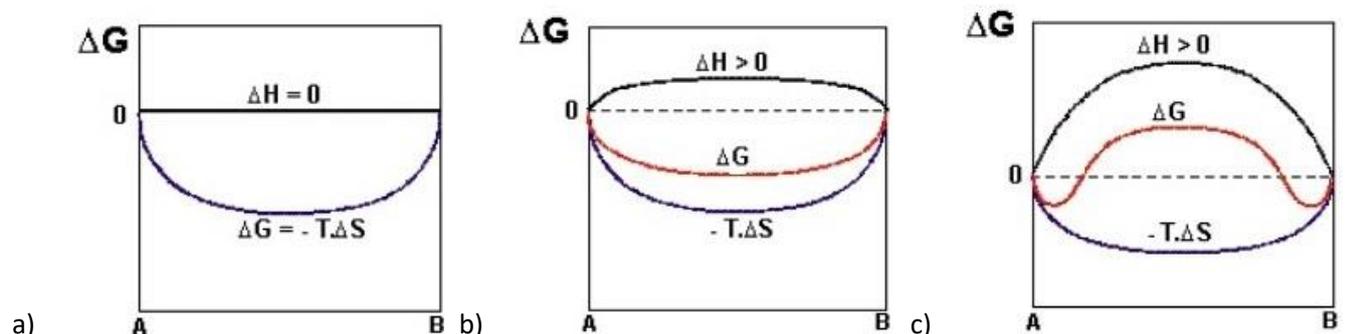


Figure I.1 : Evolution de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m en fonction de ΔH_m : a) $\Delta H_m \leq 0$; b) $0 < \Delta H_m < T\Delta S$; $\Delta H_m > T\Delta S$ [5].

Dans ce dernier cas, si l'on se trouve dans la gamme de composition comprise entre les deux minima, la solution solide se « décomposera » en deux solides de structures identiques mais

de compositions différentes. Les mécanismes de décomposition diffèrent alors, à la température considérée, en fonction de la composition nominale de l'alliage :

- a) Si la composition est telle qu'à la température considérée on se trouve, sur la courbe d'enthalpie libre de mélange, entre les points d'inflexion et les limites de solubilité de chaque élément (i.e. minima de ΔG_m), le système est métastable et $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} > 0$. La décomposition se fera par germination-croissance (**figure I.2-a**).
- b) Si la composition est telle que l'on se trouve entre les points d'inflexions, le système est instable et $\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} < 0$. La décomposition est spontanée dans tout le système. On dit alors que la décomposition est spinodale [5] (**figure I.2-b**).

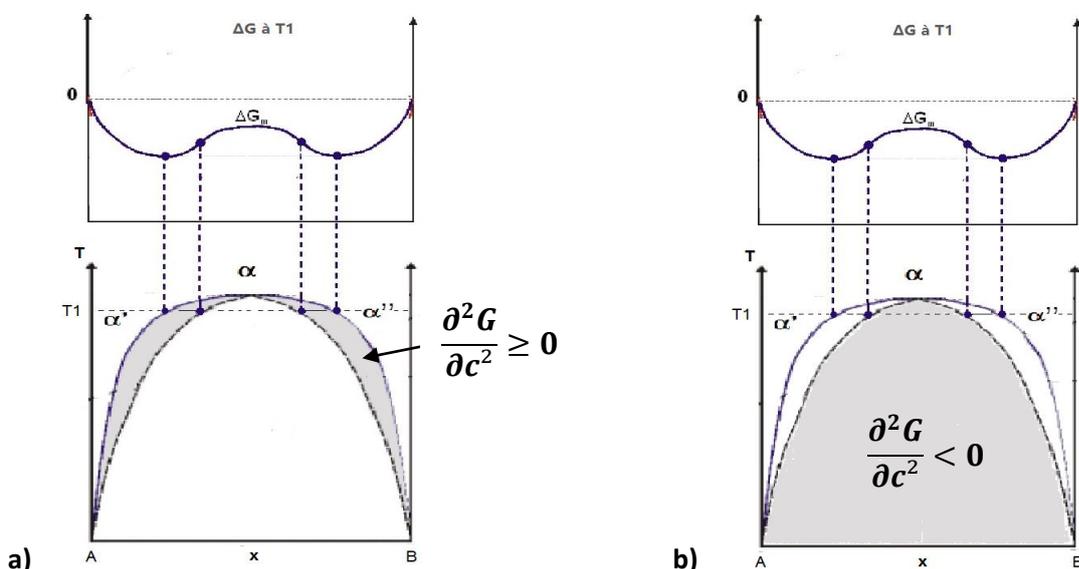


Figure I.2: Représentation des domaines d'enthalpie libre ΔG_m conduisant à une décomposition a) par germination-croissance ; b) spinodale [6].

Lorsque le système démixe par le biais de la décomposition spinodale, les fluctuations de composition au sein du domaine monophasé s'amplifient et les deux phases se forment presque instantanément. Ce comportement diffère totalement de la germination croissance, pour laquelle la composition moyenne de la matrice diminue petit à petit jusqu'à sa valeur d'équilibre au fur et à mesure de la formation de la nouvelle phase. C'est ce gradient de concentration entre la matrice et l'équilibre qui est responsable de la formation de la nouvelle phase.

2.3. Théorie thermodynamique de la croissance cristalline

2.3.1. Germination homogène

La formation d'une phase au détriment d'une ou plusieurs autres (qu'elles soient solides, liquides ou gazeuses) est liée à la tendance de tout système à tendre vers son état le plus stable, dans des conditions données (P° , T°). Une nouvelle phase sera donc créée si sa formation permet de minimiser l'enthalpie libre totale ΔG du système [7, 8].

La formation d'une nouvelle phase est basée sur les phénomènes de germination-croissance, qui expriment, en termes d'enthalpie libre de Gibbs, la compétition entre la formation d'un germe de volume V et la formation de l'interface S associée au germe formé. On a (I.9):

$$\Delta G = -V\Delta G_V + \gamma S + V\Delta E = V(\Delta G_V - \Delta E) + \gamma S \quad (\text{I.9})$$

Avec $V = \frac{4}{3}\pi r^3$

$$S = 4\pi r^2$$

γ l'énergie de surface du germe formé

ΔG_V la variation d'enthalpie libre associée à la création d'un germe de volume V

ΔE l'énergie de déformation du réseau

Pour que la croissance d'un nouveau germe soit thermodynamiquement possible, il faut donc tout d'abord dépasser une barrière d'énergie ΔG^* (**figure I.3**) (I.10), associée à un rayon critique r_c (11), définis au maximum local de ΔG tels que :

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta G_V - \Delta G_E)^2} \quad (\text{I.10})$$

Et

$$r_c = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_E)} \quad (\text{I.11})$$

Le nombre de germes critiques (dont la croissance est possible) s'exprime alors (I.12):

$$N = n_0 e^{\frac{-\Delta G^*}{RT}} \quad (\text{I.12})$$

Avec n_0 le nombre de sites de germination par unité de volume.

L'énergie nécessaire à la formation d'un germe, aussi appelée force motrice de germination, correspond à la variation d'enthalpie ΔG_V . La force motrice totale est alors définie par la relation (I.13)

$$\Delta G_n = \Delta\mu = \Delta G_V \cdot V_m \quad (\text{I.13})$$

avec V_m le volume molaire.

La force motrice a une origine thermique et/ou chimique : l'écart entre la température de germination et la température d'équilibre se traduit par un écart entre la composition d'équilibre et la composition à l'instant t , c'est-à-dire la sursaturation.

Soit, dans le cas de la formation d'un germe solide à partir d'espèces gazeuses (I.14):

$$\Delta\mu = \mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{solide}} = kT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{I.14})$$

Avec $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique (i. e. la force motrice totale) entre la phase gazeuse et le solide formé ; k la constante de Boltzmann $k=1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; P_0 la pression de vapeur à l'équilibre et P la pression réelle.

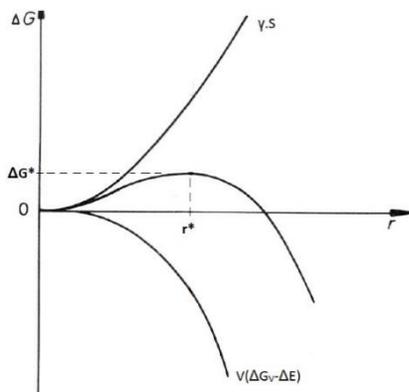


Figure I.3: Evolution de l'enthalpie libre du système du rayon du germe formé [7].

2.3.2. Germination hétérogène

Dans le cadre des procédés de dépôt, on souhaite que la germination ait lieu à la surface du matériau à revêtir. La présence de cette surface et les énergies associées influent sur les paramètres thermodynamiques et vont s'ajouter à la force motrice de germination. Ce type de germination est appelée germination hétérogène.

Dans le cas des dépôts CVD, il convient donc de déterminer les paramètres expérimentaux permettant de déclencher la germination hétérogène en évitant la germination homogène, conduisant à la formation de poudres et pouvant être néfaste pour les propriétés des couches déposées.

La barrière d'énergie nécessaire pour que la croissance d'un germe soit possible devient alors (I.15) [9]:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma_{sg}^3}{(\Delta G_V - \Delta E)^2} \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{4} \quad (\text{I.15})$$

Où θ représente l'angle de contact entre le germe formé et le substrat.

La part hétérogène varie alors entre 0 (mouillage parfait : $\theta = 0^\circ$) et 1 (mouillage nul $\theta = 180^\circ$). θ est lié aux énergies de surface γ_{mg} , γ_{ms} , γ_{sg} par la relation $\gamma_{mg} - \gamma_{ms} = \gamma_{sg} \cdot \cos\theta$. Ces paramètres sont illustrés ci-dessous dans la **figure I.4**.

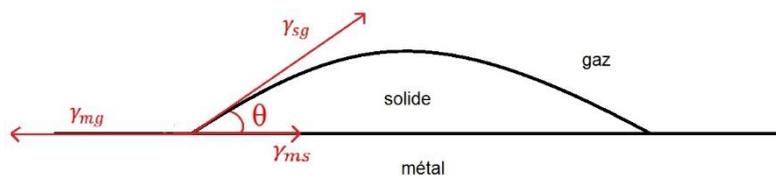


Figure I.4 : Schéma de la formation d'un germe en fonction de l'angle de contact.

3. Généralités sur la CVD

3.1. Procédé CVD

Les procédés de type CVD permettent de conférer au matériau revêtu une large gamme de propriétés, notamment mécaniques. Les propriétés des revêtements sont étroitement liées à leur microstructure et par conséquent aux mécanismes thermodynamiques et aux cinétiques réactionnelles mises en jeu. La maîtrise de ces mécanismes est souvent très complexe et s'appuie sur le contrôle des paramètres du procédé et de leurs interactions. Ces différents « aspects » de la CVD sont synthétisés **figure I.5** [10].

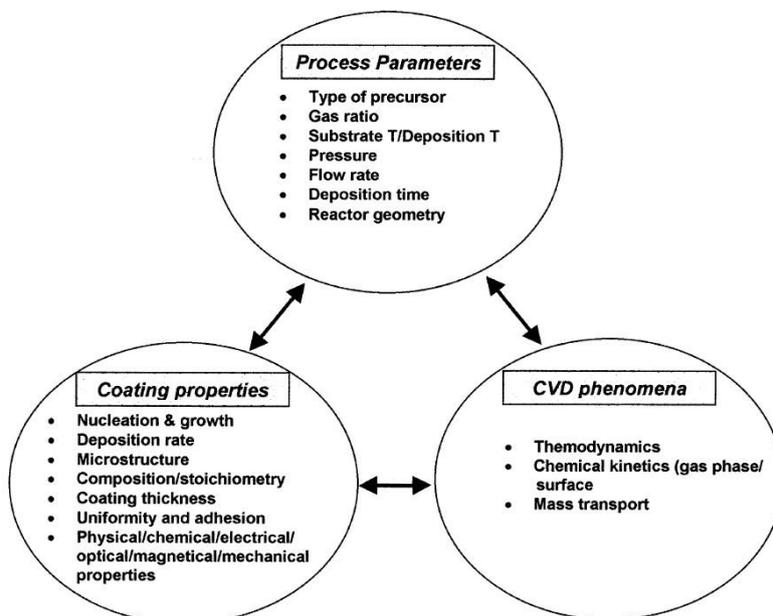


Figure I.5: Diagramme présentant les relations entre les différents paramètres influents sur la CVD [10].

La CVD thermique se base sur des réactions chimiques en phase gazeuse activées thermiquement. Les paramètres les plus influents sont la température et les pressions partielles et totale des gaz à l'intérieur de l'enceinte.

Le contrôle de la température de dépôt permet tout d'abord de prévoir, par le biais des simulations thermodynamiques, les phases en présence à l'équilibre ainsi que les quantités d'espèces réactives à injecter dans l'enceinte. Les pressions partielles et la pression influent, elles, sur la sursaturation en espèces réactives. Les influences de chacun de ces paramètres sur la morphologie des dépôts sont discutées ci-dessous.

3.2. Microstructure des dépôts

La microstructure des dépôts obtenus par CVD thermique est un des facteurs les plus influents sur les propriétés. Elle résulte essentiellement d'une compétition entre la température du substrat (température de dépôt) et la sursaturation (quantité d'espèce réactive en excès par rapport à l'équilibre). On peut ainsi obtenir des structures poreuses (ou sous forme de poudre), polycristallines ou encore épitaxiées en adaptant ces deux paramètres. Un descriptif des microstructures obtenues en fonction de la température et de la sursaturation est donné **figure I.6**.



Figure I.6 : Microstructures obtenues en fonction des paramètres température de dépôt et sursaturation [3].

Films poreux – poudres

Lorsque la température et la pression partielle des gaz réactifs (donc la sursaturation) sont suffisamment élevées, la décomposition des espèces réactives intervient et entraîne la nucléation de particules au sein de la phase gazeuse. Ces particules sont alors évacuées par le système d'extraction des gaz ou peuvent venir se déposer à la surface du substrat, causant la formation de poudres ou de dépôts poreux. La déposition de ces particules solides peut alors freiner et interrompre la croissance du dépôt par nucléation hétérogène (i.e. sur les défauts cristallins de surface).

Ces dépôts montrent une faible adhésion au substrat et une forte contamination par certaines espèces présentes dans l'enceinte. Bien que ce type de microstructure soit bien souvent à éviter, il trouve cependant des applications dans la synthèse de poudres de SiO_2 , TiO_2 , TaN par CVD [11].

Dépôts amorphes

Le dépôt de films amorphes peut avoir lieu lorsque la mobilité des espèces à la surface du substrat est très faible, c'est-à-dire pour une basse température de dépôt et/ou de fortes sursaturations. Ce type de dépôt est principalement utilisé dans le milieu de la microélectronique pour déposer du silicium amorphe [10].

Dépôts polycristallins

Les phénomènes de germination-croissance hétérogène conduisent à la formation d'îlots qui coalescent et forment un dépôt polycristallin [10]. La taille des grains est largement influencée par la température et la sursaturation à la surface du substrat. Ainsi, plus la température de dépôt sera basse (mais suffisante pour permettre la croissance cristalline) et la sursaturation élevée et plus les grains formés seront fins. En effet, un apport en réactifs important associé à la faible mobilité des espèces à basse température conduit à la formation de nombreux germes et par suite à de nombreux grains de petite taille. Les grains ainsi formés peuvent être équiaxiaux (si l'apport en réactif permet un taux de germination suffisamment élevé) ou colonnaires.

La croissance colonnaire résulte, selon le modèle de Van Der Drift (**figure I.7**), d'une orientation préférentielle des grains causée par une croissance accélérée dans certaines directions particulières, caractéristiques des différents systèmes cristallins. Si ces directions de croissance privilégiées ne sont pas perpendiculaires au substrat, la croissance s'arrête dès que le grain voisin est atteint. Ainsi seules les directions privilégiées (ayant une vitesse de croissance supérieure aux autres directions) perpendiculaires au substrat vont s'imposer [12].

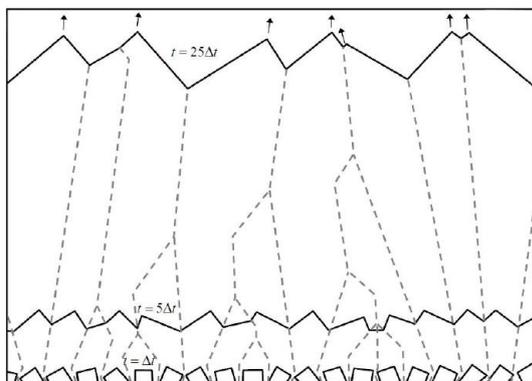


Figure I.7 : Représentation de la croissance colonnaire selon le modèle de Van Der Drift [3].

Ce type de dépôt est préférable pour des applications nécessitant une bonne résistance mécanique. En effet, plus la taille de grain est faible et plus le matériau montrera une

résistance mécanique et une ténacité élevée, conformément à la loi de Hall-Petch [10]. Une température de dépôt plus élevée et la présence de défauts tels que des dislocations vis ayant leur vecteur de Burgers normal à la surface du substrat peut conduire à la formation de filaments monocristallins appelés « whiskers ». Ce type de dépôt peut avoir des applications potentielles en microélectronique.

Dépôts épitaxiés

La croissance épitaxiale désigne une structure où tous les grains croissent selon la même orientation que celle du substrat. On a alors une continuité cristallographique quasi-parfaite entre le substrat et la couche, moyennant une accommodation des paramètres de maille. Ce type de dépôt nécessite une température élevée ainsi qu'une faible sursaturation. Les espèces produites peuvent alors se positionner de manière à minimiser l'énergie d'interface du cristal formé. De plus, la surface du substrat doit présenter le moins de défauts possible afin de permettre la continuité de la structure cristalline. Les dépôts épitaxiés sont très utilisés dans la microélectronique, pour la réalisation de semi-conducteurs [13].

3.3. Relations paramètres de dépôt – Cinétique de croissance

Le dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) est un procédé hors équilibre résultant de la compétition entre la diffusion des espèces en phase gazeuse et la réaction chimique hétérogène conduisant à la formation du dépôt. Ces différents phénomènes sont influencés par les paramètres de dépôt, notamment les pressions (partielles et totales) et la température, et induisent une variation de la vitesse de croissance du film [13, 14].

De manière générale, la vitesse de croissance d'un dépôt suit une loi de type Arrhenius (I.16):

$$r_s = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (\text{I.16})$$

Où A est une constante, dont l'expression est discutée plus loin dans ce chapitre; Ea l'énergie d'activation de la réaction (J); R la constante des gaz parfait ($R=8.314\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$); T la température (K).

L'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température est typiquement représentée en traçant $\ln r_s = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (figure I.8).

Cette représentation fait apparaître différents domaines, décrivant les différents régimes limitant et la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la température. On distingue :

- Le régime cinétique (I), observé à basse température, et pour lequel le transport des espèces au sein de la couche de diffusion est supérieur à la vitesse de réaction à la surface du substrat.
- Le régime diffusionnel (II) est observé à plus haute température. Si ce régime est limitant, alors la vitesse de réaction à la surface est bien supérieure à la diffusion des espèces dans la couche de diffusion. Ainsi, toutes les espèces arrivant à la surface sont consommées et l'on a l'apparition d'un gradient de concentration au sein de la couche limite de diffusion.
- Le régime thermodynamique (III), observé à très haute température, entraîne la formation de poudres par nucléation homogène. La déposition de ces particules sur le substrat forme des dépôts poreux et freine la croissance hétérogène.

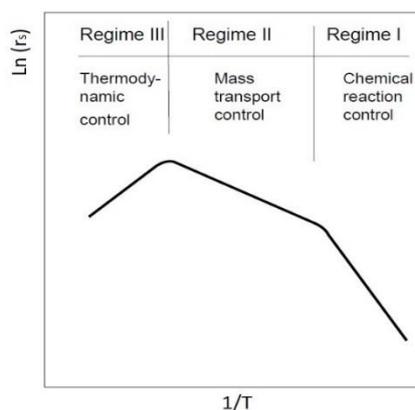


Figure I.8 : Représentation de la dépendance de la vitesse de croissance d'un dépôt vis-à-vis de la température du substrat [14].

D'après le modèle de Grove, la compétition entre le transport des espèces de la phase gazeuse vers la surface et la réaction chimique se produisant sur le substrat peut être divisée en deux flux (**figure I.9**) [14]:

- L'un décrit le transport des espèces dans la couche limite de diffusion. En considérant que le transport des espèces vers la surface est assuré par la diffusion, on a (I.17):

$$F1 = J = \frac{D}{\delta} (c_g - c_s) \quad (I.17)$$

Avec : J le flux de diffusion de la phase gazeuse vers la surface du substrat

D le coefficient de diffusion dans la phase gazeuse

δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion

c_g et c_s les concentrations en espèces réactives dans la phase gazeuse et à la surface, respectivement.

- L'autre traduit la consommation des espèces réactives conduisant à la formation du dépôt. Ce deuxième flux exprime donc la vitesse de réaction, i.e. la vitesse de croissance du dépôt (I.18):

$$F_2 = r_s = k_s \cdot c_s \quad (\text{I.18})$$

Où k_s représente la constante de réaction associée à la formation du dépôt

En régime stationnaire, ces deux flux sont égaux et l'on peut écrire (I.19):

$$c_s = \frac{c_g}{1 + \frac{k_s \delta}{D}} \quad (\text{I.19})$$

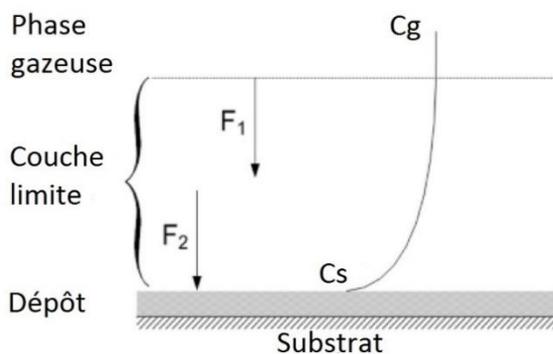


Figure I.9 : Description des flux jouant sur la croissance des dépôts CVD selon le modèle de Grove [14].

3.3.1 Régime cinétique

En régime contrôlé par les cinétiques de réaction, l'apport en réactifs est supérieur à leur consommation au cours de la réaction chimique. On a donc $\frac{D}{\delta} \gg k_s$. Dans ces conditions, la mobilité des espèces est telle que les concentrations dans la phase gazeuse et à la surface du substrat peuvent être considérées égales ($c_s = c_g$). C'est donc la réaction chimique à la surface qui fixe la vitesse de croissance du dépôt (I.20):

$$r_s \sim k_s \cdot c_s \sim k_s \cdot c_g \quad (\text{I.20})$$

Où c_s est la concentration de surface en espèces réactives. Elle dépend des coefficients d'adsorption/désorption des espèces ; et k_s est la constante de vitesse de réaction à la surface du substrat. Elle suit une loi d'Arrhenius et exprime la dépendance à la température (I.21):

$$k_s = k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (\text{I.21})$$

Avec k_0 la constante de réaction aux températures et pressions standards (298K et 1 atm).

3.3.2 Régime diffusionnel

En régime contrôlé par le transport de masse, la vitesse de réaction est bien supérieure au transport des espèces depuis la phase gazeuse vers la surface. On a donc $\frac{D}{\delta} \ll k_s$. La concentration de surface peut donc être considérée comme nulle et la vitesse de croissance de dépôt s'exprime alors (I.22):

$$r_s \sim \frac{D}{\delta} \cdot c_g \quad (\text{I.22})$$

Où δ l'épaisseur de la couche limite de diffusion (m) et D est le coefficient de diffusion de l'espèce gazeuse considérée dans la couche limite ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion, à la pression P et à la température T peut être mis sous la forme suivante (I.23):

$$D = D^0 \left(\frac{T}{T^0} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{P^0}{P} \quad (\text{I.23})$$

La dépendance de la vitesse de croissance vis-à-vis des paramètres température de dépôt et pression peut donc se résumer ainsi :

- La vitesse de croissance augmente avec l'augmentation de la température et de la pression partielle des espèces réactives (donc de la sursaturation).
- La vitesse de croissance augmente également avec la diminution de la pression totale dans l'enceinte. Ce phénomène est mis en évidence dans plusieurs études, et notamment par Anderbouhr et al [15] pour le dépôt de couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Ceci est un des avantages des procédés LPCVD par rapport aux procédés CVD traditionnels.

La formation des dépôts CVD résulte donc d'un couplage complexe entre la thermodynamique, la mécanique des fluides et la cinétique. Une description globale des effets conjugués de la pression et de la température est disponible dans [11, 14]. De plus, d'autres paramètres peuvent également intervenir dans des technologies telles que la PECVD, où la distance substrat-injection des gaz ou encore la tension de décharge jouent un rôle majeur.

4. Le système Ti-Al-N

4.1. Diagramme stable

Les calculs thermodynamiques réalisés sur ce système visent généralement à fixer les températures de formation des composés ternaires Ti_3AlN , $Ti_3Al_2N_2$ et notamment Ti_2AlN , du fait de son appartenance aux phases de types $M_{n+1}AX_n$ (où M représente un métal de transition, A un élément du groupe A, X pouvant être le Carbone ou l'Azote et n est compris entre 1 et 3) [16-19]. De nombreux auteurs ont ainsi établi des diagrammes de phases. Chen et Sundman ont présenté une étude relativement complète du système Ti-A-N jusqu'à 2500°C, déterminant les données thermodynamiques de ce système, et ce en accord avec les résultats expérimentaux [20]. Un diagramme pseudo-binaire est présenté **figure 1.10**. On voit clairement qu'aucune solubilité du Titane dans hcp-AlN n'est possible, et ce quelle que soit la température [21]. Une faible solubilité d'Aluminium dans fcc-TiN est quant à elle observée à partir d'environ 1300°C.

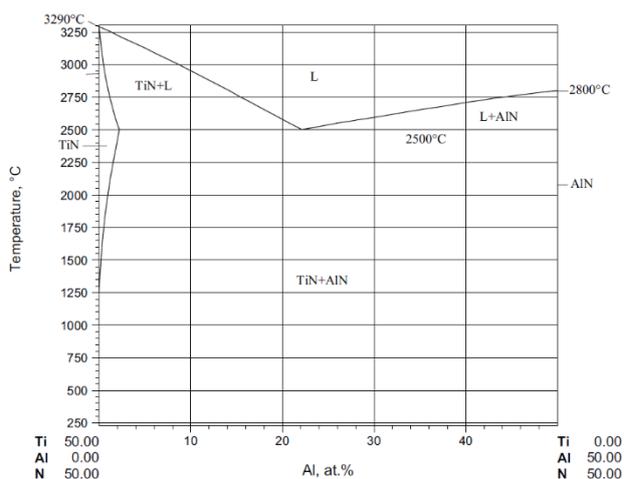


Figure 1.10: Diagramme pseudo-binaire TiN-AlN [21].

4.2. Diagramme métastable

Comme cela a été précisé précédemment, la présence d'une solution solide d'Aluminium dans fcc-TiN n'est possible qu'au-delà de 1300°C. La phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ est donc métastable et sa formation résulte ainsi de facteurs cinétiques, où la mobilité des espèces ne permet pas la démixtion des phases et empêche ainsi la formation des phases stables. Deux phases métastables peuvent exister : la solution solide fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ (structure B1), considérée comme le mélange de la phase stable fcc-TiN et de la phase métastable fcc-AlN, et une solution solide

hcp-Ti_{1-x}Al_xN (structure B4), considérée comme le mélange de la phase métastable hcp-TiN et de la phase stable hcp-AlN [22, 23]. Les recherches effectuées dans le système Ti-Al-N se focalisent essentiellement sur la formation de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN.

Considérant le fait que la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN est le résultat du mélange de la phase stable fcc-TiN et de la phase métastable fcc-AlN, les modélisations thermodynamiques effectuées dans le système Ti-Al-N sont généralement basées sur une miscibilité totale des phases l'une dans l'autre. Anderbhour et al ont ainsi proposé un diagramme ternaire métastable, montrant la présence de la structure fcc-Ti_{1-x}Al_xN, et ce quelle que soit la teneur en Aluminium [24, 25]. Les données thermodynamiques concernant la stabilité du réseau de fcc-AlN étaient basées sur les travaux de Stolten et al [22, 26]. Ces calculs ne sont cependant pas représentatifs des structures obtenues expérimentalement pour les dépôts les plus chargés en Aluminium, où la formation de la phase hexagonale est observée. La difficulté de la modélisation thermodynamique des dépôts Ti_{1-x}Al_xN réside dans ce changement de structure, intervenant à partir d'un taux d'Aluminium donné. Les études expérimentales menées sur ce système ont ainsi montré que les dépôts monophasés fcc-Ti_{1-x}Al_xN sont limités à un taux d'Aluminium x d'environ 0.7 pour les procédés de type PVD, tels que la pulvérisation cathodique magnétron [27, 28] ou les dépôts par Arc Cathodique [29, 30], et un taux d'Aluminium d'environ 0,9 pour les dépôts réalisés par LPCVD [31] ou PECVD [31-33] (où x est défini comme le rapport molaire (Al/(Al+Ti))). Au-delà de ces valeurs, le système tend à former la phase métastable hcp-Ti_{1-x}Al_xN, pour les techniques PVD, ou la phase stable hcp-AlN, pour les techniques CVD. Un descriptif détaillé de ces structures est effectué dans la partie 5.1.

En se basant sur des dépôts obtenus par pulvérisation cathodique magnétron, Cremer et al [34, 35] ont établi un diagramme pseudo-binaire TiN-AlN (**figure I.11**) décrivant les changements de structure obtenus en fonction du taux d'Aluminium dans les couches et de la température. Ce diagramme a depuis été confirmé par de nombreuses études et est aujourd'hui largement accepté par la communauté scientifique. Cependant, ce diagramme ne prend pas en compte les récentes observations réalisées sur les dépôts LPCVD et PECVD et montrant la présence de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN jusqu'à x=0,9 [31, 32].

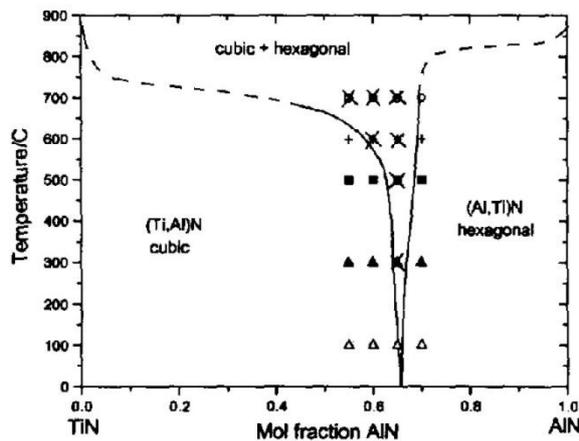


Figure 1.11: Diagramme pseudo-binaire metastable TiN-AlN basé sur les résultats expérimentaux obtenus par Pulvérisation Cathodique Magneton jusqu'à 700°C [35] (d'après les données expérimentales de [34]).

4.3 La nature spinodale du système Ti-Al-N

Afin de mieux comprendre les mécanismes permettant la stabilisation de la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN, des calculs thermodynamiques, et plus récemment des calculs ab-initio ont été effectués. Les courbes d'enthalpie libre de Gibbs pour le mélange fcc-TiN + fcc-AlN montrent clairement la présence d'une démixtion, et en particulier d'une décomposition spinodale du système (**Figure I.12**) [36]. Le système va donc, dans un premier temps, se décomposer spontanément en deux phases fcc-TiN et fcc-AlN, du fait de la décomposition spinodale, puis tendra vers la formation des phases stables fcc-TiN et hcp-AlN par germination-croissance.

Les calculs ont notamment montré que cette décomposition spinodale est effective sur une large gamme de température. Mayrhofer et al [37] ont ainsi démontré que le système est spinodal jusqu'à une température d'environ 4000°C (**Figure I.12**). L'existence de la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN sur tout le domaine de teneur en Aluminium n'est donc thermodynamiquement possible qu'au-delà de cette température. Cependant, d'autres facteurs peuvent influencer sur la stabilisation de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN. Des calculs ont ainsi été réalisés en prenant en compte l'effet de la vibration du réseau sous l'effet de la température sur l'enthalpie libre de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN. Ces calculs ont montré une réduction considérable de la température maximale du domaine de démixtion [38] avec une valeur de 2600°C. Cette température reste néanmoins bien supérieure à celles utilisées dans le cadre des dépôts par CVD (600°C-1800°C).

L'objectif de ces calculs est, en outre, de comprendre pourquoi la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN reste stable jusqu'à des températures d'environ 700°C-800°C. En effet, la décomposition spinodale se distingue des mécanismes de germination-croissance par la démixtion spontanée en deux phases isostructurales [36]. Les variations globales d'enthalpie libre de Gibbs associées à la décomposition spinodale dépendent alors de différents facteurs et s'écrivent (I.24) [39] :

$$\Delta G = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dc^2} \Delta c^2 + \frac{K}{\lambda^2} \Delta c^2 + \frac{E}{1-\nu} \eta^2 V_m \Delta c^2 \quad (\text{I.24})$$

Avec Δc la variation de composition entre la solution solide et la phase « d'arrivée », $c - c_0$, λ la période des fluctuations de composition du mélange, K une constante qui dépend de l'énergie de liaison des atomes, E le module d'Young, ν le coefficient de Poisson, η le désaccord paramétrique entre les phases après démixtion ($\eta = (1/a)(da/dc)$) avec a le paramètre de maille des phases considérées et V_m le volume molaire. Le premier terme décrit les variations d'enthalpie libre associées à la décomposition, le second terme décrit les fluctuations de composition dans le matériau et représente la force motrice pour la décomposition spinodale. Le dernier terme représente l'énergie de déformation associée à la formation des deux phases possédant des paramètres de maille différents. Lors de la décomposition spinodale, les fluctuations de composition au sein du matériau s'amplifient pour former deux phases de structures identiques et séparées par une interface cohérente ou incohérente [40]. La formation de cette interface s'accompagne donc d'une énergie de déformation induite par le désaccord paramétrique entre les deux phases formées (environ 200-500mJ/m² pour les interfaces cohérentes et 500-1000mJ/m² pour les interfaces incohérentes). D'après la théorie de Hilliard et Cahn [39, 41], si l'énergie de déformation associée à la formation de l'interface entre les phases est suffisamment élevée, elle peut compenser la force motrice de la décomposition spinodale (c'est-à-dire l'effet des fluctuations de composition) et peut ainsi empêcher la démixtion de la solution solide initiale. Ainsi, Zhang et al ont montré que la décomposition spinodale dans le système Ti-Al-N ne peut intervenir que si les interfaces formées entre les phases résultantes de cette démixtion (à savoir fcc-TiN et fcc-AlN) sont cohérentes [39, 41]. Les relations entre les paramètres relatifs à la décomposition spinodale et la microstructure des dépôts Ti_{1-x}Al_xN au cours du revenu ont

récemment été étudié à l'aide du logiciel Calphad en accord avec les résultats expérimentaux [42].

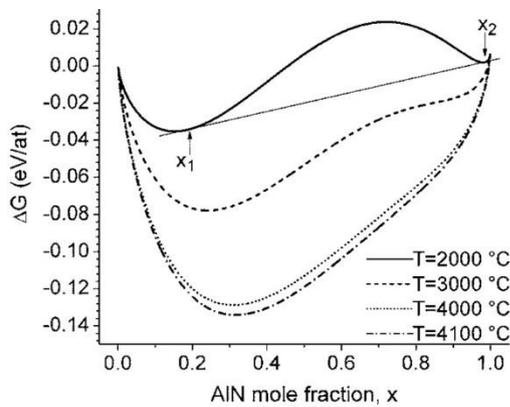


Figure 1.12 : Evolution de l'Enthalpie Libre de Gibbs ΔG pour le mélange TiN-AlN en fonction du taux d'AlN dans le mélange et pour différentes températures [37].

4.4. Stabilité thermique

La solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN tend à se décomposer et à former les phases stables lorsque la température augmente. Lors d'un revenu sous vide, le système se décompose tout d'abord en deux phases cubiques cohérentes, puis tend à former la phase stable hcp-AlN. Cependant, la formation des phases fcc-TiN et fcc-AlN par décomposition spinodale n'est pas toujours observée lors des opérations de revenu et les phases stables peuvent être directement formées en fonction des conditions de revenu [32]. Une récente étude sur des dépôts TiAlN et CrAlN a montré que la présence de la structure B4 (hcp-Ti_{1-x}Al_xN ou hcp-AlN) dans les matériaux bruts de dépôt favoriserait la formation de la structure hexagonale au cours du revenu [43].

Les mécanismes de décomposition sont très dépendants du taux d'Aluminium dans les dépôts. Les différentes études concernant la stabilité thermique des couches fcc-Ti_{1-x}Al_xN montrent ainsi que les dépôts ayant un taux d'Aluminium proche de x=0,7, et donc ayant l'énergie de démixtion la plus élevée, tendent à se décomposer à plus basse température que les dépôts à faible teneur en Aluminium [15, 29]. De manière générale, la décomposition de la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN se déroule à des températures comprises entre 700°C et 900°C, selon le taux d'Aluminium en solution [27, 44]. Cependant, Endler et al ont déposé en 2008 des couches fcc-Ti_{1-x}Al_xN ayant un taux d'Aluminium x=0.82 et montrant une stabilité thermique

sous vide particulièrement élevée, avec les premiers signes de décomposition au-delà de 1150°C [31]. Les raisons de cette exceptionnelle stabilité thermique ne sont pas clairement définies. Une augmentation de la stabilité thermique des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ peut également être obtenue par l'addition d'éléments tels que Si, Hf ou Ta [45-47].

5. Dépôt des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$

5.1. Structure cristallographique et microstructure

Comme cela a été défini précédemment, les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ sont constitués de différentes structures : une structure fcc, une structure hcp et le mélange fcc + hcp. Ces structures peuvent être observées dans les dépôts obtenus par voies physiques, PVD, ou chimiques, CVD, et montrent une forte dépendance à la teneur en Aluminium. Pour les plus faibles teneurs en Aluminium, les atomes d'Aluminium se substituent aux atomes de Titane dans la structure fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$.

En augmentant le taux d'Aluminium dans les dépôts, un mélange des structures fcc et hcp apparaît. Les phases obtenues dépendent du procédé d'élaboration utilisé. Pour les techniques PVD, faisant appel à la condensation des atomes sur le substrat et générant donc des vitesses de refroidissement très élevées, la formation des phases métastables est attendue. Un mélange biphasé composé des phases fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ et hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$ est donc observé, comme cela a été démontré par Chen et al, pour des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron à 500°C et 0,4 Pa [27]. Ces résultats sont également en accord avec le diagramme pseudo-binaire établi par Cremer et al (**figure I.11**). Le taux d'Aluminium limite en solution dans la phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ à partir de laquelle on commence à former la phase hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$ dépend des paramètres et des techniques de dépôt. Les dépôts PVD sont généralement limités à des taux d'Aluminium dans la phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ de $x=0,67-0,7$. La phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ a ainsi été obtenue avec des taux d'Aluminium jusqu'à $x=0,67$ dans pour des revêtements déposés par Pulvérisation Cathodique Magnétron [27], jusqu'à $x=0,65$ dans les dépôts obtenus pas Arc Cathodique [48, 49] et jusqu'à 0,71 dans des dépôts obtenus par High Power Impulse Magnétron Sputtering [50]. Cette limite est cohérente avec les résultats

obtenus par calculs ab-initio [37]. La formation de dépôts monophasés hcp-Ti_{1-x}Al_xN est observée pour des taux d'Aluminium supérieurs à x≈0,7 dans les dépôts PVD.

Les techniques CVD, elles, mettent en oeuvre des températures plus élevées et les dépôts sont donc synthétisés dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique. Au-delà d'un taux d'Aluminium limite, un mélange composé des phases fcc-TiN et hcp-AlN, a pu être observé [31]. Un mélange triphasé, montrant la présence de la phase fcc-AlN en plus des phases fcc-TiN et hcp-AlN, a également été rapporté par Wagner et al pour des dépôts obtenus par APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition) [51]. La formation de cette phase a été attribuée à la décomposition spinodale de la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN, dans laquelle un excès d'atomes d'Aluminium conduit à une augmentation de l'énergie de démixtion et conduit ainsi à la formation de fcc-AlN. Là encore, la teneur limite en Aluminium à laquelle intervient la formation de la phase hcp-AlN dépend fortement des procédés de dépôt. Les dépôts obtenus par APCVD semblent ainsi limités à un taux d'Aluminium x=0,4 dans la structure fcc-Ti_{1-x}Al_xN. Cependant, le développement des techniques LPCVD a permis l'obtention de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN avec des taux d'Aluminium bien supérieurs à ceux obtenus à pression atmosphérique. Anderbouhr et al ont déposé des couches fcc-Ti_{1-x}Al_xN jusqu'à x=0,7 par LPCVD à l'aide de chlorures d'Aluminium et de Titane [15, 24]. Endler et al ont obtenu la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN jusqu'à x=0,9 à 800°C et à des pressions inférieures à 10KPa [31]. Des dépôts fcc-Ti_{1-x}Al_xN avec un taux d'Aluminium x=0,8 et à des pressions inférieures à 10 mbar sont par ailleurs produites de manière industrielle [52]. Les dépôts obtenus par PECVD montrent également un taux d'Aluminium maximal x=0,9 dans fcc-Ti_{1-x}Al_xN. Le mélange biphasé des phases fcc-TiN + hcp-AlN est observé jusqu'à x=1 pour les techniques CVD [31, 53, 54]. On note que les phases obtenues par LPCVD peuvent être plus complexes. La formation de dépôts nanolamellaires peut ainsi être observée. Ces dépôts sont décrits plus en détail dans la partie 5.2.3.

Les structures obtenues en fonction des différents procédés de dépôt (PVD, PECVD et CVD thermique) et leur caractère plus ou moins hors-équilibre sont représentés en fonction du taux d'Aluminium dans les dépôts Ti_{1-x}Al_xN (**figure I.13**). Puisque que la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN est une phase métastable, on pourrait s'attendre à ce que les techniques de dépôt les plus éloignées des équilibres thermodynamiques (telles que la PVD et PECVD) permettent

l'obtention de taux d'Aluminium plus élevés dans la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN. Cependant, on remarque que les plus forts taux d'Aluminium dans cette phase sont obtenus pour les techniques LPCVD et PECVD. Les dépôts obtenus à pression atmosphérique (APCVD) permettent l'obtention de taux d'Aluminium limités à x≈0,4 dans fcc-Ti_{1-x}Al_xN [51].

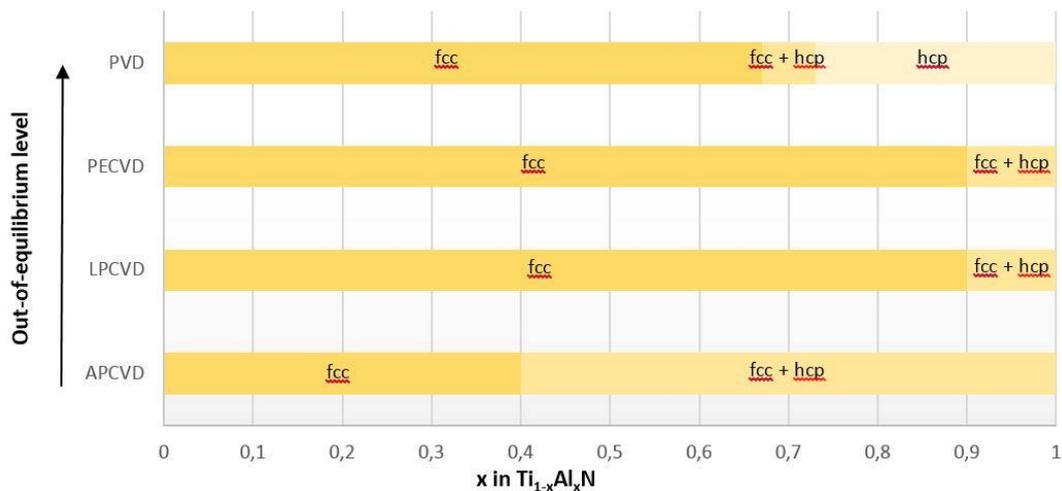


Figure I.13: Diagramme présentant les structures obtenues dans les couches Ti_{1-x}Al_xN en fonction du taux d'Aluminium dans les couches pour les procédés APCVD, LPCVD, PECVD et PVD. Le terme « fcc » représente la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN; « fcc+hcp » représente le mélange fcc-Ti_{1-x}Al_xN + hcp-Ti_{1-x}Al_xN pour les procédé PVD et PECVD et le mélange fcc-TiN + hcp-AlN pour les techniques LPCVD et APCVD ; « hcp » représente la phase hcp-Ti_{1-x}Al_xN (selon les données tirées de [27, 31, 51, 55]).

Les raisons de ces variations de solubilité d'Aluminium dans fcc-Ti_{1-x}Al_xN entre les différentes techniques de dépôt (x≈0,7 pour la PVD et x≈0,9 pour les technique LPCVD et PECVD) ne sont pas clairement définie. Mayrhofer et al [56] ont réalisé des calculs ab-initio pour étudier l'influence de la distribution des atomes d'Aluminium se substituant au Titane dans la structure fcc-TiN. Il semble que la distribution des atomes d'Aluminium dans la maille donnant le moins de liaisons Ti-Al permette une plus grande solubilité de l'Aluminium dans TiN. Ces résultats montrent notamment une augmentation du taux d'Aluminium dans fcc-Ti_{1-x}Al_xN de x=0,64 à x=0,74 « simplement » en modifiant la distribution des atomes d'Al et Ti. La distribution des atomes dans la maille fcc-Ti_{1-x}Al_xN semble donc être un des facteurs pouvant expliquer l'augmentation de la limite de solubilité d'Al dans TiN par les techniques LPCVD et PECVD.

5.2. Dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus par CVD

La technologie de dépôt par voie chimique se base sur les aspects combinés de la thermodynamique, de la mécanique des fluides, et de la cinétique de réaction des gaz dont dépend la stabilisation de phases métastables. Il est ainsi possible d'obtenir une large gamme de microstructures et de morphologies en pilotant ces différents paramètres. Par exemple, la stabilisation de la phase métastable fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ est le résultat d'une faible mobilité des espèces à la surface du substrat, généralement obtenue pour une faible température et une faible pression totale de dépôt. Les procédés LPCVD et PECVD permettent l'obtention de ces phases métastables et sont à présent largement utilisés de manière industrielle pour le dépôt de revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ riches en Aluminium. Les techniques type MOCVD sont quant à elles plus rares, du fait notamment de la volatilité des précurseurs utilisés et des coûts de production de ces précurseurs. Certaines études ont pu montrer les potentialités de la croissance MOCVD de dépôts de type TiN pour différents précurseurs organométalliques [25, 57-59].

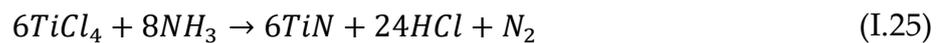
5.2.1. Réactions en phase gazeuse

Une bonne compréhension des mécanismes intervenant dans le cadre des dépôts par CVD nécessite de prendre en compte de nombreux paramètres liés à l'homogénéité thermique dans le réacteur et à la distribution des gaz. Ces mécanismes sont complexes et ne seront pas détaillés dans ce paragraphe. Seules les principales réactions menant à la formation de $Ti_{1-x}Al_xN$ sont discutées. Des informations complémentaires sont disponibles dans [10, 14, 60-62].

Le dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$ par CVD thermique est généralement réalisé à partir de précurseurs chlorés $TiCl_{4(g)}$ et $AlCl_{3(g)}$. La génération de $TiCl_{4(g)}$ peut être effectuée à l'aide d'un bulleur fonctionnant généralement autour de $80^\circ C$, et permettant d'ajuster la pression de vapeur de $TiCl_4$, ou directement par vaporisation de $TiCl_{4(l)}$ liquide, comme c'est le cas de plusieurs équipements industriels. $AlCl_{3(g)}$ est, quant à lui, généré principalement par passage d' $HCl_{(g)}$ sur des pastilles d'Aluminium (Chloruration in-situ). Anderbouhr et al [15, 24] ont démontré la possibilité de déposer $Ti_{1-x}Al_xN$ à partir de $TiCl_{3(g)}$ et $AlCl_{3(g)}$ générés par chloruration in-situ d'alliages Ti-Al à l'aide d' $HCl_{(g)}$ ou de $Cl_{2(g)}$. Cependant, les conditions de chloruration (température, pression) peuvent générer des espèces non désirables, et notamment $\langle TiCl_2 \rangle$

solide, qui précipite en dessous de 700°C [15]. Ainsi, la chloruration d'alliages TiAl doit être réalisée au-delà de 700°C. La génération d' $AlCl_{3(g)}$ est généralement effectuée entre 300°C et 400°C afin de former presque exclusivement $AlCl_{3(g)}$ et son dimère $Al_2Cl_{6(g)}$. La source d'Azote, dans les dépôts TiN à haute température, est principalement assurée par le diazote $N_{2(g)}$. $NH_{3(g)}$ est quant à lui principalement utilisé dans le domaine de la microélectronique, pour TiN, et également dans le cadre des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. L'utilisation de $NH_{3(g)}$ se justifie principalement par le recours à de plus faibles températures de dépôt, nécessitant l'utilisation de précurseurs moins stables que l'azote diatomique.

Comme précisé auparavant, la formation de la phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ est considérée comme étant due à la co-deposition de la phase stable fcc-TiN et de la phase métastable fcc-AlN. Les réactions conduisant à la formation du dépôt à l'aide d' $NH_{3(g)}$ sont données dans les équations (I.25) et (I.26):



D'autres réactions intermédiaires conduisant à la formation de molécules complexes peuvent intervenir dans le réacteur et dans les systèmes de condensation des produits de réaction [63, 64].

Les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ sont généralement obtenus avec un rapport molaire $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ supérieur à 1, du fait de la plus grande stabilité d' $AlCl_{3(g)}$ par rapport à $TiCl_{4(g)}$. Une augmentation du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ conduit à une augmentation du taux d'Aluminium dans les couches [15, 31-33, 51, 65].

5.2.2. Morphologie et microstructure

Les dépôts TiN obtenus par CVD montrent généralement une croissance colonnaire, suivant le modèle de Van Der Drift [66], et résultant de la compétition entre les différentes orientations cristallines des grains. En effet, la croissance d'un grain est thermodynamiquement plus favorable selon certaines orientations. Les grains possédant ces orientations préférentielles perpendiculairement à la surface du substrat seront favorisés et

vont donc croître au détriment des autres, conduisant à la formation de colonnes [66]. L'orientation préférentielle dépend fortement des paramètres de dépôt (rapports de débits de gaz, température de dépôt, pression partielle des précurseurs, ...). Par exemple, pour les dépôts de type TiN déposés à pression atmosphérique, Cheng et al ont trouvé que, pour une forte température et une pression partielle d' $N_{2(g)}$ élevée, une texture avec les plans {200} parallèles à la surface du substrat était favorisée, alors qu'une texture {110} était obtenue à basse température (et une forte pression partielle d'Azote) [67, 68]. De la même façon, le contrôle des paramètres permet d'obtenir une large gamme de morphologies [11]. Ainsi, des morphologies globulaire, sous forme d'aiguilles ou encore en forme d'étoiles ont été rapportées (**figure I.14**) [67, 69-73].

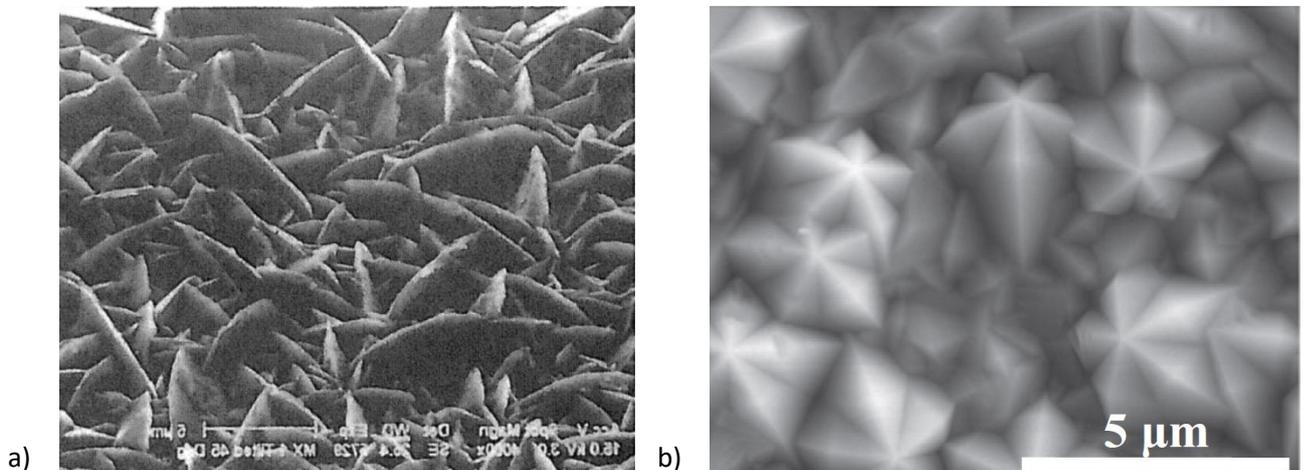


Figure I.14 : Morphologie de surface des dépôts TiN : a) Morphologie sous forme d'aiguilles [74]; b) Morphologie sous forme d'étoiles [75].

Dans le cas des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$, une forte dépendance au taux d'aluminium ainsi qu'aux paramètres de dépôt est observée. Ainsi, les couches $Ti_{1-x}Al_xN$ déposées par Anderbouhr et al. par LPCVD dans un réacteur à l'échelle laboratoire et à des températures entre 600°C et 1000°C et une pression de 1130 Pa [15] ont montré une morphologie composée de fines colonnes (**figure I.15-a**) jusqu'à un taux d'Aluminium $x=0,2$. Des couches denses ont été obtenues pour des taux d'Aluminium $x=0,7$. Wagner et al. ont déposé des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ jusqu'à $x=0,72$ dans un réacteur CVD industriel à pression atmosphérique [51]. Comme on peut le voir sur la **figure I.15-b** une morphologie colonnaire a été obtenue pour les faibles taux d'Aluminium (dépôts monophasés fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$) et une morphologie globulaire pour les fortes valeurs de x (structure biphasée fcc-TiN + hcp-AlN).

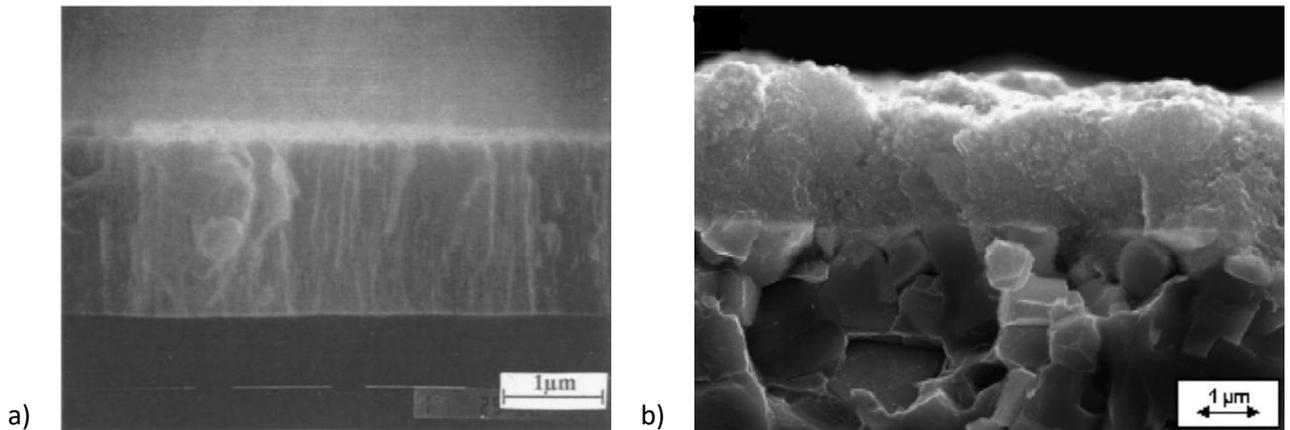


Figure I.15: Microstructure des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus pour différents taux d'Aluminium :
a) Microstructure colonnaire d'un dépôt $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ obtenu par LPCVD [24]; b) Microstructure globulaire d'un dépôt $Ti_{0,23}Al_{0,72}N$ obtenu par APCVD [51].

5.2.3 Formation de dépôts nanolamellaires

Comme on l'a précisé précédemment, les techniques LPCVD permettent de stabiliser des dépôts de structure fcc jusqu'à des taux d'Aluminium x d'environ 0,9 dans les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Au-delà de cette limite, un mélange biphasé des structures fcc et hcp est observé. Cependant, les microstructures observées dans les dépôts LPCVD sont complexes. Une microstructure lamellaire a ainsi été reportée par de nombreux auteurs. Keckes et al ont démontré, sur des dépôts $Ti_{0,05}Al_{0,95}N$, la présence d'une succession de lamelles fcc-TiN/hcp-AlN [53]. Plus récemment, le dépôt de couches minces fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ composées d'un agencement de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium a été observé par plusieurs équipes [76-79]. Ces dépôts montraient une morphologie sous forme de tétraèdres ou d'octaèdres (**figure I.16-a**), résultant de la croissance colonnaire des grains selon les directions [100] ou [111] (respectivement) perpendiculairement à la surface.

Bien que les analyses XRD (X-Ray Diffraction) aient révélé uniquement la présence des pics correspondant à la phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$, les analyses TEM (Transmission Electron Microscopy) ont montré la présence d'un réseau cohérent fcc-Al(Ti)N composé de lamelles nanométriques plus ou moins riches en Aluminium [77]. La **figure I.16-b** montre notamment une image HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) de cet agencement de lamelles. Le cliché FFT associé montre clairement la présence d'une unique phase cubique.

Les raisons de la formation spontanée de ces lamelles restent encore à éclaircir. Il semble tout d'abord que celles-ci ne soient observées que dans les dépôts présentant un taux d'Aluminium suffisamment élevé (à partir de $x=0,4$) [65]. L'une des hypothèses avancées pour la formation de ces lamelles serait la décomposition spinodale de la solution solide fcc-Ti_{1-x}Al_xN, du fait des températures couramment utilisées pour les dépôts (environ 800°C) qui sont cohérentes avec les températures auxquelles survient la décomposition spinodale dans le système Ti-Al-N [76]. Les fluctuations de composition, qui constituent la force motrice de la décomposition spinodale, semblent favorisées dans certaines directions cristallographiques et pourraient ainsi être à l'origine de l'orientation préférentielle des dépôts [76].

D'autres études attribuent la formation de ces lamelles à la cinétique de formation des dépôts. La décomposition spinodale dans le système Ti-Al-N nécessite en effet l'apport d'une énergie suffisante pour compenser l'énergie de déformation liée à la formation des interfaces entre les domaines fcc-TiN et fcc-AlN. Il est donc possible que le système s'oriente vers la formation des lamelles avec des interfaces cohérentes en accommodant les quantités d'aluminium, de titane et d'azote dans le dépôt afin de limiter l'écart de paramètre entre les phases formées, plutôt que de former les phases « pures » fcc-TiN et fcc-AlN. Cette « auto-accommodation » de la composition des lamelles pourrait être en partie due aux fortes vitesses de croissance observés pour ces dépôts ($>5\mu\text{m/h}$) [77, 78]. La stabilisation de ces lamelles selon un réseau cohérent serait cependant très dépendante de l'épaisseur et de la composition des lamelles. Des calculs ab-initio ont ainsi été menés par Chawla et al afin de simuler la croissance d'une couche d'AlN sur fcc-Ti_{1-x}Al_xN en faisant varier le taux d'Aluminium x [80]. Ces calculs ont permis de déterminer l'épaisseur limite d'AlN à partir de laquelle le système préférera stabiliser la phase stable hcp-AlN plutôt que la phase métastable fcc-AlN. Les résultats ont montré que plus le taux d'Aluminium dans fcc-Ti_{1-x}Al_xN était élevé et plus l'épaisseur de la phase fcc-AlN pouvant croître était élevée [80]. En d'autres termes, plus l'écart de composition entre les lamelles est élevé et plus l'épaisseur de celles-ci sera faible. Il pourrait donc être énergétiquement favorable pour le système de former un assemblage de lamelles de composition et d'épaisseur adaptées plutôt que de former un assemblage des phases « pures » fcc-AlN/fcc-TiN du fait de la décomposition spinodale.

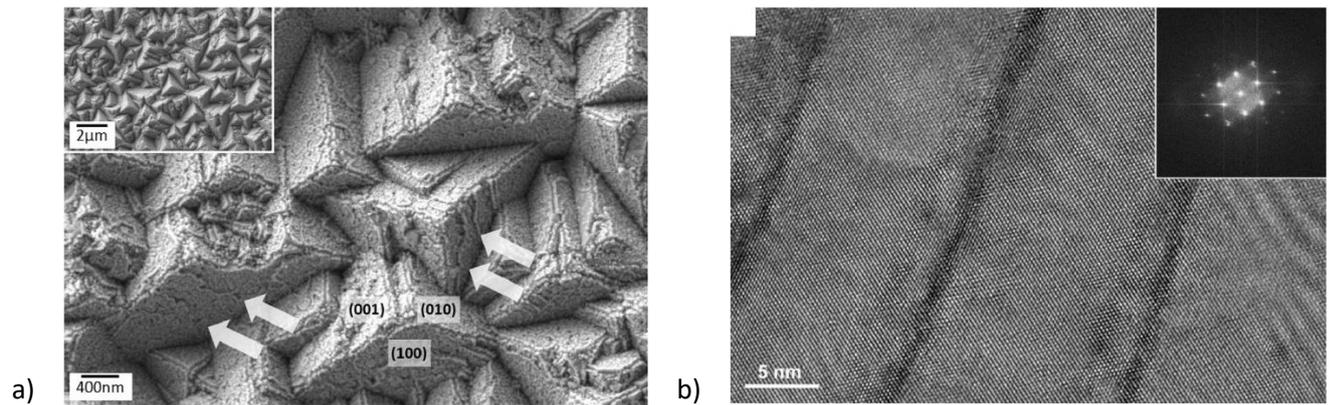


Figure 1.16 : a) Morphologie sous forme de tétraèdres à la surface d'un dépôt nanolamellaire $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$ montrant une croissance selon les plans $\{111\}$ [77]; b) Image HRTEM et cliché FFT des lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium montrant la formation d'un réseau unique d'une lamelle à l'autre [78].

6. Propriétés des couches $Ti_{1-x}Al_xN$

De manière générale, la résistance à l'usure des revêtements est étroitement liée aux propriétés telles que la dureté ou la résistance à l'oxydation. L'addition d'Aluminium dans TiN, y compris dans de faibles proportions, conduit à une amélioration significative de ces propriétés et permet d'augmenter considérablement la durée de vie des couches [15, 81, 82]. Dans cette partie, la dureté et la résistance à l'oxydation des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ sont discutées en fonction de la dépendance de la température et du taux d'Aluminium dans les dépôts.

6.1. Dureté

6.1.1 Dépendance au taux d'Aluminium

La dureté des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ est indirectement liée au taux d'Aluminium via les changements structuraux. Une augmentation du taux d'Aluminium dans les dépôts fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ conduit généralement à une augmentation de la dureté par des mécanismes de durcissement par solution solide : Les atomes d'Al se substituent aux atomes de Ti dans la structure fcc-TiN et créent ainsi une distorsion du réseau, entravant le mouvement des dislocations [32]. Au-delà d'un taux d'Aluminium limite (à savoir $x \approx 0,7$ pour la PVD et $x \approx 0,9$ pour la CVD), la présence du mélange des structures fcc + hcp (fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ + hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$ pour la PVD et fcc-TiN + hcp-AlN pour la CVD) conduit à une chute de la dureté des couches [27, 83], comme on peut le voir sur

la **figure I.17**. Cette chute de dureté est accentuée par la formation, dans le cas de la PVD, d'un dépôt monophasé hcp-Ti_{1-x}Al_xN.

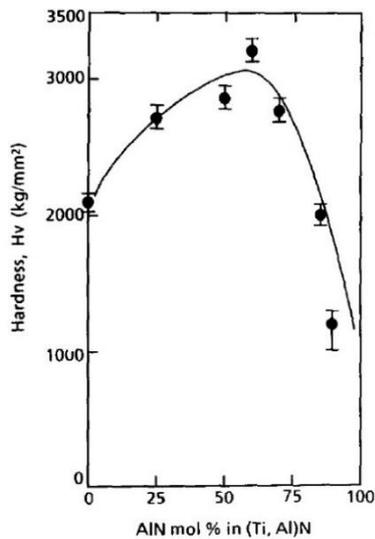


Figure I.17: Evolution de la dureté en fonction du taux d'Aluminium pour des couches Ti_{1-x}Al_xN obtenus par arc cathodique [29].

Un état de l'art des duretés obtenues par différentes techniques de dépôt (PVD, PECVD et CVD) est proposé **tableau I.1**. On remarque que les dépôts Ti_{1-x}Al_xN obtenus par des technologies PVD montrent généralement des duretés comprises entre 25 GPa et 30 GPa. La dureté des couches augmente considérablement dans le cas des couches nanostructurées avec des valeurs pouvant dépasser 45 GPa [82, 84, 85]. En ce qui concerne les dépôts obtenus par CVD, pour lesquels le taux d'Aluminium en solution dans la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN peut atteindre x=0,9, des duretés de 32,4 GPa ont été obtenues [31]. Les structures constituées d'une alternance de lamelles fcc-TiN/hcp-AlN montrent une dureté relativement élevée (environ 28 GPa) [54], et des duretés allant jusqu'à 36 GPa ont été obtenues sur des dépôts constitués de nanolamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium [78].

Ref.	x	Structure	Procédé	Substrat	Température de dépôt (°C)	Pression (Pa)	Tension de polarisation (V)	Tension de décharge [V]	Dureté (Gpa)	Module d'Young [Gpa]
[30]	0	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co-6%	500°C	/	/	/	28,5	617
	0,66	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co-6%	500°C	/	/	/	32,6	627
	0,74	fcc+hcp	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co-6%	500°C	/	/	/	32,3	595
[86]	0	fcc	P. Cathodique Magnetron	M42 steel or Si	Room temperature	0,27	-50	/	23	245,3
	0,41	fcc	P. Cathodique Magnetron	M42 steel or Si	Room temperature	0,27	-50	/	31,4	315,2
	0,48	fcc+hcp	P. Cathodique Magnetron	M42 steel or Si	Room temperature	0,27	-50	/	28,5	304,8
	1	hcp	P. Cathodique Magnetron	M42 steel or Si	Room temperature	0,27	-50	/	13,8	175,2
[36]	0,66	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co		/	/	/	≈37,5	/
[87]	0,48	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co	550°C	2,00	-100	/	31,2	/
[98]	0	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co	450°C	2-5	-50	/	≈20	/
	0,6	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co	450°C	2-5	-50	/	≈30	/
	0,85	hcp	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co	450°C	2-5	-50	/	≈18,6	/
[29]	0	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	(Mo)	400°C	0,40	-100	/	≈20,6	/
	0,6	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	(Mo)	400°C	0,40	-100	/	≈31,4	/
	0,7	fcc+hcp	Evaporation par Arc Cathodique	(Mo)	400°C	0,40	-100	/	≈27	/
	0,85	hcp	Evaporation par Arc Cathodique	(Mo)	400°C	0,40	-100	/	≈19,6	/
[88]	0	fcc	P. Cathodique Magnetron	SKH51	350°C	0,80	-80	/	≈23,5	/
	0,5	fcc	P. Cathodique Magnetron	SKH51	350°C	0,80	-80	/	≈34	/
	0,6	fcc+hcp	P. Cathodique Magnetron	SKH51	350°C	0,80	-80	/	≈21,6	/
[89]	0,5	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	WC/Co	450°C	3,20	-40	/	27,1	515
[82]	/	fcc	Evaporation par Arc Cathodique	M2 Steel	400°C	1	-150		47	/
[15]	0	fcc	PACVD	Z85 WCDV	500°C	50-100	/	150	≈29	≈490
	0,64	fcc	PACVD	Z85 WCDV	500°C	50-100	/	300	≈25,7	≈365
[32]	0,02	fcc	PACVD	H11 steel or WC/Co	510°C	150	/	430	≈23,5	/
	0,83	fcc	PACVD	H11 steel or WC/Co	510°C	150	/	480	38,7	/
	0,91	fcc+hcp	PACVD	H11 steel or WC/Co	510°C	150	/	530	≈49	/
[31]	0,82	fcc	LPCVD	WC/6%Co-TiN	800°C	<10000	/	/	29,2	444
	0,9	fcc	LPCVD	WC/6%Co-TiN	800°C	<10000	/	/	32,4	539
[65]	0,31	fcc	LPCVD	WC/Co	800°C	5000	/	/	31	/
	0,73	fcc	LPCVD	WC/Co	800°C	5000	/	/	31,5	/
[53]	0,95	fcc	LPCVD	WC/Co	800°C	3000	/	/	28	/
[78]	0,8	fcc	LPCVD	WC/6%Co	800°C	3000	/	/	36	/

Tableau I.1 : Etat de l'art des propriétés mécaniques des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction du taux d'Aluminium et pour différentes techniques de dépôt.

6.1.2 Dépendance à la température

Les nitrures, tels que TiN, montrent généralement une chute de dureté au-delà de 400°C, du fait des mécanismes de restauration et de recristallisation [36]. Cependant, l'ajout d'éléments tels que l'Aluminium, théoriquement immiscibles dans TiN, permettent de modifier complètement le comportement en température du matériau. L'évolution de la dureté est en effet reliée à la stabilité thermique du matériau et aux cinétiques de décomposition. Une augmentation de la température de revenu conduit à la décomposition spinodale cohérente de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN et donc à la formation des phases fcc-TiN et fcc-AlN. On observe alors une augmentation de la dureté sous l'effet de la différence de paramètres de maille entre ces deux phases. Ce comportement est responsable de l'effet de vieillissement observé dans les couches Ti_{1-x}Al_xN. Cependant, le pic de dureté n'est pas observé à la même température en fonction du taux d'Aluminium dans les dépôts. Ainsi, les dépôts montrant un taux d'Aluminium proche de la limite de solubilité (par exemple x=0,7 pour la PVD) possèdent une énergie de démixtion supérieure à celle des dépôts ayant un taux d'Aluminium plus faible. Ces dépôts auront donc tendance à se décomposer plus « facilement » et à une température plus faible que les dépôts contenant un faible taux d'Aluminium. Ce comportement a été démontré par le biais de calculs ab-initio [33], en accord avec les données expérimentales. Dans une étude portant sur les propriétés mécaniques et la stabilité thermique de dépôts Ti_{1-x}Al_xN déposés par pulvérisation cathodique magnétron déséquilibré à 500°C, 0,4 Pa et avec un bias de -60 V, Chen et al [27] ont ainsi montré que la température à laquelle intervenait le pic de dureté diminuait avec l'augmentation du taux d'Aluminium dans les couches. Cette évolution est donnée sur la **figure I.18**. Cette figure montre également que cet effet de vieillissement a été observé sur des dépôts hcp-Ti_{0,25}Al_{0,75}N [27]. En se basant sur les analyses XRD, les auteurs ont associé cette augmentation de dureté à la formation de précipités fcc-TiN. Les dépôts composés d'une alternance de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium montrent également ce pic de dureté, avec un maximum atteint pour une température de 1100°C [54, 78].

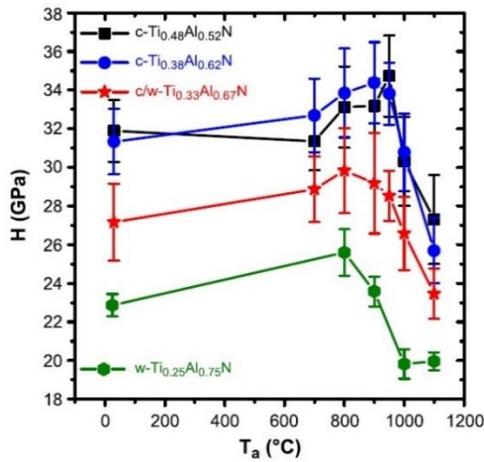


Figure 1.18: Evolution de la dureté en fonction de la température et pour différents taux d'Aluminium dans des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenues par pulvérisation cathodique magnétron déséquilibré [27].

6.2. Résistance à l'oxydation

6.2.1 Mécanismes généraux

Au cours des opérations d'usinage, les outils de coupe sont soumis, en plus des contraintes mécaniques, à des températures pouvant dépasser 1000°C [90], pouvant entraîner une oxydation sévère du dépôt (et/ou du substrat) et conduisant ainsi à la destruction de l'outil. La résistance à l'oxydation des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ est généralement associée à la formation d'une couche superficielle d'Alumine Al_2O_3 agissant comme barrière de diffusion et ralentissant l'oxydation du dépôt. Cependant, les mécanismes d'oxydation sont complexes et la résistance à l'oxydation de ces dépôts est fortement influencée par les changements structuraux, fonction du taux d'Aluminium dans les couches. Néanmoins, il est communément admis que l'oxydation des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ consiste dans la diffusion simultanée de l'Oxygène en direction du substrat et de l'Aluminium de la couche vers la surface [91-94]. De plus, des analyses RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) montrent que l'oxydation est associée à une perte d'azote dans les dépôts. Ces résultats suggèrent que, dans les premiers stades de l'oxydation, l'Azote est substitué par l'Oxygène, formant ainsi des oxydes et /ou des oxynitrides de type $(Ti, Al)N_xO_y$. Une oxydation prolongée conduit à la formation des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 , en fonction des conditions d'oxydation. En augmentant la durée ou la température d'oxydation, Ti s'oxyde et tend à former la phase rutile r-TiO₂. La formation de cet oxyde peut conduire à la formation de fissures dans la couche d'alumine protectrice et forme ainsi des chemins de diffusion pour l'Oxygène et peut entraîner l'oxydation complète du dépôt. Les atomes de Titane, en passant par ces chemins de diffusion, conduisent à la

formation d'une couche superficielle poreuse $r\text{-TiO}_2$ [45]. L'oxydation des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ est donc très dépendante du taux d'Aluminium dans les dépôts et de la température d'oxydation.

6.2.2 Influence couplée de la température et du taux d'Aluminium

La majorité des études vise à l'obtention d'un taux d'Aluminium toujours plus élevé dans la phase $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ afin d'accroître la résistance à l'oxydation. En effet, une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde à la surface du dépôt est observée avec l'augmentation du taux d'Aluminium [27], démontrant ainsi l'efficacité de la couche d'Alumine protectrice se formant à la surface. Cependant, comme dans le cas de la dureté, la résistance à l'oxydation montre plus une dépendance directe à la structure cristallographique des dépôts plutôt qu'au taux d'Aluminium lui-même.

Vaz et al ont mené une étude complète de l'oxydation de couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ déposées par pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif. Ils ont ainsi établi un schéma résumant la nature et la composition des couches d'oxyde en fonction du taux d'Aluminium et de la température (**figure 1.19**). On peut voir sur ce schéma qu'une augmentation du taux d'Aluminium semble favoriser la résistance à l'oxydation, lorsque l'Aluminium est situé dans la phase $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ (c'est-à-dire jusqu'à $x=0,65$ dans cette étude) [28]. Ces résultats sont en accord avec les données disponibles dans la littérature et montrent une diminution de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'augmentation du taux d'Aluminium dans la phase $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ [27, 94].

D'après les résultats de Vaz et al, pour les plus faibles températures d'oxydation (en-dessous de 600°C), les couches sont composés uniquement d'oxynitrures de type $(\text{Ti, Al})\text{O}_x\text{N}_y$, alors qu'au-delà de 600°C , les couches sont composées d'oxydes du type $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ [95]. Pour des températures d'oxydation plus élevées (au-delà de 800°C) et des taux d'Aluminium faibles dans la phase $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, les couches d'oxydes sont considérées comme étant constituées des oxydes stoechiométriques Al_2O_3 et TiO_2 bien que de faibles quantités de Titane et d'Aluminium restent présentes dans la couche superficielle riche en Aluminium et dans la sous-couche riche en Titane (respectivement). Pour des taux d'Aluminium plus élevés dans la phase $\text{fcc-Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ et une température de 800°C , on retrouve un système semblable composé d'une couche d' Al_2O_3 en surface et une sous-couche riche en Ti. Cependant, des taux d'Aluminium non négligeables ont été trouvés dans cette sous-couche et l'oxyde formé semble donc être un oxyde mixte de composition $(\text{Ti}_{0,9}\text{Al}_{0,1})\text{O}_x$. D'autres études confirment la

formation d'oxydes mixtes de type $Al_xTi_yO_z$ (au-delà de $800^\circ C$) [27, 91]. Ces résultats suggèrent que la formation d'une couche d'alumine superficielle, pour les plus forts taux d'Aluminium dans la phase fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$, ralentit la diffusion de l'Oxygène et limite la formation de la couche poreuse r- TiO_2 .

En augmentant le taux d'Aluminium dans les couches, le mélange biphasé fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ + hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$ apparaît. La formation de ce mélange de structure est généralement associée à une mauvaise résistance à l'oxydation [28, 29].

Des taux d'Aluminium encore plus élevés conduisent à la formation de la phase hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$. Après oxydation à $850^\circ C$, ces dépôts ont montré la présence d'une couche d'oxyde de type $Al_xTi_yO_z$. Les dépôts monophasés hcp- $Ti_{1-x}Al_xN$ possèdent généralement une mauvaise résistance à l'oxydation [28, 94]. Les dépôts riches en Aluminium obtenus par les techniques LPCVD ou PECVD, atteignant des taux d'Aluminium bien supérieurs à $x=0,7$ dans la structure fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$, semblent posséder une résistance à l'oxydation plus élevée que celle des dépôts obtenus par PVD. Prange et al n'ont ainsi pas trouvé de trace de r- TiO_2 dans des dépôts PECVD $Ti_{0,21}Al_{0,79}N$ après oxydation à $800^\circ C$ durant 1h [32]. Des dépôts fcc- $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$ obtenus par LPCVD n'ont, quant à eux, montré les premiers signes d'oxydation qu'au-delà de $900^\circ C$ [31]. De la même façon, les dépôts $Ti_{0,05}Al_{0,95}N$ constitués de nanolamelles hcp-AlN/fcc-TiN ont montré l'apparition des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 uniquement à partir de $900^\circ C$.

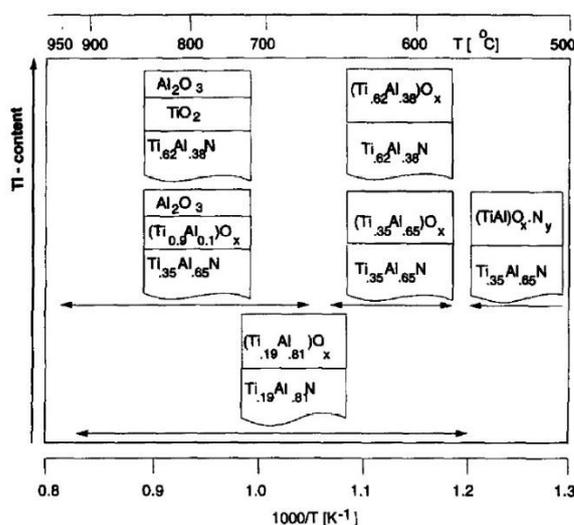


Figure 1.19: Diagramme représentant la nature des oxydes formés en fonction de la température et du taux d'Aluminium dans les couches [28].

7. Conclusion partielle

La CVD thermique est une technologie qui combine les aspects liés à la thermodynamique, à la cinétique et au transport des gaz. Les propriétés physico-chimiques et les performances des dépôts dépendent donc fortement des paramètres du procédé comme la pression totale, la pression partielle des précurseurs ainsi que de la température de dépôt.

- Une augmentation de la température de dépôt favorise la diffusion de surface et la mobilité des adatoms, conduisant à un grossissement des grains et à la formation des phases stables thermodynamiquement.
- La pression totale agit essentiellement sur la diffusion des espèces dans la couche limite de diffusion et sur les phénomènes de transport de matière jusqu'à la surface, tel que cela est défini par le modèle de Grove [14]. Ainsi, une forte concentration d'espèces réactives à la surface du substrat (sursaturation) pourra être obtenue en diminuant la pression de travail et permettra le dépôt de phases métastables.

La formation de phases métastables telles que fcc-Ti_{1-x}Al_xN est donc attendue dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire pour des températures relativement basses et une faible pression totale. Ainsi, le développement des procédés LPCVD a permis le dépôt de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN avec des taux d'Aluminium allant jusqu'à x=0,9 (les procédés PVD étant limités à des taux d'Aluminium de x≈0,7). L'augmentation du taux d'Aluminium dans la structure fcc-Ti_{1-x}Al_xN conduit à une augmentation significative de la dureté des couches, passant d'environ 20 GPa pour TiN à 25-35 GPa pour fcc-Ti_{1-x}Al_xN, et à une augmentation de la résistance à l'oxydation de plus de 300°C par rapport à TiN. Les procédés LPCVD ont également permis la formation de couches composées d'une alternance de lamelles fcc-TiN/hcp-AlN ou fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium, ayant montré une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 1000°C environ.[1]

Les études disponibles dans la littérature se focalisent essentiellement sur l'obtention de dépôts fcc-Ti_{1-x}Al_xN riches en Aluminium, réalisés dans des conditions éloignées de l'équilibre thermodynamique (faible pression totale et/ou flux de gaz vecteur élevé). En revanche, peu de travaux concernent la réalisation de couches Ti_{1-x}Al_xN avec un taux d'Aluminium variable dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique. L'étude de l'influence de paramètres tels que les rapports de précurseurs ou encore du flux de gaz vecteur sur les propriétés de couches Ti_{1-x}Al_xN est donc nécessaire afin de mieux comprendre le système Ti-Al-N et les spécificités de dépôt dans notre réacteur industriel.

Références

- [1] E. Damond, « Revêtements PVD durs pour la mécanique. Développement d'un réacteur PVD industriel et de deux revêtements multicouches associés », *Mém. DPE En Génie Procédés*, 2000.
- [2] J. Hertz, *Diagrammes D'équilibre*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [3] A. Claudel, « Elaboration et caractérisation de couches de nitrures d'Aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée », Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
- [4] R. F. Zhang et S. Veprek, « On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti-Si-N system », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 424, n° 1-2, p. 128-137, mai 2006.
- [5] J. Ruste, cours, « Les diagrammes de phase ».
- [6] B. Appolaire, « Germination à l'état solide », Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.
- [7] P. Maugis, « Transformations de phases à l'état solide: les concepts », Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence, Université Paul Cézanne, 2012
- [8] S. Denis, « Cours de Transformations de Phases », Université de Lorraine.
- [9] E. I. Givargizov, "*Oriented crystallization on amorphous substrates*". Springer Science+Business Media, New York, 1991.
- [10] K. L. Choy, « Chemical vapour deposition of coatings », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 48, n° 2, p. 57-170, 2003.
- [11] W. A. Bryant, « The fundamentals of chemical vapour deposition », *J. Mater. Sci.*, vol. 12, n° 7, p. 1285-1306, 1977.
- [12] F. Ying, R. W. Smith, et D. J. Srolovitz, « The mechanism of texture formation during film growth: The roles of preferential sputtering and shadowing », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, n° 20, p. 3007-3009, 1996.
- [13] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, et M. Pons, « Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 13, p. 3371-3379, juin 2009.
- [14] Y. Xu et X.-T. Yan, *Chemical Vapour Deposition*. London: Springer London, 2010.
- [15] S. Anderbouhr, « Depot chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti,Al)N à composition variable », Doctoral Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [16] J. C. Schuster et J. Bauer, « The ternary system titanium-aluminum-nitrogen », *J. Solid State Chem.*, vol. 53, n° 2, p. 260-265, 1984.
- [17] T. Cabioch, M. Alkazaz, M.-F. Beaufort, J. Nicolai, D. Eyidi, et P. Eklund, « Ti₂AlN thin films synthesized by annealing of (Ti+Al)/AlN multilayers », *Mater. Res. Bull.*, vol. 80, p. 58-63, août 2016.

- [18] Y. S. Han, K. B. Kalmykov, S. F. Dunaev, et A. I. Zaitsev, « Phase Equilibria in the Ti–Al–N System at 1273 K », in *Doklady Physical Chemistry*, 2004, vol. 396, p. 134–137.
- [19] H. Holleck, « Metastable coatings—prediction of composition and structure », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 36, n° 1-2, p. 151–159, 1988.
- [20] Q. Chen et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the Ti-Al-N system », *J. Phase Equilibria*, vol. 19, n° 2, p. 146–160, 1998.
- [21] V. Tomashik et P. Perrot, « Aluminium–Nitrogen–Titanium », *Landolt-Bornstein*, 2005.
- [22] H. Stolten, *Methode zur Vorhersage der thermodynamischen Stabilität metastabiler keramischer Verbindungen*, Als Ms. gedr. Aachen: Shaker, 1992.
- [23] N. Saunders, A. P. Miodownik, « The use of free energy vs composition curves in the deposition of phase formation in codeposited alloy thin films », *Calphad*, vol. 9, n° 3, p. 283–290, 1985.
- [24] S. Anderbouhr *et al.*, « LPCVD and PACVD (Ti, Al) N films: morphology and mechanical properties », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 115, n° 2, p. 103–110, 1999.
- [25] S. Gilles, N. Bourhila, S. Ikeda, C. Bernard, R. Madar, « Deposition of TiAlN thin films by MOCVD - thermodynamic predictions and experimental results », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 94-95, p. 285–290, 1997.
- [26] Stolten, H, Spencer, P, et Neuschütz, D, « Estimation of formation enthalpies for transition metal mono nitrides, carbides, oxides », *J. Chim. Phys.*, n° 90, p. 209–219, 1993.
- [27] L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du, et P. H. Mayrhofer, « Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 11–12, p. 2954–2960, févr. 2012.
- [28] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritsky, M. F. da Silva, J. C. Soares, « Thermal oxidation of TiAlN coatings in air », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 1971–1977, 1997.
- [29] T. Ikeda, H. Satoh, « Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti–Al–N system prepared by cathodic arc ion plating », *Thin Solid Films*, vol. 195, p. 99–110, 1991.
- [30] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, et L. Karlsson, « Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 191, n° 2-3, p. 384–392, févr. 2005.
- [31] I. Endler *et al.*, « Novel aluminum-rich Ti_{1-x}Al_xN coatings by LPCVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 5-7, p. 530–533, déc. 2008.
- [32] R. Prange, R. Cremer, D. Neuschütz, « PECVD of TiAlN films from chloridric precursors in a DC glow discharge », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 133–134, p. 208–214, 2000.
- [33] C. Jarms, H.-R. Stock, et P. Mayr, « Mechanical properties, structure and oxidation behaviour of Ti_{1-x}Al_xN-hard coatings deposited by pulsed dc plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD) », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108, p. 206–210, 1998.

- [34] R. Cremer, M. Arndt, D. Neuschütz, « Experimental determination of the metastable (Ti, Al)N diagram up to 700°C », *Value Addit. Metall.*, p. 249-258, 1998.
- [35] P. J. Spencer, « Computational thermochemistry - from its early caphad days to a cost effective role in materials development and processing », *Calphad*, vol. 25, n° 2, p. 163-174, 2001.
- [36] P. H. Mayrhofer *et al.*, « Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 10, p. 2049, 2003.
- [37] P. H. Mayrhofer, D. Music, et J. M. Schneider, « Ab initio calculated binodal and spinodal of cubic $Ti_{1-x}Al_xN$ », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 7, p. 071922, 2006.
- [38] N. Shulumba *et al.*, « Anharmonicity changes the solid solubility of a random alloy at high temperatures », *ArXiv Prepr. ArXiv150302459*, 2015.
- [39] R. F. Zhang et S. Veprek, « Metastable phases and spinodal decomposition in $Ti_{1-x}Al_xN$ system studied by ab initio and thermodynamic modeling, a comparison with the $TiN-Si_3N_4$ system », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 448, n° 1-2, p. 111-119, mars 2007.
- [40] J. W. Cahn, « On spinodal decomposition », *Acta Metall.*, vol. 9, p. 795-801, 1961.
- [41] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, « Spinodal decomposition - a reprise », *Acta Metall.*, vol. 19, p. 151-161, 1971.
- [42] J. Zhou *et al.*, « Phase equilibria, thermodynamics and microstructure simulation of metastable spinodal decomposition in $c-Ti_{1-x}Al_xN$ coatings », *Calphad*, vol. 56, p. 92-101, mars 2017.
- [43] M. Bartosik *et al.*, « Thermal expansion of Ti-Al-N and Cr-Al-N coatings », *Scr. Mater.*, vol. 127, p. 182-185, janv. 2017.
- [44] B. Yang *et al.*, « Thermal and thermo-mechanical properties of Ti–Al–N and Cr–Al–N coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 35, p. 235-240, nov. 2012.
- [45] L. Chen, B. Yang, Y. Xu, F. Pei, L. Zhou, et Y. Du, « Improved thermal stability and oxidation resistance of Al–Ti–N coating by Si addition », *Thin Solid Films*, vol. 556, p. 369-375, avr. 2014.
- [46] Y. X. Xu, L. Chen, F. Pei, Y. Du, Y. Liu, et J. L. Yue, « Influence of Hf on the structure, thermal stability and oxidation resistance of Ti-Al-N coatings », *Thin Solid Films*, vol. 565, p. 25-31, août 2014.
- [47] R. Rachbauer, D. Holec, et P. H. Mayrhofer, « Increased thermal stability of Ti–Al–N thin films by Ta alloying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 211, p. 98-103, oct. 2012.
- [48] S. P. Pemmasani *et al.*, « Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, p. 936-946, sept. 2014.
- [49] B. Grossmann, N. Schalk, C. Czettel, M. Pohler, C. Mitterer, « Phase composition and thermal stability of arc evaporated $Ti_{1-x}Al_xN$ », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 309, p. 687-693, 2017.

- [50] T. Shimizu, H. Komiya, Y. Teranishi, K. Morikawa, H. Nagasaka, et M. Yang, « Pressure dependence of (Ti, Al)N film growth on inner walls of small holes in high-power impulse magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 624, p. 189-196, févr. 2017.
- [51] J. Wagner, V. Edlmayr, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, et M. Kathrein, « Deposition of Ti–Al–N coatings by thermal CVD », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, n° 6, p. 563-568, nov. 2008.
- [52] IHI IonBond AG, « Personal communication ».
- [53] J. Keckes *et al.*, « Self-organized periodic soft-hard nanolamellae in polycrystalline TiAlN thin films », *Thin Solid Films*, vol. 545, p. 29-32, oct. 2013.
- [54] J. Todt *et al.*, « Superior oxidation resistance, mechanical properties and residual stresses of an Al-rich nanolamellar Ti_{0.05}Al_{0.95}N coating prepared by CVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, p. 1119-1127, nov. 2014.
- [55] O. Kyrlyov, R. Cremer, D. Neuschütz, et R. Prange, « Correlation between plasma conditions and properties of (Ti, Al) N coatings deposited by PECVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151, p. 359–364, 2002.
- [56] P. H. Mayrhofer, D. Music, et J. M. Schneider, « Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti_[sub 1-x]Al_[sub x]N », *J. Appl. Phys.*, vol. 100, n° 9, p. 094906, 2006.
- [57] A. Kafizas, C. J. Carmalt, et I. P. Parkin, « CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, n° 13-14, p. 2073-2119, juill. 2013.
- [58] Y. M. Sun, J. P. Endle, J. G. Ekerdt, N. M. Russell, M. D. Healy, J. M. White, « Aluminum titanium nitride films grown with multiple precursors », *Mater. Sci. Semiconductor Process.*, vol. 2, p. 253-261, 1999.
- [59] J. P. Endle, Y. M. Sun, N. Nguyen, A. H. Cowley, J. M. White, J. G. Ekerdt, « Titanium-aluminum nitride film growth and related chemistry using dimethylamino-based precursors », *Thin Solid Films*, vol. 385, p. 66-73, 2001.
- [60] M. Pons, C. Bernard, et R. Madar, « Numerical modelling for CVD simulation and process optimization: coupled thermochemical and mass transport approaches », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 61, n° 1-3, p. 274–281, 1993.
- [61] C. R. Kleijn, « Computational modeling of transport phenomena and detailed chemistry in chemical vapor deposition—a benchmark solution », *Thin Solid Films*, vol. 365, n° 2, p. 294–306, 2000.
- [62] C. Bernard et M. Pons, « Vapor Transport Processing: Models and Simulations », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- [63] J. B. Cross et H. B. Schlegel, « Molecular Orbital Studies of Titanium Nitride Chemical Vapor Deposition: Gas Phase Complex Formation, Ligand Exchange, and Elimination Reactions », *Chem. Mater.*, vol. 12, n° 8, p. 2466-2474, août 2000.
- [64] D. Jeo, J. Hwang, H. Chae, « Temperature dependence of TiCl₄ and NH₃ surface reactions in CVD trap systems », *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 54, n° 3, p. 1087-1090, 2009.

- [65] T. Ishigaki, S. Tatsuoka, K. Sato, K. Yanagisawa, K. Yamaguchi, et S. Nishida, « Influence of the Al content on mechanical properties of CVD aluminum titanium nitride coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 71, p. 227-231, févr. 2018.
- [66] A. Van der Drift, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapor-deposited layers », *Philips Res. Rep.*, vol. 22, p. 267-288, 1967.
- [67] H.-E. Cheng et Y.-W. Wen, « Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 179, n° 1, p. 103-109, févr. 2004.
- [68] H.-E. Cheng, T.-T. Lin, et M.-H. Hon, « Multiple twins induced <110> preferred growth in TiN and SiC films prepared by CVD », *Scr. Mater.*, vol. 35, n° 1, p. 113-116, 1996.
- [69] H.-E. Cheng et M.-H. Hon, « Growth mechanism of star-shaped TiN crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 142, n° 1, p. 117-123, 1994.
- [70] S. Tang, J. Wang, Q. Zhu, Y. Chen, et X. Li, « Oxidation behavior of CVD star-shaped TiN coating in ambient air », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 8, p. 9549-9554, sept. 2015.
- [71] G. Håkansson, L. Hultla, J. E. Sundgren, J. E. Greene, W. D. Münz, « Microstructures of TiN films grown by various physical vapour deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 48, p. 51-67, 1991.
- [72] H. E. Rebenne et D. G. Bhat, « Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 63, n° 1-2, p. 1-13, 1994.
- [73] J. Wagner, C. Mitterer, M. Penoy, C. Michotte, W. Wallgram, et M. Kathrein, « The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, n° 2, p. 120-126, mars 2008.
- [74] M. H. Staia, E. S. Puchi, D. B. Lewis, J. Cawley, et D. Morel, « Microstructural characterization of chemically vapor deposited TiN coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86, p. 432-437, 1996.
- [75] S. Tang *et al.*, « Characterization of CVD TiN coating at different deposition temperatures and its application in hydrocarbon pyrolysis », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, p. 1060-1067, nov. 2014.
- [76] A. Paseuth, K. Yamagata, A. Miura, M. Higuchi, et K. Tadanaga, « Deposition and Analysis of Al-Rich $c\text{-Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ Coating with Preferred Orientation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 1, p. 343-353, janv. 2017.
- [77] J. Zalesak *et al.*, « Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess », *Acta Mater.*, vol. 131, p. 391-399, juin 2017.
- [78] J. Todt *et al.*, « Al-rich cubic $\text{Al}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{N}$ coating with self-organized nano-lamellar microstructure: Thermal and mechanical properties », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 291, p. 89-93, avr. 2016.

- [79] J. Zalesak *et al.*, « Combinatorial refinement of thin-film microstructure, properties and process conditions: iterative nanoscale search for self-assembled TiAlN nanolamellae », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 49, n° 6, p. 2217-2225, déc. 2016.
- [80] V. Chawla, D. Holec, et P. H. Mayrhofer, « The effect of interlayer composition and thickness on the stabilization of cubic AlN in AlN/Ti–Al–N superlattices », *Thin Solid Films*, vol. 565, p. 94-100, août 2014.
- [81] Y. Tanaka, « Properties of (Ti_{1-x}Al_x)N coatings for cutting tools prepared by the cathodic arc ion plating method », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 10, n° 4, p. 1749, juill. 1992.
- [82] F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, et A. Billard, « Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 23-24, p. 5444-5453, sept. 2011.
- [83] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, « Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by RF plasma assisted magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 339, 1999.
- [84] C. Ducros, V. Benevent, et F. Sanchette, « Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163, p. 681-688, 2003.
- [85] J. Wang *et al.*, « Influence of microstructures on mechanical properties and tribology behaviors of TiN/Ti X Al 1-X N multilayer coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 320, p. 441-446, juin 2017.
- [86] P. . Shum, K. . Li, Z. . Zhou, et Y. . Shen, « Structural and mechanical properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 185, n° 2-3, p. 245-253, juill. 2004.
- [87] S. Q. Wang *et al.*, « Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti–Al–N coating », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, n° 5, p. 593-596, sept. 2010.
- [88] D.-F. Lij, « The effects of aluminium composition on the mechanical properties of reactivity sputtered TiAlN films », *J. Mater. Sci.*, vol. 33, n° 8, p. 2137-2145, 1998.
- [89] L. Zhu, C. Song, W. Ni, et Y. Liu, « Effect of 10% Si addition on cathodic arc evaporated TiAlSiN coatings », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, n° 6, p. 1638-1646, juin 2016.
- [90] T. Kitagawa, A. Kubo, K. Maekawa, « Temperature and wear of cutting tools in high-speed machining of Inconel 718 and Ti-6Al-V-2Sn », *Wear*, vol. 202, p. 142-148, 1997.
- [91] B. Y. Man, L. Guzman, A. Miotello, et M. Adami, « Microstructure, oxidation and H₂-permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 180-181, p. 9-14, mars 2004.
- [92] A. Joshi, H. S. Hu, « Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76-77, p. 499-507, 1995.

- [93] D. McIntyre, J. E. Greene, G. Hakansson, J. E. Sundgren, W. D. Münz, « Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films - Kinetics and mechanisms », *J. Appl. Phys.*, vol. 67, p. 1542, 1990.
- [94] M. C. Hugon, J. M. Desvignes, B. Agius, I. C. Vickridge, D. J. Kim, A. I. Kingon, « Narrow resonance profiling study of the oxidation of reactively sputtered TiAlN thin films », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 161-163, p. 578-583, 2000.
- [95] C. W. Kim, K. H. Kim, « Anti-oxidation of TiAlN film prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition and roles of Al », *Thin Solid Films*, vol. 307, p. 113-119, 1997.

Chapitre II :

Réacteur de dépôt – Elaboration et caractérisation de la référence TiN - Calculs thermodynamiques dans le système Ti-Al-N

Chapitre II

1. Introduction	60
2. Description de l'installation et réalisation d'un dépôt	61
2.1. Description du système	61
2.1.1. Génération des gaz et précurseurs	61
2.1.2. Table de travail	63
2.1.3. Pompage et traitement des produits de réaction	64
2.1.4. Système de refroidissement	65
2.2. Description des lignes	66
2.2.1. Stockage et remplissage de $TiCl_4$	67
2.2.2. Description du chlorureur	68
2.3. Réalisation d'un dépôt	69
2.3.1. Montage du réacteur	69
2.3.2. Description d'un cycle de dépôt	70
2.3.3. Fin du dépôt et nettoyage de la machine	72
3. Dépôt TiN par CVD thermique	74
3.1. Homogénéité dans le réacteur	74
3.2. Influence de la température	76
3.2.1. Vitesse de croissance	77
3.2.2. Morphologie des dépôts	77
3.2.3. Structure des dépôts	78
3.3. Influence de la pression	80
3.3.1. Vitesse de croissance	81
3.3.2. Morphologie des dépôts	82
3.3.3. Structure des dépôts	83
3.4. Influence du débit d'azote ($N_{2(g)}$)	83
3.4.1. Vitesse de croissance	84
3.4.2. Morphologie des dépôts	84
3.4.3. Structure des dépôts	85
4. Calculs thermodynamiques	86
4.1. Principe de fonctionnement de Factsage	86
4.2. Détermination des bases de données dans le système Ti-Al-N	87
4.1.1. Diagramme stable	87
4.2.2. Diagrammes métastable	88
4.3. Simulation de la chloruration d'Al par HCl	89
4.3.1. Influence de la température	89
4.3.2. Influence de la pression	90
4.4. Simulation du dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$	91
4.4.1. Influence du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$	92
4.4.2. Influence du rapport $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$	93
4.4.3. Influence du rapport $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$	94
5. Conclusion partielle	96
Références	98

1. Introduction

Ce deuxième chapitre est consacré à la description des spécificités technologiques du système LPCVD utilisé pour l'élaboration des revêtements TiN et $Ti_{1-x}Al_xN$. L'influence de certains paramètres de dépôt sur les caractéristiques des matériaux est également abordée.

Ce chapitre est donc divisé en trois parties :

- La première partie est axée sur la description des organes de l'installation. Les différents types de revêtements pouvant être obtenus avec ce réacteur sont décrits en fonction des gaz utilisés. Les étapes nécessaires à l'obtention d'un dépôt sont également détaillées.
- La seconde partie est consacrée à une étude paramétrique des dépôts TiN, matériau qui constitue la référence pour ce réacteur. L'homogénéité dans le réacteur est tout d'abord abordée et les effets de la température, de la pression totale et du débit de Diazote sur la structure et la morphologie des couches sont ensuite étudiés.
- Enfin, les résultats de calculs thermodynamiques effectués dans le système Ti-Al-N sont développés dans la troisième partie. Ces calculs ont permis de définir l'effet des rapports molaires de gaz $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$, $NH_{3(g)}/(TiCl_{4(g)}+AlCl_{3(g)})$, et $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ sur le taux d'Aluminium dans les couches. Ces résultats ont servi de base à l'étude de revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ décrite dans le chapitre III.

2. Description de l'installation et réalisation d'un dépôt

2.1. Description du système

Tous les revêtements étudiés dans le cadre de cette thèse ont été réalisés dans une installation industrielle LPCVD Bernex BXPro 325S. Cette machine est initialement destinée à la réalisation de revêtements « durs » permettant d'augmenter la résistance à l'usure des pièces traitées. L'installation peut être divisée en différentes parties, illustrées sur la **figure II.1** et décrites plus en détail dans la suite:

- Génération des gaz et précurseurs (1)(non visible sur la figure II.1).
- Cabinet de contrôle (2).
- Table de travail (3).
- Système de pompage et traitement des produits de réaction (4).



Figure II.1 : Vue globale de l'installation industrielle LPCVD Bernex BXPro 325S.

2.1.1. Génération des gaz et précurseurs

La formation d'un dépôt en CVD thermique résulte des réactions hétérogènes, activées thermiquement, entre différents gaz et une surface solide. Certains des gaz utilisés doivent respecter des précautions particulières d'utilisation et sont donc confinés dans des armoires étanches, sous dépression, et reliées au système de ventilation (**figure II.2**). Des détecteurs sont également installés pour chaque gaz dans ces armoires ainsi que dans le bâtiment lui-

même afin d'assurer la sécurité des utilisateurs. Les réactifs utilisés sont de différents types (gazeux, liquides et générés in-situ) et sont listés ci-dessous.

Gaz :

- Hydrogène ($H_{2(g)}$) : Ce gaz est utilisé pour toutes les étapes de dépôt (chauffage, dépôt, refroidissement) et en tant que gaz vecteur.
- Diazote ($N_{2(g)}$) : Utilisé pour les étapes de chauffage et de refroidissement ainsi que pour la formation de nitrures à haute température ($850^{\circ}C-1050^{\circ}C$).
- Ammoniac ($NH_{3(g)}$) : Utilisé pour la formation de nitrures à température modérée (MT) ($600^{\circ}C-900^{\circ}C$).
- Méthane ($CH_{4(g)}$) : Utilisé pour la formation de carbures à haute température (HT) ($950^{\circ}C-1050^{\circ}C$).
- Monoxyde de Carbone ($CO_{(g)}$), Dioxyde de Carbone ($CO_{2(g)}$) : Utilisés pour la formation d'oxydes (en particulier l'alumine Al_2O_3).
- Sulfure d'Hydrogène ($H_2S_{(g)}$) : Utilisé pour la croissance des couches d'alumine (Al_2O_3).
- Chlorure d'Hydrogène ($HCl_{(g)}$) : Utilisé lors de la chloruration de l'aluminium pour former $AlCl_{3(g)}$.



Figure II.2: Type d'armoire étanche et sécurisée contenant des gaz utilisés pour la formation des revêtements CVD

Précurseurs liquides :

- Tétrachlorure de Titane ($TiCl_{4(l)}$) : Utilisé en tant que source de Titane. Ce précurseur est vaporisé avant d'être envoyé dans le réacteur.

- Acétonitrile ($\text{CH}_3\text{CN}_{(l)}$) : Utilisé pour la formation de carbonitrides à température modérée ($\sim 900^\circ\text{C}$).

Génération in-situ :

- Trichlorure d'Aluminium ($\text{AlCl}_{3(g)}$) : Source d'aluminium. Ce gaz est obtenu par passage d' $\text{HCl}_{(g)}$ sur des morceaux d'aluminium.

Les différents types de dépôt accessibles avec cette installation sont donnés dans le **tableau II.1.**

	TiCl_4	AlCl_3	HCl	CH_4	NH_3	CH_3CN	CO	CO_2	H_2S	N_2
HT-TiN	■									■
MT-TiN	■				■					
TiAlN	■	■	■		■					
TiC	■			■						
TiCN	■			■		■				
Al_2O_3		■	■				■	■	■	

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des dépôts pouvant être obtenus en fonction des gaz utilisés.

2.1.2. Table de travail

La table de travail (**figure II.3**) est principalement constituée de trois éléments, manipulés à l'aide d'un pont roulant:

- Le réacteur (1), siège des réactions chimiques à l'origine de la formation du dépôt. Les éléments constitutifs du réacteur sont décrits dans la partie « 2.3.1 ».
- Le four (2), placé sur le réacteur et assurant la montée et le maintien en température. Il permet de réaliser des dépôts entre 600°C - 1050°C .
- L'enceinte de refroidissement (3), placée sur le réacteur en fin de dépôt, et faisant circuler de l'air autour du réacteur. Cette enceinte permet également d'isoler l'opérateur de la chaleur dégagée par le réacteur.

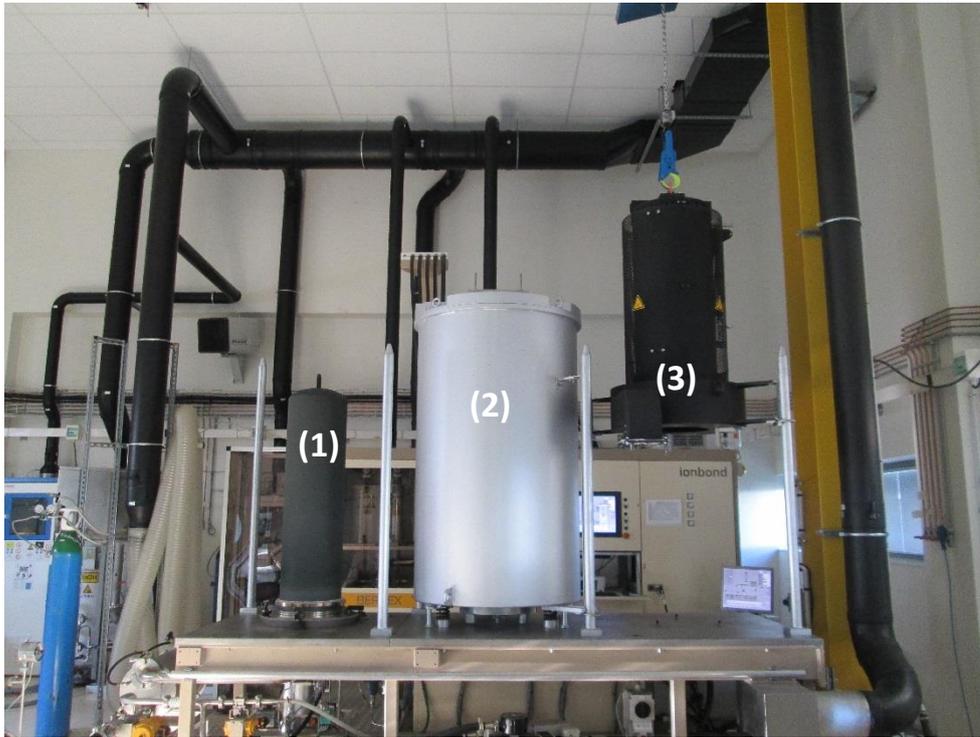


Figure II.3 : Table de travail : réacteur (1), four (2) et enceinte de refroidissement (3). Tous ces éléments sont manipulés à l'aide d'un pont roulant.

2.1.3. Pompage et traitement des produits de réaction

La machine Bernex BXPro 325S permet la réalisation de dépôts « basse pression ». Un système de pompage à anneaux liquide (ou Liquid Ring Vacuum Pump, « LRVP ») est installé en aval du réacteur et permet d'atteindre une pression minimale de travail d'environ 40 mbar. Il permet également de diriger les différents produits de réaction vers une centrale de neutralisation des effluents acides (**figure II.4**) contenant de la soude (NaOH). Le contenu de cette centrale est vidangé régulièrement à l'aide d'une pompe de transfert et envoyé, dans un premier temps, vers des cuves de rétention, puis traité, dans un second temps, dans des centres spécialisés.



Figure II.4 : Système de pompage (LRVP) et centrale de neutralisation permettant le traitement des produits de réaction.

2.1.4. Système de refroidissement

Le système de refroidissement alimente trois zones « sensibles » de l'installation :

- La base du réacteur, afin de ne pas endommager le joint assurant l'étanchéité.
- La trappe de condensation en sortie du réacteur, permettant de capturer une partie des produits de réaction afin d'éviter qu'ils ne précipitent et endommagent les autres parties de la machine.
- La centrale de neutralisation, où la réaction entre les produits de réaction et la soude peut conduire à un échauffement du contenu de la centrale. L'échauffement du contenu de la centrale entraîne une diminution non négligeable des performances du système de pompage.

2.2 Description des lignes

Pour assurer le bon déroulement du procédé, les précurseurs utilisés sont injectés via des lignes indépendantes. Ces différentes lignes, schématisées sur la **figure II.5**, sont les suivantes :

- La ligne principale, où circulent $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$, et les gaz ne présentant pas de risque particulier vis-à-vis de la machine.
- La ligne secondaire, où circule $NH_{3(g)}$. Du fait de la forte réactivité de l'ammoniac, cette ligne est reliée directement au réacteur, afin d'éviter d'éventuelles réactions chimiques non souhaitées en amont du réacteur. Du Diazote ($N_{2(g)}$) peut être envoyé dans cette ligne, simultanément à $NH_{3(g)}$.
- Les précurseurs liquides, et en particulier $TiCl_{4(l)}$, sont stockés dans des réservoirs placés dans le cabinet de contrôle. Ces précurseurs sont dosés à l'état liquide puis vaporisés avant d'être envoyés dans le réacteur. Le réservoir de stockage de $TiCl_{4(l)}$ possède des conditions de remplissage particulières, qui sont définies dans la partie « 2.2.1 ».
- Le chlorurateur, dans lequel circule $HCl_{(g)}$ pour former $AlCl_{3(g)}$. Le fonctionnement du chlorurateur est décrit plus en détail dans la partie « 2.2.2 ».
- Le circuit de purge/refroidissement, dans lequel circule $H_{2(g)}$ et $N_{2(g)}$. L'Hélium (He) peut également être injecté dans ce circuit et est utilisé pour la détection de fuites.

Avant d'atteindre le réacteur, la ligne principale ainsi que celles contenant les précurseurs liquides et celle provenant du chlorurateur se rejoignent dans une chambre de mélange, dont la température est fixée à 200°C. C'est notamment dans cette chambre qu'est vaporisé le $TiCl_4$ à l'état liquide. La ligne sortant de cette chambre de mélange et conduisant au réacteur est également chauffée à 200°C, afin d'éviter la condensation des espèces chlorées.

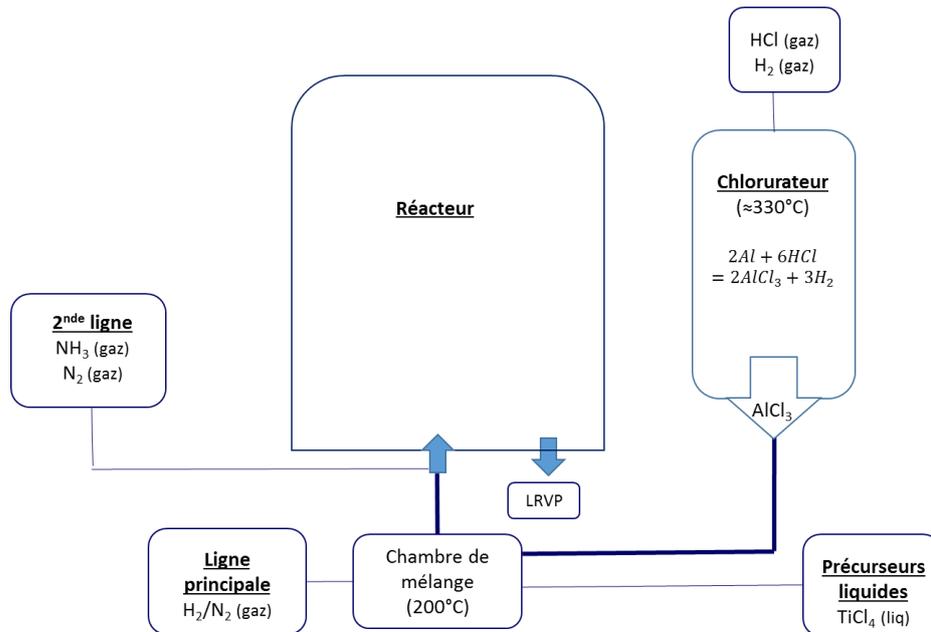


Figure II.5 : Schéma descriptif des principales lignes de gaz. Les lignes en gras sont thermostatées à 200°C.

2.2.1 Stockage et remplissage de $TiCl_4$

Le Tétrachlorure de Titane $TiCl_{4(l)}$ est stocké à l'état liquide dans une cuve sous légère surpression. Ce précurseur réagit violemment avec l'humidité de l'air, et plus généralement avec l'eau, en formant une épaisse fumée composée d'oxydes de Titane (notamment TiO_2) et de HCl. Le stockage est donc effectué sous Azote et le remplissage des réservoirs doit être réalisé dans des conditions particulières. Un système composé de différents jeux de vannes a donc été mis au point afin de transférer le $TiCl_{4(l)}$ depuis la cuve jusqu'au réservoir sans entrer en contact avec l'air ambiant (**figure II.6**). Le transfert s'effectue en créant une dépression dans le réservoir d'arrivée, permettant le remplissage par aspiration. Si besoin, le remplissage peut être assuré en utilisant l'Hélium comme gaz vecteur. Des purges sont à effectuer avant et après chaque remplissage afin d'évacuer les chlorures résiduels pouvant endommager les lignes. Seuls quelques centaines de millilitres de $TiCl_{4(l)}$ sont utilisées par dépôt. Le remplissage s'effectue donc avec une fréquence faible, tous les 6 mois environ, en fonction du nombre de cycles de dépôt.



Figure II.6 : Système de gestion du remplissage du réservoir de $TiCl_{4(l)}$.

2.2.2 Description du chlorureur

Le but de la chloruration est la formation de chlorures d'Aluminium, principalement $AlCl_{3(g)}$ et $Al_2Cl_{6(g)}$, utilisés en tant que précurseur d'Aluminium dans les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Le chlorureur (**figure II.7**) se présente comme une cuve (de hauteur 700mm pour un diamètre de 300mm) dans laquelle sont placées des pastilles d'Aluminium. L'Aluminium doit être le plus pur possible afin de former uniquement les chlorures souhaités. Du $HCl_{(g)}$, dilué dans $H_{2(g)}$, est injecté dans la cuve, sur ces pastilles. La réaction entre $HCl_{(g)}$ et Al conduit à la formation des chlorures. Les quantités d' $AlCl_{3(g)}$ et $Al_2Cl_{6(g)}$, nécessaires à la réalisation des dépôts sont obtenues en ajustant le débit de $HCl_{(g)}$. Les équations de réaction menant à la formation d' $AlCl_{3(g)}$ et $Al_2Cl_{6(g)}$ sont similaires et sont données ci-dessous (équations II.1 et II.2).



Le chlorureur utilisé ici est constitué de trois zones de chauffage. Deux d'entre elles atteignent une température d'environ 335°C, qui est la température à laquelle se forment $AlCl_{3(g)}$ et $Al_2Cl_{6(g)}$. La dernière zone est fixée à environ 220°C, afin de se rapprocher de la température des lignes et de ne pas endommager les joints. La pression moyenne de chloruration est d'environ 55 mbar, celle-ci peut légèrement varier en fonction du débit de $HCl_{(g)}$ envoyé dans le chlorureur.

Le chlorureur est purgé à l'Hydrogène ($H_{2(g)}$) après chaque utilisation afin d'évacuer l'HCl restant dans les lignes.



Figure II.7 : Chlorureur d'Aluminium, permettant la formation du précurseur $AlCl_{3(g)}$.

2.3. Réalisation d'un dépôt

La réalisation d'un dépôt se déroule en trois étapes :

- La préparation du réacteur (demandant environ 1h), comprenant le montage et les vérifications de sécurité :
 - S'assurer des quantités de gaz disponibles.
 - Vérifier le pH dans la centrale de neutralisation ($pH \approx 13$).
 - Vérifier le fonctionnement du système de refroidissement.
- Le cycle de dépôt, d'une durée de 5h à 8h.
- Le nettoyage de la machine, nécessitant entre 2h et 4h, selon les opérations de maintenance à effectuer et leur fréquence.

2.3.1 Montage du réacteur

Le réacteur peut être considéré comme un cylindre de 1250 mm de hauteur et 280 mm de diamètre. Les éléments constitutifs du réacteur sont essentiellement en graphite, en raison de sa grande stabilité thermique. Les différentes parties du réacteur sont décrites ci-dessous et schématisées sur la **figure II.8** :

- La « chambre de préchauffage », permettant aux gaz d'arriver dans la zone de dépôt à la température de consigne.
- Les « plateaux porte-substrats », sur lesquels sont placées les pièces à revêtir. Ces plateaux peuvent être remplacés par des cylindres en graphite, libérant ainsi l'espace dans le réacteur.
- La canne d'injection, en rotation (2 tr/min), et percée de trous uniformément répartis et distribuant les gaz sur chaque plateau.

Pour des raisons pratiques, le réacteur est décomposé en différentes zones. Tout d'abord Les zones z1, z2 et z3 contiennent les plateaux sur lesquels sont placés les échantillons. La zone 4 correspond à la chambre de préchauffage. Ces zones sont ensuite subdivisées en fonction de la position des échantillons par rapport à l'axe du réacteur, représenté par la canne d'injection des gaz. La zone proche de la canne est désignée par la lettre « c » et la zone en périphérie du réacteur par la lettre « p » (**figure II.8**).

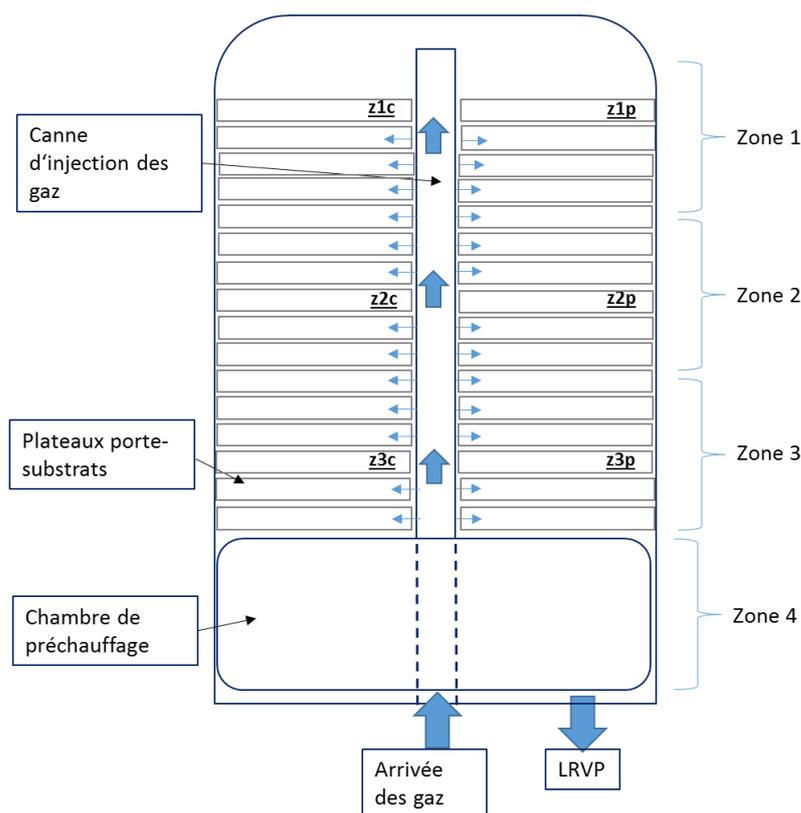


Figure II.8 : Montage du réacteur pour un cycle de dépôt.

2.3.2. Description d'un cycle de dépôt

La Bernex BXPro 325S étant une installation de production, elle est entièrement pilotée par une interface permettant la programmation de « recettes » décrivant les différentes étapes du dépôt. Un exemple de recette, établie pour un dépôt $Ti_{1-x}Al_xN$ est donné sur le **tableau II.2**. Les recettes sont programmées selon le schéma suivant :

- Le chauffage, réalisé sous atmosphère contrôlée ($H_{2(g)}$ et $N_{2(g)}$). Il n'est normalement pas possible d'injecter de l'Hydrogène dans le réacteur pour des températures inférieures à $600^{\circ}C$. Cette température constitue donc la limite basse de température de dépôt.
- L'étape de dépôt, proprement dite.
- La purge, sous flux d' $H_{2(g)}$ pour vider les lignes des gaz réactifs (précurseurs chlorés notamment) utilisés lors du dépôt.
- Le refroidissement rapide, également sous $H_{2(g)}$.

Chaque étape d'une recette doit comporter les informations suivantes :

- Son nom.
- Son « statut », permettant au système de savoir, pour une étape donnée, le jeu de vannes à ouvrir automatiquement, afin de diriger les gaz jusqu'aux différentes parties de la machine. Ce sont ces statuts qui assurent le bon fonctionnement de la machine.
- Les paramètres associés à cette étape : durée, température, pression et débits de gaz à envoyer dans le réacteur.

N°	Nom	Statut	Durée (min)	T° (°C)	P° (mbar)	H ₂ (LPM)	N ₂ (LPM)	CH ₄ (LPM)	N ₂ (LPM)	NH ₃ (LPM)	Cool Gas
1	heat up	BYPLPH	T heat	800	200	25	15		*	*	*
2	hold Byp	BYPLP	5	800	200	25	0		*	*	*
3	hold Dir	DIRLP	1	800	200	20			*	*	*
4	hold GX	DIRLPGXAUXP	10	800	200	20			5	*	*
5	hold GA	DIRLPGAAUXP	10	800	70	20			5	1	*
6	TiAlN	DIRLPGPAUXP	120	800	70	20			5	1	*
7	Purge GX	DIRLPGXAUXP	20	800	650	20			5	*	*
8	Purge Dir	DIRLP	1	800	650	20			5	*	*
9	Purge Byp	BYPLP	5	800	650	20			*	*	*
10	Cont	PRECOOL	0,1	*	*	*	*	*	*	*	*
11	Cool H ₂	COOL_H2	180	*	*	*	*	*	*	*	25
12	Cool N ₂	COOL_N2	30	*	*	*	*	*	*	*	30

Chauffage

Dépôt

Purge

Refroidissement

Tableau II.2 : Recette « type » permettant la réalisation d'un dépôt dans le réacteur Bernex BXPro 325S.

2.3.3. Fin du dépôt et nettoyage de la machine

Comme évoqué précédemment, chaque dépôt comporte une phase de purge. Suite à cette étape, le four est retiré (**figure II.9**) et l'enceinte de refroidissement est placée sur le réacteur jusqu'à un refroidissement complet de ce dernier.

Un nettoyage approfondi des lignes de sortie du réacteur est ensuite nécessaire afin d'éviter que les produits des réactions qui n'ont pas été éliminés lors de l'étape de purge n'attaquent les parties métalliques. Des particules de couleur jaune ou noires, pouvant être associées à des complexes $[\text{TiCl}_4(\text{NH}_3)_n]$ et à NH_4Cl peuvent également se former dans le réacteur [1]. La base du réacteur et les trappes de condensation doivent donc être frottées, rincées à l'eau et à l'alcool, puis séchées.



Figure II.9 : Manipulation du four à la fin de l'étape de dépôt (Crédit photo : Philippe Lemoine).

3. Dépôt TiN par CVD thermique

Le réacteur CVD utilisé ici est initialement destiné à la réalisation de revêtements durs (nitrure de titane, nitrures mixtes, dépôts multicouches...). Le TiN constitue le matériau de référence, notamment concernant le réacteur et le procédé; il est déposé à haute température ($\approx 1000^\circ\text{C}$) dans des mélanges gazeux $\text{TiCl}_{4(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$. Des revêtements ont donc été réalisés dans ces conditions afin de tester l'homogénéité en termes d'épaisseur, de structure et de morphologie des dépôts dans le volume du réacteur. Une étude paramétrique a ensuite été effectuée sur TiN afin d'établir l'influence de la température, de la pression de dépôt et du débit d'Azote sur les propriétés structurales et morphologiques des dépôts.

Les dépôts ont été réalisés à partir d' $\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ et $\text{TiCl}_{4(g)}$ sur des pions en carbure cimenté WC/Co et sur acier M2. La morphologie et l'épaisseur ont été analysées à l'aide d'un SEM-FEG Hitachi SU8030, avec une tension d'accélération de 10 kV. Les analyses structurales ont été réalisées par XRD, dans un système Bruker D8 Advance, fonctionnant en mode θ - 2θ et en utilisant la raie $k_{\alpha 1}$ du Cuivre ($\lambda=0,1541$ nm). La comparaison des intensités des pics obtenus avec les intensités « théoriques » des pics de la fiche JCPDS a permis de tracer l'évolution du coefficient de texture en fonction des paramètres testés. Le coefficient de texture, noté $CT_{(hkl)}$, est calculé à partir de l'équation (II.3) :

$$CT_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}}{1/n \sum I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (\text{II.3})$$

Avec $I_{(hkl)}$ l'intensité du pic expérimental considéré, $I_{0(hkl)}$ l'intensité de ce pic issue de la diffraction des poudres et n le nombre de pics considérés pour le calcul. L'orientation est dite préférentielle dans une direction donnée lorsque le coefficient de texture est supérieur à 1 [2].

3.1. Homogénéité dans le réacteur

L'homogénéité des dépôts a été étudiée en termes d'épaisseur, de morphologie et de structure. Le TiN a été déposé sur acier M2, à 1000°C et 700 mbar. Les paramètres utilisés sont donnés dans le **tableau II.3**.

	TiN
Durée de dépôt	300 min
Température	1000°C
Pression	700 mbar
TiCl₄(l)	2 mlpm*
N₂(g)	12 lpm
H₂(g)	20 lpm

*mlpm : millilitres par minute

Tableau II.3 : Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt du TiN (étude de l'homogénéité dans le volume du réacteur).

L'épaisseur a été déterminée au MEB sur une coupe polie et les résultats sont rassemblés **figure II.10**. La vitesse de croissance des dépôts le long du réacteur varie peu (entre 1,7 $\mu\text{m/h}$ dans la zone 1 et 2,0 $\mu\text{m/h}$ dans la zone 3). Une variation toute aussi faible est observée entre le « centre » du réacteur et la périphérie. Les micrographies révèlent une morphologie composée de grains polyédriques. Cette morphologie est en accord avec les observations de Wagner et al. sur des dépôts réalisés à 1000°C et à pression atmosphérique [3]. Compte tenu des dimensions du réacteur, les dépôts peuvent donc être considérés homogènes en épaisseur et en termes de morphologie dans les conditions testées ici.

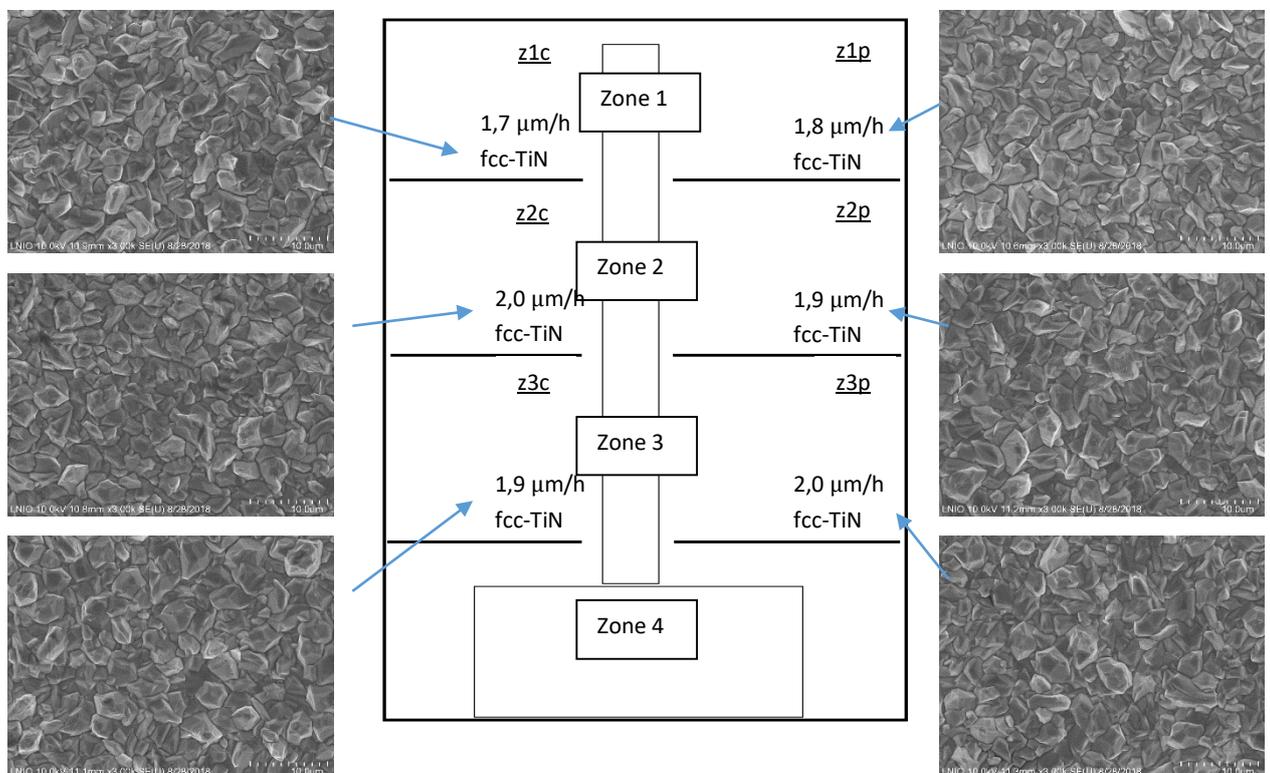


Figure II. 10 : Homogénéité en vitesse de dépôt, structure et morphologie de revêtement TiN dans le volume du réacteur.

La **figure II.11** présente trois diffractogrammes, correspondants aux zones z1p, z2p et z3c (**figure II.8**). On remarque la présence des pics correspondants aux plans {111} et {220} du TiN sur chacun des diffractogrammes. Un pic de faible intensité, repéré par une étoile, est présent à 55° et peut être attribué aux plans {220} de TiN obtenus avec la raie k_{β} du Cuivre. Un très léger pic, caractéristique des plans {200} de TiN est également observé.

Les pics correspondants aux plans {111} et {220} de TiN montrent des intensités similaires quelle que soit la zone étudiée. Les dépôts obtenus dans les conditions définies dans le **tableau II.3** sont donc homogènes en termes de structure.

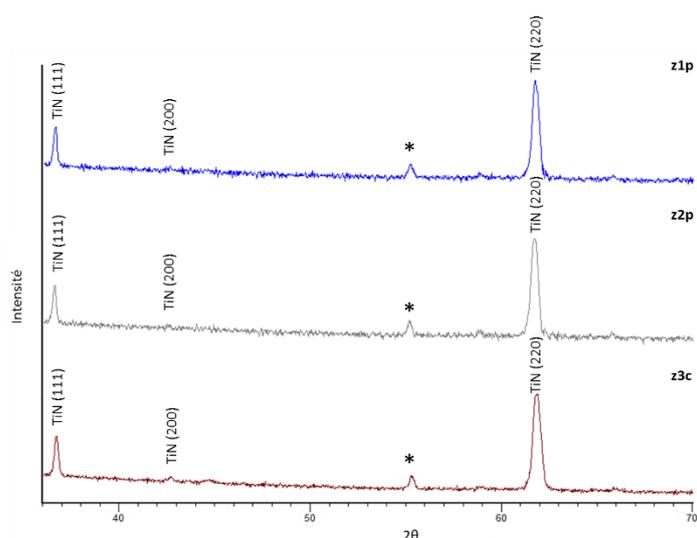


Figure II.11 : Diffractogrammes XRD obtenus sur des dépôts TiN dans les zones z1p, z2p et z3c du réacteur.

3.2. Influence de la température

Des revêtements TiN ont été déposés à 900°C, 950°C et 1000°C. La pression totale de dépôt a été fixée à 70 mbar afin de se rapprocher de la pression minimale atteignable dans notre système. Ces dépôts ont donc permis de tester les capacités de la pompe en vue de l'élaboration des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$, qui font l'objet du chapitre III. Les paramètres de dépôt sont donnés dans le **tableau II. 4**. Cette étude est réalisée sur des dépôts d'épaisseur d'environ 2 μ m.

	TiN
Durée de dépôt	45 min-180 min
Température	900°C; 950°C; 1000°C
Pression	70 mbar
TiCl₄(l)	2 mlpm*
N₂(g)	12 lpm
H₂(g)	20 lpm

*mlpm : millilitres par minute

Tableau II.4 : Paramètres d'élaboration du TiN à différentes températures.

3.2.1 Vitesse de croissance

Des vitesses de croissance de 0,7 µm/h, 1,1 µm/h et 2,8 µm/h ont été mesurées à 900°C, 950°C et 1000°C, respectivement. La **figure II.12** présente la courbe d'Arrhenius dont la pente donne une énergie d'activation de 177 KJ/mol. Une telle énergie d'activation (>100 KJ/mol) est généralement associée à une limitation du procédé par la cinétique de croissance [3, 4].

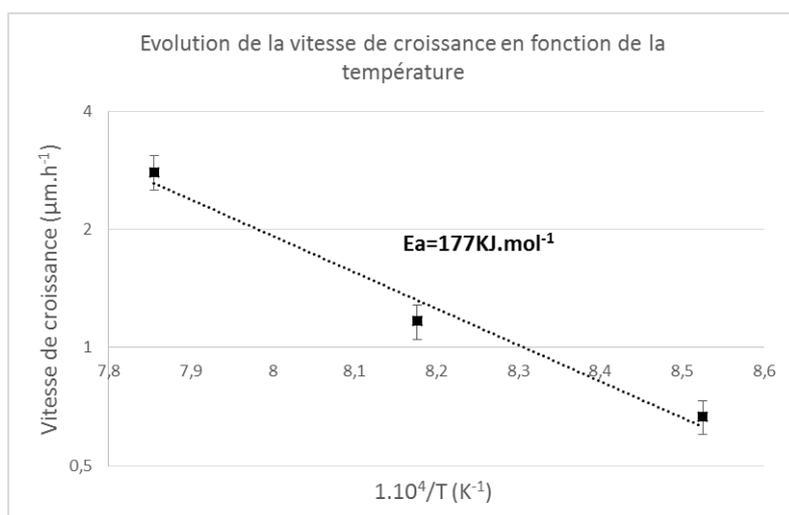


Figure II.12 : Courbe d'Arrhénius obtenue pour des dépôts TIN élaborés à des températures entre 900°C et 1000°C et une pression totale de 70 mbar.

3.2.2 Morphologie des dépôts

Les résultats des analyses MEB effectuées sur les revêtements déposés entre 900°C et 1000°C sont donnés sur la **figure II.13**. Des grains sous forme de plaques semblent croître dans le dépôt à 900°C (**figure II.13-a**). L'augmentation de la température jusqu'à 1000°C conduit à l'apparition de fines aiguilles (**figure II.13-b**). Ces observations ne permettent pas de conclure quant à l'évolution de la taille de grains sous l'effet de la température.

Des grains sous forme d'aiguille ont été reportés par plusieurs auteurs, dans des conditions de dépôt variables. Staia et al. ont par exemple montré l'obtention de cette morphologie pour

des dépôts élaborés à 900°C et 100 mbar [2], alors que Kuo et al. ont observé des aiguilles à 1000°C et à pression atmosphérique [5]. Il a également été démontré que la morphologie des couches TiN dépend de paramètres autres que la température et la pression de dépôt. Les pressions partielles des gaz ou encore le débit total semblent avoir un impact non négligeable sur la morphologie des couches. On peut donc supposer que la formation d'aiguilles dans nos dépôts à 1000°C et à 70 mbar est en partie liée à d'autres paramètres que la température et la pression totale.

De manière générale, une augmentation de la taille de grains est attendue avec une augmentation de la température de dépôt ou une sursaturation en espèces réactives plus faible (donc une diminution de leurs pressions partielles) [6]. Ici, à basse pression, l'apport en réactifs à la surface est favorisé et conduit à une plus forte sursaturation. On peut donc supposer que, malgré l'augmentation de la température, la sursaturation ne permet pas un grossissement sensible de la taille des grains.

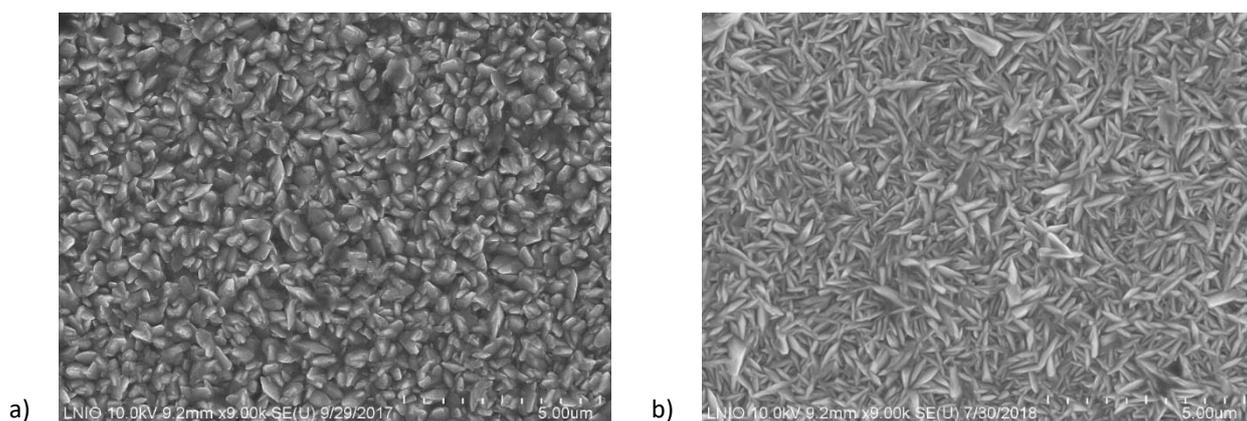


Figure II.13 : Morphologie des couches TiN déposées à des températures de (a) 900°C et (b) 1000°C et à une pression totale de 70 mbar.

3.2.3 Structure des dépôts

Les résultats des analyses XRD des revêtements déposés à 900°C, 950°C et 1000°C sont donnés sur la **figure II.14-a**. Ces diffractogrammes montrent la présence des plans {111}, {200} et {220} de TiN. Du fait de l'épaisseur des dépôts (2 µm), les pics relatifs au substrat (WC) sont prédominants et sont repérés par une étoile. On note également la présence de nombreux pics attribués à des carbures formés dans le substrat sous l'effet de la température de travail. Il s'agit des phases W₆Co₆C dès 900°C, et W₃Co₃C à partir de 950°C. La formation de la phase β-Co a également été observée.

L'évolution des coefficients de texture en fonction de la température de dépôt est donnée sur la **figure II.14-b**. On note une très faible intensité des pics {200} en comparaison à ceux de la

fiche JCPDS de TiN (n°00-38-1420). A 900°C, la croissance des plans {220} et {111} parallèlement à la surface du substrat est favorisée. L'augmentation de la température jusqu'à 1000°C entraîne une augmentation franche du coefficient de texture des plans {111}.

De manière générale, une augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité des adatoms à la surface du dépôt et à la formation des plans thermodynamiquement stables comme {200} [7]. Ces plans possèdent une densité surfacique supérieure à celle des autres plans de la structure NaCl, tels que les plans {111}. On peut également supposer qu'une augmentation de la pression totale, qui conduit à une plus faible sursaturation en espèces réactives, favorise la croissance des plans « stables ». Dans le cas présent, à basse pression, la mobilité des espèces n'est pas suffisante, et ce quelle que soit la température. Par ailleurs, d'après la littérature, les plans {200} deviennent majoritaires pour des températures de l'ordre de 1100°C-1200°C [7,8]. Les conditions de température et de pression utilisées ici semblent donc relativement éloignées de celles permettant une croissance parallèlement à la surface du substrat des plans les plus stables thermodynamiquement. La croissance préférentielle parallèlement à la surface du substrat de plans « moins stables » tels que {111} peut ainsi être observée.

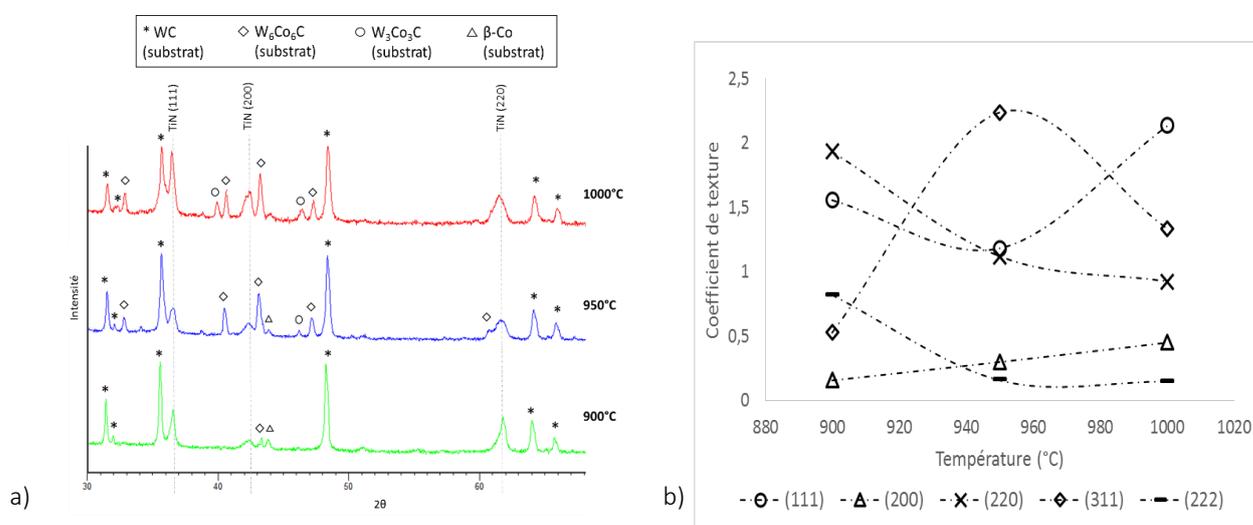


Figure II.14 : Résultats des analyses XRD des couches déposées à 70 mbar et à 900°C, 950°C et 1000°C : a) Diffractogrammes XRD ; b) Evolution des coefficients de texture calculés pour les plans {111}, {200}, {220}, {311} et {222}.

La **figure II.15** met en évidence le fait que l'augmentation de l'épaisseur, à 1000°C, conduit à une forte augmentation du coefficient de texture des plans {220}. Néanmoins, cette orientation préférentielle peut être expliquée par la température de 1000°C favorisant une meilleure dissociation d' $N_{2(g)}$ et donc favorisant la croissance des plans {220} parallèlement à la surface du substrat. On peut donc supposer que l'épaisseur des dépôts relatifs à la **figure**

II.14 n'est pas suffisante pour conclure quant à l'orientation préférentielle. Ces observations sont en accord avec les résultats de Cheng et al. [8] qui ont aussi observé l'orientation préférentielle {111} pour de faibles épaisseurs. Un changement d'orientation préférentielle intervenait ensuite pour de plus fortes épaisseurs.

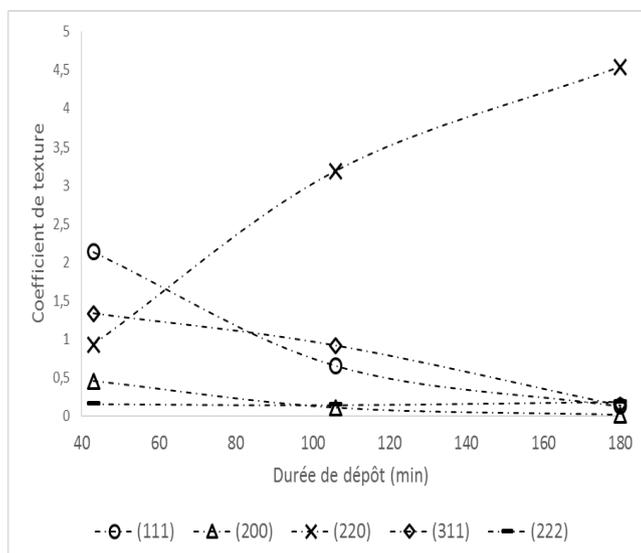


Figure II.15 : Evolution des coefficients de texture calculés à partir des diffractogrammes des couches déposées à 1000°C et 70 mbar pour des temps de dépôt variant de 45 min à 180 min. Ces coefficients ont été calculés pour les plans {111}, {200}, {220}, {311} et {222}.

3.3. Influence de la pression

L'influence de la pression sur la vitesse de croissance et la structure des dépôts a été étudiée sur des dépôts TiN élaborés à 70 mbar, 200 mbar, 350 mbar, 500 mbar et 700 mbar. Le **tableau II.5** résume les paramètres utilisés pour ces dépôts.

	TiN
Durée de dépôt	105 min-180 min
Température	1000°C
Pression	70-700 mbar
TiCl_{4(l)}	2 mlpm*
N_{2(g)}	12 lpm
H_{2(g)}	20 lpm

*mlpm : millilitres par minute

Tableau II.5 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les dépôts TiN à différentes pressions.

3.3.1 Vitesse de croissance

L'épaisseur des dépôts a été fixée à environ 5 μm . La vitesse de croissance (**figure II.16-a**) reste relativement constante à basse pression mais une forte diminution est observée au-delà de 350 mbar. La dépendance de la vitesse de dépôt vis-à-vis de la pression totale peut être complexe à interpréter, du fait notamment de l'influence majeure de la pression sur les mécanismes de transport des gaz.

De manière générale, la vitesse de croissance diminue quand la pression totale de travail augmente [9]. Une pression faible favorise, à une température donnée, le transport des espèces vers la surface, conduisant à une vitesse de croissance plus élevée, qui sera limitée par la cinétique de dépôt [6, 8]. Cette évolution est tracée sur la **figure II.16-b** [10]. En régime cinétique, la vitesse de croissance dépend essentiellement de la température et les changements de pression n'ont donc que peu d'influence. En revanche, en régime diffusionnel, c'est l'apport en réactif à la surface qui détermine la vitesse de croissance. Dans le cas présent, à basse pression, la formation du dépôt est limitée par la cinétique. En revanche, à haute pression (au-delà de 350 mbar), le système est limité par la diffusion et le faible apport d'espèces actives à la surface conduit à une diminution de la vitesse de croissance.

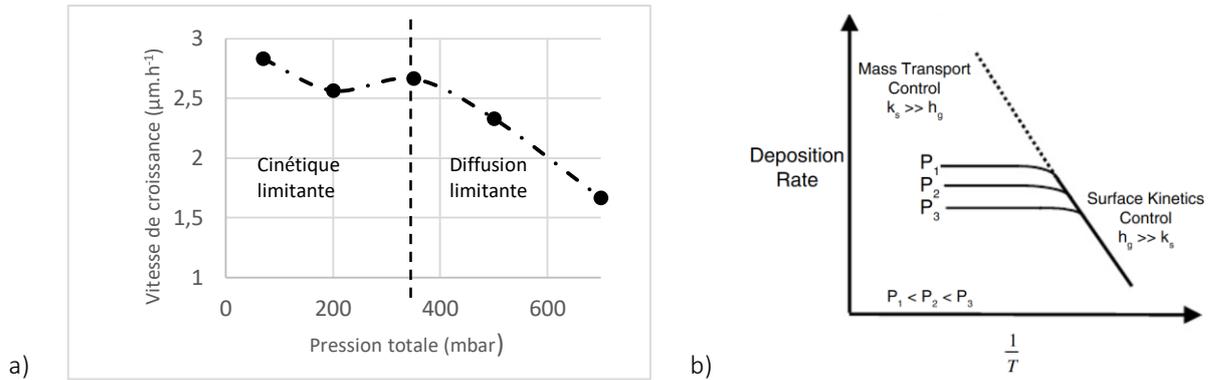


Figure II.16 : a) Evolution de la vitesse de croissance des couches TiN déposées à 1000°C en fonction de la pression totale; b) Evolution de la vitesse des dépôts élaborés par CVD thermique, en fonction de la température, à différentes pressions (d'après [10]).

3.3.2 Morphologie des dépôts

Des grains sous forme d'aiguilles ont été observés sur les dépôts jusqu'à 350 mbar (**figure II.17-a**). L'augmentation de la pression totale conduit à la formation de grains polyédriques (**figure II.17-b**). On note également un grossissement des grains avec l'augmentation de la pression de dépôt.

Comme évoqué précédemment, la présence d'aiguilles a été rapportée par plusieurs auteurs [1, 6]. La formation de grains polyédriques a également été observée dans la littérature pour des dépôts obtenus à pression atmosphérique [3]. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus dans cette étude.

Le grossissement des grains peut être expliqué par un changement de régime limitant à partir de 350 mbar. En augmentant la pression totale de dépôt, le système devient limité par la diffusion des espèces dans la couche limite. Les espèces à la surface sont donc plus mobiles et la croissance des grains est moins limitée.

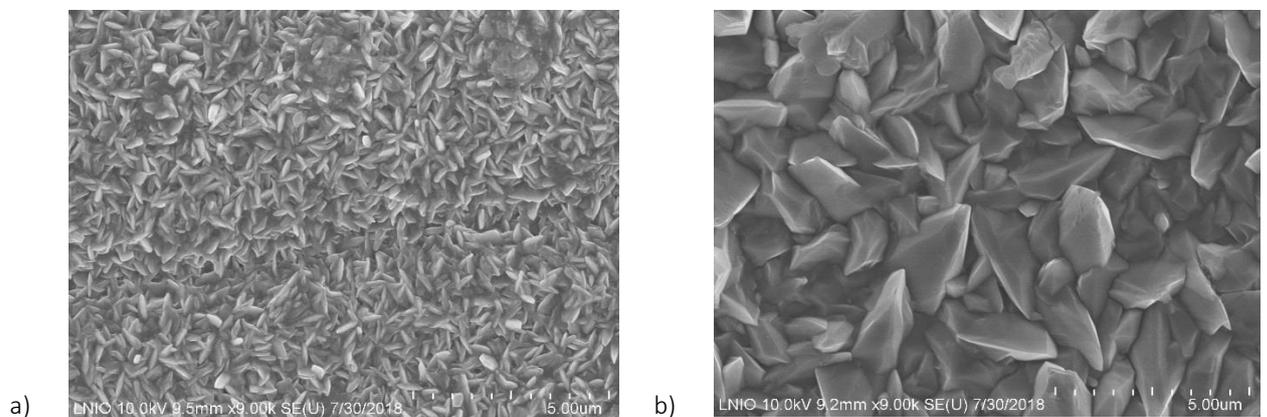


Figure II.17 : Morphologie des couches TiN déposées à 1000°C et a) 350 mbar ; b) 700 mbar.

3.3.3 Structure des dépôts

La **figure II.18-a** présente les résultats des analyses XRD. On note là encore la présence des pics correspondants aux phases WC, W₆Co₆C, W₃Co₃C et β-Co, formées dans le substrat. La **figure II.18-b** présente l'évolution des coefficients de texture pour les plans {111}, {200}, {220}, {311} et {222}. A 70 mbar, la croissance des plans {220} parallèlement à la surface semble fortement favorisée. Bien qu'une augmentation de la pression de dépôt conduise à une diminution du coefficient de texture des plans {220}, la croissance de ces plans reste favorisée à 700 mbar. Ces résultats obtenus à haute pression sont difficiles à expliquer. On remarque en revanche une légère augmentation du coefficient de texture des plans {200} alors que celui des plans {220} semble diminuer. Comme évoqué précédemment, une augmentation de la pression totale de dépôt favorise la croissance des plans denses tels que {200} [8], ce qui est cohérent avec les résultats observés ici.

Cependant, le coefficient de texture des plans {200} reste très faible. Les effets de la pression et de la température sur la croissance des plans étant fortement liés, on peut supposer que, même à haute pression, la température de dépôt utilisée ici n'est pas assez élevée pour favoriser la croissance des plans thermodynamiquement stables.

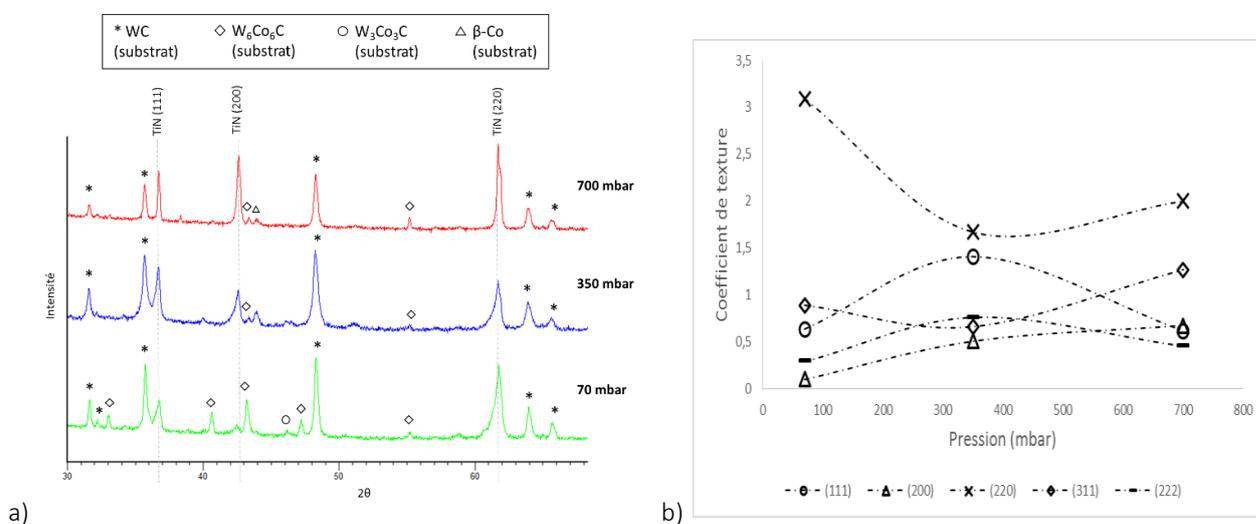


Figure II.18 : Analyses XRD menées sur les couches déposées à 1000°C et à 70 mbar, 500 mbar et 700 mbar : a) Diffractogrammes ; b) Coefficients de texture calculés pour les plans {111}, {200} et {220}.

3.4. Influence du débit d'azote (N_{2(g)})

Les débits de gaz utilisés en CVD jouent, au même titre que la température et la pression, un rôle significatif lors de l'élaboration des revêtements. Ici, l'influence du débit d'Azote a été étudiée entre 8 lpm et 16 lpm. Cette variation va modifier la pression partielle d'Azote dans

l'enceinte et, plus faiblement, le débit total de gaz. Les conditions de dépôt sont données dans le **tableau II.6**.

	TiN
Durée de dépôt	180 min
Température	1000°C
Pression	500 mbar
TiCl_{4(l)}	2 mlpm*
N_{2(g)}	8 lpm – 16 lpm
H_{2(g)}	20 lpm

*mlpm : millilitres par minute

Tableau II.6: Tableau récapitulatif des paramètres utilisés pour les dépôts TiN à différents flux d'N_{2(g)}.

3.4.1 Vitesse de croissance

La variation du débit d'N_{2(g)} entre 8 lpm et 16 lpm n'a pas d'influence sur la vitesse de croissance des couches, avec environ 2,3 µm/h pour tous les débits testés. De manière générale, la littérature montre que l'augmentation du débit d'azote dans le réacteur conduit à une augmentation de la vitesse de dépôt [3, 4-6]. Cependant, ces études ont été menées dans un système contrôlé par la cinétique de réaction [5]. Aux vues des résultats précédents, il semble que les dépôts étudiés ici (à 1000°C et 500 mbar) aient été effectués dans un système limité par le transport de masse. Il est donc difficile de comparer les résultats à ceux de la littérature. On peut également supposer que la plage de variation d'N_{2(g)} testée ici ne permet pas d'observer de variation significative de la vitesse de croissance.

3.4.2 Morphologie des dépôts

Les analyses MEB réalisées sur les couches déposées entre 8 lpm et 16 lpm d'azote sont présentées sur la **figure II.19**. La variation du débit d'N_{2(g)} dans la plage étudiée ici ne semble pas avoir d'influence significative sur la morphologie des couches. Une morphologie montrant des grains polyédriques a ainsi été obtenue quel que soit le débit d'N_{2(g)}. Ce type de morphologie est cohérente avec celles obtenues dans la littérature pour des dépôts réalisés à haute pression [1, 2, 6].

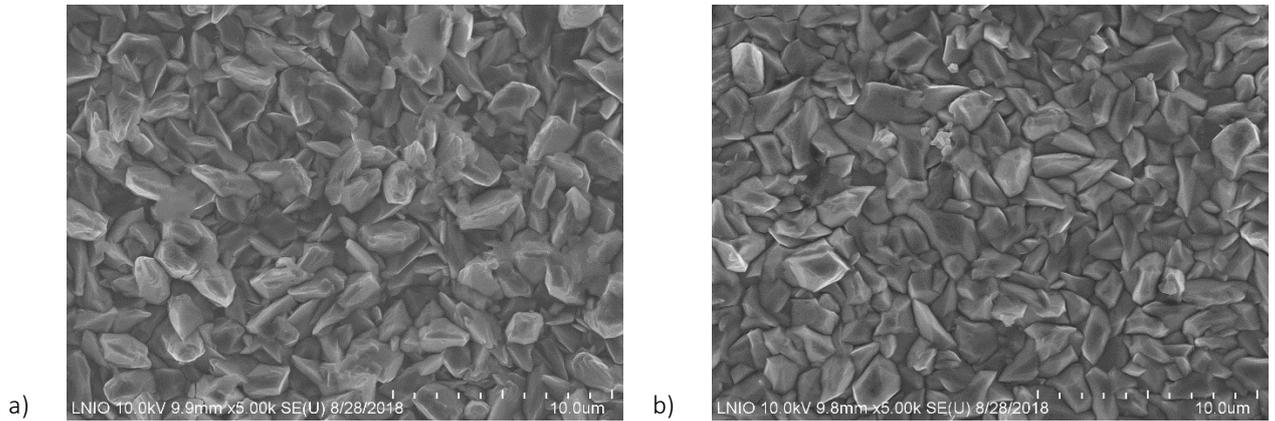


Figure II.19 : Morphologie des couches TiN déposées à 1000°C, 500 mbar et des débits d' $N_2(g)$ variables: a) 8 lpm d' $N_2(g)$; b) 16 lpm d' $N_2(g)$.

3.4.3 Structure des dépôts

Les résultats des analyses XRD effectuées sur les dépôts à 8 lpm et 16 lpm d' N_2 sont visibles sur la **figure II.20**. Là encore, l'augmentation du débit d' $N_2(g)$ n'a pas d'influence significative sur la structure des dépôts. Une légère augmentation de l'intensité des pics correspondants aux plans {200} et {111} est cependant observée avec l'augmentation du débit d' $N_2(g)$. Des pics correspondants aux phases WC et W_6Co_6C , formées dans le substrat, sont également présents.

D'après Cheng et al, l'augmentation des pressions partielles d' $N_2(g)$ aurait un impact similaire à celui de la température sur la morphologie et la microstructure des dépôts [7]. Une augmentation de la température conduit généralement à des structures plus proches de l'équilibre, dont les spectres XRD montrent la présence des pics {111} et {200} de forte intensité. Ces observations peuvent donc permettre d'expliquer la légère augmentation de l'intensité des pics {111} et {200} pour les dépôts réalisés avec un débit d' $N_2(g)$ élevé.

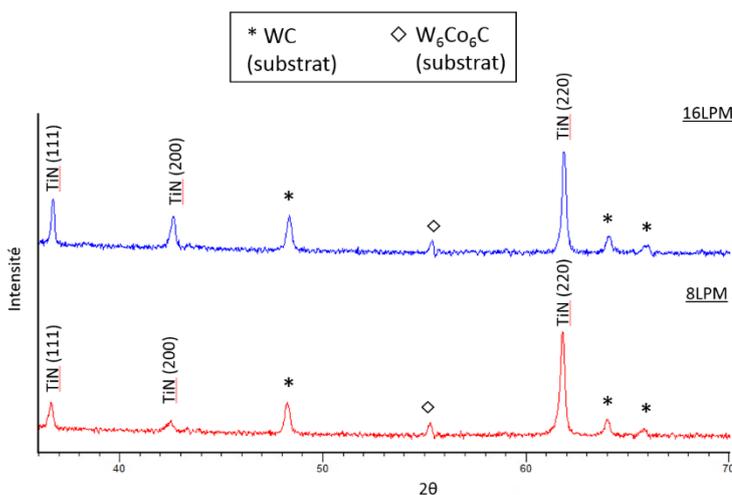


Figure II.20 : Diffractogrammes XRD obtenus sur les couches déposées avec des débits d' $N_2(g)$ variables: a) 8 lpm d' $N_2(g)$; b) 16 lpm d' $N_2(g)$.

4. Calculs thermodynamiques

Des calculs thermodynamiques ont été effectués dans le système Ti-Al-N afin de définir les tendances à suivre pour le dépôt de revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$. La nature des phases et le taux d'aluminium à l'équilibre thermodynamique ont ainsi pu être déterminés. Les résultats de ces simulations sont comparés aux résultats expérimentaux dans le chapitre III. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel « FactSage® », permettant de définir les phases thermodynamiquement stables dans des conditions données. Ce logiciel a recours à différentes bases qui définissent les données thermodynamiques des différentes phases. Ces bases peuvent être adaptées à partir des résultats de la littérature afin de reproduire le plus fidèlement possible le système étudié. Les principes de fonctionnement de « FactSage® » sont décrits plus en détail dans la partie 4.1.

Les calculs se sont donc déroulés de la façon suivante :

- Détermination des bases de données.
- Simulation de la chloruration de l'Aluminium par HCl.
- Simulation du dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$.

4.1 Principe de fonctionnement de Factsage

« Factsage® », comme beaucoup de logiciels de calcul thermodynamique, repose sur la minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs du système afin de prévoir les phases stables et susceptibles de se former dans des conditions de température et pression données. L'enthalpie libre de chaque phase s'exprime alors de différentes manières selon qu'il s'agisse d'un corps pur, d'un gaz, d'un composé défini ou d'une solution solide

- L'énergie libre des corps purs et des composés définis est exprimée à partir des données présentes dans les tables SGTE [11]. Elle peut être exprimée en fonction de la température, par la relation suivante (II.4):

$$G_i(T) = a + b.T + c.T.\ln T + d.T^2 + \frac{e}{T} + f.T^3 \quad (\text{II.4})$$

Où T est la température et a, b, c, d, e, f sont des coefficients dont les valeurs sont données dans la base de donnée STGE [12]; i l'élément considéré.

- Les solutions solides sont, elles, exprimées en sommant les enthalpies libres des corps purs et du mélange (II.5) :

$$G_{sol} = \sum_i x_i G_i + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_{i,j} x_i x_j L_x \quad (\text{II.5})$$

Avec x_i et x_j les fractions des phases i et j , G_i l'enthalpie libre du corps pur, R est la constante des gaz parfaits ($=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$) et L_x le parameter d'interaction.

- Les phases à l'état liquide sont, elles, calculées selon le modèle de la solution idéale, c'est-à-dire sans le terme faisant apparaître le paramètre d'interaction.
- En ce qui concerne les phases gazeuses, elles sont exprimées telles que (II.6):

$$G_{gaz} = G_i + RT \ln P_i \quad (\text{II.6})$$

Avec P_i la pression partielle de l'espèce considérée.

Le logiciel calcule ensuite le lot de valeurs n_i , x_i et P_i minimisant l'enthalpie libre totale du système exprimée telle que (II.7):

$$G = \sum n_i \cdot G_i + n_i \cdot G_{sol} + n_i \cdot G_{gaz} \quad (\text{II.7})$$

4.2. Détermination des bases de données dans le système Ti-Al-N

Comme défini dans le chapitre I, l'une des particularités du système Ti-Al-N est la possibilité de former la phase métastable fcc-AlN, conduisant à la formation de la phase fcc-Ti_{1-x}Al_xN observée expérimentalement. Plusieurs bases de données ont donc été testées afin de décrire les phases formées dans les conditions stables et dans les conditions métastables. La pertinence des bases utilisées est vérifiée en traçant les diagrammes de phases ternaires à différentes températures et en s'assurant que les phases formées sont bien celles attendues.

4.1.1. Diagramme stable

Depuis de nombreuses années, plusieurs études ont permis de définir le système Ti-Al-N et l'étude la plus complète semble être celle établie par Chen et Sundman en 1998 [13], en bon accord avec les données expérimentales. La modélisation du système stable réalisée ici a donc été effectuée à partir de ces données.

Les diagrammes ont été calculés pour des températures allant de 500°C à 1000°C. Pour exemple, le diagramme stable calculé à 800°C est donné sur la **figure II.21**. L'équilibre TiN-AlN est délimité par les phases stables hcp-AlN et fcc-TiN. Un mélange biphasé de ces deux phases est obtenu quel que soit le taux d'Aluminium. On note également la présence de composés définis TiAl₃, TiAl₂ et Ti₃Al ainsi que des composés ternaires Ti₂AlN (τ_2) et Ti₃AlN (τ_3). Cependant, il semble que les pressions partielles d'Azote nécessaires à la formation de ces composés soient très en-dessous de celles couramment utilisées en CVD [14]. Seules les phases fcc-TiN et hcp-AlN devraient donc être déposées expérimentalement.

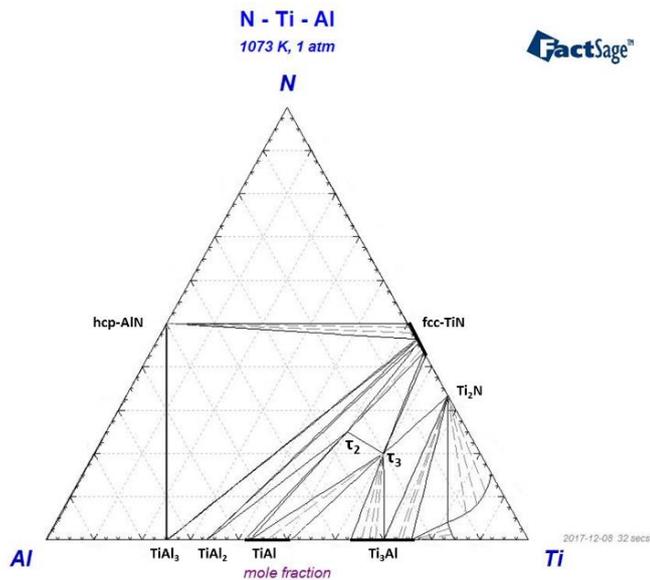


Figure II.21 : Diagramme stable Ti-Al-N calculé à 800°C à pression atmosphérique.

4.2.2. Diagrammes métastable

La modélisation du diagramme métastable a été réalisée en considérant un équilibre entre la phase métastable fcc-AlN et la phase fcc-TiN. Les données utilisées sont identiques à celles utilisées pour la construction du diagramme stable, hormis pour la description de la phase fcc-AlN. Les données utilisées pour cette phase sont tirées des travaux de Zhou et al. [15].

Là encore, les diagrammes ont été calculés entre 500°C et 1000°C. Le diagramme métastable obtenu à 800°C est donné sur la **figure II.22**. On observe un mélange des phases fcc-TiN et fcc-AlN ainsi que la présence des solutions solides fcc-Al(Ti)N et fcc-Ti(Al)N. En comparaison au diagramme stable, on note la disparition des équilibres biphasés TiN/Ti₃Al₂N₂ et TiN/Ti₂AlN au profit de l'équilibre triphasé TiN/Ti₂AlN/Ti₂N. Ceci s'explique par le fait que la phase fcc-TiN est ici considérée comme un composé défini et non comme une solution solide.

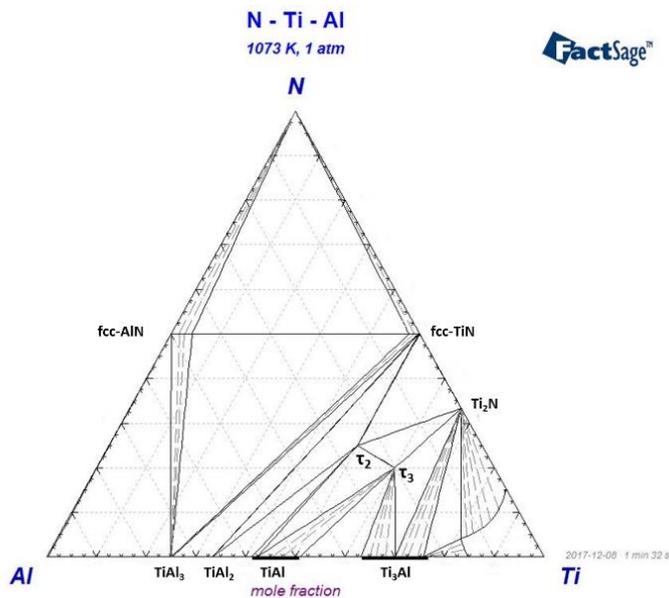


Figure II.22 : Diagramme métastable Ti-Al-N calculé à 800°C.

4.3. Simulation de la chloruration d'Al par HCl

La chloruration de l'Aluminium par $\text{HCl}_{(g)}$ a été rapportée par plusieurs auteurs [11, 13, 14]. Elle conduit à la formation de chlorures d'Aluminium tels qu' $\text{AlCl}_{3(g)}$, $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$, $\text{AlCl}_{2(g)}$ et $\text{AlCl}_{(g)}$. Les espèces $\text{AlCl}_{3(g)}$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$ sont les précurseurs typiquement recherchés pour les dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Ces calculs vont donc permettre de vérifier que les conditions de chloruration utilisées expérimentalement (environ 330°C et 55 mbar) sont adaptées à la formation de ces chlorures.

Des calculs simulant le passage d' $\text{HCl}_{(g)}$ sur Al ont donc été menés afin de mettre en évidence l'influence de la température et de la pression sur la nature des espèces formées. Ces simulations ont été réalisées avec un débit d' $\text{HCl}_{(g)}$ du même ordre de grandeur que ceux utilisés expérimentalement et en prenant en compte la présence d' $\text{H}_2_{(g)}$.

4.3.1 Influence de la température

La chloruration d'Al par $\text{HCl}_{(g)}$, en présence d' $\text{H}_2_{(g)}$, a été testée entre 200°C et 800°C pour une pression de 55 mbar. La **figure II.23** présente les quantités molaires des espèces formées par chloruration. Seules les espèces en quantité supérieure à 10^{-10} mol sont présentées.

La quantité d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ formée est maximale pour des températures comprises entre 300°C et 650°C. La quantité d' $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$ diminue quant à elle avec l'augmentation de la température. On remarque également que la quantité d'espèces « indésirables » comme $\text{HCl}_{(g)}$ augmente avec

la température. Ces évolutions sont en accord avec les modélisations disponibles dans la littérature [11, 13].

A 330°C, le mélange gazeux est essentiellement composé des espèces $\text{AlCl}_3(\text{g})$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$. $\text{HCl}(\text{g})$ est quant à lui présent en quantité négligeable (10^{-8} - 10^{-9} mol). Ces résultats justifient donc le fait de se placer expérimentalement à environ 330°C pour réaliser la chloruration de l'aluminium par $\text{HCl}(\text{g})$.

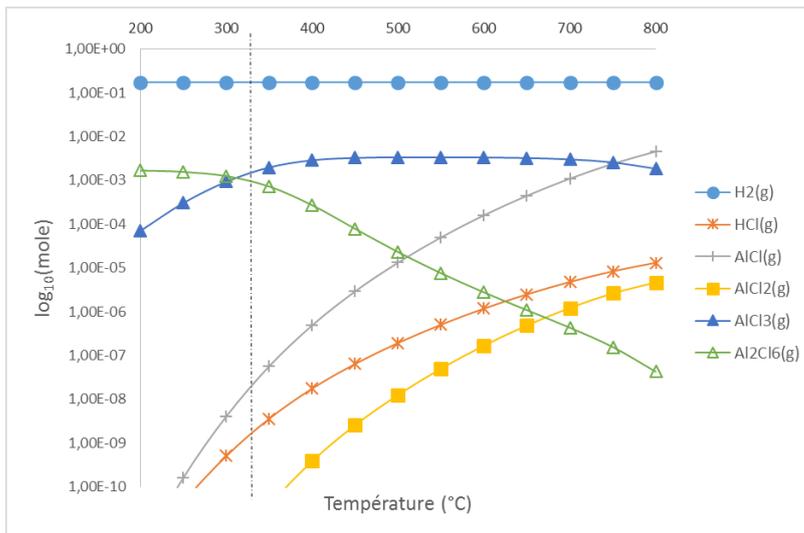


Figure II.23 : Simulation de la chloruration d'Al par $\text{HCl}(\text{g})$ entre 200°C et 800°C, pour une pression de 55 mbar.

4.3.2 Influence de la pression

L'effet de la pression a été testé à une température de 330°C et entre 5 mbar et 500 mbar (**figure II.24**). Les quantités formées restent relativement stables pour toutes les espèces, quelle que soit la pression. A 55 mbar, les espèces majoritaires sont $\text{AlCl}_3(\text{g})$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.

Cette pression de chloruration de 55 mbar utilisée expérimentalement est donc adaptée pour les dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$, utilisant principalement $\text{AlCl}_3(\text{g})$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.

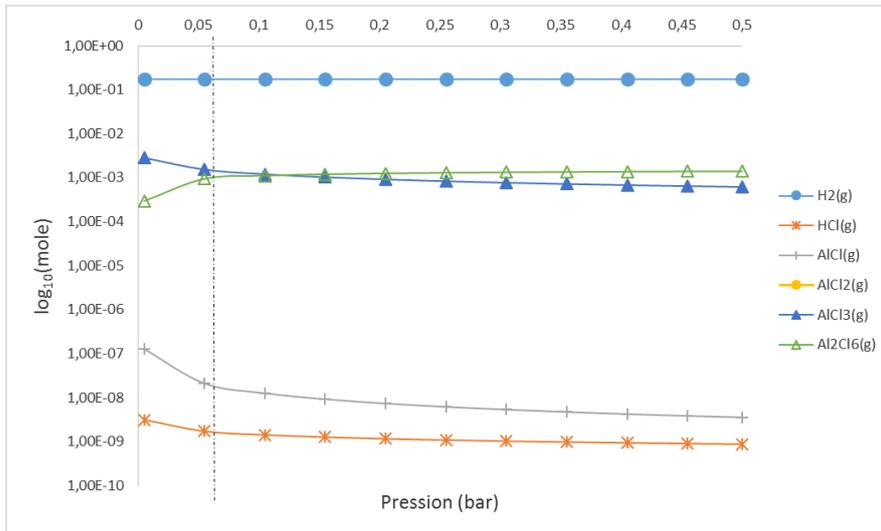


Figure II.24 : Simulation de la chloruration d'Al par HCl(g) entre 5 mbar et 500 mbar, à une température de 330°C.

4.4. Simulation du dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$

La simulation du dépôt de $Ti_{1-x}Al_xN$ a été réalisée afin d'étudier principalement l'influence de certains paramètres sur le taux d'Aluminium obtenu dans les couches. Ces calculs ont été effectués avec les différentes bases de données définies précédemment et à partir d'un mélange $TiCl_{4(g)}$, $AlCl_{3(g)}$, $H_{2(g)}$, $NH_{3(g)}$ et $N_{2(g)}$. Afin de simplifier les calculs, il a été considéré que seul $AlCl_{3(g)}$ résultait de l'étape de chloruration. La quantité molaire d' $AlCl_{3(g)}$ a été fixée à un tiers de la quantité d' $HCl_{(g)}$, en considérant que la totalité d' $HCl_{(g)}$ était consommé pour former $AlCl_{3(g)}$. Les quantités de toutes les autres espèces sont les mêmes que celles utilisées expérimentalement.

Les diagrammes présentés dans la partie 4.1 prévoient la formation d'un mélange biphasé fcc-TiN + hcp-AlN, pour la base de données stable ; et d'un mélange biphasé fcc-TiN + fcc-AlN, pour la base de données métastable. Cependant, on considère qu'expérimentalement, les cinétiques de formation de ces phases conduiront à la formation de la phase $Ti_{1-x}Al_xN$. Les résultats de la simulation sont donc présentés comme si une seule phase $Ti_{1-x}Al_xN$ était formée. Le taux d'Aluminium « x » est alors défini comme le rapport molaire $Al/(Al+Ti)$.

Le rendement de formation de fcc-TiN est défini comme la quantité molaire de fcc-TiN formée sur la quantité molaire de $TiCl_{4(g)}$ présente dans le mélange gazeux de départ. Les rendements de formation d'hcp-AlN et fcc-AlN sont définis de la même façon, à partir des quantités molaires d'hcp-AlN et fcc-AlN formées et de la quantité molaire d' $AlCl_{3(g)}$ initiale.

L'influence des rapports molaires $TiCl_{4(g)}/AlCl_{3(g)}$, $NH_{3(g)}/(TiCl_{4(g)}+AlCl_{3(g)})$, $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ a été évaluée dans les mêmes conditions que l'étude expérimentale, c'est-à-dire pour 800°C et 40

mbar (la plus faible pression atteignable avec notre système). Une variation de la pression totale ne semble pas avoir d'influence sur le taux d'Aluminium calculé.

Les plages de variation des différents rapports sont les suivantes :

- Le rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ varie de 0,17 à 5 (en fixant les rapports $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ à 0,88 et $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$ à 0,02).
- Le rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ varie de 0,1 à 4 (en fixant les rapports $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ à 0,85 et $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$ à 0,02).
- Le rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$ varie de 0,001 à 0,1 (en fixant les rapports $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ à 0,85 et $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ à 0,88).

4.4.1 Influence du rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$

L'évolution des taux d'Aluminium calculés en fonction du rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ est donnée sur la **figure II.25-a**. Les courbes obtenues pour les bases stable et métastable montrent des profils similaires. Une augmentation du rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$, conduit à une augmentation du taux d'Aluminium.

Dans le cas de la base stable, une augmentation du taux d'Aluminium est observée dès les premiers rapports testés, alors qu'il faut attendre des rapports supérieurs à 0,8 pour observer une augmentation nette du taux d'Aluminium avec la base métastable. En effet, la base métastable ne prend en compte que la phase fcc-AlN et ne prévoit pas la formation de la phase stable hcp-AlN. On peut donc supposer que la phase fcc-AlN, moins stable que hcp-AlN, nécessite une quantité d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ plus élevée dans la phase gazeuse pour être formée.

Ces observations sont cohérentes avec l'évolution des rendements de formation des phases fcc-AlN, hcp-AlN et fcc-TiN, présentée sur la **figure II.25-b**. On remarque que les rendements de formation de fcc-TiN, pour les bases stable et métastable, sont de 100% quel que soit le rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$. La totalité du $\text{TiCl}_{4(g)}$ présent dans le mélange gazeux initial a donc réagi pour former fcc-TiN. Le rendement de formation des phases hcp-AlN et fcc-AlN, quant à lui, augmente avec l'augmentation du rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$.

Des rapports molaires $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ élevés sont donc nécessaires si l'on souhaite obtenir des couches riches en Aluminium.

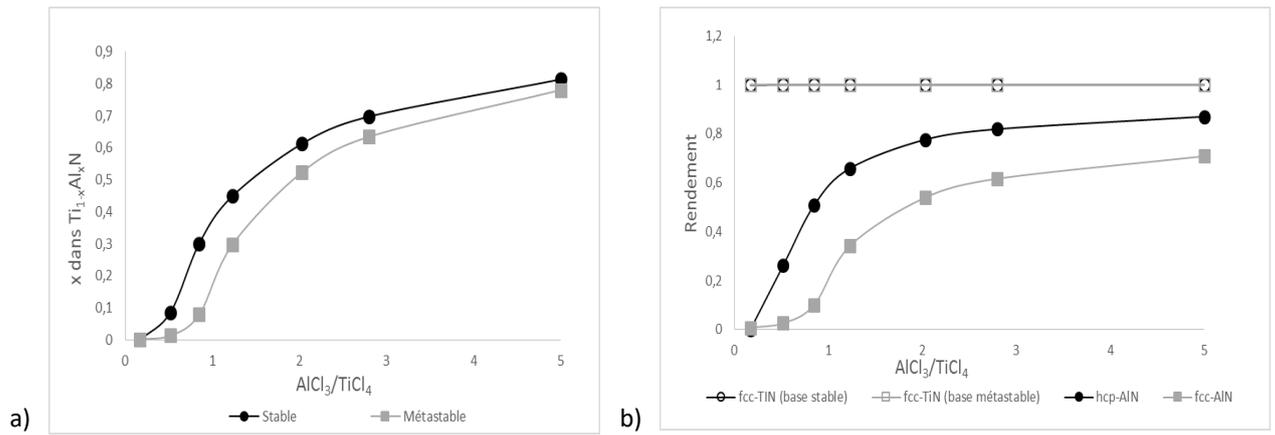


Figure II.25: a) Evolution des taux d'Aluminium calculés en fonction du rapport $AlCl_3/TiCl_4$, à $800^\circ C$ et 40 mbar , avec les bases de données stable et métastable ; b) Evolution des rendements de formation des phases fcc-TiN (bases stable et métastable), hcp-AIN (base stable) et fcc-AIN (base métastable).

4.4.2 Influence du rapport $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$

La **figure II.26** présente les évolutions des taux d'aluminium calculés pour les bases de données stable et métastable en fonction du rapport molaire $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$. Les résultats sont similaires à ceux obtenus en étudiant l'influence du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$. On note donc une augmentation du taux d'Aluminium avec le rapport $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$. Les valeurs obtenues avec la base métastable restent inférieures à celles obtenues avec la base stable.

Comme dans le cas précédent, le rendement de formation de fcc-TiN (non présenté) est maximal quel que soit le rapport $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ testé. L'augmentation du taux d'Aluminium est donc uniquement liée à l'augmentation du rendement de formation des phases hcp-AIN et fcc-AIN. L'évolution des rendements de formation des différentes phases n'est donc pas présentée ici.

Des taux d'Aluminium élevés dans les couches $Ti_{1-x}Al_xN$ pourront donc être obtenues avec un rapport molaire $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ élevé.

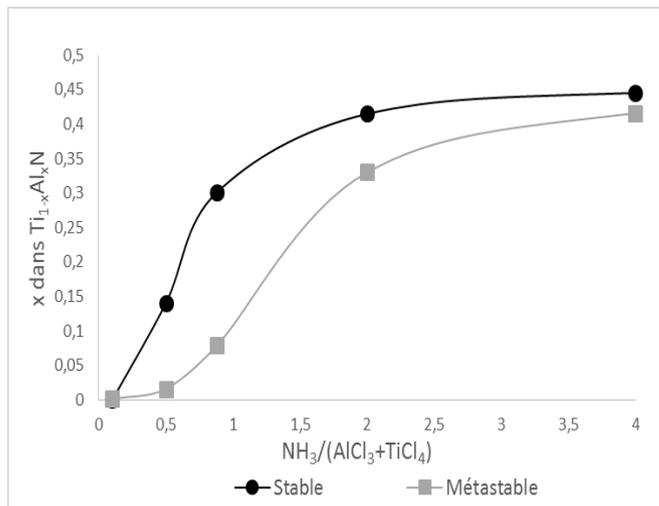


Figure II.26: a) Evolution des taux d'Aluminium calculés en fonction du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$, à 800°C avec les bases de données stable et métastable.

4.4.3 Influence du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$

Les taux d'aluminium obtenus pour les bases stable et métastable ont été tracés en fonction du rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ (**figure II.27**). Les taux d'Aluminium calculés avec la base métastable restent inférieurs à ceux obtenus avec la base stable. Comme dans les cas précédents, l'évolution du taux d'Aluminium est cohérente avec l'évolution des rendements de formation des phases hcp-AlN et fcc-AlN. Ces rendements ne sont donc pas présentés ici.

On note une chute du taux d'Aluminium avec l'augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$. Ces observations ne sont pas cohérentes avec les travaux disponibles dans la littérature [11, 15]. L'influence du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ a en effet été étudiée par Anderbouhr et al., à partir d'une base de données similaire à la base métastable utilisée ici et, d'après leurs calculs, une augmentation du rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ conduirait à une augmentation du taux d'Aluminium. Cependant, dans leur cas, l'augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ induisait une augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$. Ceci peut donc expliquer l'augmentation du taux d'Aluminium dans leur étude.

Ici, l'influence du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ est évaluée en gardant constant les rapports $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$. L'augmentation du rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$, dans notre cas, est effectuée en augmentant la quantité molaire d' $\text{NH}_3(\text{g})$, ce qui induit une augmentation de la quantité molaire d' $\text{AlCl}_3(\text{g})$ (pour garder $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ constant). Ceci implique une diminution du rapport molaire $\text{H}_2(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})$ avec l'augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$. En accord avec les données bibliographiques, une diminution du rapport $\text{H}_2(\text{g})/\text{AlCl}_3(\text{g})$ entraîne une diminution du rendement de formation d'hcp-AlN [16].

Un faible rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ semble donc thermodynamiquement préférable pour l'obtention de couches riches en Aluminium.

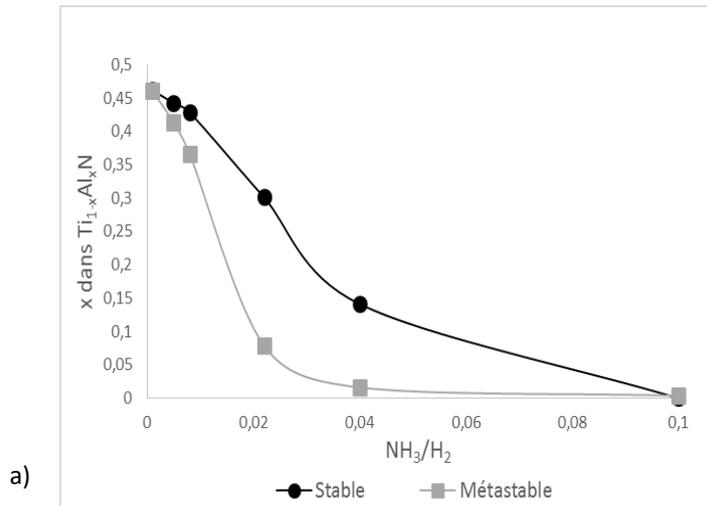


Figure II.27: Evolution des taux d'Aluminium calculés en fonction du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$, à 800°C avec les bases de données stable et métastable.

5. Conclusion partielle

Dans ce chapitre, le réacteur industriel LPCVD BXPro 325S et les différents équipements connexes le composant sont décrits. Ce système permet le dépôt de couches dures telles que TiN ou encore $Ti_{1-x}Al_xN$ à des températures entre 600°C et 1050°C et à une pression minimale pouvant atteindre 40 mbar. Le Tetrachlorure de Titane ($TiCl_{4(l)}$) à l'état liquide constitue la source de Titane. L'apport d'Aluminium dans les dépôts est assuré par le trichlorure d'Aluminium ($AlCl_{3(g)}$), généré par chloruration in-situ. L'ajout d'Azote dans les dépôts est effectué par l'addition de Diazote ($N_{2(g)}$) ou d'Ammoniac ($NH_{3(g)}$).

Dans des conditions de dépôt similaires à celles utilisées industriellement pour TiN (haute température et haute pression), les revêtements ont une bonne homogénéité en termes d'épaisseur, de structure et de morphologie dans tout le volume du réacteur.

Une étude paramétrique a ensuite été menée afin d'étudier les effets de la température, de la pression totale de dépôt et du débit d' $N_{2(g)}$ sur la vitesse de croissance, la morphologie et la structure des revêtements. Entre 900°C et 1000°C, le système est contrôlé par la cinétique de réaction. Une augmentation de la vitesse de croissance est tout d'abord relevée avec l'augmentation de la température. De plus, un changement de morphologie, passant de grains sous forme de plaques à des grains en aiguilles a été observé quand la température augmente. Les conditions testées ne semblent pas favoriser la croissance parallèlement à la surface du substrat des plans les plus stables thermodynamiquement ($\{200\}$ dans la structure NaCl). L'augmentation de la pression, pour une température fixée à 1000°C, entraîne un changement de régime limitant. Ce changement de régime limitant entraîne une forte diminution de la vitesse de croissance. A haute pression, le système semble limité par la diffusion et cela conduit à un grossissement de la taille de grains. De gros grains polyédriques sont alors observés. Là encore, la croissance des plans $\{200\}$ parallèlement à la surface du substrat n'est pas favorisée, et ce quelle que soit la pression de dépôt. Enfin, l'augmentation du débit d' $N_{2(g)}$ n'a pas montré d'influence significative sur les vitesses de croissance, la morphologie et la structure des couches.

La simulation de l'étape de chloruration a montré qu'une température d'environ 330°C et une pression d'environ 55 mbar permettaient la formation d'un mélange composé quasiment exclusivement d' $AlCl_{3(g)}$ et $Al_2Cl_{6(g)}$. Ces précurseurs sont ceux recherchés pour les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. La simulation du dépôt dans le système Ti-Al-N montre qu'une augmentation des rapports molaires $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ et $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ conduit à une augmentation du taux d'Aluminium dans les couches. Une augmentation du rapport $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ conduit en revanche

à une chute du taux d'Aluminium. Cette chute pourrait être liée, dans nos conditions de calculs, à la diminution du rapport molaire $H_{2(g)}/AlCl_{3(g)}$ lorsqu'on augmente le rapport $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$.

Références

- [1] A. C. Society, *Materials Synthesis and Characterization*. Springer Science & Business Media, 1997.
- [2] M. H. Staia, E. S. Puchi, D. B. Lewis, J. Cawley, et D. Morel, « Microstructural characterization of chemically vapor deposited TiN coating », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86, p. 432–437, 1996.
- [3] J. Wagner, C. Mitterer, M. Penoy, C. Michotte, W. Wallgram, et M. Kathrein, « The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, n° 2, p. 120-126, mars 2008.
- [4] N. Nakanishi, S. Mori, et E. Kato, « Kinetics of chemical vapor deposition of titanium nitride », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 1, p. 322–328, 1990.
- [5] D.-H. Kuo et K.-W. Huang, « Kinetics and microstructure of TiN coatings by CVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 135, n° 2, p. 150–157, 2001.
- [6] W. A. Bryant, « The fundamentals of chemical vapour deposition », *J. Mater. Sci.*, vol. 12, n° 7, p. 1285–1306, 1977.
- [7] H.-E. Cheng et Y.-W. Wen, « Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride films by chemical vapor deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 179, n° 1, p. 103-109, févr. 2004.
- [8] H. E. Cheng et M. H. Hon, « Texture formation in Titanium Nitride films prepared by Chemical Vapor Deposition », *J. Appl. Phys.*, vol. 79, n° 10, p. 8047, 1996.
- [9] Y. Xu et X.-T. Yan, *Chemical Vapour Deposition*. London: Springer London, 2010.
- [10] J-H Park et T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition (Surface Engineering Series, V. 2)*, ASM International. 2001.
- [11] A. Dinsdale, « SGTE data for pure elements », *Calphad*, vol. 15, n° 4, p. 317–425, 1991.
- [12] S. Wasiur-Rahman et M. Medraj, « Critical assessment and thermodynamic modeling of the binary Mg–Zn, Ca–Zn and ternary Mg–Ca–Zn systems », *Intermetallics*, vol. 17, n° 10, p. 847-864, oct. 2009.
- [13] Q. Chen et B. Sundman, « Thermodynamic assessment of the Ti–Al–N system », *J. Phase Equilibria*, vol. 19, n° 2, p. 146-160, 1998.
- [14] S. Anderbouhr, « Depot chimique en phase vapeur de couches minces de (Ti,Al)N à composition variable », Doctoral Thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1999.
- [15] J. Zhou *et al.*, « Phase equilibria, thermodynamics and microstructure simulation of metastable spinodal decomposition in c–Ti_{1-x}Al_xN coatings », *Calphad*, vol. 56, p. 92-101, mars 2017.
- [16] A. Claudel, « Elaboration et caractérisation de couches de nitrures d'Aluminium AlN par CVD haute température en chimie chlorée », Thèse de Doctorat, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.

- [17] A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, et M. Pons, « Thermodynamic and experimental investigations on the growth of thick aluminum nitride layers by high temperature CVD », *J. Cryst. Growth*, vol. 311, n° 13, p. 3371-3379, juin 2009.
- [18] L. Du *et al.*, « Deposition of CVD-TiCN and TiAlN coatings guided with thermodynamic calculations », *Int. J. Mater. Res.*, vol. 109, n° 4, p. 277–283, 2018.

Chapitre III:

Elaboration et caractérisations des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ – Comparaison avec un dépôt de qualité industrielle

Chapitre III

1. Introduction	103
2. Configuration du réacteur et mode opératoire	104
3. Homogénéité dans le réacteur	105
3.1 Composition	106
3.2 Structure	108
3.3 Vitesse de croissance des dépôts	108
4. Analyse de la composition des revêtements et comparaison avec les calculs thermodynamiques	110
4.1 Influence du rapport $\text{AlCl}_{3(\text{g})}/\text{TiCl}_{4(\text{g})}$	110
4.2 Influence du rapport $\text{NH}_{3(\text{g})}/(\text{AlCl}_{3(\text{g})}+\text{TiCl}_{4(\text{g})})$	112
4.3 Influence du rapport $\text{NH}_{3(\text{g})}/\text{H}_{2(\text{g})}$	114
5. Morphologie et structure des revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	115
5.1 Morphologie des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	116
5.2 Structure et microstructure des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	117
5.2.1 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$	117
5.2.2 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$	121
5.2.3 Analyse structural et microstructurale des revêtements $\text{Ti}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$ et $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$	123
5.3 Propriétés des revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	126
5.3.1 Dureté	126
5.3.2 Résistance à l'oxydation	128
6. Analyse d'un revêtement industriel et comparaison avec nos dépôts	132
6.1 Morphologie	132
6.2 Analyse structurale et microstructurale	132
6.3 Propriétés du revêtement industriel	136
6.3.1 Dureté	136
6.3.2 Résistance à l'oxydation	137
7. Conclusion partielle	139
Références	141

1. Introduction

Ce chapitre s'articule autour de l'étude expérimentale des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Dans un premier temps, l'influence du débit de gaz vecteur $H_{2(g)}$ (qui peut être considéré comme le débit total de gaz) sur l'homogénéité des dépôts au sein du réacteur a été étudiée. Les épaisseurs, compositions (taux d'Aluminium) et vitesses de croissance ont donc été relevées dans les différentes zones du réacteur. Les résultats obtenus ont permis, dans nos conditions de dépôts, de définir le débit d' $H_{2(g)}$ le plus approprié pour la réalisation des couches $Ti_{1-x}Al_xN$.

L'influence des rapports molaires $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$, $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ et $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ sur le taux d'Aluminium dans les couches est ensuite abordée. Les paramètres ont été fixés à partir des conditions définies lors des calculs décrits dans le chapitre II. L'étude de chaque rapport est réalisée en considérant les autres rapports constants (par exemple l'influence du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ est effectuée en fixant les rapports $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ et $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$).

Les dépôts réalisés en faisant varier le rapport molaire $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ sont ensuite analysés en termes de morphologie et de structure. Les propriétés fonctionnelles (dureté, résistance à l'oxydation) sont discutées en fonction du taux d'Aluminium et de la structure de ces dépôts.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ à un revêtement de qualité industrielle. La morphologie, la structure, la dureté et la résistance à l'oxydation de ces dépôts sont là encore discutées.

2. Configuration du réacteur et mode opératoire

Les couches $Ti_{1-x}Al_xN$ ont été élaborées dans le réacteur Bernex BXPro 325S, décrit dans la **partie II.1**. Pour rappel, le réacteur est divisé en trois zones z1, z2 et z3, où z1 est la partie haute de réacteur et z3 la partie basse.

Pour des raisons d'indisponibilité du matériel, la majeure partie des plateaux constituant ces zones a été remplacée par des cylindres en graphite. Seuls deux plateaux, situés dans les zones 2 et 3 du réacteur ont été conservés. Un schéma du réacteur dans cette configuration est donné sur la **figure III-1**.

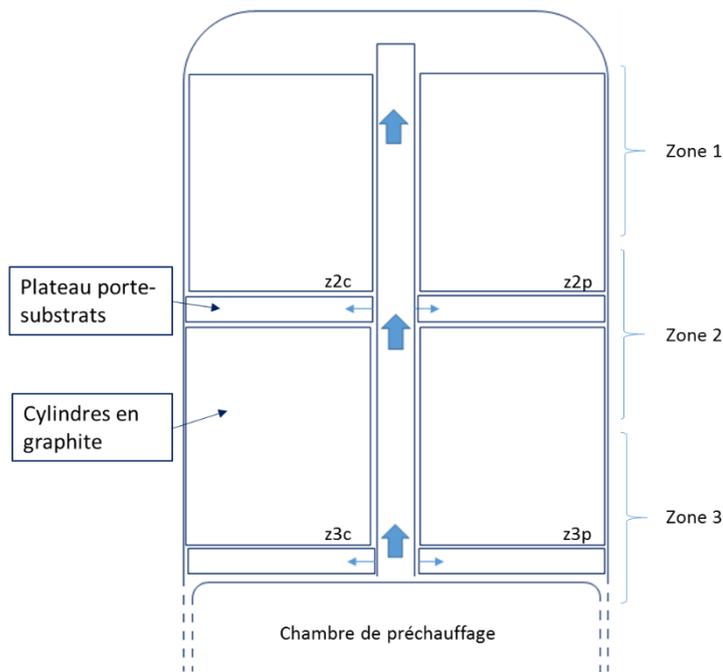


Figure III.1 : Configuration du réacteur pour les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Dans cette configuration, seuls deux plateaux sont placés dans les zones z2 et z3. Les autres plateaux ont été remplacés par des cylindres en graphite.

Les dépôts ont été réalisés à partir d' $H_{2(g)}$, $NH_{3(g)}$, $N_{2(g)}$, $AlCl_{3(g)}$ et $TiCl_{4(g)}$ sur des pions en carbure cémenté WC/Co-11% et sur acier M2. Les analyses de composition ont été effectuées par EDX (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), à l'aide d'un appareil Bruker Quantax Esprit 2 et par EPMA (Electron Probe Microanalysis) sur un système Jeol JXA 8530-F.

La morphologie et l'épaisseur des dépôts ont été analysées par SEM (Scanning Electron Microscopy) à l'aide d'un SEM-FEG Hitachi SU8030, avec une tension d'accélération de 10 kV. Les analyses structurales ont été effectuées par GAXRD (Grazing Angle X-Ray Diffraction) dans un système Bruker D8 Advance, et par TEM (Transmission Electron Microscopy), à l'aide d'un JEM-ARM 200F cold FEG TEM/STEM. L'angle d'incidence pour les analyses GAXRD a été ajusté afin de s'assurer qu'aucun signal provenant du substrat ne soit détecté. Les lames minces

utilisées pour l'analyse au TEM ont été réalisées par FIB (Focused Ion Beam) en utilisant un MEB-FIB FEI Helios Nanolab 600i. Les essais de dureté ont été effectués avec un nanoduromètre nano indenter XP, MTS system corporation. Les essais d'oxydation ont été réalisés entre 500°C et 1000°C, sous air et durant 1h, avec une vitesse de montée en température de 15°C/h et un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante.

3. Homogénéité dans le réacteur

L'influence du débit de gaz vecteur (débit d' $H_{2(g)}$) sur l'homogénéité des dépôts est discutée en termes de composition (taux d'Aluminium dans les dépôts), structure et vitesse de croissance.

Le réacteur a été utilisé dans la configuration décrite **figure III.1**. L'étude s'est donc portée sur les zones z3c, z3p, z2c et z2p. Les dépôts ont été réalisés sur acier M2, à 800°C et 40 mbar. Le débit d'Hydrogène varie entre 44 lpm (litres par minute) et 79 lpm. Cette valeur de 79 lpm constitue le débit maximum pour notre système. Les paramètres utilisés pour cette étude sont résumés dans le **tableau III.1**.

	$Ti_{1-x}Al_xN$
Durée de dépôt	30 min
Température	800°C
Pression	40 mbar
Débit $TiCl_{4(l)}$	1,3 mlpm*
Débit $HCl_{(g)}$	0,7 lpm
Débit $NH_{3(g)}$	0,7 lpm
Débit $H_{2(g)}$	44 lpm – 79 lpm

*mlpm : millilitres par minute

Tableau III.1 : Paramètres utilisés pour l'étude de l'homogénéité des dépôts en fonction du débit d' $H_{2(g)}$.

Les résultats obtenus sur l'ensemble du réacteur sont donnés **figure III.2** et sont détaillés par la suite.

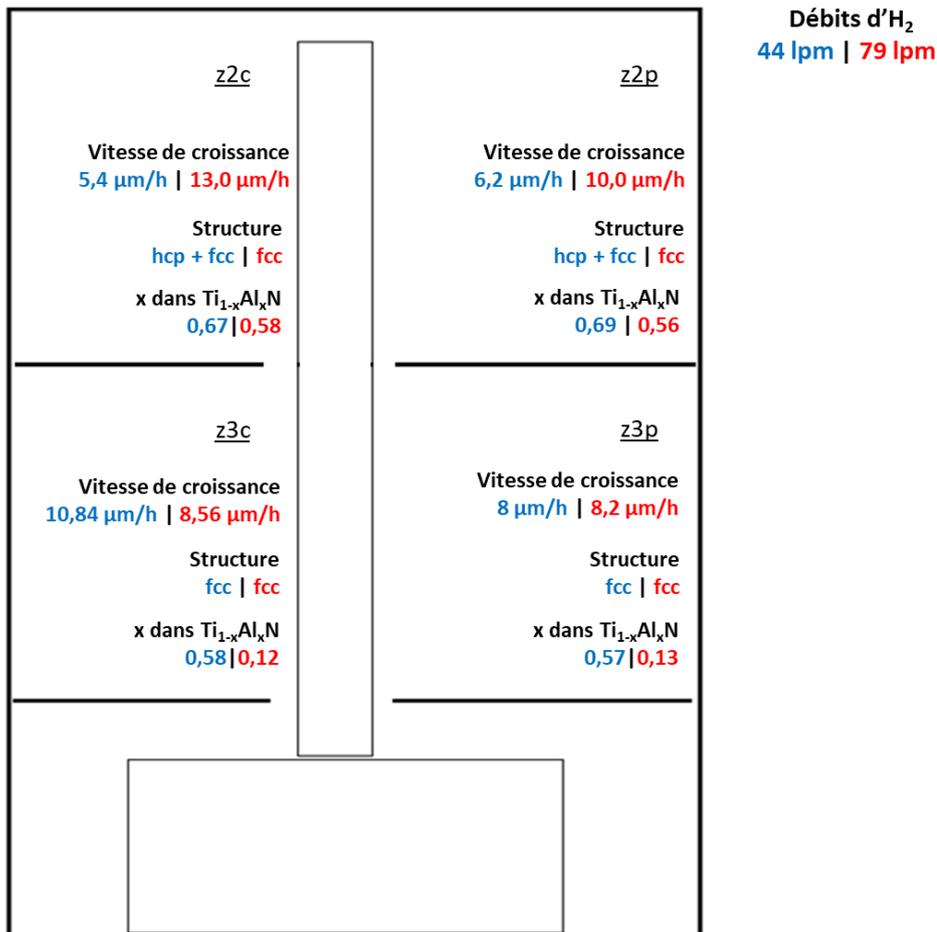


Figure III.2 : Schéma récapitulatif des vitesses de croissance, structures et taux d'Aluminium obtenus sur l'ensemble du réacteur.

3.1 Composition

Pour un débit d'H_{2(g)} donné, une forte variation des taux d'Aluminium dans les couches Ti_{1-x}Al_xN est observée entre les zones z2 et z3 (**figure III.2**). En revanche, les analyses de composition effectuées par EDX n'ont pas révélé de modifications du taux d'Aluminium le long des plateaux (donc entre le centre et la périphérie du réacteur). Seule l'homogénéité sur la hauteur du réacteur (dans les zones z2 et z3) sera donc discutée (**figure III.3**).

Pour un débit d'Hydrogène de 44 lpm, des taux d'Aluminium d'environ 0,58 et 0,57 ont été mesurés dans les zones z3c et z3p, alors que des valeurs de 0,67 et 0,69 ont été relevées dans les zones z2c et z2p. Les taux d'Aluminium obtenus pour un débit d'Hydrogène de 79 lpm sont quant à eux de 0,12 et 0,13 pour dans les zones z3c et z3p, et de 0,58 et 0,56 dans les zones z2c et z2p. Les taux d'Aluminium obtenus dans la zone supérieure du réacteur (z2) sont donc globalement plus élevés que dans la zone inférieure (z3).

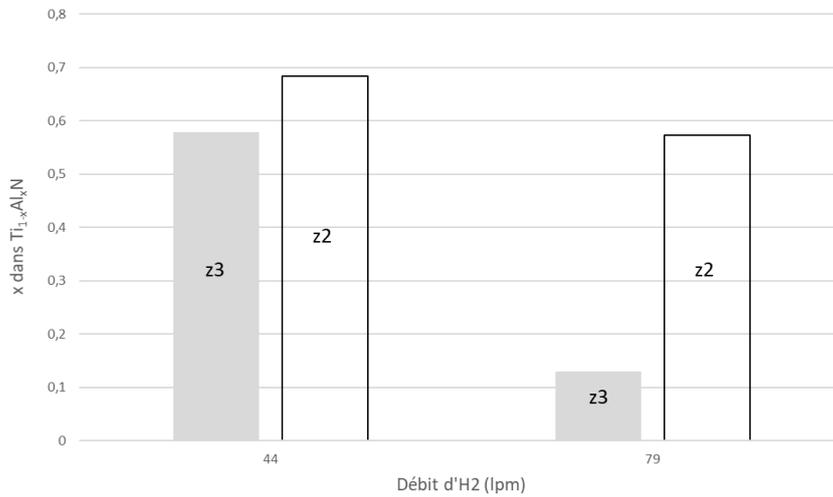


Figure III.3 : Evolution du taux d'Aluminium dans les couches $Ti_{1-x}Al_xN$ pour les zones z2 et z3 du réacteur et pour des débits d' $H_{2(g)}$ de 44 lpm et 79 lpm.

Pour de faibles débits de gaz vecteur, après les cycles de dépôt, un revêtement de couleur jaune est observé sur les parois intérieures de la canne d'injection des gaz. Ce dépôt pourrait donc correspondre à la formation de fcc-TiN. En effet, $AlCl_{3(g)}$ est généralement considéré comme étant moins réactif que $TiCl_{4(g)}$ [1]. L'enthalpie libre de réaction correspondant à la formation de fcc-TiN à partir de $TiCl_{4(g)}$ et $NH_{3(g)}$ est ainsi d'environ -100,9KJ/mol alors que celle correspondant à la formation d'hcp-AlN à partir d' $AlCl_{3(g)}$ est d'environ -48,4 KJ/mol. La formation de fcc-TiN dans la canne d'injection est donc thermodynamiquement favorisée par rapport à hcp-AlN.

La formation de ce dépôt fcc-TiN dans la canne conduit à un rapport molaire $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ au niveau des plateaux (là où sont placés les substrats) bien plus élevé que le rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ nominal. Un fort taux d'Aluminium est donc obtenu dans les dépôts.

En revanche, en augmentant le débit d' $H_{2(g)}$, la vitesse des gaz augmente et la formation de fcc-TiN est limitée dans la canne. Un taux d'Aluminium inférieur à celui obtenu pour de faibles débits d' $H_{2(g)}$ est donc attendu dans les dépôts.

De plus, la formation de fcc-TiN intervient dans toute la canne. Pour un faible débit de gaz vecteur, l'augmentation du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ au niveau des plateaux va donc être amplifiée dans les parties supérieures du réacteur, conduisant à des taux d'Aluminium plus élevés dans la zone z2 que dans la zone z3. En augmentant le flux d' $H_{2(g)}$, on limite la formation de TiN dans la canne. Le rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ est donc plus homogène sur la hauteur du réacteur, mais est néanmoins plus faible que si l'on utilisait un faible débit d' $H_{2(g)}$. Or, les calculs (**figure II.25**) montrent que, à faibles rapports $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$, une faible variation du rapport $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ entraîne une forte variation du taux d'Aluminium. L'écart de

composition entre les zones z3 et z2 apparaît donc plus élevé pour de forts débits d' $H_{2(g)}$ que pour un débit plus faible.

3.2 Structure

La structure des dépôts a été étudiée par GAXRD dans les différentes zones du réacteur en fonction du débit d' $H_{2(g)}$ (**figure III.2**). Pour un débit d' $H_{2(g)}$ de 79 lpm, les dépôts obtenus dans toutes les zones sont principalement constitués d'un mélange des phases fcc-Ti(Al)N + fcc-Al(Ti)N. En revanche, pour un débit d' $H_{2(g)}$ de 44 lpm, seuls les dépôts obtenus dans la zone z3 sont constitués de ce mélange des phases fcc-Ti(Al)N + fcc-Al(Ti)N. Les dépôts obtenus dans la zone z2 sont quant à eux composés d'un mélange des structures hcp-AlN + fcc-Ti(Al)N. Comme dans le cas de la composition, aucune modification de la structure des dépôts n'est relevée le long des plateaux.

La formation du mélange des structures hcp-AlN + fcc-Ti(Al)N dans les couches obtenues dans la zone z2 et pour un débit d' $H_{2(g)}$ de 44 lpm peut en partie être expliquée par le taux d'Aluminium relativement élevé ($x \approx 0,70$). Comme on l'a vu dans le chapitre I, une augmentation du taux d'Aluminium dans les dépôts tend à favoriser la formation d'un mélange biphasé composé de ces structures fcc et hcp.

3.3 Vitesse de croissance des dépôts

La vitesse de croissance des dépôts a été mesurée dans les différentes zones du réacteur pour des débits d'Hydrogène de 44 lpm et 79 lpm (**figure III.2**). De manière générale, il semble qu'une augmentation du débit de gaz vecteur ($H_{2(g)}$) conduise à une augmentation (plus ou moins prononcée en fonction de la zone de dépôt) de la vitesse de croissance des dépôts (avec des valeurs entre 5,4 $\mu\text{m/h}$ et 13,0 $\mu\text{m/h}$). Une diminution de la vitesse de croissance est également observée le long des plateaux porte-substrats (entre la zone « c » et la zone « p »).

Des temps de résidence élevés, associés à des débits de gaz vecteur faibles, peuvent entraîner une mauvaise évacuation des produits de réaction (HCl par exemple), et limiter le renouvellement des espèces à la surface du substrat [2, 3]. Ceci peut donc entraîner des vitesses de croissances relativement faibles pour les revêtements obtenus à faible débit d' $H_{2(g)}$.

La canne d'injection est constituée d'une multitude de trous, jouant chacun le rôle d'une source d'injection de gaz vers les plateaux porte-substrat. La consommation des réactifs (et la formation du dépôt) commence donc sur les substrats proches de la canne. A mesure que l'on s'éloigne de celle-ci, la quantité de réactifs disponible décroît et conduit à une diminution de la vitesse de croissance dans les zones éloignées de l'injection (dans les zones « p ») [3].

En résumé, il semble que l'augmentation du débit d' $H_{2(g)}$ jusqu'à 79 lpm favorise l'homogénéité dans le volume du réacteur de la structure des revêtements. Ceci en grande partie du fait de la diminution du taux d'Aluminium dans les couches. Cependant, l'augmentation du débit d' $H_{2(g)}$ semble également diminuer l'homogénéité en composition des dépôts sur la hauteur du réacteur, dans les conditions testées. Un débit d' $H_{2(g)}$ de 44 lpm a donc été retenu pour la suite de l'étude. De plus, ce débit de gaz vecteur favorise aussi les forts taux d'Aluminium dans les dépôts (**figure III.3**).

4. Analyse de la composition des revêtements et comparaison avec les calculs thermodynamiques

Des dépôts ont été réalisés en faisant varier les rapports molaires $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$, $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ et $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$. Cette étude se focalise sur les revêtements déposés dans la zone z3c du réacteur, qui est la zone la moins impactée par les pertes de $\text{TiCl}_{4(g)}$ lors du dépôt de TiN dans la canne (**figure III.1**). Les paramètres de dépôt sont établis pour un rendement de chloruration (quantité molaire d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_{6(g)}$ formée sur la quantité molaire d' $\text{HCl}_{(g)}$ envoyée dans le chlorurateur) de l'aluminium égal à un. Seul $\text{AlCl}_{3(g)}$ est considéré comme résultant de l'étape de chloruration. Les résultats ont été comparés aux calculs réalisés dans le chapitre II.

Ces calculs ont montré des tendances similaires pour les bases de données stable et métastable. Dans cette partie, seuls les résultats obtenus avec la base stable sont donc comparés aux résultats expérimentaux.

4.1 Influence du rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$

L'influence du rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ sur le taux d'Aluminium obtenu dans les couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ a été étudiée. Les conditions expérimentales de dépôt sont données dans le **tableau III.2**.

	$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$
Durée de dépôt	30 min
Température	800°C
Pression	40 mbar
Rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$	0,52-2,8
Rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$	0,88
Rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$	0,02
Débit $\text{H}_{2(g)}$	44 lpm*

*lpm : litre par minute

Tableau III.2 : Paramètres utilisés pour la réalisation de couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ déposés avec un rapport molaire nominal $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ variable

Les évolutions des taux d'Aluminium expérimentaux et calculés ont été tracées en fonction du rapport molaire nominal $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ (**figure III.4**). Les taux d'Aluminium expérimentaux varient de 0,08 pour un rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ de 0,34

($\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}=0,52$), à 0,86 pour un rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ de 0,74 ($\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}=2,8$). Les taux d'Aluminium expérimentaux et calculés suivent les mêmes évolutions. Cependant, les valeurs obtenues expérimentalement sont supérieures à celles obtenues par calcul.

La ligne bleue (**figure III.4**) représente le taux d'Aluminium que l'on devrait obtenir si la totalité d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ présent initialement dans le réacteur est consommée pour former hcp-AlN. Plus le rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ augmente et plus le taux d'Aluminium calculé se rapproche de la limite théorique (ligne bleue). De plus, les valeurs expérimentales sont clairement supérieures à cette limite théorique, sauf pour le plus faible rapport nominal $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$.

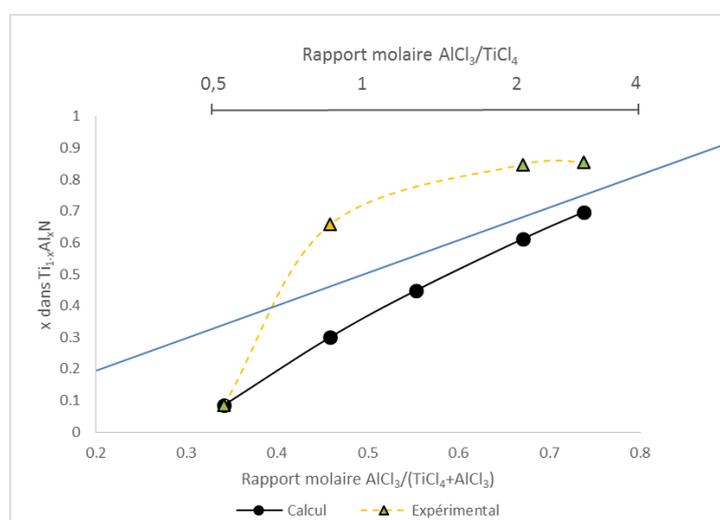


Figure III.4 : Evolutions des taux d'Aluminium obtenus expérimentalement et par calculs en fonction du rapport molaire nominal $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$.

Des calculs de rendement de formation de la phase hcp-AlN (quantité molaire d'hcp-AlN formée sur la quantité d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ injectée dans le réacteur) ont été réalisés afin d'expliquer l'évolution de la courbe calculée. Pour un rapport nominal $\text{AlCl}_{3(g)}/(\text{TiCl}_{4(g)}+\text{AlCl}_{3(g)})$ de 0,34, seulement 26 % de la quantité molaire d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ injectée dans le réacteur est consommée. En revanche, pour un rapport de 0,74, environ 81 % de la quantité molaire d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ initiale a permis de former hcp-AlN. Ces résultats expliquent donc que le taux d'Aluminium calculé se rapproche progressivement de la valeur maximale atteignable thermodynamiquement.

Un taux d'Aluminium particulièrement élevé a été relevé dans les couches en comparaison aux valeurs calculées. Deux hypothèses peuvent être formulées. Comme évoqué plus haut, on a ici considéré un rendement de chloruration de 1. Le rendement réel est inférieur à 1 et la quantité d' $\text{AlCl}_{3(g)}$ est donc inférieure à la valeur correspondante à un rendement de chloruration de 1. Ceci implique, d'une part, une diminution du rapport réel $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ (en

considérant le rendement réel de chloruration) et une augmentation (dans une moindre mesure) du rapport réel $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$. D'après les résultats des calculs (chapitre II), une diminution du rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ entraîne une diminution du taux d'Aluminium alors qu'une augmentation du rapport $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ aurait plutôt l'effet inverse. Il est donc difficile de conclure sur l'effet couplé de ces deux paramètres sur le taux d'Aluminium dans les dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$.

En revanche, une autre hypothèse permettant d'expliquer les valeurs élevées des taux d'Aluminium expérimentaux pourrait être le dépôt de fcc-TiN dans la canne d'injection des gaz. Comme cela a été défini dans la partie 3.1, ce phénomène conduit à un rapport $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ plus élevé dans la zone de dépôt et donc à un taux d'Aluminium plus élevé dans les couches.

4.2 Influence du rapport $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$

Des dépôts ont été réalisés afin de tester l'influence du rapport $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ sur le taux d'Aluminium obtenu dans les couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Les conditions d'obtention de ces dépôts sont données **tableau III.3**. Comme dans le cas des calculs, les paramètres de dépôt ont été fixés en gardant les rapports $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$ et $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$ constants. L'augmentation du rapport $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ implique donc une augmentation du débit d' $\text{H}_{2(g)}$.

	$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$
Durée de dépôt	30 min
Température	800°C
Pression	40 mbar
Rapport molaire $\text{AlCl}_{3(g)}/\text{TiCl}_{4(g)}$	0,84
Rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$	0,5-4
Rapport molaire $\text{NH}_{3(g)}/\text{H}_{2(g)}$	0,02
Débit $\text{H}_{2(g)}$	32-72 lpm*

*lpm : litre par minute

Tableau III.3 : Paramètres utilisés pour la réalisation de couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ déposés avec un rapport molaire nominal $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$ variable.

La **figure III.5** présente les taux d'Aluminium en fonction du rapport molaire nominal $\text{NH}_{3(g)}/(\text{AlCl}_{3(g)}+\text{TiCl}_{4(g)})$, qui correspond à un rendement de chloruration égal à 1. Les tendances obtenues pour les courbes expérimentales et calculées sont cohérentes. Une augmentation

du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ conduit donc à une augmentation du taux d'Aluminium dans les dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Cependant, comme lors de l'étude de l'influence du rapport $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$, on observe ici des taux d'Aluminium expérimentaux bien plus élevés que les valeurs calculées.

Là encore, le rendement de chloruration n'étant pas réellement égal à 1, l'influence des rapports réels $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ est difficile à estimer. Le dépôt de fcc-TiN dans la canne d'injection, conduisant à un taux d'Aluminium plus élevé dans les couches, doit être une des raisons de la différence entre valeurs expérimentales et calculées.

De plus, comme précisé précédemment, l'augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ induit une augmentation du flux d' $\text{H}_2(\text{g})$, et donc du flux total. Pour les faibles rapports $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$, on peut supposer que la formation de fcc-TiN dans la canne est importante, puisque le débit d' $\text{H}_2(\text{g})$ est faible. Le taux d'Aluminium dans les couches augmente donc fortement et peut aussi expliquer les valeurs élevées obtenues expérimentalement.

Pour les forts rapports $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$, en revanche, un débit d' $\text{H}_2(\text{g})$ élevé est utilisé et le dépôt de fcc-TiN dans la canne est limité. On pourrait donc s'attendre à obtenir un taux d'Aluminium expérimental plus proche de celui prévu par les calculs. Or, le taux d'Aluminium expérimental reste très supérieur au taux d'Aluminium calculé. On peut donc supposer que d'autres phénomènes, non pris en compte ici, interviennent et permettent d'expliquer le taux d'Aluminium particulièrement élevé obtenu pour les rapports $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ élevés.

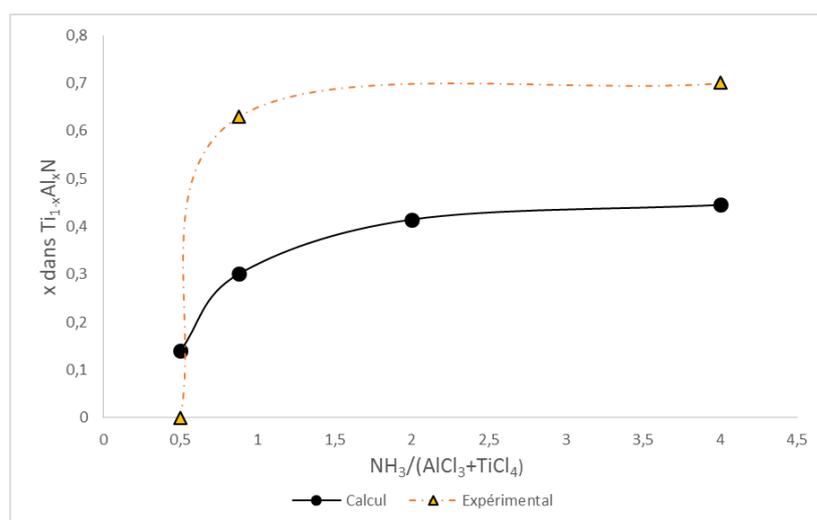


Figure III.5 : Evolutions des taux d'Aluminium obtenus expérimentalement et par calcul en fonction du rapport molaire nominal $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$.

4.3 Influence du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$

L'influence du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ sur le taux d'Aluminium dans les revêtements a été étudiée dans les conditions données dans le **tableau III.4**.

	$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$
Durée de dépôt	30 min
Température	800°C
Pression	40 mbar
Rapport molaire $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$	0,85
Rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$	0,88
Rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$	0,005-0,04
Débit $\text{H}_2(\text{g})$	44 lpm*

*lpm : litres par minute

Tableau III.4 : Paramètres utilisés pour les cycles de dépôt des couches $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ déposées avec un rapport molaire nominal $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ variable.

La **figure III.6** donne les évolutions des taux d'Aluminium expérimentaux et calculés en fonction du rapport molaire $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$. Une forte augmentation du taux d'Aluminium est observée jusqu'à un rapport nominal $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ de 0,02. Au-delà, le taux d'Aluminium diminue à la même vitesse que le taux d'Aluminium calculé.

Comme dans les cas précédents, l'estimation de l'influence des rapports réels $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ sur les taux d'Aluminium obtenus dans les couches est complexe. Le débit d' $\text{H}_2(\text{g})$ (débit total de gaz) est ici faible, 44 lpm. Le dépôt de fcc-TiN dans la canne d'injection sera donc important et une forte augmentation du taux d'Aluminium dans les couches est donc attendue. Ceci peut expliquer en partie l'augmentation du taux d'Aluminium jusqu'à un rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ de 0,02, alors que les calculs prévoyaient au contraire une diminution du taux d'Aluminium. En revanche, pour des rapports $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ supérieurs à 0,02, on peut supposer que les aspects thermodynamiques (diminution du rendement de formation d'hcp-AlN) observés lors des calculs deviennent prépondérants. Le taux d'Aluminium expérimental diminue donc à la même vitesse que le taux d'Aluminium calculé.

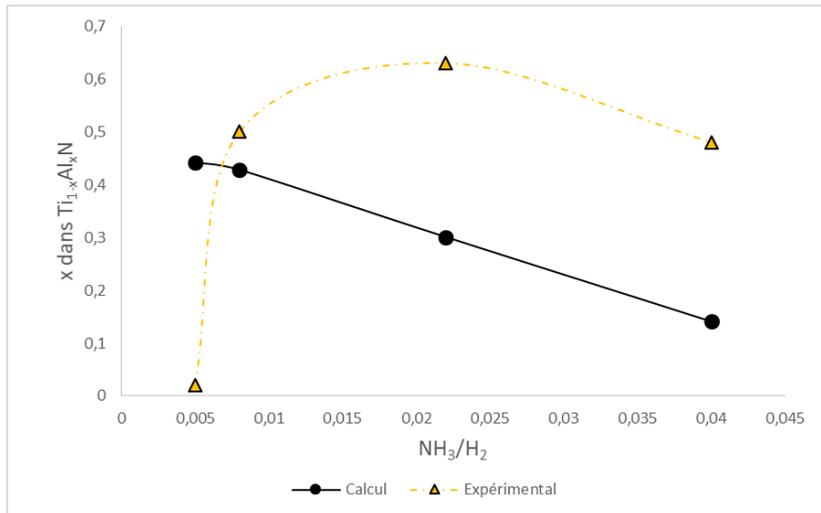


Figure III.6 : Evolutions des taux d'Aluminium obtenus expérimentalement et par calcul en fonction du rapport molaire nominal $NH_3(g)/H_2(g)$.

5. Morphologie et structure des revêtements Ti_{1-x}Al_xN

Les dépôts Ti_{1-x}Al_xN, dont la composition a été définie dans la partie 4.1, ont été étudiés en termes de morphologie et de structure. L'évolution des vitesses de croissance relevées pour ces dépôts est donnée **figure III.7**. Des valeurs variant entre 10,8 $\mu\text{m/h}$ et 4,6 $\mu\text{m/h}$ ont été mesurées pour les dépôts ayant un taux d'Aluminium entre $x=0,08$ et $x=0,86$.

Les mêmes tendances ont récemment été reportées par Ishigaki et al. pour des dépôts réalisés à 800°C et 50 mbar [1]. Des vitesses de croissances d'environ 5 $\mu\text{m/h}$ ont également pu être mesurées pour des dépôts Ti_{1-x}Al_xN riches en Aluminium [4].

Comme évoqué précédemment, TiCl_{4(g)} est considéré comme étant plus réactif qu'AlCl_{3(g)}, ce qui pourrait expliquer la diminution de la vitesse de croissance des dépôts en augmentant le rapport molaire AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}. Cependant, les réactions menant aux dépôts Ti_{1-x}Al_xN sont complexes et l'intervention d'espèces « intermédiaires » devraient être prises en compte [5].

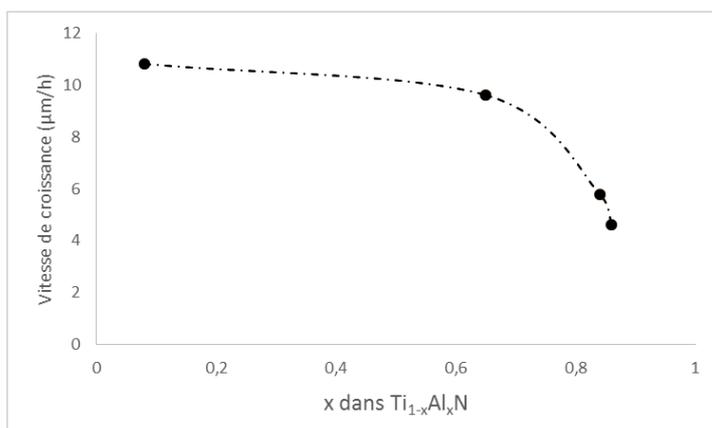


Figure III.7: Evolution des vitesses de croissance pour les dépôts ayant un taux d'Aluminium entre $x=0,08$ et $x=0,86$ (rapports molaires $AlCl_3(g)/TiCl_4(g)$ variant entre 0,51 et 2,8).

5.1 Morphologie des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$

La **figure III.8** montre l'évolution de la morphologie des dépôts en fonction du taux d'Aluminium. Des grains globulaires sont obtenus dans le cas du film $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ (**Figure 8-a**) alors qu'une morphologie montrant des sommets de cubes est observée pour le dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ (**figure III.8-b**). Une augmentation du taux d'Aluminium conduit à la formation de grains sous forme de cubes dans les dépôts $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$.

Bien que l'évolution microstructurale et morphologique des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenues par CVD thermique soit relativement peu décrite dans la littérature, l'observation de grains globulaires pour les revêtements riches en Titane est cohérente avec les résultats obtenus par Ishigaki et al [1]. Cependant, ces dépôts présentaient une morphologie globulaire sur toute la gamme de teneur en Aluminium. Des films présentant une morphologie sous forme de tétraèdres (donc proche de celle de la **figure 8-b**) ont été observés par plusieurs chercheurs [4, 6]. Leurs revêtements $Ti_{0,2}Al_{0,8}N$ et $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$ présentaient des grains colonnaires avec une croissance selon les plans $\{111\}$ et $\{100\}$, respectivement. Aucune étude ne mentionne la présence de grains sous forme de cubes tels qu'observés sur les **figures III.8-c et III.8-d**. Les raisons de la croissance de ces cubes restent à définir. Néanmoins, cette morphologie est observée uniquement dans les dépôts riches en Aluminium.

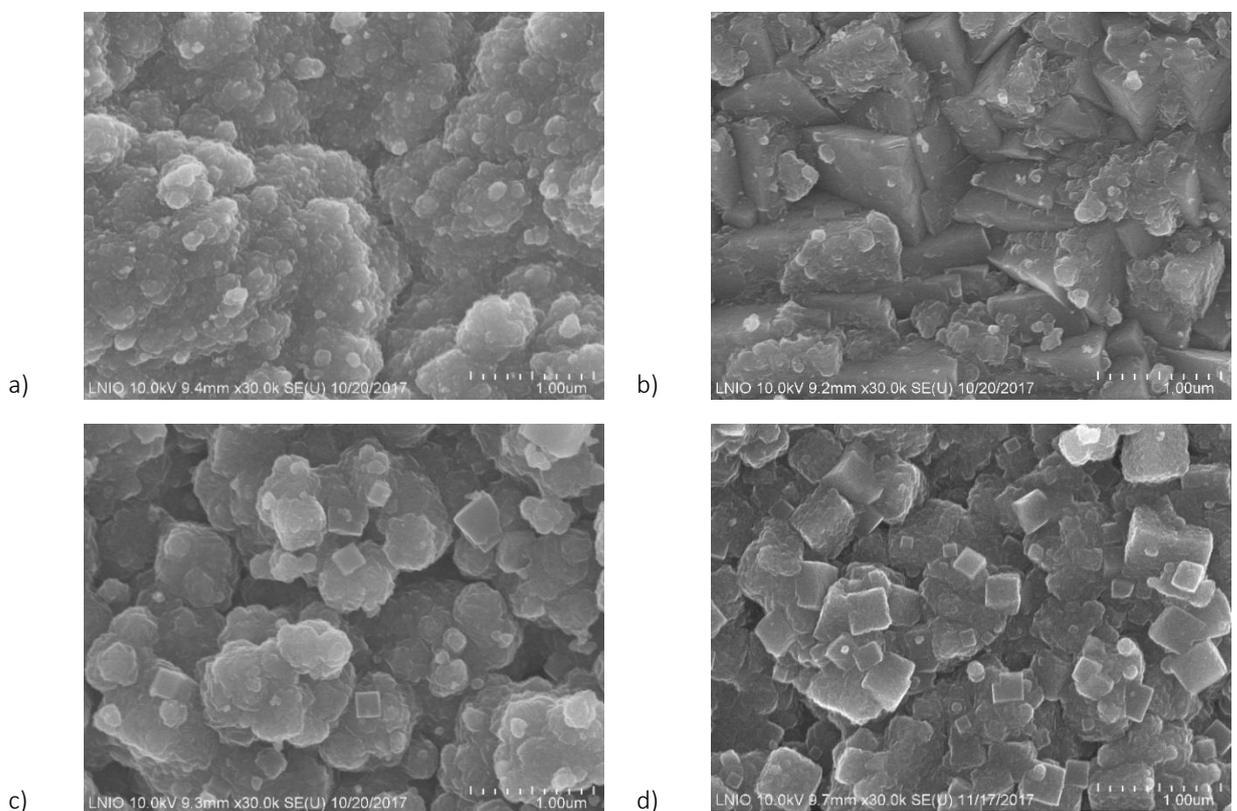


Figure III.8 : Morphologie des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ obtenus à 800°C et 40 mbar : a) $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$; b) $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$; c) $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$; d) $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$.

5.2 Structure et microstructure des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$

5.2.1 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$

La **figure III.9** montre une image STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field) représentant une vue en coupe de l'échantillon $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$. On remarque la présence de grains globulaires, constitués d'une alternance de lamelles « claires » et « sombres ». La présence d'une zone sombre, dans laquelle des grains sous forme de cubes semblent se former, est également visible entre ces grains globulaires. Ces cubes ont une apparence qui rappelle celle des grains sous forme de cubes observés dans les échantillons $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ (**figure III.8-c et 8-d**).

Des cartographies EDX ont été effectuées afin de déterminer la distribution de l'Azote, de l'Aluminium et du Titane dans les dépôts. L'Azote semble réparti de manière homogène. La cartographie correspondante n'est donc pas présentée ici. Les **figures III.9-a et III.9-b** montrent la distribution de l'Aluminium et du Titane, respectivement. La zone où des grains sous forme de cubes ont été observés est caractérisée par un taux d'Aluminium bien plus élevé que dans les grains globulaires. Ces observations sont cohérentes avec l'hypothèse selon laquelle un taux élevé est nécessaire à l'apparition de ces cubes.

Ces cartographies révèlent également qu'une modulation des teneurs en Titane et Aluminium est présente dans les grains globulaires. Des teneurs d'Aluminium variant de 3 at.%, dans les lamelles « claires », à 10 at.% dans les lamelles « sombres » ont ainsi été mesurées.

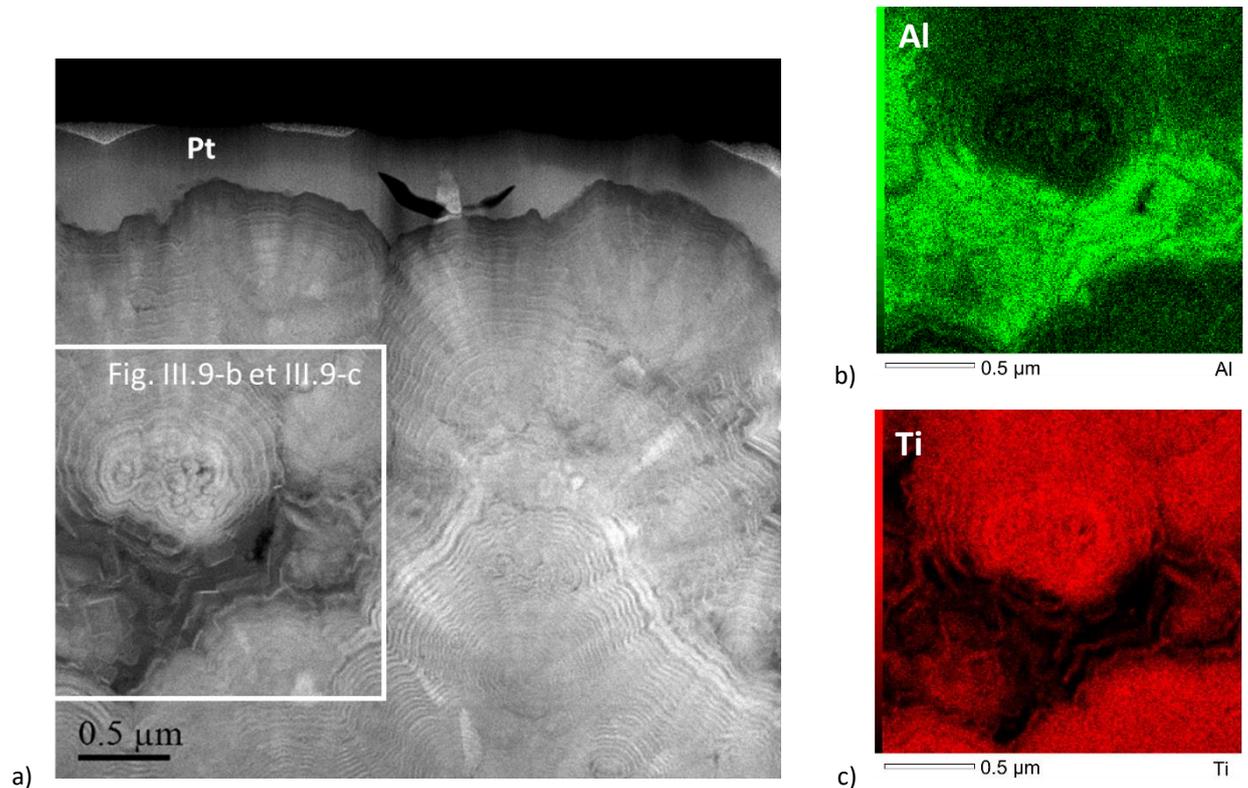


Figure III.9 : a) Image STEM en champ clair représentant une vue en coupe du revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$; b) Cartographie EDX de l'Aluminium ; c) Cartographie EDX de Titane. Les dépôts ont été protégés par une couche de platine pour la préparation des lames minces au FIB.

Les analyses XRD effectuées sur la couche $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ (figure III.10) montrent que le revêtement est composé presque uniquement de la phase $Ti(Al)N$. Les pics caractéristiques des plans $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ de la phase $Ti(Al)N$ sont ainsi observés. On note que ces pics semblent apparaître aux mêmes angles que les pics de fcc-TiN. Le rayon atomique de l'Aluminium étant plus faible que celui du Titane, l'addition d'Aluminium dans fcc-TiN conduit à une diminution des distances interréticulaires et à un décalage des pics vers les grands angles (vers fcc-AlN). Ici, le faible taux d'Aluminium dans le dépôt $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ ne permet pas de voir un décalage significatif des pics. La présence de la phase fcc- $Ti(Al)N$ peut correspondre aux grains nanolamellaires observés sur la figure III.9. Des pics de faible intensité pouvant être attribués aux plans $\{111\}$ de la phase fcc- $Al(Ti)N$ et aux plans $\{10\bar{1}0\}$ de hcp-AlN ont également été détectés. Les zones riches en Aluminium observées sur la figure III.9-b sont vraisemblablement constituées de ces deux phases.

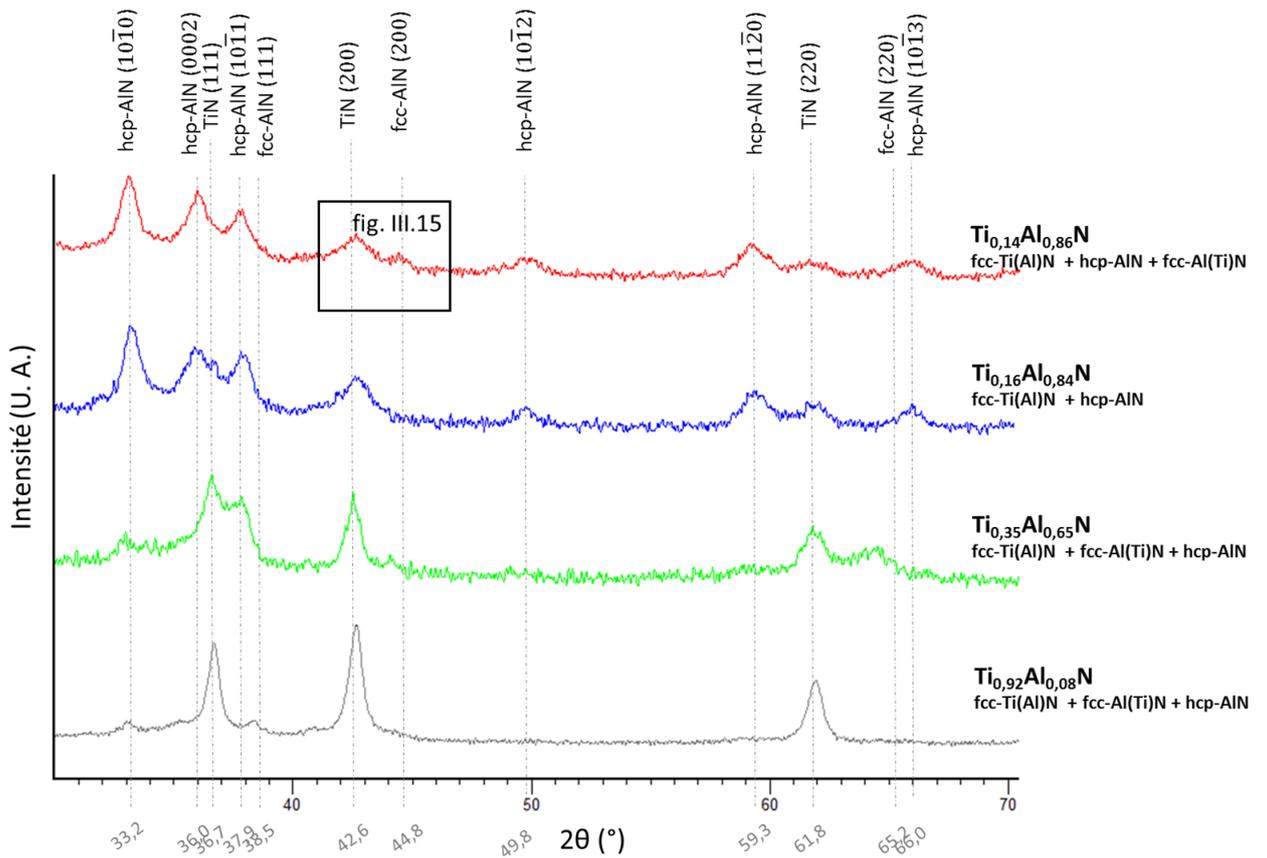


Figure III.10 : Diffractogrammes GAXRD obtenus pour les dépôts ayant un taux d'Aluminium x entre 0,08 et 0,86.

L'image TEM en champ clair du dépôt $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ est donnée sur la **figure III.11-a**. Le cliché de diffraction associé à cette image montre clairement la présence de la phase fcc-Ti(Al)N. Ces observations confirment les résultats obtenus par DRX. La **figure III.11-b** montre une image HRTEM (High Resolution-Transmission Electron Microscopy) de l'échantillon $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et révèle la présence de grains bien cristallisés. Le cliché FFT (Fast Fourier Transformation) correspondant montre la présence des plans {111} et {200} avec un axe de zone [110]. Des distances interréticulaires d'environ 0,24 nm et 0,21 nm ont été relevées pour les plans {111} et {200}, respectivement, ce qui confirme la présence de la phase fcc-Ti(Al)N très peu chargée en Aluminium.

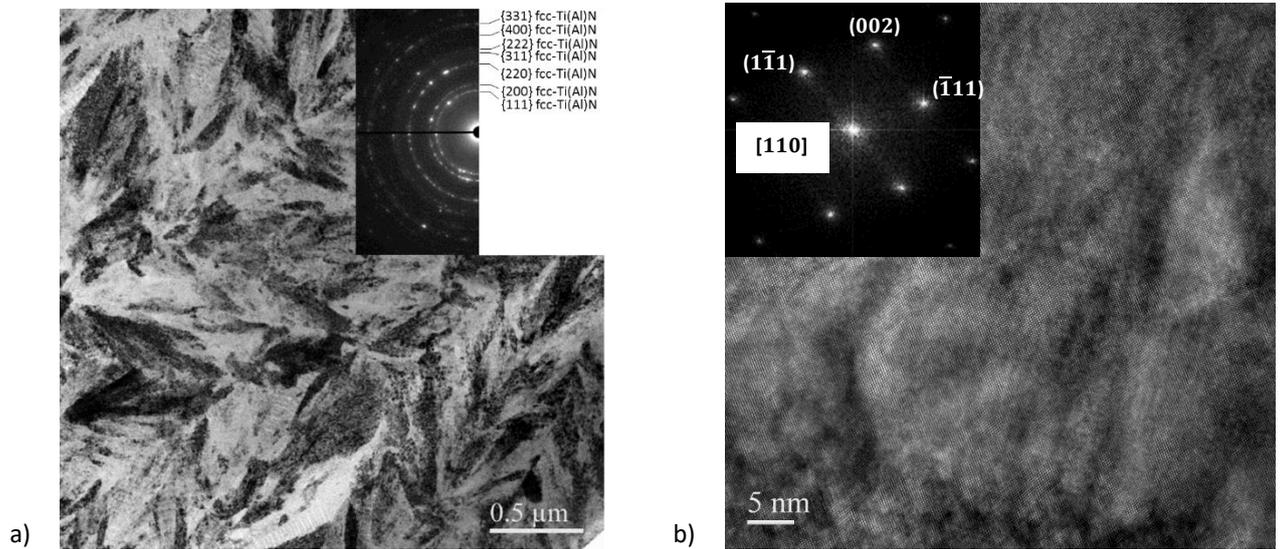


Figure III.11 : a) Image TEM en champ clair du revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et cliché de diffraction correspondant ; b) Image HRTEM de la couche $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et FFT correspondante.

La formation de lamelles montrant une modulation de composition en Titane et en Aluminium a été décrite par plusieurs auteurs et est généralement obtenue dans des couches possédant un taux d'Aluminium supérieurs à $x=0,62$ [1, 4, 7]. Les structures composant ces lamelles semblent très dépendantes du taux d'Aluminium. Une alternance de lamelles de structure fcc-Al(Ti)N montrant une modulation des quantités de Titane et d'Aluminium est donc généralement obtenue pour des dépôts ayant un taux d'Aluminium compris entre $x=0,62$ et $x=0,82$ [1, 2], alors qu'une alternance de lamelles hcp-AlN/fcc-TiN a été observée dans des revêtements $Ti_{0,05}Al_{0,95}N$ [7]. On peut supposer que l'obtention de ces lamelles dans nos couches possédant un taux d'Aluminium de seulement $x=0,08$ est due aux conditions de dépôt utilisées ici, plus proches de l'équilibre thermodynamiques que celles typiquement reportées dans la littérature. Nos dépôts sont en effet déposés à une pression relativement élevée (40 mbar) et pour un flux d' $H_{2(g)}$ (et donc un flux total) faible. Ces conditions peuvent entraîner un temps de résidence des espèces dans le réacteur relativement élevé. Ceci peut limiter l'apport en réactif à la surface et permettre une meilleure diffusion des atomes en surface. La formation d'une seule et même solution solide fcc-Ti(Al)N n'est donc pas possible et le système démixe en formant une alternance de lamelles de même structure mais de compositions différentes.

Le revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ est donc majoritairement constitué de la phase fcc-Ti(Al)N formant des grains nanolamellaires et montrant une modulation des quantités d'Aluminium et de Titane. Des traces des phases hcp-AlN et fcc-Al(Ti)N ont également été détectées.

5.2.2 Analyse structurale et microstructurale du revêtement $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$

Une image STEM-HAADF présentant une coupe du revêtement $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$ est donnée sur la **figure III.12-a**. On remarque là encore des grains présentant une alternance de lamelles « claires » et « sombres » ainsi que des grains « clairs ». Les **figures III.12-b** et **III.12-c** montrent les cartographies EDX correspondant à l'Aluminium et au Titane respectivement. Comme dans le cas du revêtement $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$, l'Azote est réparti de manière homogène dans le dépôt et la cartographie associée n'est pas présentée ici. Les grains « clairs » semblent être composés presque exclusivement de Titane (et d'Azote). Ces grains peuvent donc correspondre à la phase fcc-Ti(Al)N très peu chargée en Aluminium, comme le suggère le diffractogramme XRD correspondant à $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$ (**figure III.10**). Les cartographies données **figure III.12** montrent également que les lamelles « claires » et « sombres » sont respectivement riches en Titane et riches en Aluminium. Les teneurs en Aluminium et en Titane mesurées dans les lamelles « claires » sont en moyenne de 23 at.% et 30 at.% respectivement, alors qu'elles sont de 48 at.% et 5 at.% dans les lamelles « sombres ».

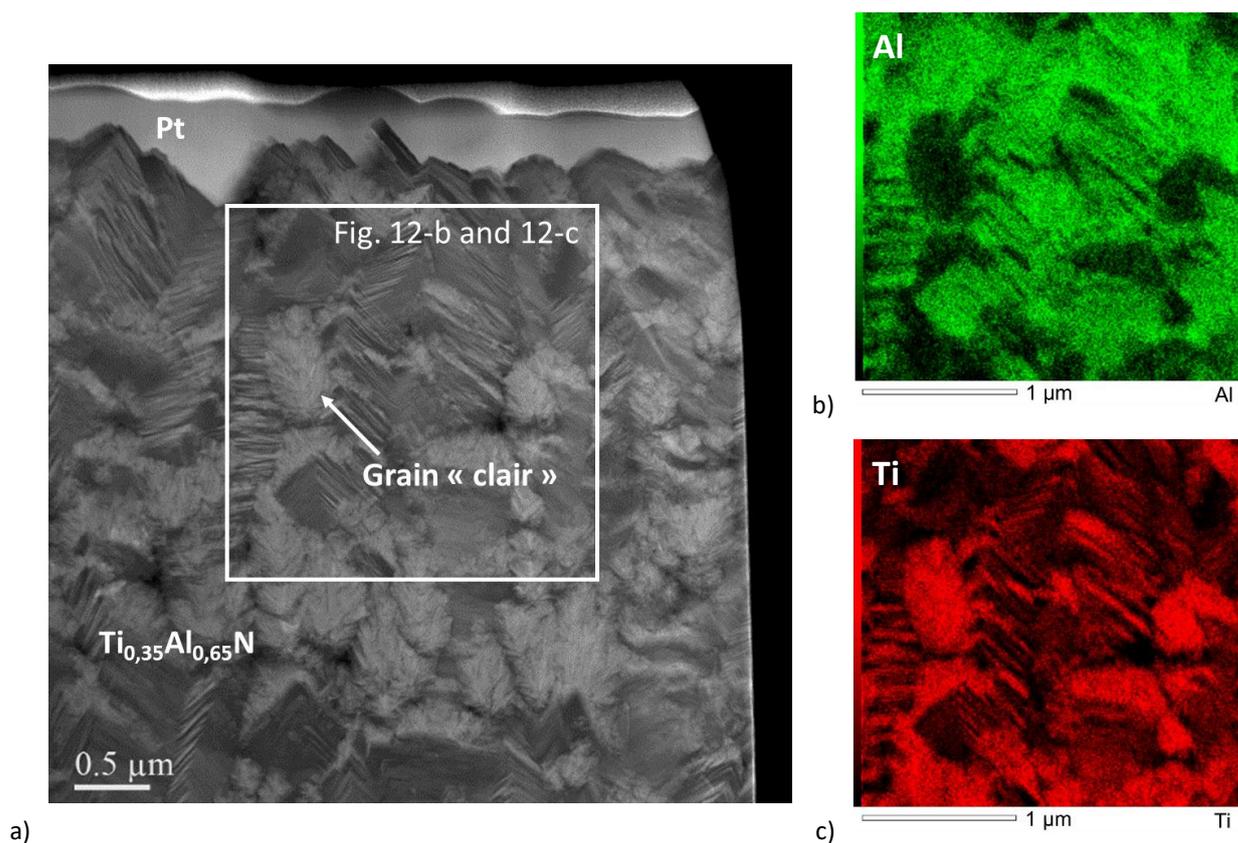


Figure III.12 : a) Image STEM en champ clair représentant une vue en coupe du revêtement $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$; b) Cartographie EDX de l'Aluminium ; c) Cartographie EDX du Titane. Les dépôts ont été protégés par une couche de platine pour la préparation des lames minces au FIB.

Comme évoqué plus haut, les analyses XRD, montrent une prédominance des pics correspondants à la phase fcc-Ti(Al)N (**figure III.10**). Un pic de diffraction intense, pouvant

correspondre à la phase hcp-AlN, est observé à environ 38° (**Figure III.10**). La **figure III.13-a** montre l'image en champ clair de la couche $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. Le cliché de diffraction associé montre la présence des plans $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ d'hcp-AlN et des plans $\{111\}$, $\{200\}$ et $\{220\}$ de la phase fcc-Ti(Al)N. Les plans $\{220\}$ de la phase fcc-Al(Ti)N sont également observés. Ces résultats confirment la coexistence des phases fcc-Ti(Al)N et hcp-AlN dans la couche $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$, comme le suggèrent les analyses DRX. Cependant, ils ne permettent pas de conclure avec certitude que le pic obtenu à 38° correspond effectivement aux plans $\{10\bar{1}1\}$ d'hcp-AlN (**Figure III.10**). La **figure III.13-b** montre une image TEM en champ clair d'un grain composé de lamelles « sombres » et « claires ». Ces lamelles sont ici difficiles à distinguer sur cette image TEM en champ clair. Le cliché de diffraction associé montre uniquement la présence d'une structure fcc. Il semble que ces lamelles soient formées d'un réseau cohérent fcc-Al(Ti)N constitué d'une alternance de lamelles alternativement riches et pauvres en Aluminium.

On peut donc supposer que le pic DRX qui semble correspondre aux plans $\{10\bar{1}1\}$ d'hcp-AlN correspond en réalité aux plans $\{111\}$ de la phase fcc-Al(Ti)N. Le déplacement de ce pic par rapport à la position du pic $\{111\}$ de la phase fcc-AlN correspondrait à un taux d'Aluminium moyen dans les grains nanolamellaires de $x=0,67$. Ce résultat est donc cohérent avec le taux d'Aluminium obtenu dans notre couche. La répartition de la phase hcp-AlN dans le dépôt n'a malheureusement pas pu être déterminée par ces analyses TEM.

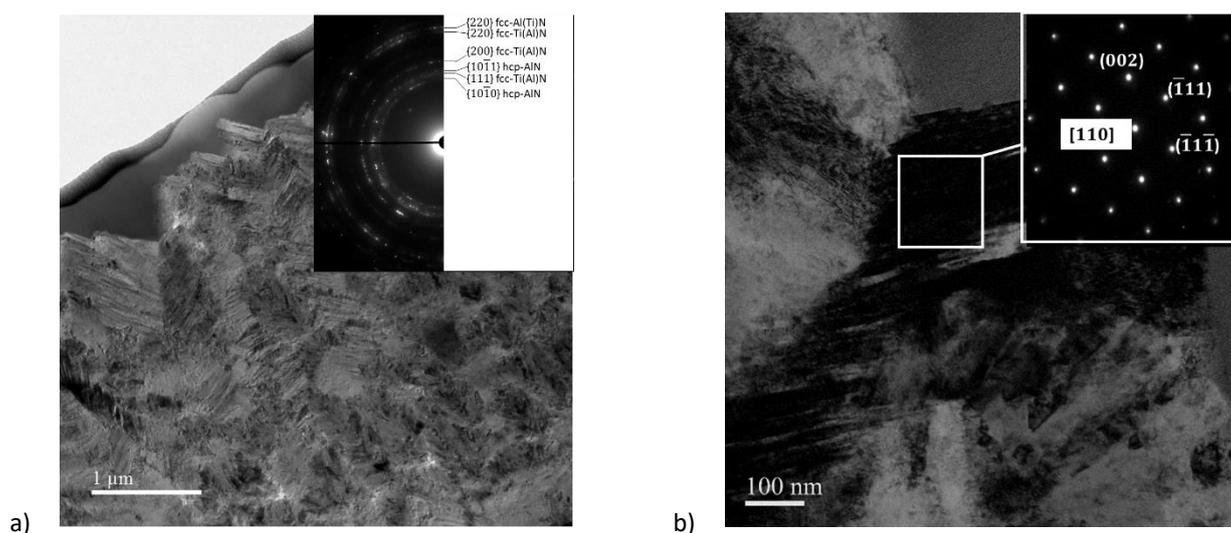


Figure III.13: a) Image TEM en champ clair du revêtement $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et cliché de diffraction correspondant ; b) Image HRTEM de la couche $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et FFT correspondante.

Comme pour le dépôt le moins chargé en Aluminium, le revêtement $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ est essentiellement constitué de grains riches en Titane fcc-Ti(Al)N et de grains nanolamellaires

composés de lamelles alternativement pauvres et riches en Aluminium et formant un réseau fcc-Al(Ti)N. Des traces de la phase hcp-AlN ont également été détectées.

5.2.3 Analyse structural et microstructurale des revêtements $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$

La **figure III.14-a** montre une image STEM en champ clair de la couche $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. Le dépôt semble constitué d'un empilement de particules composées de domaines « sombres » et « clairs ». L'encart dans le coin supérieur droit de la **figure III.14-a** montre que ces particules possèdent une forme cubique. Ces particules pourraient donc correspondre aux grains sous forme de cubes observés sur la **figure III.8-d**. Les cartographies EDX données sur les **figures III.14-b et III.14-c** révèlent là encore une modulation des taux d'Aluminium et de Titane dans les domaines « sombres » et « clairs ». L'Aluminium semble réparti de manière homogène alors que des zones plus chargées en Titane apparaissent. Des teneurs de Titane d'environ 15 at.% ont été mesurées dans les domaines « clairs » alors que les domaines « sombres » possèdent une teneur en Titane d'environ 5 at.%. Ces observations sont cohérentes avec le taux d'Aluminium élevé obtenu dans la couche $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$.

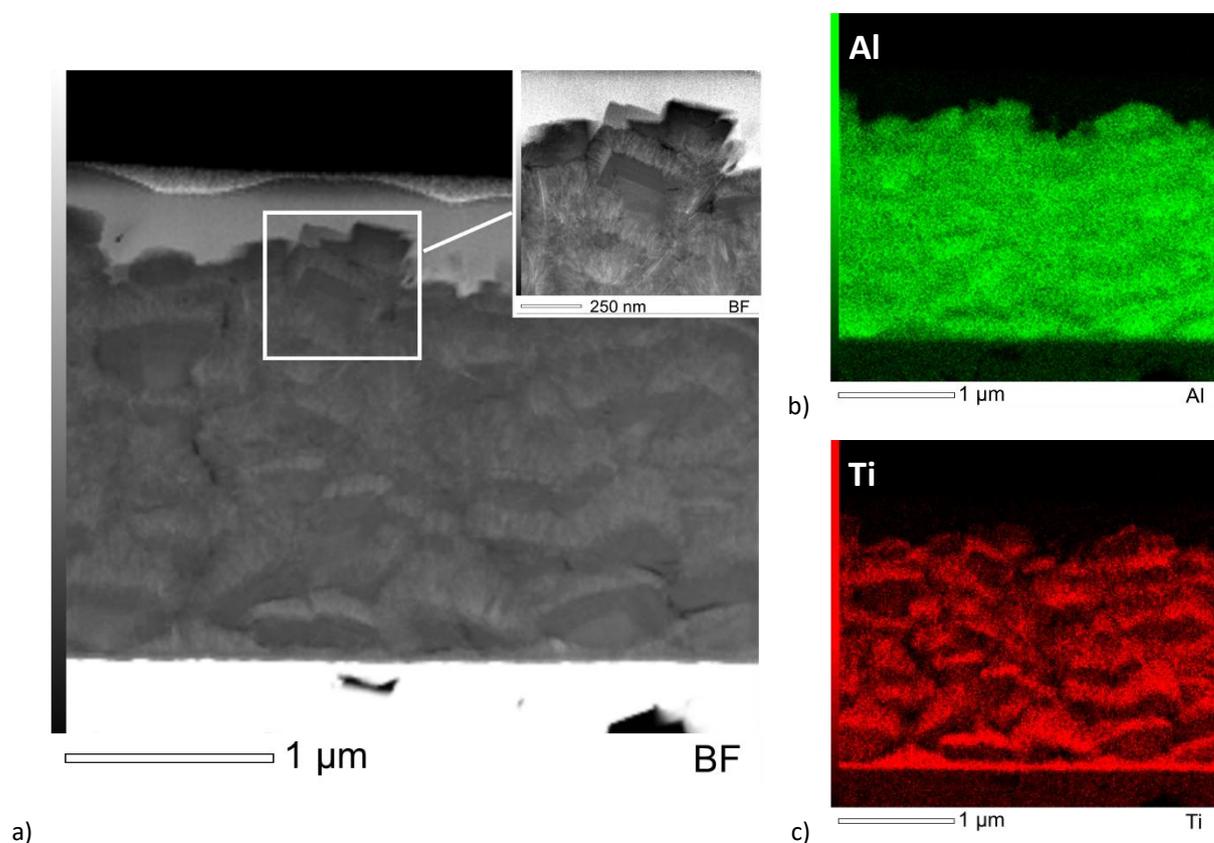


Figure III.14 : a) Image STEM en champ clair représentant une vue en coupe du revêtement $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$; b) Cartographie EDX de l'Aluminium ; c) Cartographie EDX de Titane. Les dépôts ont été protégés par une couche de platine pour la préparation des lames minces au FIB (Focus Ion Beam).

Les analyses XRD réalisées sur les échantillons $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ (**figure III.10**) montrent principalement la présence des pics correspondants à la phase hcp-AlN. Des pics de faibles intensités, correspondants aux phases fcc-Al(Ti)N et fcc-Ti(Al)N, sont également observés. Un spectre DRX (**figure III.15**) obtenu sur le revêtement $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ entre $40,5^\circ$ et 46° confirme la présence des phases fcc-Ti(Al)N et fcc-Al(Ti)N.

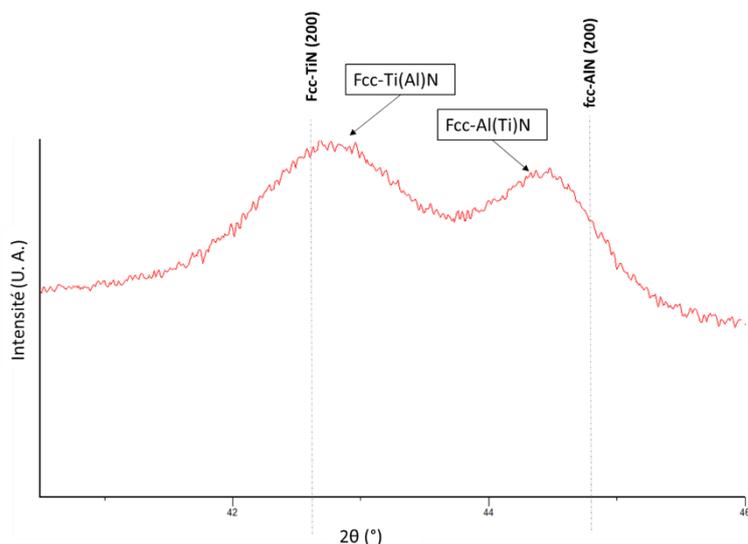


Figure III.15 : Diffractogramme GAXRD de l'échantillon $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ obtenus entre 40° et 46° .

Cependant, bien que les dépôts $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ possèdent des taux d'Aluminium très proches, la présence de la phase fcc-Al(Ti)N n'a pas été détectée dans la couche $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$. La **figure III.16-a** montre une image TEM en champ clair du dépôt $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. Le cliché de diffraction associé à cette image révèle la présence des plans $\{10\bar{1}0\}$, $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$, $\{10\bar{1}2\}$ et $\{11\bar{2}0\}$ de la phase hcp-AlN ainsi celle des plans $\{200\}$ d'fcc-Ti(Al)N. Ces résultats sont donc en accord avec les analyses XRD, montrant une prédominance de la phase hcp-AlN. Une image HRTEM d'une particule pouvant être assimilée à un des cubes observés sur la **figure III.8-d** est donnée sur la **figure III.16-b**. Le cliché FFT correspondant révèle la présence des plans $\{111\}$ et $\{200\}$ d'une structure fcc, avec un axe de zone $[110]$. Des distances interréticulaires d'environ 0,23nm et 0,20nm ont été relevées pour les plans $\{111\}$ et $\{200\}$, respectivement. Cette particule est donc constituée de la phase fcc-AlN (ou probablement fcc-Al(Ti)N très peu chargée en Titane). Les analyses effectuées ici ne permettent cependant pas de déterminer la distribution des structures hcp et fcc dans le dépôt.

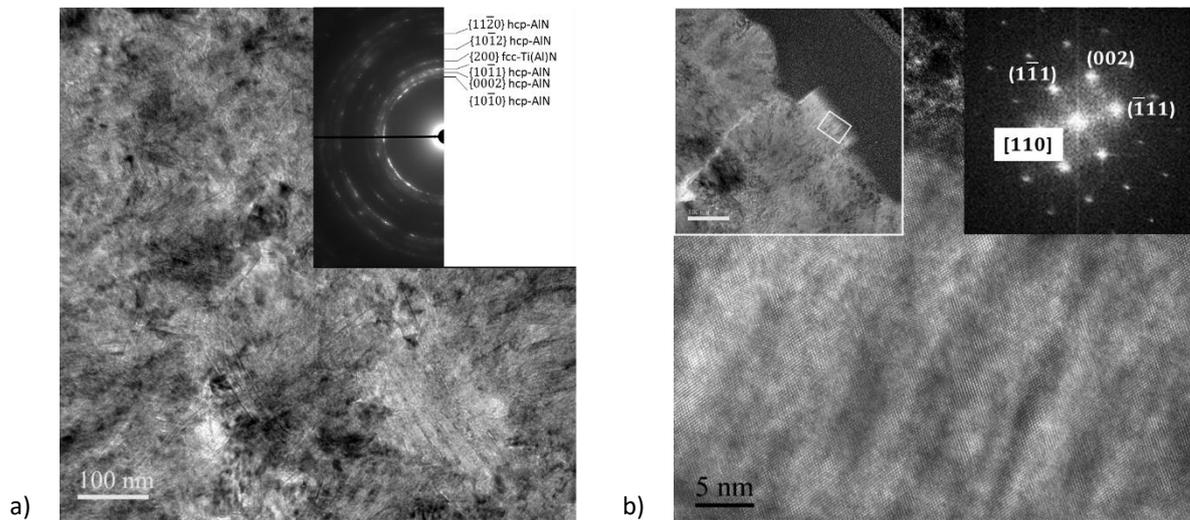


Figure III.16 : a) Image TEM en champ clair de l'échantillon $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ et cliché de diffraction correspondant ; b) Image HRTEM de la couche $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ et FFT correspondante.

La formation de la phase fcc-Al(Ti)N dans le dépôt $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ plutôt que dans le dépôt $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ est difficile à expliquer. La coexistence des pics correspondants à la même famille de plans dans les phases fcc-Al(Ti)N et fcc-Ti(Al)N est généralement observée après recuit, du fait de la décomposition spinodale [8]. Cependant, Wagner et al ont montré la présence d'un mélange des phases fcc-TiN, fcc-AlN et hcp-AlN dans des dépôts réalisés par APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition). Ces revêtements possédaient des taux d'Aluminium de $x=0,4$ et $x=0,45$ [9]. Un mélange des phases stables fcc-TiN et hcp-AlN était observé pour des taux d'Aluminium supérieurs. Les résultats qu'ils ont obtenus pour leurs couches à $x=0,4$ et $x=0,45$ sont cohérents avec ceux obtenus dans notre étude, bien que la phase hcp-AlN ne semble significativement présente qu'au-delà de $x=0,65$ dans nos dépôts. Ces observations montrent donc que de hautes pressions totales de dépôts favorisent la formation des phases stables.

Les raisons de la formation de grains sous forme de cubes et composés d'une modulation des taux de Titane et d'Aluminium ne sont pas claires. La formation des lamelles, telles qu'on les observe dans les revêtements $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$, est généralement associée à la décomposition spinodale ou est considérée comme le résultat de la cinétique de croissance des couches. En effet, comme cela a été décrit dans le chapitre I, il peut être thermodynamiquement préférable pour le système de former un réseau fcc constitué de lamelles de compositions variables plutôt que de former un alternance des phases fcc-AlN et fcc-TiN [6, 10]. En revanche, la formation, à l'échelle microstructurale, des domaines plus ou moins riches en Aluminium observés dans la couche $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$, comme pour les autres dépôts, pourrait provenir d'une différence de réactivité entre les espèces impliquées dans la formation des dépôts. On peut supposer qu'une « compétition » locale (à proximité de la

surface) existe entre la consommation d' $\text{AlCl}_3(\text{g})$ (menant à la formation de fcc-AlN ou hcp-AlN), et la consommation de TiCl_4 (menant à la formation de fcc-TiN). En effet, si l'on considère $\text{TiCl}_4(\text{g})$ plus réactif qu' $\text{AlCl}_3(\text{g})$, une variation locale du rapport $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ dans le mélange gazeux à proximité des surfaces peut apparaître et conduire à la formation de domaines montrant une fluctuation des taux de Titane et d'Aluminium.

Un schéma récapitulatif des microstructures observées dans nos dépôts en fonction du taux d'Aluminium est donnée **figure III.17**.

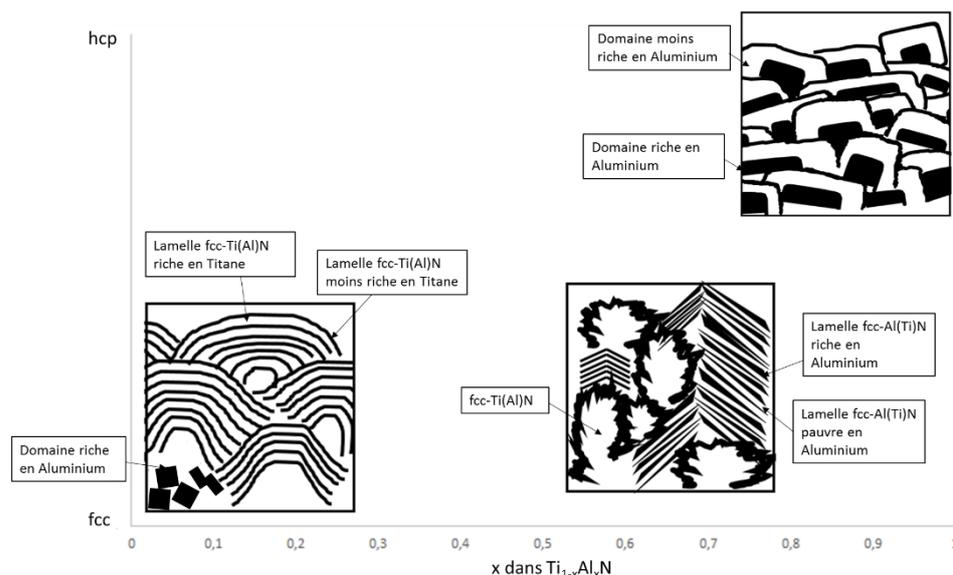


Figure III.17 : Schéma récapitulatif des microstructures obtenues dans les dépôts possédant un taux d'Aluminium entre $x=0,08$ et $x=0,86$.

5.3 Propriétés des revêtements $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

5.3.1 Dureté

L'évolution de la dureté en fonction du taux d'Aluminium dans les couches est montrée **figure III.18**. Une dureté de 26,6 GPa a été relevée pour l'échantillon $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$. Une légère augmentation de la dureté est obtenue pour le dépôt ayant un taux d'Aluminium $x=0,65$. Au-delà de cette valeur, une chute de dureté est observée, avec des valeurs atteignant 20 Gpa pour le dépôt $\text{Ti}_{0,16}\text{Al}_{0,84}\text{N}$. Enfin, la dureté remonte légèrement pour $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$.

La valeur de dureté obtenue pour le revêtement $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$ est relativement élevée aux vues du faible taux d'Aluminium relevé dans cette couche. La dureté de ce dépôt devrait donc se rapprocher de celles mesurées pour les couches fcc-TiN, montrant des valeurs d'environ 20 GPa.[11, 12]. La dureté de 26 Gpa obtenue pour notre dépôt $\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$ peut être expliquée par la présence des grains nanolamellaires. [4, 10]. La formation d'un réseau cohérent entre

les lamelles de compositions différentes entraîne en effet l'apparition de contraintes pouvant gêner le mouvement des dislocations, comme on peut le voir pour les dépôts nanostructurés déposés par arc cathodique [13]. Une augmentation du taux d'Aluminium dans les couches conduit généralement à une augmentation de la dureté. Cependant, la forte dispersion des duretés mesurées ici ne permet pas de conclure quant à l'augmentation observée entre les revêtements $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. La chute de dureté observée pour des taux d'Aluminium supérieurs à $x=0,65$ est quant à elle attribuée à la prédominance de la phase hcp-AlN dans les couches $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. Enfin, l'augmentation de la dureté dans le dépôt $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$, si elle est significative, peut s'expliquer par la présence de la phase fcc-Al(Ti)N, non détectée dans le dépôt $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$. Ishigaki et al ont récemment déposé des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ avec des taux d'Aluminium variables [1]. L'évolution des duretés dans leur étude était similaire à celle observée ici, bien que des valeurs de duretés supérieures aient été obtenues. Leurs dépôts montraient notamment la formation d'une alternance de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium jusqu'à des taux d'Aluminium $x=0,73$. La formation de revêtements fcc- $Ti_{0,1}Al_{0,9}N$ par LPCVD, montrant des duretés jusqu'à 32 GPa a également été rapportée [14]. De manière générale, Les dépôts constitués exclusivement d'une microstructure nanolamellaire possèdent des duretés bien plus élevées que celles obtenues dans nos dépôts, avec des valeurs atteignant environ 35 GPa [4, 6, 10]

Dans notre cas, les faibles duretés obtenues dans la couche $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ en comparaison à celles trouvées dans la littérature s'expliquent par la présence de grains de structure fcc-Ti(Al)N très faiblement chargés en Aluminium, mis en évidence par TEM. Parmi les résultats obtenus dans la littérature, seuls les dépôts obtenus à pression atmosphériques ont montré une dureté plus faible. Ceci confirme l'influence de la pression totale de dépôt sur les propriétés des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ [9].

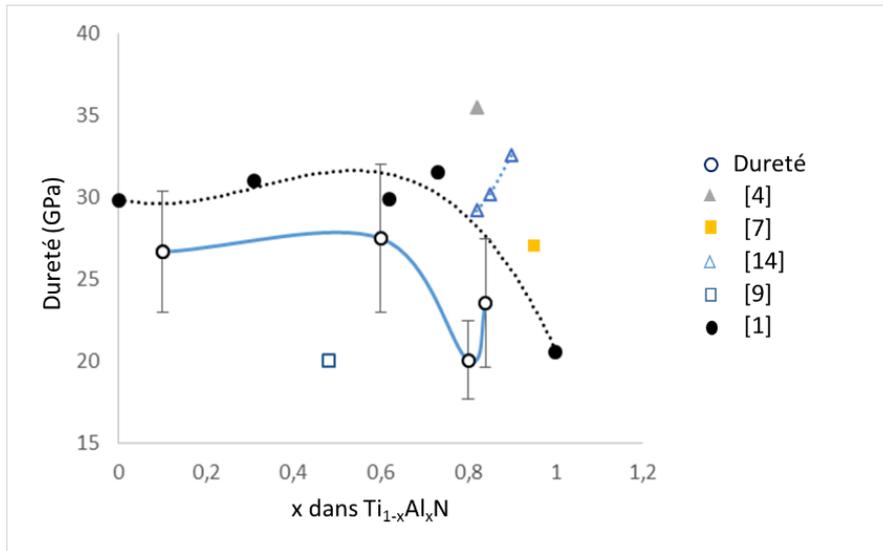


Figure III.18: Evolution de la dureté en fonction du taux d'Aluminium dans les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$. Comparaison avec des résultats issus d'autres travaux.

Des valeurs de dureté relativement faibles ont été obtenues pour nos dépôts jusqu'à un taux d'Aluminium $x=0,65$ en comparaison aux revêtements décrits dans la littérature et montrant exclusivement la présence de grains composés de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium. Une chute de dureté est ensuite relevée dans nos dépôts du fait de la prédominance de la phase hcp-AlN.

5.3.2 Résistance à l'oxydation

La résistance à l'oxydation des couches est testée entre 500°C et 1000°C. La **figure III.19** montre une vue globale des revêtements déposés sur des pastilles d'Alumine après oxydation à 700°C, 850°C et 950°C. Après oxydation à 700°C, aucun des dépôts testés ne semble oxydé. A 850°C, le dépôt ayant le taux d'Aluminium le plus faible ($Ti_{0,92}Al_{0,08}N$) est complètement oxydé. Les dépôts possédant un taux d'Aluminium plus élevé ne semblent quasiment pas oxydés, bien qu'un film blanc soit observé sur l'échantillon $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. Après un traitement sous air d'1h à 950°C, une oxydation complète des dépôts avec un taux d'Aluminium jusqu'à $x=0,65$ est observée alors que les dépôts $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ ne semblent que faiblement oxydés.

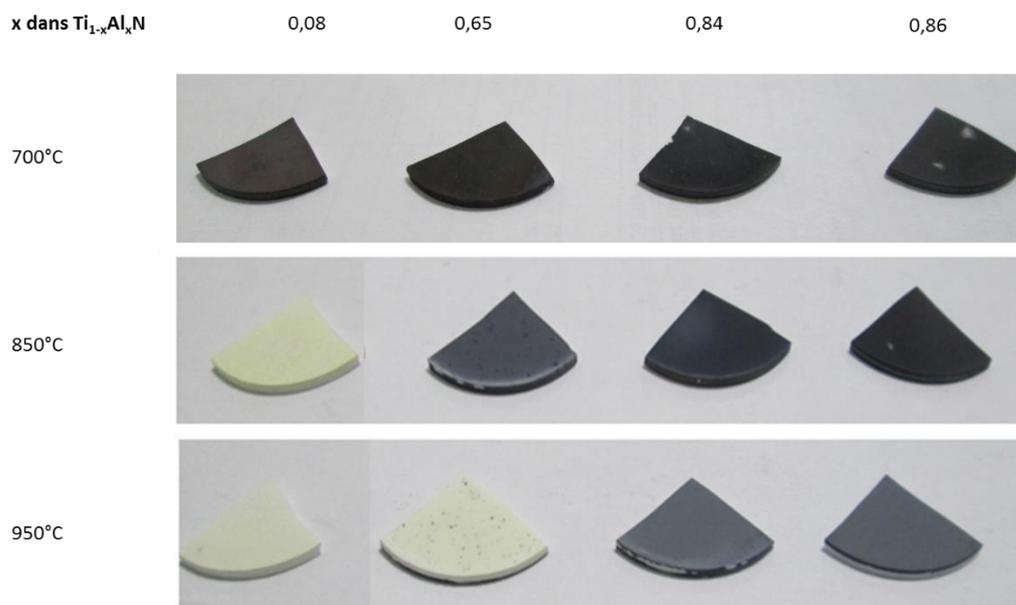


Figure III.19 : Aspect des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ après oxydation à 700°C, 850°C et 950°C pour des taux d'aluminium variables.

Ces observations sont confirmées par les analyses GAXRD (**figure III.20**) menées sur les dépôts oxydés à 850°C. A cette température, le revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ déposé sur acier M2 est complètement oxydé et montre une forte délamination. Les diffractogrammes XRD montrent ainsi la présence des pics de diffraction très intense correspondant la forme rutile du dioxyde de Titane ($r-TiO_2$) et à l'oxyde de Fer Fe_2O_3 . Des pics attribués aux oxydes mixtes Al_2TiO_5 et Ti_2O_3 ainsi qu'à la formation d'alumine Al_2O_3 sont également détectés. Des analyses GAXRD complémentaires (non présentées ici) réalisées sur ce revêtement ont révélées que les premiers signes de $r-TiO_2$ apparaissent dès 500°C. L'oxydation complète du dépôt n'a été observée qu'à partir de 800°C. Le revêtement $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ montre une résistance à l'oxydation accrue, caractérisée par la présence des pics correspondants à fcc-TiN à 36,6° et 42,6°, toujours présents après oxydation à 850°C. Les pics d' Al_2O_3 et TiO_2 restent cependant prédominants. Les dépôts $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ semblent, quant à eux, essentiellement composés de la phase hcp-AlN et de quelques pics pouvant être attribués à Al_2O_3 . Là encore, des analyses GAXRD ont été menées sur le revêtement $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ après traitement entre 750°C et 950°C. Les diffractogrammes correspondants ne sont pas présentés ici Les premiers signes d'oxydation n'ont été observés qu'à partir de 800°C et la phase hcp-AlN semble être encore présente après oxydation à 950°C. Ces dépôts ($Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$) montrent donc une meilleure résistance à l'oxydation que les dépôts possédant un taux d'Aluminium plus faible. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus dans la littérature [15, 16].

Comme évoqué dans le chapitre I, l'oxydation de couches $Ti_{1-x}Al_xN$ avec des taux d'Aluminium compris entre $x=0,37$ et $x=0,81$ a été étudiée par Vaz et al. [15]. Ils ont montré que les couches d'oxydes formées dans les dépôts faiblement chargés en Aluminium étaient essentiellement constituées de $r-TiO_2$ et Al_2O_3 , après oxydation à des températures supérieures à $750^\circ C$. Ces observations sont en accord avec nos résultats. De plus, puisque le dépôt $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ est très riche en Titane, l'oxyde formé est majoritairement $r-TiO_2$. La formation de cette phase dès $500^\circ C$ et l'oxydation complète du dépôt après traitement à $800^\circ C$ sont cohérents avec les résultats obtenus dans la littérature pour des dépôts fcc-TiN [17, 18]. Le faible taux d'Aluminium présent dans notre revêtement $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ ne semble donc pas permettre d'accroissement significatif de la résistance à l'oxydation par rapport à fcc-TiN. L'oxyde $r-TiO_2$ est généralement décrit comme étant poreux et ne protégeant pas la couche contre la diffusion de l'oxygène. Il a été démontré que la formation de $r-TiO_2$ conduisait à la formation de microfissures, du fait de la différence de volume molaire entre $r-TiO_2$ et fcc-TiN [15, 16]. Ces fissures favorisent la diffusion de l'oxygène dans la couche et conduisent à une oxydation rapide du dépôt. La formation d'oxydes mixtes tels qu' Al_2TiO_5 a été observée par Chen et al. après oxydation de couches $Ti_{1-x}Al_xN$ à $1450^\circ C$ [16]. Des analyses RBS menées par Hugon et al. ont également révélées la présence d'oxydes mixtes de Titane-Aluminium après oxydation à $750^\circ C$ [19].

La formation d'une couche d'Alumine protectrice à la surface des dépôts avec des taux d'Aluminium compris entre $x=0,65$ et $x=0,86$ peut expliquer que les pics de fcc-TiN et hcp-AlN soient toujours présents jusqu'à $950^\circ C$ alors que les dépôts moins chargés en Aluminium sont complètement oxydés dès $850^\circ C$. Cette couche d'Alumine dense limite la diffusion de l'oxygène et ralentit ainsi l'oxydation des dépôts. Les couches $Ti_{0,16}Al_{0,84}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ possèdent une meilleure résistance à l'oxydation.

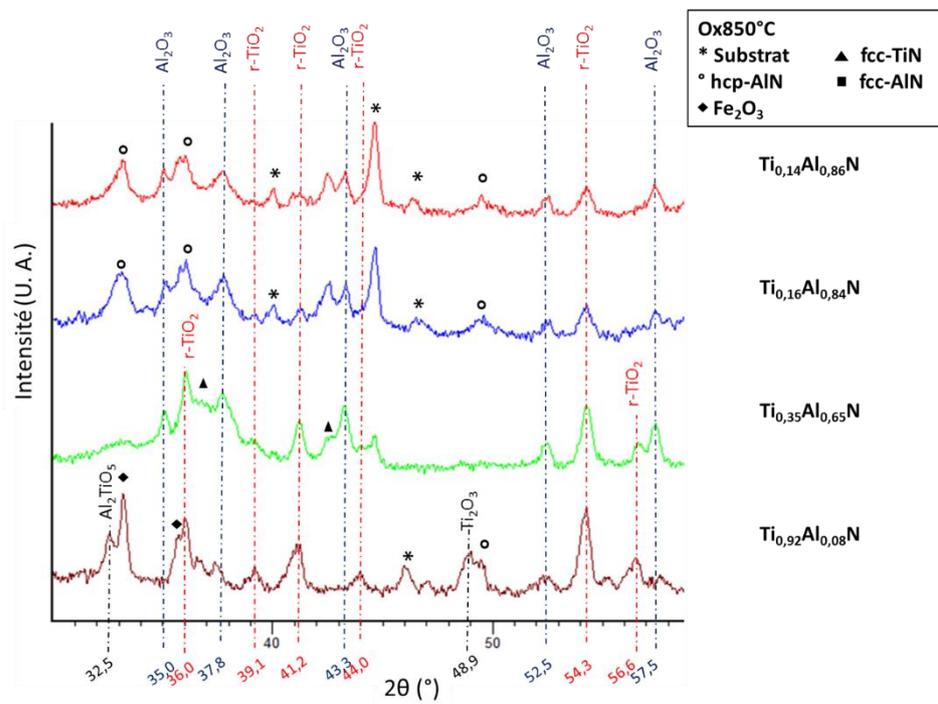


Figure III.20: Diffractogrammes DRX des dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ après oxydation sous air à 850°C durant 1h.

6. Analyse d'un revêtement industriel et comparaison avec nos dépôts

Des revêtements $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$ de qualité industrielle (dénommés par la suite « dépôts industriels ») ont été réalisés par IonBond AG. Ces dépôts sont obtenus à 800°C et à 5 mbar, pression totale nettement inférieure à celles utilisée dans le présent travail. Une sous-couche fcc-TiN est déposée sur le substrat en carbure afin d'accroître l'adhérence.

Les revêtements $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ déposés dans notre réacteur ont été choisis pour être comparés à ce dépôt industriel, en termes de structure, de dureté et de résistance à l'oxydation. Ces dépôts ont en effet montré la plus grande dureté et la meilleure résistance à l'oxydation parmi les dépôts testés dans la partie 5 de ce chapitre.

6.1 Morphologie

Les outils de coupe revêtus subissent généralement un traitement dit de « tribo-finition » permettant de lisser la surface des couches afin d'améliorer leurs performances en-service. Une micrographie caractéristique de ce type de revêtement brut de dépôt (sans tribofinition), est donnée sur la **figure III.21**. On remarque la présence de grains montrant des sommets de cubes. Cette morphologie rappelle celle du dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ (**figure III.8-b**).

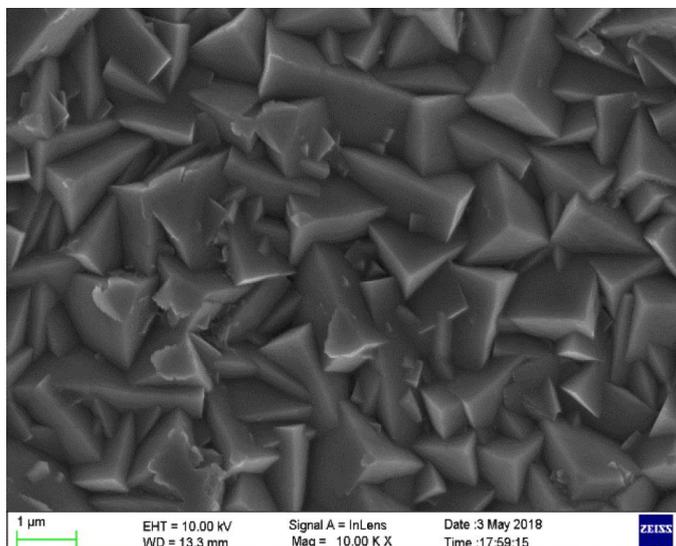


Figure III.21 : Morphologie de surface d'un dépôt industriel $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$.

6.2 Analyse structurale et microstructurale

La **figure III.22-a** montre une image STEM-HAADF de l'échantillon industriel $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$. On note la présence d'un empilement de grains constitués de lamelles « sombres » et plus « claires », comme vu dans les dépôts $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. Des dépôts nanolamellaires

ayant une composition proche de celle du revêtement industriel ont été rapportés par Zalesak et al [6]. Ces dépôts $Ti_{0,2}Al_{0,8}N$ montraient cependant une microstructure colonnaire, comme on peut le voir sur la **figure III.22-b**.

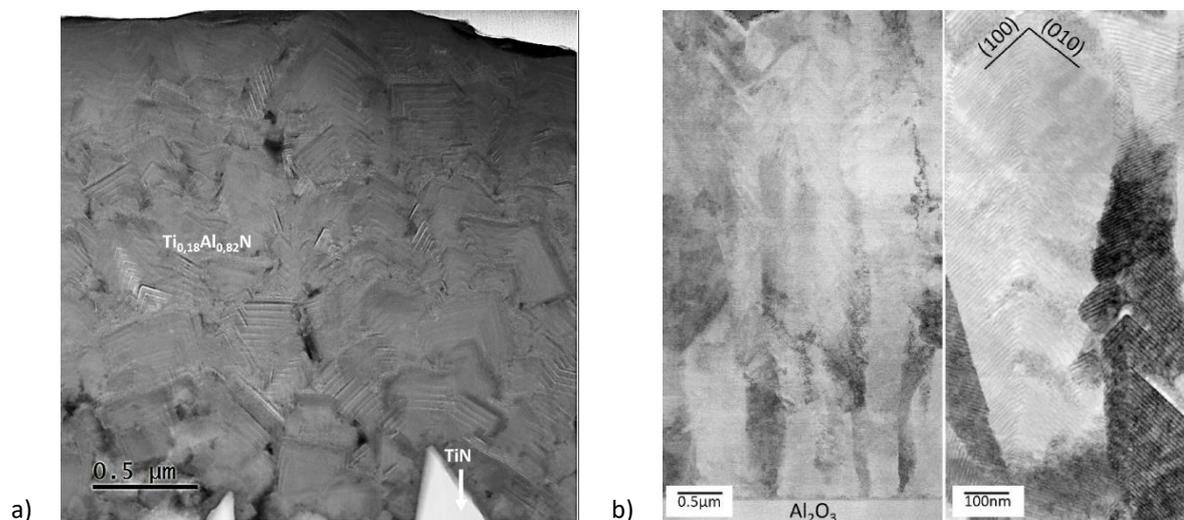


Figure III.22 :a) Image en STEM-HAADF champ clair d'une vue en coupe du revêtement industriel; b) Image STEM en champ clair d'un dépôt $Ti_{0,2}Al_{0,8}N$ (d'après [6]).

La **figure III.23-a** montre une image STEM-HAADF représentant une vue en coupe du revêtement industriel ($Ti_{0,2}Al_{0,8}N$). On remarque que les lamelles claires sont très fines en comparaison aux lamelles sombres. Une cartographie EDS a été effectuée sur les grains lamellaires (**Figures III.23-b et III.23-c**). L'Azote étant ici encore uniformément réparti dans l'échantillon, la cartographie correspondante n'est pas présentée. Une modulation des quantités d'Aluminium et de Titane dans ces lamelles est là encore observée. En accord avec le taux d'Aluminium élevé dans le dépôt $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$, les lamelles sont majoritairement composées d'Aluminium. Les taux de Titane varient ainsi entre 7 at.% dans les lamelles sombres et 17 at.% dans les lamelles claires.

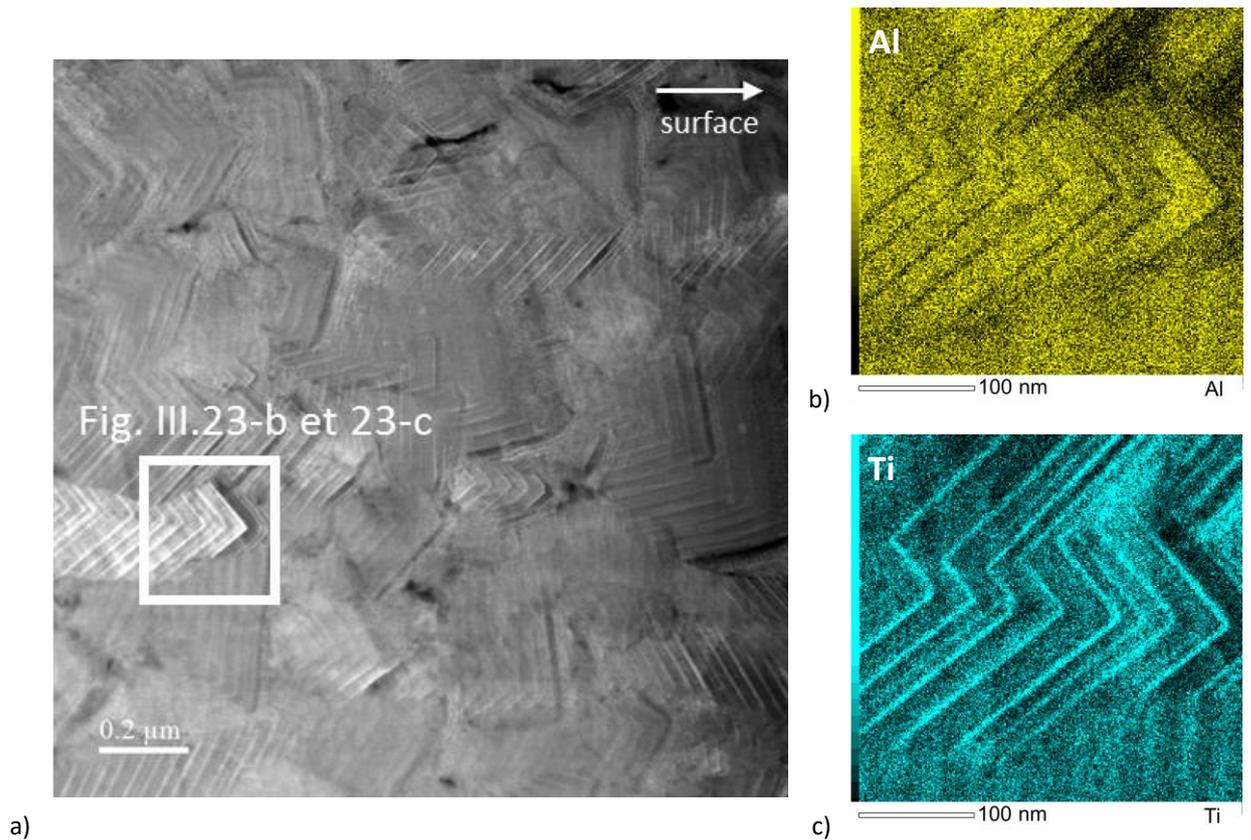


Figure III.23 : a) Image STEM en champ clair montrant la présence de grains nanolamellaires dans le revêtement industriel $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$; b) Cartographie EDX de l'Aluminium ; c) Cartographie EDX du Titane.

Les analyses XRD présentées sur la **figure III.24** montrent la présence des pics de la phase fcc-TiN, qui constitue la sous-couche, ainsi que les pics correspondants aux plans {111}, {200} et {220} de la phase fcc-Al(Ti)N. En comparaison à l'échantillon $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$, on remarque que le pic de fcc-Al(Ti)N obtenu sur le dépôt industriel est plus proche de la position du pic correspondant aux plans {111} de fcc-AlN. Ces observations sont cohérentes avec le taux d'Aluminium plus élevé dans ce revêtement. La position du pic {111} de la phase fcc-Al(Ti)N du dépôt industriel correspondrait en effet à un taux d'Aluminium moyen dans les lamelles de $x=0,83$, ce qui est cohérent avec le taux d'Aluminium relevé dans le dépôt $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$.

Le diffractogramme XRD du dépôt industriel révèle également que seul un pic peu intense pouvant être attribué à la phase hcp-AlN est visible à $33,2^\circ$, alors que le revêtement $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$, possédant un taux d'Aluminium relativement proche de celui du dépôt industriel ($Ti_{0,18}Al_{0,82}N$), était majoritairement composé de la structure hexagonale.

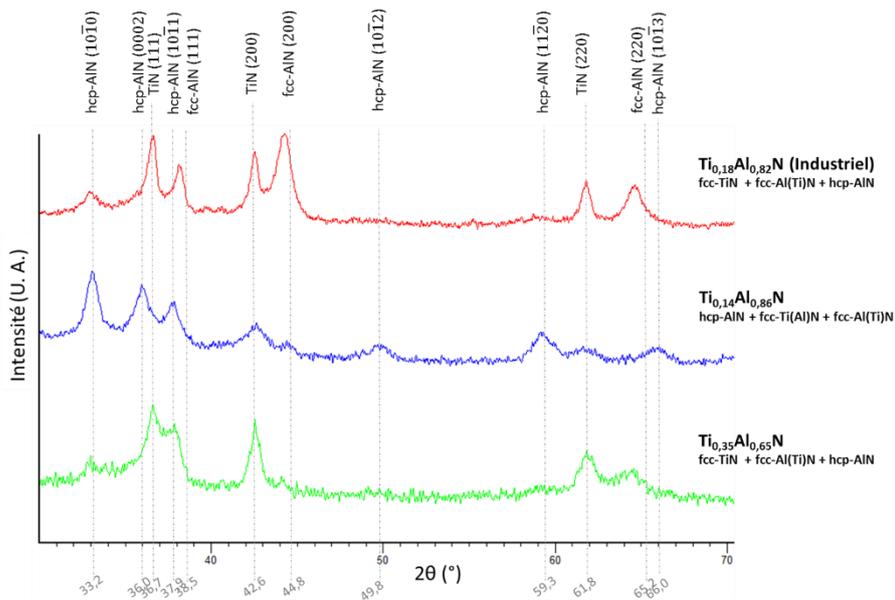


Figure III.24 : Diffractogrammes DRX correspondants aux dépôts : industriel ($Ti_{0.18}Al_{0.82}N$), $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$ et $Ti_{0.35}Al_{0.65}N$.

La **figure III.25-a** montre une image TEM en champ clair du dépôt industriel. Le cliché de diffraction associé montre la présence des plans $\{111\}$ et $\{200\}$ de la phase fcc-Al(Ti)N, $\{220\}$ de la phase fcc-TiN ainsi que des plans $\{10\bar{1}0\}$ et $\{0002\}$ de la phase hcp-AlN. La **figure III.25-b** donne une image HRTEM montrant la présence des lamelles présentant une modulation des taux d'Aluminium et de Titane. L'image FFT montre la présence des plans $\{111\}$ et $\{200\}$ d'une structure fcc, avec un axe de zone $[110]$. Les distances interréticulaires obtenues pour les plans $\{111\}$ et $\{200\}$ sont respectivement d'environ 0,23 nm et 0,20 nm, ce qui confirme la présence de la phase fcc-Al(Ti)N faiblement riche en Aluminium.

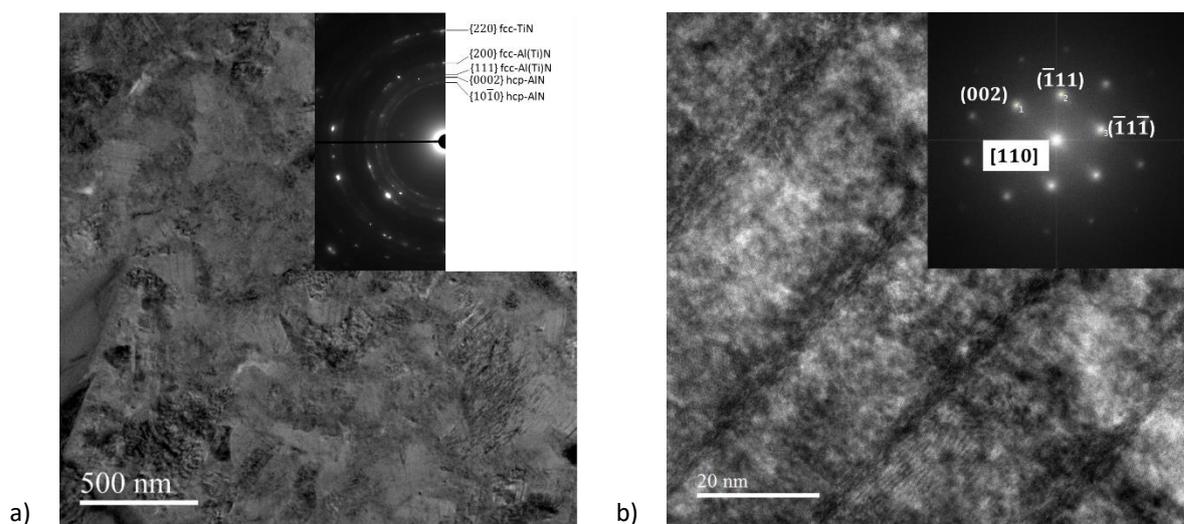


Figure III.25 : a) Image TEM en champ clair d'une vue en coupe du dépôt industriel ($Ti_{0.18}Al_{0.82}N$) et cliché de diffraction correspondant ; b) Image HRTEM des grains nanolamellaires de la couche $Ti_{0.18}Al_{0.82}N$ et FFT correspondante.

Comme on l'a évoqué dans les parties précédentes, la formation de revêtements caractérisés par une alternance de lamelles fcc-Al(Ti)N montrant une modulation de quantités d'Aluminium et de Titane a été reportée dans la littérature avec une microstructure colonnaire [6]. Ces dépôts ont été obtenus à 25 mbar et 800°C. Dans le cas du dépôt industriel, la pression totale de dépôt est plus faible (5 mbar). On peut donc supposer que la diminution de la pression entraîne un plus fort apport en espèces à la surface et conduit à un taux de nucléation plus élevé qu'à « haute pression », conduisant à une germination plus dense associée à une morphologie non colonnaire. Cependant, la pression seule ne peut pas expliquer la croissance de ce type de microstructure. Il serait également nécessaire de prendre en compte d'autres paramètres comme les pressions partielles des espèces dans le réacteur, influant sur la sursaturation et donc sur le taux de germination.

Bien qu'étant très proches au niveau de leurs compositions chimiques, les dépôts industriel et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ ont montrés des structures bien différentes, même si les allures des diffractogrammes XRD peuvent sembler similaires au premier abord. En effet, la position des pics a permis de différencier clairement les structures présentes. Le revêtement industriel est presque exclusivement constitué de la phase fcc-Al(Ti)N, alors que le revêtement $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ montrait une prédominance de la phase hcp-AlN. Ces différences peuvent être attribuées aux conditions d'élaboration des revêtements. Le dépôt industriel est en effet réalisé à plus faible pression et en utilisant un flux de gaz vecteur bien supérieur à celui utilisé ici. Ces conditions, plus éloignées des équilibres thermodynamiques, diminuent le temps de résidence des espèces dans le réacteur et favorisent la formation de la structure métastable fcc-Al(Ti)N dans le revêtement industriel.

6.3 Propriétés du revêtement industriel

6.3.1 Dureté

Une dureté moyenne de 35,6 GPa a été mesurée sur le dépôt industriel. Ce résultat est en accord avec les valeurs généralement reportées pour les dépôts ayant une microstructure similaire (composée de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium) [4, 10].

Pour rappel, les duretés des revêtements $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ étaient respectivement de 26 Gpa et environ 20 Gpa. Comme on l'a vu dans la partie 5.3.1, bien que le dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ possède cette structure en lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riche en Aluminium,

la présence de la phase fcc-Ti(Al)N très faiblement chargée en Aluminium conduit à une diminution significative de la dureté.

6.3.2 Résistance à l'oxydation

Des tests d'oxydation ont été réalisés entre 750°C et 950°C sur le revêtement industriel $Ti_{0,18}Al_{0,82}N$ déposé sur acier M2. Les résultats des analyses XRD menées sur cet échantillon oxydé à 850°C sont donnés **figure III.26** et sont comparés aux courbes obtenues pour les échantillons $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. On note d'abord que les structures présentes dans le revêtement industriel n'ont presque pas évoluées par rapport au revêtement brut de dépôt. Les phases fcc-TiN et fcc-Al(Ti)N restent prédominantes. Deux pics de faible intensité pouvant être attribué à Al_2O_3 sont observés à 35° et 57,5°. L'échantillon industriel n'est donc que très peu oxydé après traitement thermique à 850°C durant 1h.

La présence des phases fcc-Al(Ti)N et fcc-TiN, après 1h à 850°C, est cohérente avec les données fournies dans la littérature. Une augmentation de la température conduit généralement à la décomposition spinodale de la phase fcc-Al(Ti)N en fcc-AlN et fcc-TiN puis à la formation de la phase hcp-AlN. La formation de la phase hcp-AlN n'est généralement observée qu'au-delà de 950°C [4]. Le mélange biphasé des structures fcc et hcp semble permettre une meilleure diffusion de l'oxygène et conduire à une oxydation plus rapide des dépôts [15, 20]. Le fait que le revêtement industriel brut de dépôt soit composé presque uniquement de la phase fcc-Al(Ti)N permet donc d'expliquer qu'il soit presque intact après oxydation à 850°C, alors que l'échantillon $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$, composé essentiellement d'hcp-AlN est fortement oxydé. Comme évoqué précédemment, l'oxydation rapide du dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ est quant à elle due à la formation de l'oxyde r-TiO₂.

La prédominance de la phase fcc-Al(Ti)N associée au taux d'Aluminium élevé dans le dépôt industriel permettent d'expliquer la très bonne résistance à l'oxydation de ce matériau en comparaison aux revêtements $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$.

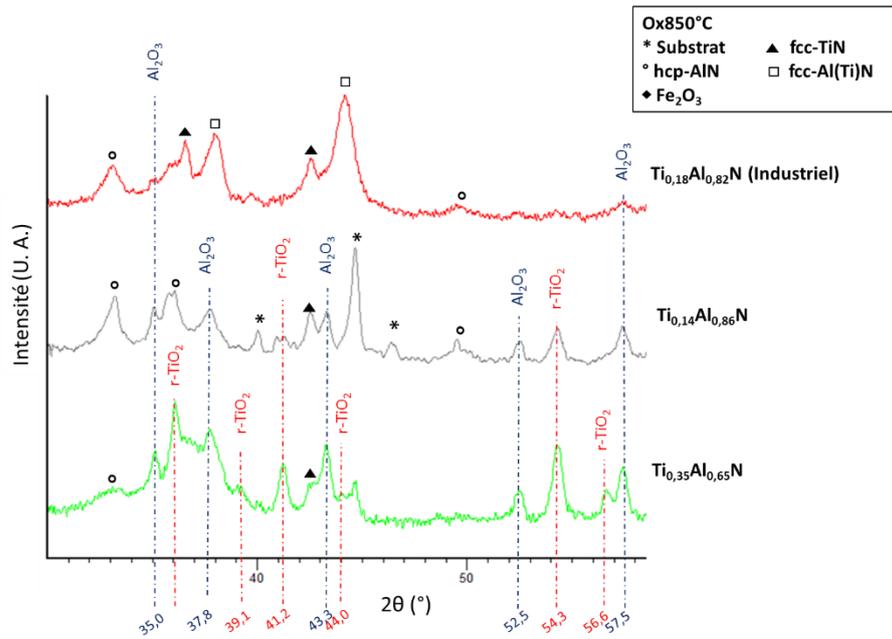


Figure III.26 : Diffractogrammes DRX des échantillons industriel ($Ti_{0,18}Al_{0,82}N$), $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ et $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ après oxydation à 850°C durant 1h.

7. Conclusion partielle

Des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ ont été déposés dans le réacteur Bernex LPCVD BXPro 325S. L'homogénéité des dépôts a tout d'abord été étudiée au regard du débit de gaz vecteur ($H_{2(g)}$). De fortes hétérogénéités de composition (du taux d'Aluminium dans les couches) et de vitesse de croissance ont été relevées. Un faible débit de gaz vecteur ($H_{2(g)}$) entraîne une augmentation du temps de résidence des espèces dans le réacteur et conduit à une diminution de la vitesse de croissance des couches. De plus, la formation d'un dépôt de fcc-TiN dans la canne d'injection des gaz (en amont de la zone de dépôt) a été observée, conduisant à une forte augmentation du taux d'Aluminium pour de faibles débits d' $H_{2(g)}$. Dans nos conditions de dépôt, un faible débit d' $H_{2(g)}$ semble cependant conduire à une meilleure homogénéité en composition sur l'ensemble du réacteur.

Des dépôts ont ensuite été réalisés en faisant varier les rapports molaires de gaz $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$, $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ et $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$. Les taux d'Aluminium relevés ont été comparés aux résultats des calculs thermodynamiques définis dans le chapitre II. L'évolution des taux d'Aluminium expérimentaux est cohérente avec celle des taux calculés, sauf pour l'évolution du rapport $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$. Des taux d'Aluminium expérimentaux bien supérieurs à ceux obtenus par calculs néanmoins ont été relevés. Ce comportement peut en partie être expliqué par la formation de fcc-TiN dans la canne d'injection.

Les dépôts obtenus pour des rapports $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$ variables ont ensuite été étudiés en termes de morphologie et de structure. Une évolution de la morphologie, allant de grains globulaires, à des grains sous forme de cubes, a été observée. Les couches les moins chargées en Aluminium sont majoritairement composées de la structure fcc-Ti(Al)N alors que les couches riches en Aluminium sont principalement composées de la structure hcp-AlN. De manière générale, des grains montrant une modulation des quantités de Titane et d'Aluminium ont été obtenus dans tous les dépôts. Cette modulation se caractérise principalement par la formation de lamelles fcc-Ti(Al)N plus ou moins riches en Titane pour le dépôt $Ti_{0,92}Al_{0,08}N$ et de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium pour le dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. Les dépôts les plus chargés en Aluminium montrent quant à eux une alternance de domaines plus ou moins riches en Aluminium. Des duretés allant jusqu'à 27 GPa (valeur relativement faible pour ce type de dépôt) ont été mesurées pour le revêtement possédant un taux d'Aluminium $x=0,65$. Cette dureté s'explique par la coexistence des grains composés de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riche en Aluminium et de grains de fcc-Ti(Al)N très faiblement chargés en Aluminium. Enfin, une augmentation de la résistance à l'oxydation des

couches a été observée avec l'augmentation du taux d'Aluminium, et ce en raison d'une couche d'Alumine protectrice à la surface des dépôts.

Les dépôts ayant montrés les meilleures propriétés ont été comparés à un revêtement de qualité industrielle, obtenu à une pression beaucoup plus basse (5 mbar) et un débit total de gaz vecteur ($H_{2(g)}$) très supérieur (>100 lpm). Ce dépôt montre la formation de grains constitués de lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium. Des duretés plus élevées ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation ont été relevées en comparaison à nos dépôts $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. Ces propriétés accrues peuvent être expliquées par le fort taux d'Aluminium dans le dépôt industriel associé à la formation très majoritaire de grains nanolamellaires fcc-Al(Ti)N. L'obtention de cette microstructure est due aux conditions de dépôt (basse pression, fort flux total de gaz), favorisant la formation de la phase métastable fcc-Al(Ti)N dans le revêtement industriel.

Références

- [1] T. Ishigaki, S. Tatsuoka, K. Sato, K. Yanagisawa, K. Yamaguchi, et S. Nishida, « Influence of the Al content on mechanical properties of CVD aluminum titanium nitride coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 71, p. 227-231, févr. 2018.
- [2] Y. Xu et X.-T. Yan, *Chemical Vapour Deposition*. London: Springer London, 2010.
- [3] C. Lu, L. Cheng, C. Zhao, L. Zhang, et F. Ye, « Effects of Residence Time and Reaction Conditions on the Deposition of SiC from Methyltrichlorosilane and Hydrogen », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 9, n° 3, p. 642-649, mai 2012.
- [4] J. Todt *et al.*, « Al-rich cubic Al_{0.8}Ti_{0.2}N coating with self-organized nano-lamellar microstructure: Thermal and mechanical properties », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 291, p. 89-93, avr. 2016.
- [5] M. D. Allendorf *et al.*, « Development of a Process Simulation Capability for the Formation of Titanium Nitride Diffusion Barriers », Citeseer, 1997.
- [6] J. Zalesak *et al.*, « Peculiarity of self-assembled cubic nanolamellae in the TiN/AlN system: Epitaxial self-stabilization by element deficiency/excess », *Acta Mater.*, vol. 131, p. 391-399, juin 2017.
- [7] J. Keckes *et al.*, « Self-organized periodic soft-hard nanolamellae in polycrystalline TiAlN thin films », *Thin Solid Films*, vol. 545, p. 29-32, oct. 2013.
- [8] P. H. Mayrhofer *et al.*, « Self-organized nanostructures in the Ti–Al–N system », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, n° 10, p. 2049, 2003.
- [9] J. Wagner, V. Edlmayr, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, et M. Kathrein, « Deposition of Ti–Al–N coatings by thermal CVD », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, n° 6, p. 563-568, nov. 2008.
- [10] A. Paseuth, K. Yamagata, A. Miura, M. Higuchi, et K. Tadanaga, « Deposition and Analysis of Al-Rich c-Al_xTi_{1-x}N Coating with Preferred Orientation », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, n° 1, p. 343-353, janv. 2017.
- [11] J. Wagner, C. Mitterer, M. Penoy, C. Michotte, W. Wallgram, et M. Kathrein, « The effect of deposition temperature on microstructure and properties of thermal CVD TiN coatings », *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, n° 2, p. 120-126, mars 2008.
- [12] D. T. Quinto, G. J. Wolfe, et P. C. Jindal, « High temperature microhardness of hard coatings produced by physical and chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 153, n° 1-3, p. 19-36, 1987.
- [13] F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, et A. Billard, « Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, n° 23-24, p. 5444-5453, sept. 2011.
- [14] I. Endler *et al.*, « Novel aluminum-rich Ti_{1-x}Al_xN coatings by LPCVD », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 5-7, p. 530-533, déc. 2008.

- [15] F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritsky, M. F. da Silva, J. C. Soares, « Thermal oxidation of TiAlN coatings in air », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, p. 1971-1977, 1997.
- [16] L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du, et P. H. Mayrhofer, « Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, n° 11-12, p. 2954-2960, févr. 2012.
- [17] S. Tang, J. Wang, Q. Zhu, Y. Chen, et X. Li, « Oxidation behavior of CVD star-shaped TiN coating in ambient air », *Ceram. Int.*, vol. 41, n° 8, p. 9549-9554, sept. 2015.
- [18] H.-Y. Chen et F.-H. Lu, « Oxidation behavior of titanium nitride films », *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, vol. 23, n° 4, p. 1006-1009, juin 2005.
- [19] M. C. Hugon, J. M. Desvignes, B. Agius, I. C. Vickridge, D. J. Kim, A. I. Kingon, « Narrow resonance profiling study of the oxidation of reactively sputtered TiAlN thin films », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 161-163, p. 578-583, 2000.
- [20] A. Joshi, H. S. Hu, « Oxidation behavior of titanium-aluminium nitrides », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76-77, p. 499-507, 1995.

Conclusion et perspectives

Les couches $Ti_{1-x}Al_xN$ comptent parmi les matériaux les plus utilisés pour le revêtement d'outils de coupe en carbure cémenté (WC/Co). Pendant longtemps, ce type de revêtement était essentiellement réservé aux techniques PVD. Cependant, le développement des techniques LPCVD a récemment permis le dépôt de revêtements fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ montrant des performances pouvant dépasser celles des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ déposées par arc cathodique.

Cependant, le système Ti-Al-N est un système complexe. De manière générale, une augmentation du taux d'Aluminium dans les couches conduit à un changement de structure cristallographique (formation de hcp-AlN) ainsi qu'à une modification des propriétés. Des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ possédant un taux d'Aluminium variable ont donc été déposés dans un réacteur LPCVD industriel afin de comprendre l'influence de certains paramètres de dépôts sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Ce travail a débuté par une étude paramétrique sur des dépôts de référence fcc-TiN réalisés dans un mélange $TiCl_{4(g)}$, $N_{2(g)}$ et $H_{2(g)}$. Tout d'abord, dans des conditions de dépôt proches de celles utilisées industriellement, une bonne homogénéité des revêtements en termes de vitesse de croissance, structure et morphologie a été relevée dans tout le volume du réacteur. Une augmentation de la température de dépôt entre 900°C et 1000°C, à relativement basse pression totale (70 mbar), ne semble pas favoriser la croissance des plans les plus stables thermodynamiquement ($\{200\}$) parallèlement à la surface du substrat. De plus, aucune modification de la taille des grains n'a été observée en augmentant la température. Ceci s'explique en partie par la faible pression de dépôt, conduisant à une forte sursaturation à la surface du film en croissance et limitant la mobilité des atomes. A 1000°C, une augmentation de la pression conduit à un grossissement net de la taille de grain, et ce en raison d'un changement de régime limitant. En effet, à haute pression, le système est limité par la diffusion, le grossissement des grains n'est donc pas entravé par l'apport continu d'espèces en surface, comme c'est le cas lorsque le système est limité par la cinétique. L'augmentation du débit d' $N_{2(g)}$ ne semble pas affecter les vitesses de croissance, structure et morphologie des couches fcc-TiN.

Des calculs thermodynamiques ont ensuite été menés afin de définir les phases gazeuses formées à l'issue de la chloruration in-situ de l'aluminium. L'influence des rapports molaires $AlCl_{3(g)}/TiCl_{4(g)}$, $NH_{3(g)}/(AlCl_{3(g)}+TiCl_{4(g)})$ et $NH_{3(g)}/H_{2(g)}$ sur les taux d'Aluminium obtenus dans les

couches à également pu être déterminé. Tout d'abord, les calculs thermodynamiques montrent que la température et la pression de chloruration les plus adaptées sont environ 330°C et 55 mbar respectivement. En effet, seuls les précurseurs $\text{AlCl}_3(\text{g})$ et $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$ semblent être formés dans ces conditions.

Toujours concernant les calculs, une augmentation des rapports $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ et $\text{NH}_3(\text{g})/(\text{AlCl}_3(\text{g})+\text{TiCl}_4(\text{g}))$ conduit à une augmentation significative du taux d'Aluminium dans les couches. Ces tendances sont en accord avec les résultats obtenus expérimentalement, bien que le taux d'Aluminium expérimental soit bien supérieur au taux d'Aluminium calculé. Les calculs montrent également qu'une augmentation du rapport $\text{NH}_3(\text{g})/\text{H}_2(\text{g})$ semble conduire à une diminution du taux d'Aluminium dans les dépôts. Cependant, les dépôts obtenus expérimentalement révèlent la tendance inverse. Dans tous les cas, les différences observées entre les taux d'Aluminium calculés et les taux d'Aluminium expérimentaux s'expliquent principalement par le dépôt de fcc-TiN dans la canne d'injection, conduisant à un rapport $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ plus élevé au niveau des substrats.

Les morphologies, structures et microstructures des dépôts $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ déposés en faisant varier le rapport molaire $\text{AlCl}_3(\text{g})/\text{TiCl}_4(\text{g})$ ont été étudiées. Des grains globulaires sont observés pour les couches faiblement chargées en Aluminium et une augmentation du taux d'Aluminium semble permettre la formation de grains sous forme de cubes. Les couches possédant un taux d'Aluminium jusqu'à $x=0,65$ sont majoritairement constituées des structures fcc-Al(Ti)N et fcc-Ti(Al)N. La présence d'une modulation des quantités de Titane et d'Aluminium a été relevée dans ces dépôts. Le revêtement le plus faiblement chargé en Aluminium ($\text{Ti}_{0,92}\text{Al}_{0,08}\text{N}$) montre ainsi principalement une alternance de lamelles nanométriques fcc-Ti(Al)N plus ou moins riche en Titane alors que le dépôt $\text{Ti}_{0,35}\text{Al}_{0,65}\text{N}$ montre des lamelles fcc-Al(Ti)N plus ou moins riches en Aluminium. La formation de cette microstructure serait liée à la décomposition spinodale de la phase fcc- $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ et à la cinétique de dépôt. Les revêtements les plus chargés en Aluminium sont quant à eux principalement constitués de la structure hcp. Une modulation de composition est également observée dans ces dépôts mais semble prendre la forme de domaines plus grossiers, plus ou moins riches en Aluminium. La formation de ces domaines pourrait provenir d'une compétition entre la décomposition d' AlCl_3 et de TiCl_4 à proximité du substrat, conduisant à une modulation des quantités d'Aluminium et de Titane dans les dépôts.

La dureté et la résistance à l'oxydation des couches déposées ont ensuite été discutées. Les dépôts ayant le taux d'Aluminium le plus élevé tout en restant majoritairement fcc

($Ti_{0,35}Al_{0,65}N$) affichent la dureté la plus élevée (27 GPa). Cette dureté reste relativement faible en comparaison aux dépôts nanolamellaires fcc montrant une modulation des quantités d'Aluminium et de Titane décrits dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par la présence de grains fcc-Ti(Al)N très faiblement chargés en Aluminium dans le dépôt $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$. Les dépôts les plus chargés en Aluminium possèdent quant à eux la meilleure résistance à l'oxydation, du fait de la formation d'une couche d'Alumine agissant comme une barrière à la diffusion à l'Oxygène.

Un revêtement de qualité industrielle a ensuite été étudié et ses propriétés comparées à celles des dépôts $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ caractérisés par la dureté la plus élevée (≈ 26 GPa) et la plus grande résistance à l'oxydation. Ce dépôt est presque exclusivement constitué de grains nanolamellaires composés de la phase fcc-Al(Ti)N plus ou moins riche en Aluminium. La présence exclusive de ce type de microstructure associée à un taux d'Aluminium élevé ($Ti_{0,18}Al_{0,82}N$) dans le dépôt industriel permettent à ce revêtement d'atteindre des duretés et une résistance à l'oxydation supérieures à celles des revêtements $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ et $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$. La formation de cette microstructure nanolamellaire avec un taux d'Aluminium élevé peut s'expliquer par les conditions de dépôt du revêtement industriel (basse pression, fort débit total de gaz), plus éloignées de l'équilibre thermodynamique, favorisant la formation de la phase métastable fcc-Al(Ti)N riche en Aluminium.

Cette étude s'est principalement focalisée sur l'effet de différents rapports de gaz sur le taux d'Aluminium dans les couches ainsi que sur les conséquences en termes de propriétés physico-chimiques et mécaniques. Afin de mieux comprendre les phénomènes associés à la croissance des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ dans nos conditions de dépôt, il serait intéressant d'étudier l'effet de la température, permettant ainsi de définir le régime de fonctionnement (limitation par la diffusion ou par la cinétique) de nos procédés. Lors des opérations d'usinage, les outils de coupe revêtus sont soumis à des températures très élevées ($\approx 800^{\circ}C-1000^{\circ}C$). L'étude de la stabilité thermique de nos revêtements par le biais de revenus sous vide et d'analyses XRD pourrait donc s'avérer enrichissante. La résistance à l'oxydation doit aussi être étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG).

Enfin, une optimisation des propriétés des dépôts pourraient être obtenue en déposant une sous-couche TiN préalablement à la couche $Ti_{1-x}Al_xN$ afin d'augmenter l'adhérence de cette

dernière. Des essais d'usinage sur de tels systèmes multicouches TiN-Ti_{1-x}Al_xN permettraient de tester les performances de nos dépôts en conditions réelles.

Résumé

Les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ comptent parmi les revêtements les plus utilisés industriellement pour la protection des outils de coupe. Ces revêtements permettent, grâce à leur grande dureté et leur bonne résistance à l'oxydation, d'augmenter considérablement la résistance à l'usure de ces outils. Le développement des techniques LPCVD a permis l'obtention de nouvelles microstructures, et permet d'atteindre des propriétés dépassant celles des dépôts obtenus par PVD.

Des dépôts TiN et $Ti_{1-x}Al_xN$ à taux d'Aluminium variable ont donc été déposés dans un réacteur LPCVD à l'échelle industrielle. L'influence de certains paramètres (température, pression totale, pressions partielles) sur les vitesses de croissance, morphologies et structures des dépôts TiN a tout d'abord été évaluée.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués afin d'orienter l'étude expérimentale sur les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ à taux d'Aluminium contrôlé. L'évolution des taux d'Aluminium relevés expérimentalement est cohérente avec les résultats des calculs. Les revêtements ainsi déposés ont été caractérisés en termes de morphologie et de structure. La formation « spontanée » de domaines montrant une modulation des quantités de Titane et d'Aluminium a pu être relevée dans tous les dépôts. Les duretés et résistance à l'oxydation ont été étudiés et semblent inférieures à celles obtenus dans un dépôt de qualité industrielle. Ces différences s'expliquent par les conditions d'élaboration de nos dépôts, plus proches de l'équilibre thermodynamique.

Abstract

$Ti_{1-x}Al_xN$ coatings are among the most commonly used coatings for protecting cutting tools. These coatings achieve high hardness and high oxidation resistance, allowing a strong increase of wear resistance and lifetime of cutting tools. The development of LPCVD processes allowed the deposition of coatings with new microstructures and having properties that can compete with or even exceed those obtained by PVD.

TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ with various Al-content were thus deposited in an industrial reactor. The influence of some parameters (temperature, total pressure, partial pressures of reactants) on the growth rate, morphology and structure of TiN coating was evaluated.

The control of the Al-content in $Ti_{1-x}Al_xN$ was guided using thermodynamical calculations. In a general way, both experimental and calculated Al-content were found to have the same evolution, although the experimental values are higher than the calculated ones. Coatings were characterized in terms of morphology and structure. The spontaneous formation of domains showing a modulation of Al- and Ti-content was reported in all coatings. The hardness and oxidation resistance of these coatings were found slightly lower than those obtained for an "industrial quality" coating. These differences in properties can be explained by the elaboration conditions of our coatings, closer to the equilibrium conditions.

Florent UNY

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique, Nanotechnologie

Année 2018

Elaboration et caractérisation de dépôts (Ti,Al)N par CVD pour la protection d'alliages en conditions extrêmes

Les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ comptent parmi les revêtements les plus utilisés industriellement pour la protection des outils de coupe. Ces revêtements permettent, grâce à leur grande dureté et leur bonne résistance à l'oxydation, d'augmenter considérablement la résistance à l'usure de ces outils. Le développement des techniques LPCVD a permis l'obtention de nouvelles microstructures, et permet d'atteindre des propriétés dépassant celles des dépôts obtenus par PVD.

Des dépôts TiN et $Ti_{1-x}Al_xN$ à taux d'Aluminium variable ont donc été déposés dans un réacteur LPCVD à l'échelle industrielle. L'influence de certains paramètres (température, pression totale, pressions partielles) sur les vitesses de croissance, morphologies et structures des dépôts TiN a tout d'abord été évaluée.

Des calculs thermodynamiques ont été effectués afin d'orienter l'étude expérimentale sur les dépôts $Ti_{1-x}Al_xN$ à taux d'Aluminium contrôlé. L'évolution des taux d'Aluminium relevés expérimentalement est cohérente avec les résultats des calculs. Les revêtements ainsi déposés ont été caractérisés en termes de microstructure, morphologie et structure. La formation « spontanée » de domaines montrant une modulation des quantités de Titane et d'Aluminium a pu être relevée dans tous les dépôts. Les duretés et résistance à l'oxydation ont été étudiés et semblent inférieures à celles obtenus dans un dépôt de qualité industrielle. Ces différences s'expliquent par les conditions d'élaboration de nos dépôts, plus proches de l'équilibre thermodynamique.

Mots clés : dépôt chimique en phase vapeur – nitrures – thermodynamique, logiciels – couches minces – structure cristalline (solides).

Elaboration and Characterization of (Ti,Al)N Coatings by CVD for the Protection of Alloys in Severe Conditions

$Ti_{1-x}Al_xN$ coatings are among the most commonly used coatings for protecting cutting tools. These coatings achieve high hardness and high oxidation resistance, allowing a strong increase of wear resistance and lifetime of cutting tools. The development of LPCVD processes allowed the deposition of coatings with new microstructures and having properties that can compete with or even exceed those obtained by PVD.

TiN and $Ti_{1-x}Al_xN$ with various Al-content were thus deposited in an industrial reactor. The influence of some parameters (temperature, total pressure, partial pressures of reactants) on the growth rate, morphology and structure of TiN coating was evaluated. The control of the Al-content in $Ti_{1-x}Al_xN$ was guided using thermodynamical calculations. In a general way, both experimental and calculated Al-content were found to have the same evolution, although the experimental values are higher than the calculated ones. Coatings were characterized in terms of morphology and structure. The spontaneous formation of domains showing a modulation of Al- and Ti-content was reported in all coatings. The hardness and oxidation resistance of these coatings were found slightly lower than those obtained for an "industrial quality" coating. These differences in properties can be explained by the elaboration conditions of our coatings, closer to the equilibrium conditions.

Keywords: chemical vapor deposition – nitrides – thermodynamic calculations – thin films – layer structure (solids).

Thèse réalisée en partenariat entre :

