



HAL
open science

Étude micro structurale et mécanique de revêtements de nitrure de titane et d'aluminium déposés par pulvérisation magnétron réactive (mode pulsé ou continu)

Ahmed El Mouatassim

► **To cite this version:**

Ahmed El Mouatassim. Étude micro structurale et mécanique de revêtements de nitrure de titane et d'aluminium déposés par pulvérisation magnétron réactive (mode pulsé ou continu). Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2019. Français. NNT : 2019MULH1900 . tel-03705707

HAL Id: tel-03705707

<https://theses.hal.science/tel-03705707>

Submitted on 27 Jun 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.

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE

ECOLE DOCTORALE
MATHEMATIQUES, SCIENCES DE L'INFORMATION
ET DE L'INGENIEUR

*Étude micro structurale et mécanique de revêtements de nitrure de
titane et d'aluminium déposés par pulvérisation magnétron réactive
(mode pulsé ou continu)*

THESE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue par

Ahmed EL MOUATASSIM

devant le jury :

Pr. Frédéric SANCHETTE	Rapporteur (Université de Technologie de Troyes)
Pr. Jean-François PIERSON	Rapporteur (Université de Lorraine)
Dr. Philippe STEYER	Examineur (INSA de Lyon)
Dr. Pascal HENRY	Examineur (Université de Haute-Alsace)
Dr. Marie-José PAC	Directeur de thèse (Université de Haute-Alsace)
Pr. Thierry CABIOC'H	Directeur de thèse (Université de Poitiers)
Dr. Christophe ROUSSELOT	Invité ((Université de Besançon)

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique et Mécaniques Textiles (LPMT) de l'Université de Haute Alsace. Je remercie Madame le Professeur M.-A Bueno, directrice du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je remercie le Pr. M.-H. Tuilier, ex-responsable de l'équipe PPMR, de m'avoir accepté dans son équipe et d'avoir dirigé ma première année de thèse avec un grand professionnalisme.

J'adresse aussi mes profonds remerciements au Dr. M.-J. Pac et au Pr. T. Cabioc'h d'avoir dirigé et encadré ce travail de son début jusqu'à sa fin. C'est grâce à leurs compétences que j'ai réussi à fournir ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement le Pr. F. Sanchette et le Pr. J.-F. Pierson d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et le Dr. P. Steyer et le Dr. P. Henry d'en être examinateurs.

Je tiens à remercier le Dr. C. Rousselot pour son accueil au FEMTO-St et son aide avec le Dr. P. Henry à la réalisation de tous les échantillons durant ces trois ans, sans oublier le Dr. S. Giljean et C. Marsiquet sans qui, l'étude mécanique des films élaborés ne serait jamais achevée.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs de recherche sur le site de l'institut Pprime de Poitiers, en particulier aux Dr. D. Eyidi et F. Pailloux de m'avoir fait découvrir les techniques de microscopie électronique. Qu'ils reçoivent ici toute ma reconnaissance pour leurs compétences, leur disponibilité et leurs conseils avisés. Je les remercie pour tout ce qu'ils m'ont appris.

Enfin, mes remerciements ne seraient complets sans citer ma famille, en particulier mes parents qui m'ont soutenu du début de ma scolarité jusqu'à la fin et MARIEM, qui m'a accompagné tout au long de ce travail et qui m'a soutenu dans ces moments les plus difficiles.

SOMMAIRE

I.	Remerciements	2
II.	Liste des figures	7
III.	Introduction.....	7
IV.	Croissance et structures cristallographiques des revêtements (Ti,Al)N	8
1.	Croissance des films (Ti,Al)N élaborés par PVD.....	8
2.	Structure de TiN et d'AlN	10
3.	Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$	12
4.	Microstructure au voisinage de la zone de transition structurale	16
V.	Propriétés mécaniques des revêtements à base de $Ti_{1-x}Al_xN$	17
1.	Dureté et module d'Young de TiN et AlN.....	17
2.	Propriétés mécaniques des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$	17
3.	Contraintes internes dans les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$	21
VI.	Films multicouches	23
1.	Intérêt de l'architecture multicouche	23
2.	Multicouches à base de TiN et AlN.....	26
3.	Propriétés mécaniques des revêtements multicouches de nitrures	27
4.	Influence de l'épaisseur des bicouches (période) dans les films multicouches.....	28
VII.	Références bibliographiques.....	31
VIII.....		39
I.	Introduction.....	40
II.	Synthèse des films par PVD	40
1.	Présentation de la technique PVD.....	40
2.	Différentes composantes du dispositif utilisé	41
3.	Cathode magnétron	42
4.	Pulvérisation cathodique en conditions réactives	43
5.	Modes d'alimentation DC et RF.....	44
6.	Pulvérisation réactive à signal de commande cyclique.....	45
IX.	Analyse microstructurale	47
1.	Diffraction des rayons X	47
1.1.	Principes généraux de la diffraction des rayons X.....	47
1.2.	Géométrie de diffraction.....	48

1.3.	Diffraction au montage Bragg-Brentano et conditions expérimentales	48
1.4.	Diffraction en géométrie symétrique et asymétrique	49
1.5.	Identification des phases, rocknig curve et taille des cristallites	50
2.	Diffraction au goniomètre à quatre cercles	52
2.1.	Principe	52
2.2.	Protocoles expérimentaux	53
3.	Analyse des contraintes internes : méthode de $\sin^2\psi$	53
X.	Analyse fine des revêtements	57
1.	Microscopie électronique à balayage à effet de champ	57
1.1.	Microscopie électronique à balayage conventionnelle.....	57
1.2.	Imagerie par électrons secondaires	58
1.3.	Imagerie par électrons rétrodiffusés.....	58
1.4.	Quantification chimique par spectroscopie en dispersion.....	59
2.	Microscopie électronique en transmission	61
2.1.	Microscopie électronique en transmission conventionnelle	61
2.2.	Microscopie électronique en transmission en haute résolution	62
2.3.	Diffraction électronique par sélection d'aire	63
2.4.	Microscopie électronique à balayage en transmission	64
XI.	Etudes des propriétés mécaniques	64
1.	Tests de nano-indentation	64
1.1.	Généralités	64
1.2.	Méthodes d'interprétation des résultats	66
2.	Essais d'usure	68
2.1.	Mesure du coefficient de frottement : principe et conditions expérimentales.....	69
2.2.	Tests de rayure : principe et conditions expérimentales	70
XII.	Références bibliographiques	71
XIII.	Introduction.....	75
XIV.	Choix de la cible.....	75
XV.	Préparation des substrats	77
1.	Pré-traitement thermique des substrats en acier.....	78
2.	Polissage mécanique	78
3.	Décapage ionique.....	78
XVI.	Choix du mode de dépôt	78
1.	Mode radio-fréquence (RF) : avantages et limites.....	79
2.	Mode courant continu (DC) : avantages et limites.....	79
XVII.	Vitesses de dépôts.....	80

1.	Mesures d'épaisseurs par profilométrie	80
2.	Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de N ₂	80
3.	Les films élaborés	81
4.	Sous-couche métallique	82
5.	Périodicité dans les films multicouches	82
XVIII.	Auto-polarisation (bias) et courant	83
XIX.	Conditions de température	86
XX.	Conditions de pression	86
1.	Pression du gaz neutre Ar.....	86
2.	Pression partielle et débit du gaz réactif N ₂	87
3.	Evolution du débit et de la pression partielle de N ₂ lors des dépôts multicouches.....	87
XXI.	Conclusion	89
XXII.	Références bibliographiques	91
I.	Introduction.....	95
II.	Caractérisation par diffraction des rayons X.....	95
1.	Analyse en configuration symétrique (θ - 2θ).....	95
2.	Rocking curves.....	101
3.	DRX au goniomètre à 4 cercles : figures de pôles	103
4.	Analyse quantitative par WDS.....	105
4-1-	Dans les films monocouches :	105
4-2-	Dans les films multicouches :	106
III.	Analyse par MET des films multicouches	107
1.	Introduction.....	107
2.	Film M04-1 (Λ 24).....	108
3.	Film M04-1 (Λ 10).....	113
4.	Film M0-1 (Λ 24).....	115
IV.	Discussion	119
V.	Conclusion	122
XXIII.	Références bibliographiques	124
I.	Introduction.....	128
II.	Analyse des contraintes résiduelles par DRX	129
III.	Comportement mécanique des films R0, R04, R1.....	131
1.	Usure des films	132
2.	Tests de rayure	134
3.	Tests de nanoindentation.....	136
4.	Synthèse des résultats mécaniques des films monocouches.....	137

IV.	Films multicouches M04-1	138
1.	Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période	138
1.1.	Frottement	138
1.2.	Tests de rayures.....	139
1.3.	Nano-indentation	140
2.	Synthèse des résultats sur les films M04-1	141
V.	Films multicouches M0-1	142
1.	Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période	142
1.1.	Frottement	142
1.2.	Test de rayure.....	144
1.3.	Tests de nano-indentation	145
2.	Synthèse des résultats sur les films M0-1	146
VI.	Discussion sur l'influence de la nanostructure sur les propriétés mécaniques	146
VII.	Conclusion	148
XXIV.	Références bibliographiques	149
I.	Introduction.....	153
II.	Phases MAX : bibliographie et conditions de synthèse.....	153
1.	Bibliographie sur les phases MAX	153
1-1	Généralités	153
1-2	Structure cristallographique.....	154
2.	Propriétés physiques	155
3.	Synthèse des films minces de phases MAX.....	155
III.	Etude préliminaire	157
IV.	Propriétés mécaniques des films M0-1 d'e = 400 nm avant recuit.....	162
1.	Usure et test de rayure.....	162
2.	Test de nano-indentation.....	164
V.	Etudes structurale et mécanique des films recuits	166
1.	Identification de phases par DRX	166
2.	Comportement à l'usure des revêtements M0-1 après recuit	166
VI.	Discussion	169
VII.	Conclusion	170
	Références bibliographiques.....	171
	Conclusion et perspectives.....	173

Liste des figures

Figure 1 : Processus de croissance d'un film mince [18]	9
Figure 2: (a) Image MET d'un film multicouche TiN/ZrN sur substrat de Si (b) Image HRTEM d'une interface entre TiN et ZrN [22]	10
Figure 3 : Représentations des réseaux (a) : TiN cubique à faces centrées réalisé avec l'outil de visualisation OVITO [25], (b) : AlN hexagonale wurtzite [26]	11
Figure 4 : Evolution de la structure cristallographique des films $Ti_{1-x}Al_xN$ [33]	13
Figure 5 : Paramètre de maille de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de la teneur en Al [33].....	14
Figure 6 : Diffractogrammes ($\theta-2\theta$) des films déposés à partir de a : cibles compartimentées et b : cibles frittées [40]	15
Figure 7 : Diffractogramme ($\theta - 2\theta$) des films $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ en fonction de leur épaisseur	17
Figure 8 : Evolution de la dureté en fonction de la texture du film [55]	18
Figure 9 : Variation du paramètre de maille et de la dureté des films $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de l'incorporation de l'Al dans le film [1]	19
Figure 10 : Images MET de traces de tests de frottement sur des films à proportions d'Al différentes [61]	20
Figure 11 : Evolution de la dureté des films (Ti,Al)N en fonction des contraintes dans le film [79] ..	22
Figure 12 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de x dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$	23
Figure 13 : Schéma expliquant le concept et l'intérêt de l'architecture multicouche selon Holleck et Schier [83]	24
Figure 14 : Evolution de la dureté des films multicouches TiN/VN en fonction de la période	28
Figure 15 : Stabilisation de la phase fcc d'AlN dans la multicouche TiN/AlN. Images en champ clair (à gauche) et haute résolution (à droite) de TiN/AlN avec période de 30 nm. Les couches sombres sont de TiN et les couches claires sont d'AlN	30
Figure 16 : Enceinte de dépôt Alliance Concept AC450.....	42
Figure 17 : Schéma représentatif du comportement des lignes de champs dans un système magnétron : a) avec une cible non magnétique (b) avec une cible magnétique [5].....	42
Figure 18 : Représentation schématique de l'évolution de la pression du gaz réactif (a), la tension de la cible (b) et de la vitesse de dépôt (c) en fonction du débit du gaz réactif [12].....	44
Figure 19 : Schéma d'une enceinte de dépôt couplée à un générateur RF [14]	45
Figure 20 : Les différents signaux de commande en fonction de τ_{mon} et τ_{des} [21]	46
Figure 21 : principe de la diffraction des rayons X.	47
Figure 22 : (a) construction de la sphère d'Ewald, (b) sa relation avec le réseau réciproque.	48
Figure 23 : Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière.	49
Figure 24 : (a) : configuration ($\theta-\theta$) et (b) : configuration ($\omega - 2\theta$)	50
Figure 25 : Désorientation des cristallites.	51
Figure 26 : Schéma du diffractomètre et des différents axes du goniomètre.	52
Figure 27 : Concept d'analyse des contraintes par DRX [22]	53
Figure 28 : Représentation schématique du repère utilisé dans la méthode des $\sin^2\psi$	54
Figure 29 : Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.	58
Figure 30 : Différentes interactions rayonnement-matière.....	59
Figure 31 : Microscope électronique à effet de champ	60
Figure 32 : Schéma des spectromètres EDS et WDS disposés autour de la colonne	60
Figure 33 : Trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission en mode image (a) et en mode diffraction (b).....	62
Figure 34 : Courbe de charge – décharge	65
Figure 35 : courbe typique d'indentation	66
Figure 36 : Poinçon équivalent de Solomon.....	67

Figure 37 : Schéma du test de frottement.....	69
Figure 38 : Illustration des phénomènes se produisant durant un test de rayure [32]	70
Figure 39 : (a) : Diffractogramme d'une cible frittée Ti66Al33 ; (b) : Image MEB et distribution d'Al et Ti réalisée par EDXS.....	77
Figure 40 : Diagramme de phase de TiAl en fonction du %Al	77
Figure 41 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de l'azote : a- nos dépôts, b- dépôts de la réf [17].....	81
Figure 42 : Diffractogramme ($\theta - 2\theta$) des multicouches (Ti,Al)N/TiAl en fonction de la périodicité [22]	83
Figure 43 : Influence du bias : a- sur la composition du film (Ti,Al)N ; b- sur son épaisseur pour un temps de dépôt constant [27].....	85
Figure 44 : Evolution du coefficient des textures {111} et {200} en fonction du bias dans les films (Ti,Al)N [27]	85
Figure 45 : (a) : Illustration d'un signal créneau, (b) : Evolution de débit d'azote dans un film multicouche M04-1	88
Figure 46 : Diffractogrammes $\theta - 2\theta$ des films monocouches.....	97
Figure 47 : Diffractogrammes $\theta - 2\theta$ des multicouches d'épaisseur de 2 μm pour les échantillons M04-1 (a) et M0-1 (b).	97
Figure 48 : Rocking curves ; (a) : d'un film référence (R1) et (b) : d'un film multicouche M04-1 (10)	101
Figure 49 : Figure de pôle suivant la direction (200)-c des 2 monocouches : a- R1 ; b- R04 et c- suivant la direction (111)-t de R0. Les échelles sont données en nombre de coups	103
Figure 50 : Figures de pôle des multicouches suivant la direction (200)c : a- M04-1 ($\Lambda 10$) ; b- M04-1 ($\Lambda 24$). Les échelles sont données en nombre de coups	104
Figure 51 : Lame mince en cours d'amincissement au FIB.....	108
Figure 52 : Image STEM-HAADF du film multicouche M04-1 ($\Lambda 34$).....	109
Figure 53 : Image ADF du film M04-1 ($\Lambda 34$) et évolution de SAED avec l'épaisseur du film.....	111
Figure 54 : Evolution de la composition par EDXS dans le film M04-1 ($\Lambda 34$).....	112
Figure 55 : a- Image HAADF du film multicouche M04-1 ($\Lambda 12$) ; b- Profil d'intensité.....	114
Figure 56 : M04-1 ($\Lambda 10$) : a- Image en fond noir ; b- vue de dessus par MEB-FEG	114
Figure 57 : Image HAADF du film M0-1 ($\Lambda 28$).....	115
Figure 58 : a- Image ADF du film M0-1 ($\Lambda 28$), b,c et d – SAEDP près du substrat, au milieu du film et près de la surface respectivement	117
Figure 59 : a- Zooms HAADF et ADF du film M0-1 ($\Lambda 28$), b- Evolution du débit de l'azote par RGPP (graphe rouge) et de sa pression (graphe noir)	118
Figure 60 : Evolution de la composition du film M0-1 ($\Lambda 28$) par EDXS.....	119
Figure 61 : Evolution du paramètre de maille en fonction de ψ sur un film R04 de $e = 800 \text{ nm}$	131
Figure 62 : Evolution du coefficient de frottement pour les films monocouches à $e = 2 \mu\text{m}$ sous une force de 1 N	132
Figure 63 : Images par microscopie optique de la piste de frottement à la fin des 500 cycles : a- R0, b- R04 et c- R1	133
Figure 64 : Images de microscopie optique sur une trace du test de rayure du film R04.....	134
Figure 65 : Images de microscopie optique sur une trace du test de rayure du film R1.....	134
Figure 66 : Endommagement du film R0 par déformation plastique	136
Figure 67 : Duretés et modules d'élasticité des films monocouches en fonction de la profondeur de pénétration.....	137
Figure 68 : Evolution du coefficient de frottement des films M04-1 : a : ($\Lambda 12$) ; b : ($\Lambda 34$) ; c : moyennes	138
Figure 69 : Images microscopiques du film M04-1 ($\Lambda 12$) rayé.....	139
Figure 70 : Images microscopiques du film M04-1 ($\Lambda 34$) rayé.....	140
Figure 71 : Duretés et module d'élasticité des films M04-1 ($\Lambda 12$) et ($\Lambda 34$)	140

Figure 72 : Evolution de μ dans les films M0-1 : (a) : $\Lambda=10$ et (b) : $\Lambda=28$	143
Figure 73 : Images panoramiques de tests de frottement sur les films multicouches M0-1 ; a : ($\Lambda 10$), b : ($\Lambda 28$)	143
Figure 74 : Images sous différentes charges lors de tests de rayure sur des films M0-1 : a : $\Lambda=10$ nm et b : $\Lambda=28$ nm.....	144
Figure 75 : Résultats de duretés et modules d'élasticité des films multicouches M0-1 en fonction de la profondeur de pénétration	145
Figure 76 : Structures cristallographiques des phases MAX des groupes 211, 312 et 413 [4]	154
Figure 77 : Valeurs du module d'Young et du module de compression de différentes phases MAX [8]	155
Figure 78 : Images du four à canne utilisé pour les recuits des multicouches TiAl/(Ti,Al)N ; photo globale du four (a), vue de l'échantillon dans le tube de quartz four (b)	158
Figure 79 : Diffractogramme d'une multicouche M0-1($\Lambda 28$) d' $e=2,1 \mu\text{m}$, (a) : avant recuit (b) : après recuit.....	159
Figure 80 : Craquelage du revêtement après recuit.....	160
Figure 81 : Evolution de μ de (a) : -avant recuit, passe de 1mm- M0-1 ($\Lambda 28$) et (b) : -après recuit, passe de 0,1mm- Ti ₂ AlN/(Ti,Al)N d' $e = 2,1 \mu\text{m}$	161
Figure 82 : Evolution de μ des multicouches TiAl/(Ti,Al)N d' $e = 400$ nm ; (a) : $\Lambda = 10$ nm et (b) : $\Lambda = 24$ nm)	162
Figure 83 : Images de microscopie optique du test de rayure sous différentes charges des films M0-1 d' $e = 400$ nm aux $\Lambda = 10$ nm et 24 nm avec des indenteurs aux différents rayons sous 30 N.....	164
Figure 84 : Résultats de tests de nano-indentation sur des films M0-1 d' $e = 400$ nm ; (a) : dureté ; (b) : module d'élasticité	165
Figure 85 : Diffractogrammes des films M0-1 : (a) : avant recuit ; (b) : après recuit	166
Figure 86 : Evolution de μ des films M0-1 d' $e = 400$ nm après recuit	167
Figure 87 : Images de microscopie optique des traces de rayure de films TiAl/(Ti,Al) recuits.....	168

Liste des tableaux

Tableau 1 : Quelques propriétés des matériaux TiN et AlN.....	11
Tableau 2 : Composition des films en fonction du rapport surfacique de l'Al dans la cible pour les cibles compartimentées et en fonction de la composition de la cible pour les cibles frittées	14
Tableau 3 : Analyse EDX des films synthétisés à partir des cibles frittées.....	75
Tableau 4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de N ₂ dans notre étude	81
Tableau 5 : Nomenclature adoptée pour les dépôts monocouches. La lettre R rappelle que ces films représentent des références par rapport aux dépôts multicouches. Les notations O, 04 et 1 rappellent les débits d'azote utilisés (0, 0,4 et 1 sccm).....	82
Tableau 6 : Epaisseurs et périodes (en nm) des dépôts multicouches	83
Tableau 7 : Résumé des conditions expérimentales utilisées pour les dépôts RGPP.	88
Tableau 8 : Débit d'azote en sccm et la pression correspondante en Pa	89
Tableau 9 : Période T et durée du Q _{max} (N ₂) pour les films multicouches	89
Tableau 10 : Structure cristalline de la phase cubique (Ti,Al)N et tétragonale de TiAl. Les paramètres de maille utilisés correspondent aux fiches 04-005-5251 pour (Ti,Al)N et 03-065-5414 pour TiAl....	96
Tableau 11 : Position et intensité relatives calculées des pics de diffraction pour les structures cubique de (Ti,Al)N et tétragonale de TiAl. Les positions en 2θ sont ici données pour un rayonnement K α du Cu tel qu'utilisé expérimentalement. Seules les familles d de plans pour lesquelles l'intensité relative est supérieure à 3% sont indiquées pour la structure TiAl.....	96
Tableau 12 : Paramètre de maille en Å des films à 2 μm d'épaisseur.....	100
Tableau 13 : Résultats de FWHM des rocking curves des différents échantillons	101

Tableau 14 : Quantification en WDS des éléments chimiques dans les films monocouches à 2 μm .	105
Tableau 15 : Résultats des analyses WDS des films multicouches	106
Tableau 16 : Contraintes résiduelles et a_0 dans les différents films analysés par DRX.....	129
Tableau 17 : Charges critiques Lc1 et Lc2 mesurées pour les films monocouches	134
Tableau 18 : Lc1 et Lc2 des revêtements multicouches M04-1 aux périodes de 12 nm et 34 nm	139
Tableau 19 : Résultats de Lc1 et Lc2 des revêtements multicouches M0-1 à $\Lambda = 10$ nm et $\Lambda = 28$ nm	144
Tableau 20 : Résultats des tests de rayure pour les films multicouches M0-1 d'épaisseur 400 nm	163
Tableau 21 : Tableau de résultats de tests de rayure sur les multicouches $\text{Ti}_2\text{AlN}/(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$	168

Introduction générale : Les couches minces

Les couches minces déposées sous vide sont devenues omniprésentes dans plusieurs domaines de l'industrie mécanique. De nombreuses méthodes sont exploitées pour déposer de telles couches et il convient de caractériser leurs différentes propriétés pour situer leur niveau de performance.

Ces revêtements issus de matériaux convenablement choisis pour leur qualité physique, chimique ou mécanique permettent d'améliorer les performances d'une pièce vis-à-vis d'une application donnée telle que la résistance à l'usure, à la fissuration...

Les matériaux susceptibles d'être utilisés comme revêtements durs ont été classés par *Holleck* selon la nature de leur liaison chimique [1]. On distingue :

- Les matériaux à caractère métallique qui offrent une ténacité importante et une bonne adhérence tels que les carbures et les nitrures de métaux de transition.
- Les matériaux à caractère covalent de dureté élevée comme les borures, les carbures et nitrures de silicium et de bore.
- Les matériaux à caractère ionique qui ont une bonne stabilité chimique. Parmi les matériaux ioniques, *Holleck* cite les oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane et de béryllium.

Types de couches minces

L'histoire des couches minces date des années soixante quand des revêtements ont été déposés pour la première fois par voie humide avant que la voie sèche ne soit développée.

Un des objectifs pour lesquels sont développées les couches minces est de conférer des propriétés fonctionnelles que le substrat ne peut pas posséder : c'est l'ingénierie de surfaces.

Un matériau revêtu par une couche mince est alors composé du substrat (métallique, polymère, composite ou encore du bois ...) sur lequel on trouve un film qui couvre sa surface. L'ensemble se compose d'une couche superficielle (le revêtement), d'une couche tampon ou d'accrochage et du substrat. Différentes méthodes de synthèse des revêtements en couches minces ont été développées dans cet objectif. On cite essentiellement les techniques PVD (Physical Vapor Deposition), CVD (Chemical Vapor Deposition), traitement par laser, etc... Ces techniques permettent de déposer des couches minces à différentes conditions notamment de température selon les propriétés recherchées.

Introduction générale

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité des travaux de l'équipe sur les films minces à base de nitrures de titane et d'aluminium. Ces revêtements sont utilisés dans plusieurs domaines notamment celui des outils de coupe. Ce système revêtement/substrat doit répondre aux problèmes et besoins industriels tout en assurant quelques propriétés fondamentales recherchées. On demande que la surface du revêtement soit résistante à l'usure abrasive et adhésive et qu'elle ait une bonne stabilité thermique et chimique à haute température et par conséquent une bonne résistance à la corrosion. Le revêtement lui-même doit avoir une dureté élevée, une bonne résistance à la fatigue afin de résister aux efforts de coupe permanents, de faibles contraintes résiduelles pour éviter de générer la fissuration de la couche durant les essais de coupe, et une bonne ténacité pour éviter son détachement par écaillage. Les revêtements peuvent être classés de différentes manières selon le nombre de couches qui les constituent (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multiphasés), et selon la composition des phases et composés uniformes ou non.

Le système étudié dans ce travail (Ti-Al-N) offre une grande diversité de matériaux en prenant en compte les nombreuses stœchiométries ($Ti_{1-x}Al_xN$ avec $0 \leq x \leq 1$) ; et les différentes combinaisons qu'il peut y avoir dans des systèmes multicouches. L'évolution de la stœchiométrie fait que la structure cristallographique évolue aussi. Elle passe en effet d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl vers un réseau hexagonal (hcp) de type wurtzite avec l'augmentation de la concentration en Al. Cependant, TiN (cfc) et AlN (hcp) sont partiellement miscibles. L'élaboration par dépôt physique en phase vapeur permet l'obtention de revêtement (Ti,Al)N avec une microstructure colonnaire complexe, composée de phases métastables. Par conséquent, les propriétés mécaniques obtenues sont assez différentes suivant plusieurs aspects (paramètres de dépôt, types de cibles, microstructure du film...). Une bonne dureté et une grande résistance à l'oxydation sont observées pour un maximum d'atomes de Ti substitués par des atomes d'Al en réseau cubique, ce qui correspond à des teneurs en Al généralement comprises entre $x = 0,4$ et $x = 0,8$ en fonction des conditions de dépôt. En l'occurrence et compte tenu des travaux récents de l'équipe sur ce système, les meilleures propriétés mécaniques ont été obtenues pour une teneur en Al avoisinant 0,5 [2].

Dans ce contexte, le but de ma thèse a été d'étudier la structure et le comportement mécanique d'une série de films $Ti_{1-x}Al_xN_y$ ($0 \leq y \leq 1$) déposés par pulvérisation réactive à partir d'une cible TiAl frittée. Dans ce travail, l'influence du débit d'azote introduit dans des films monocouches sera étudiée. Ce facteur aura aussi une influence sur le comportement des multicouches $Ti_{1-x}Al_xN_y/Ti_{1-x}Al_xN$ à différentes périodes et cette influence sera profondément détaillée.

Introduction générale

Le premier chapitre concernera une étude bibliographique où seront discutés à partir de la littérature plusieurs aspects, à savoir : la croissance des films, les structures cristallographiques et les propriétés mécaniques de TiN, AlN et les différentes zones stœchiométriques de la phase $Ti_{1-x}Al_xN$. Cette dernière phase sera plus détaillée avec une brève étude sur les contraintes internes. En dernière section de ce chapitre, une étude bibliographique des revêtements multicouches à base de TiN et AlN sera fournie.

Au deuxième chapitre, on détaillera les techniques expérimentales qui ont été utilisées durant cette thèse. Ces techniques seront divisées en deux parties : les techniques de caractérisation structurale et microstructurale, qui comprennent la diffraction de rayons X conventionnelle (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET), la quantification des éléments chimiques en spectroscopie de dispersion en longueur d'onde (WDS) et en énergie (EDXS)... et les techniques de caractérisation mécaniques comprenant les mesures des coefficients de frottement et les tests de rayure étudiés par micro-tribologie ; la dureté et le module d'Young ont été mesurés par nano-indentation.

Le chapitre suivant comportera une étude bibliographique des conditions de dépôts et traitera nos propres conditions justifiées par la littérature. Cela concernera le mode de dépôt, le choix de la cible, les conditions de pression et de température et les modulations choisies pour les films multicouches.

Le quatrième chapitre étudiera la microstructure des différents films élaborés. La diffraction de rayons X et la quantification en WDS ont été employées systématiquement sur tous les échantillons, tandis que la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour analyser seulement trois échantillons multicouches. Les autres échantillons ont déjà été étudiés au MET par d'autres auteurs. Il sera discuté aussi dans ce chapitre la relation entre les conditions des dépôts et la texture des films.

Le cinquième chapitre sera consacré aux propriétés mécaniques des dépôts monocouches et multicouches, à savoir les contraintes internes analysées par diffraction de rayons X, la dureté et le module d'Young mesurés par nanoindentation, le coefficient de frottement et les tests de rayure. Ces propriétés seront liées et discutées vis-à-vis de la microstructure des revêtements.

Le dernier chapitre, qui est un chapitre de perspective, traitera l'influence d'effectuer un recuit sur certains revêtements sur la structure et les propriétés de ces derniers. La création d'une

Introduction générale

nouvelle phase MAX sera mise en évidence et son influence sur le coefficient de frottement et les résultats des tests de rayure seront discutés.

[1] H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A. 4 (1986) 2661. doi:10.1116/1.573700.

[2] Y. Pinot, Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre I : Etat **de l'art**

I. Introduction

Les revêtements fonctionnels ont connu depuis des décennies un développement remarquable vu la variété des domaines industriels où ils sont utilisés. Dans le domaine mécanique, l'utilisation de revêtements minces s'est imposée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au milieu du siècle dernier [1,2]. Les recherches effectuées sur les propriétés des outils de coupe notamment en termes de résistance à l'usure et à l'oxydation [3–5], ont amené les chercheurs à modifier la composition des revêtements par substitution de l'élément Ti par d'autres éléments chimiques. L'élément qui a attiré le plus d'attention est l'aluminium, ce qui a conduit à l'obtention des films minces $Ti_{1-x}Al_xN$, son introduction contribuant à augmenter largement la résistance à l'oxydation.

Le système $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) possède une structure cristallographique qui évolue d'un réseau cubique faces centrées (cfc) de type NaCl vers un réseau hexagonal (hcp) de type wurtzite avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Les films déposés par procédé PVD (Physical Vapor Deposition) permettent de synthétiser une phase métastable où les atomes d'aluminium substituent partiellement les atomes de titane [6] ce qui améliore la résistance à la corrosion du revêtement. Comme nous le verrons au cours du chapitre, les propriétés mécaniques en termes de dureté et de résistance à l'usure sont également améliorées par l'introduction d'atomes d'aluminium dans la maille de TiN et ceci tant que le système cristallise majoritairement en réseau cfc. La formation de la phase AlN-hcp est en effet responsable de la dégradation des propriétés mécaniques du revêtement [7].

Depuis les années 90, une nouvelle génération de revêtements dits nanostratifiés a commencé de s'imposer ; ce sont des revêtements à réseau constitués de multicouches dont chaque couche a une épaisseur variant entre quelques nanomètres et des dizaines de nanomètres. Ce type de revêtement a montré sa capacité voire sa supériorité vis-à-vis des revêtements traditionnels au

Chapitre I : Etat de l'art

niveau de la résistance à l'usure et l'oxydation qui sont les deux propriétés les plus recherchées dans le domaine de l'usinage dans des conditions sévères.

Des études ont montré que l'utilisation de ces revêtements (Ti,Al)N n'est pas limitée uniquement aux outils de coupe, car les propriétés acquises par ces matériaux trouvent bien des applications dans d'autres domaines. En effet, les revêtements du système ternaire (Ti,Al)N sont utilisés comme barrière de diffusion vu leurs propriétés thermiques [8] ou comme régulateur de température dans les satellites [9]. Ils sont aussi utilisés comme dépôt sélectif dans les collecteurs solaires grâce à leurs propriétés optiques [10,11] et comme électrode de potentiel dans les capacités électriques grâce à leurs bonnes propriétés électriques. Dans le domaine des biomatériaux, des études ont montré une biocompatibilité de ces matériaux ainsi qu'une diminution de la corrosion des alliages dentaires recouverts par une couche de TiN ou (Ti,Al)N [12].

Ce chapitre s'intéressera en premier lieu aux structures cristallographiques des systèmes TiN et AlN ainsi que celle de $Ti_{1-x}Al_xN$ et à la microstructure au voisinage de la zone de transition structurale.

En deuxième lieu, on abordera les propriétés mécaniques de ces revêtements ainsi que les contraintes internes, les facteurs influençant ces dernières et leur rôle dans les propriétés mécaniques finales des dépôts.

A la fin de ce chapitre, nous présenterons un aperçu de la littérature sur les revêtements multicouches à savoir leur structuration, leur intérêt et qualités par rapport aux films monocouches ; une attention sera portée sur l'épaisseur des couches au sein d'un réseau multicouche et son influence sur les propriétés recherchées.

II. Croissance et structures cristallographiques des revêtements (Ti,Al)N

1. Croissance des films (Ti,Al)N élaborés par PVD

La croissance des films minces élaborés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) comprend différents mécanismes et phénomènes. Les plus importants parmi ces phénomènes de croissance sont la nucléation, la croissance cristalline et la coalescence. La croissance des films est un processus complexe et les phénomènes cités n'interviennent pas forcément séquentiellement, mais font partie de plusieurs stades de croissance du film. Le résultat final est un film mince continu [13].

Chapitre I : Etat de l'art

La nucléation est un phénomène où les atomes pulvérisés de la cible ont une faible mobilité en raison des liaisons de *Van der Waals* avec les atomes du substrat et finissent par former ce qu'on appelle des clusters. La nucléation se produit seulement au début de la croissance du film et il se peut qu'elle se répète où qu'il y ait une nucléation secondaire [14]. Lorsqu'une nucléation secondaire a lieu, il en résulte la formation de petits grains entourés des grains plus grands [15,16]. La phase de nucléation du dépôt s'arrête généralement à une épaisseur 100 nm et sa phase de croissance commence alors. Le dépôt peut avoir une structure colonnaire ou granulaire, en fonction notamment de sa température de réalisation par rapport à sa température de fusion ou de décomposition [17].

Enfin la coalescence a lieu quand des gros clusters croissent au profit des plus petits, comme par exemple quand deux clusters entrent en contact. La fusion des clusters entraîne une réorganisation et le nouveau cluster formé deviendra un cristal. Il existe plusieurs mécanismes de coalescence, mais la force motrice tend toujours à réduire l'énergie de surface ou interface [14]. La Figure 1 présente des schémas des différentes étapes de la croissance d'un film mince.

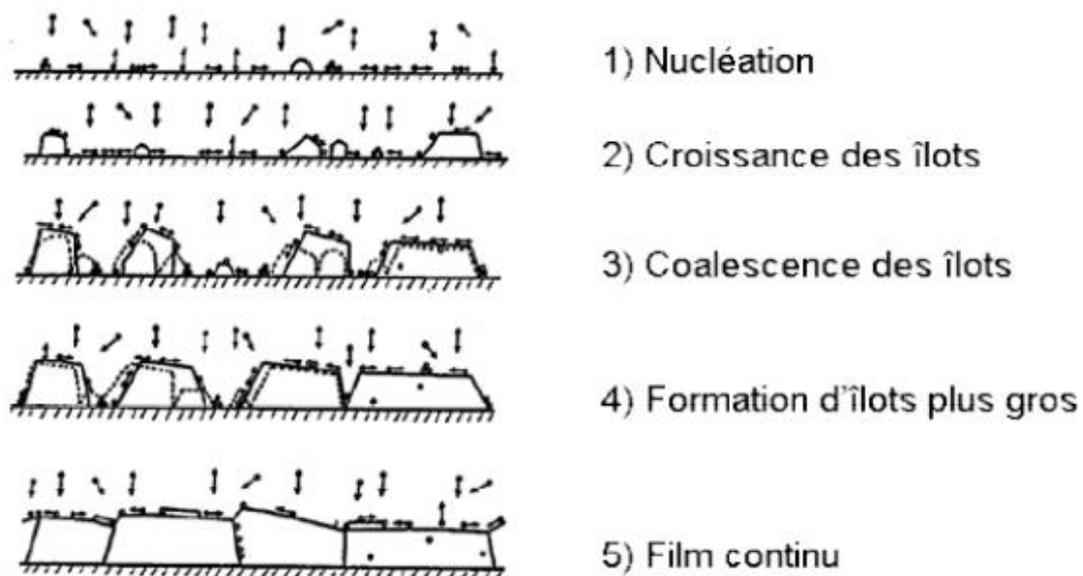


Figure 1 : Processus de croissance d'un film mince [18]

Selon le matériau déposé ainsi que les conditions d'élaboration, les couches minces peuvent posséder des caractéristiques de croissance et morphologiques différentes. En particulier, dans le cas de films minces métalliques ou céramiques polycristallins, la microstructure est généralement colonnaire, mais la morphologie de ces colonnes peut varier en fonction de l'énergie apportée au film en cours de croissance via la pression d'argon, la température de dépôt ou l'énergie des particules incidentes sur le substrat. Plusieurs observations par

Chapitre I : Etat de l'art

microscopie électronique en transmission (MET) ont été effectuées afin de caractériser la morphologie des couches et les différentes formes qu'elles peuvent prendre [19–21].

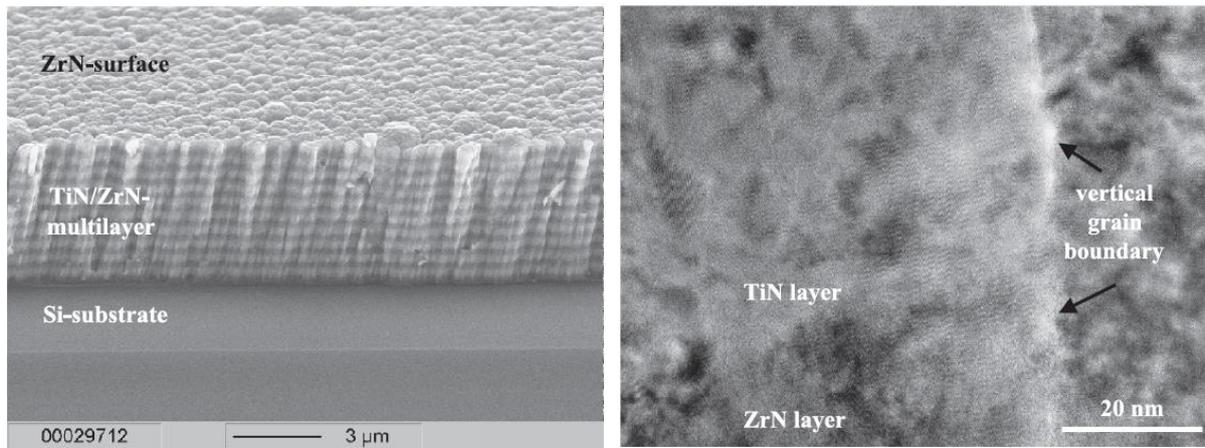


Figure 2: (a) Image MET d'un film multicouche TiN/ZrN sur substrat de Si (b) Image HRTEM d'une interface entre TiN et ZrN [22]

La croissance colonnaire sur la Figure 2 est assez claire malgré la différence de la composition des couches. Dans un système pur de Ti-Al-N, la croissance colonnaire a été mise en évidence par toute une série de dépôts à différentes teneurs en Ti et Al [23,24].

2. Structure de TiN et d'AlN

Les nitrures de titane TiN et d'aluminium AlN cristallisent dans des systèmes cristallins différents, cubique faces centrées (B1) de type NaCl pour TiN et hexagonale (B4) de type wurtzite pour AlN (Figure 3). Les principales caractéristiques de TiN et AlN massifs sont présentées dans le tableau ci-dessous. Dans la maille cubique de TiN, l'atome de Ti est entouré de 6 atomes de N, représentant les premiers voisins qui sont situés à une distance de 2,12 Å et formant un octaèdre, et par 12 atomes de Ti, représentant les seconds voisins qui sont situés à une distance de 3 Å. Comme les autres nitrures de métaux de transition, TiN présente une interaction métal-métal avec une conductivité électrique élevée. TiN est ainsi considéré comme une bonne céramique conductrice. Le nitrure d'aluminium AlN est aussi un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation. Sa structure hexagonale comprend des atomes d'Al entourés de 4 atomes d'azote, à une distance de 1,89 Å, qui décrivent un site tétraédrique. Les seconds voisins sont 12 atomes d'Al situés à une distance de 3,09 Å. Le tableau 1 présente les principales propriétés de ces deux matériaux.

Chapitre I : Etat de l'art

	TiN	AlN
Structure cristallographique	fcc	hcp
Groupe d'espace	Fm-3m	P63mc
Paramètre de maille (Å)	4,2417	ah= 3,1114 ; ch= 4,9792
Coordination	Octaédrique	Tétraédrique
Température de fusion (°C)	2950	2250
Température d'oxydation (°C)	550	700
Conductivité thermique (W/m.C°)	19,2	90
Coefficient de dilatation thermique (1/K)	9,4.10-6	5,7.10-6

Tableau 1 : Quelques propriétés des matériaux TiN et AlN

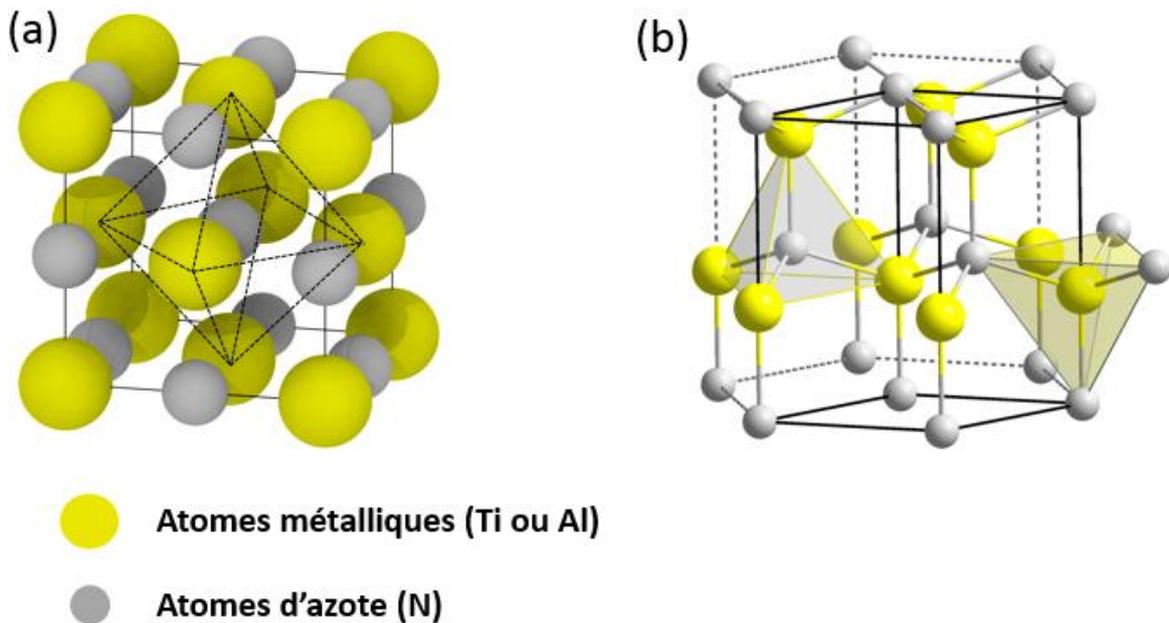


Figure 3 : Représentations des réseaux (a) : TiN cubique à faces centrées réalisé avec l'outil de visualisation OVITO [25], (b) : AlN hexagonale wurtzite [26]

3. Structure cristallographique de $Ti_{1-x}Al_xN$

Dans le ternaire Ti-Al-N, la plupart des études menées jusqu'aux années 2000 se concentraient sur les propriétés des films minces du système et moins sur la transition de phases ayant lieu à une teneur seuil de l'Al dans le réseau cubique de TiN. Le diagramme de phase indique une faible miscibilité entre TiN (cfc) et AlN (hcp). Cependant, même en étant dans des conditions de croissance de non-équilibre, une phase métastable peut être synthétisée avec des procédés PVD à des conditions précises, où les atomes d'aluminium substituent partiellement les atomes de titane [6,27] ; il s'agit de la phase $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) dont la structure cristallographique évolue d'un réseau cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl vers un réseau hexagonal (hcp) de type wurtzite avec l'augmentation de la concentration en Al. La structure cristallographique des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ varie en fonction de la teneur x en Al. D'après la Figure 4 qui représente l'évolution de la structure cristallographique des films $Ti_{1-x}Al_xN$, nous constatons une transition de la structure cubique à une structure hexagonale en augmentant la proportion d'Al. La teneur x en Al pour laquelle on observe ce changement structural varie entre 52% [21] et 70% [28]. Jusqu'en 2010, on trouve dans la littérature que la valeur de x peut aller de 0,4 [21] jusqu'à 0,68 [29], 0,8 [30] voire 0,91 [31]. Bien que les calculs numériques traitant ce sujet soient nombreux, elles ne sont pas toujours en accord avec les conclusions expérimentales en raison des imperfections du réseau cristallin qui ne sont pas identiques d'un matériau à l'autre et même d'une phase à l'autre. Les transitions de phases sont aussi contrôlées par des phénomènes thermodynamiques et cinétiques et dépendent des circonstances et conditions des différents mécanismes intervenant lors de la croissance des films. Plusieurs raisons peuvent expliquer en partie cette différence de concentration : la technique de dépôt, les paramètres utilisés et la nature de ou des cible(s) utilisée(s). Des calculs de Mayrhofer et al. [6] ont montré que la stabilité de la phase cfc de (Ti,Al)N dépend du nombre des liaisons Ti-Al dans le réseau cfc. L'énergie de formation est faible quand le nombre des liaisons Ti-Al est faible aussi. Ceci peut être obtenu si les atomes de Ti sont majoritairement entourés par des atomes de Ti. De façon plus générale, selon la règle de Hagg [32], la structure des nitrures des métaux de transition est déterminée par le rapport du rayon de l'azote sur le rayon du métal. Si ce rapport est inférieur à 0,59, une structure simple du type B1 (réseau cubique à faces centrées d'ions, décalés de la moitié du côté de la maille selon l'une des directions des côtés de la maille, de coordinence 6) ou hexagonale sera formée. La Figure 4 proposée par Zhou et al. montre que la coexistence des phases cubique et hexagonales se situe entre des proportions molaires d'Al 0,6

Chapitre I : Etat de l'art

et 0,7, sachant que lors de cette étude, les films ont été déposés à partir de cibles de Ti et Al séparées et avec une température du porte substrat de l'ordre de 450°C [33].

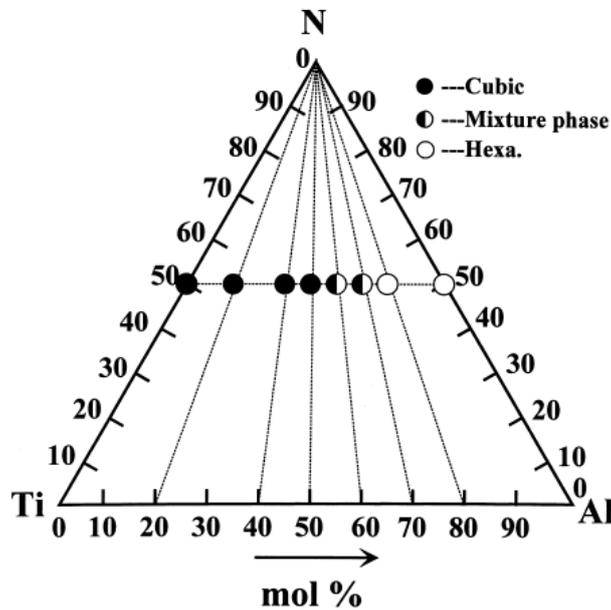


Figure 4 : Evolution de la structure cristallographique des films $Ti_{1-x}Al_xN$ [33]

Plusieurs études structurales des phases du système Ti-Al-N ont montré que le paramètre de maille de $Ti_{1-x}Al_xN$, quand cette dernière est cubique avec une valeur de x proche de 0,5- est de l'ordre de 4,18 Å ($\pm 0,10$ Å) [5,34,35] – 4,22 $\pm 0,01$ Å [36,37]. Par ailleurs, on observe une décroissance du paramètre de maille avec x. Zhou *et al.* ont ainsi observé une variation du paramètre de maille allant de 4,26 Å jusqu'à 4,16 Å lorsque x varie de 0 à 0,5 (Figure 5) [33]. Il a été aussi observé [38] que le paramètre de maille pour des proportions élevées en Al dévie de plus en plus de la valeur attendue selon la règle de Vegard. De plus, le changement du paramètre de maille peut provenir d'autres facteurs comme le niveau des contraintes résiduelles, l'épaisseur du film [39]... Par conséquent, les limites de cette zone de transition sont variées selon les auteurs et dépendent principalement des conditions et paramètres du procédé de dépôt.

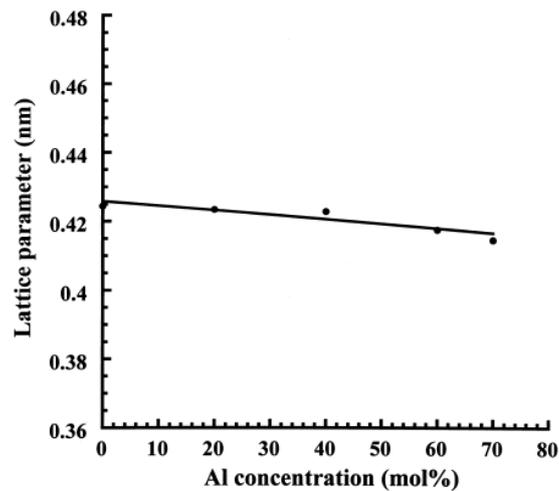


Figure 5 : Paramètre de maille de $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de la teneur en Al [33]

On a vu que la teneur en Al conditionne pour beaucoup la structure du film obtenu, or cette composition est directement liée à la composition de la cible mais également à la répartition des atomes dans la cible (cible monophasée, multiphasée, segmentée...).

Des études ont ainsi porté sur l'influence de cette répartition des atomes dans les cibles sur la structure des films $Ti_{1-x}Al_xN$; il a par exemple été montré que la microstructure des films change suivant que l'on utilise des cibles compartimentées (où l'on peut varier les surfaces S_{Ti} et S_{Al} de titane et d'aluminium [29]) ou une cible monophasée (cible frittée). L'étude de la relation entre la composition, la nature de la cible et les phases formées a été approfondie dans les thèses de *M. Girleanu* [36] et *Y. Pinot* [38]. Le tableau 2 montre les résultats obtenus et la Figure 6 les résultats de DRX sur des films synthétisés à partir des cibles compartimentées et frittées pour des stœchiométries des films obtenus relativement proches.

Cible compartimentée : $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$	Composition du film	Composition cible frittée : Ti/Al (% at)	Composition du film
0.17	$Ti_{0.62}Al_{0.38}N$	75/25	$Ti_{0.64}Al_{0.36}N$
0.25	$Ti_{0.50}Al_{0.50}N$	66/33	$Ti_{0.54}Al_{0.46}N$
0.42	$Ti_{0.32}Al_{0.68}N$	50/50	$Ti_{0.38}Al_{0.62}N$
0.67	$Ti_{0.14}Al_{0.86}N$	25/75	$Ti_{0.18}Al_{0.82}N$

Tableau 2 : Composition des films en fonction du rapport surfacique de l'Al dans la cible pour les cibles compartimentées et en fonction de la composition de la cible pour les cibles frittées

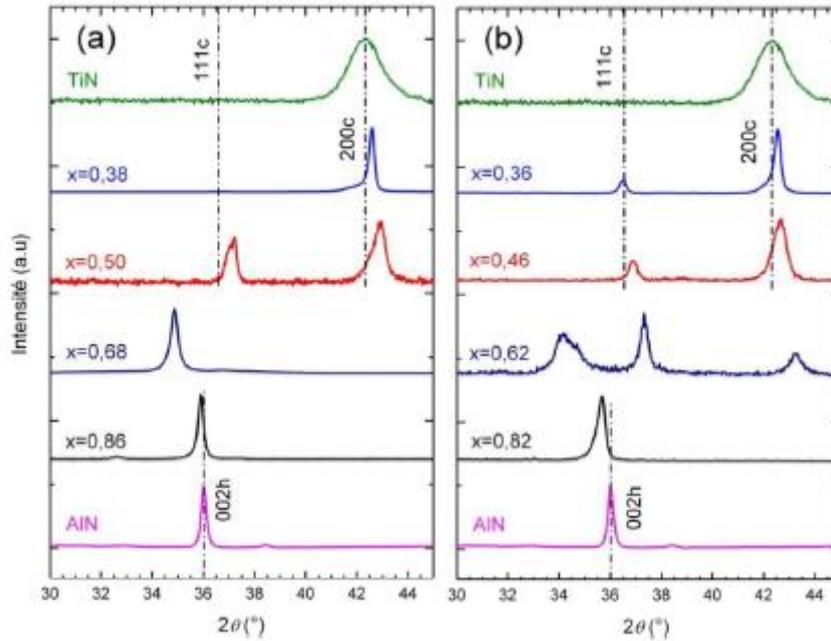


Figure 6 : Diffractogrammes (θ - 2θ) des films déposés à partir de a : cibles compartimentées et b : cibles frittées [40]

Sur la Figure 6, on peut observer que les diagrammes de DRX obtenus sont très similaires loin de la zone de transition entre les phases cubique et hexagonale. Ainsi, les films riches en Al ($x > 0,7$) croissent suivant la direction $[002]_h$ de la structure hexagonale de type wurtzite (hcp) dont les plans sont les plus denses. En diminuant la teneur en Al, la position du pic $(002)_h$ se décale vers les plus petits angles ; ceci provient de la substitution des atomes d'Al par des atomes de Ti, qui ont un rayon atomique plus grand ($R_{Ti} = 1,36 \text{ \AA}$ et $R_{Al} = 1,26 \text{ \AA}$). Pour les films riches en Ti, on observe systématiquement la formation de films avec une structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) et une orientation préférentielle (200) . Une seconde direction de croissance, correspondant à (111) apparaît lorsque x augmente ($x = 0,36$ pour la cible frittée, $x = 0,38$ pour la cible compartimentée). Notons que ces deux orientations de croissance sont celles généralement rencontrées pour les films minces de Ti-Al-N de phase cubique. De plus, le pic $(200)_c$ de $(Ti,Al)N$ se décale vers les grands angles par rapport à TiN, La substitution des atomes de Ti par des atomes de Al de rayon plus petit provoquant une diminution du paramètre de maille. Au voisinage de la zone de transition, on constate enfin sur la Figure 6 que les diagrammes de DRX sont assez différents suivant la nature de la cible utilisée.

4. Microstructure au voisinage de la zone de transition structurale

La transition structurale dépend fortement de la composition du film en Al qui est à son tour influencé par le type et la composition de la cible comme expliqué dans la section précédente. *Beckercks et al.* ont étudié des films de $Ti_{1-x}Al_xN$ avec des valeurs de x situées dans la zone de transition [39]. Ils ont étudié par diffraction de rayons X, l'évolution des domaines (111)_c et (200)_c en cours de croissance. Il a été mis en évidence l'accroissement des domaines (111)_c au détriment des domaines (200)_c avec l'augmentation de la concentration en Al pour des compositions proches de $x = 0,5$.

Parmi les paramètres qui influencent la microstructure des films (Ti,Al)N au voisinage de la zone de transition structurale, l'épaisseur du revêtement. Une analyse en microscopie électronique en transmission a été réalisée sur le film $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ déposé à une épaisseur de 3,7 μm sur substrat Si (100) par *Pinot et al.* [41]. Le cliché de diffraction en début de croissance (proche du substrat) a montré une couche polycristalline typique du début de croissance avec des domaines (111)_c, (200)_c et (220)_c. La direction [111]_c est préférentielle marquée par des taches plus intenses. De plus, des taches de faible intensité suivant l'axe de croissance ont pu être indexées à des domaines (002)_h. Ainsi, la phase hexagonale a été observée dès les premiers stades de croissance. A forte épaisseur (en haut de couche), les directions [220]_c et [110]_h ont été bien marquées. A part les changements intervenant au niveau des directions de croissance, des changements du système de cristallisation peuvent aussi avoir lieu suivant l'épaisseur du revêtement. Par exemple, pour la même composition, les directions de croissance sont uniquement cubiques pour des épaisseurs inférieures à 1,4 μm . alors qu'aux fortes épaisseurs (> 3 μm), la phase hexagonale apparait et se développe (Figure 7) [41].

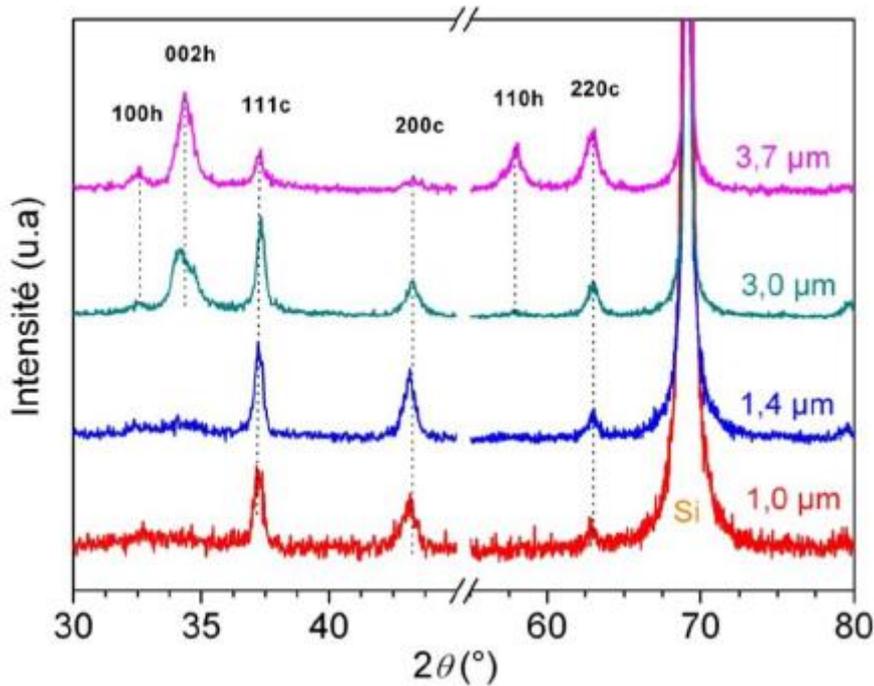


Figure 7 : Diffractogramme ($\vartheta - 2\vartheta$) des films $Ti_{0,38}Al_{0,62}N$ en fonction de leur épaisseur

III. Propriétés mécaniques des revêtements à base de $Ti_{1-x}Al_xN$

1. Dureté et module d'Young de TiN et AlN

Le TiN et AlN sont deux matériaux présentant des propriétés mécaniques différentes, le nitrure d'aluminium est un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation, possède une dureté de l'ordre de 20 GPa [42] et un module d'Young 290 GPa [43]. Tandis que le nitrure de titane, est un matériaux présentant une bonne dureté (de l'ordre de 25 GPa [1,44] voire 35 GPa [45] et un module d'indentation de 380 GPa [43]), il est utilisé dans le domaine mécanique dans le but d'augmenter la durée de vie des outils de coupe et de formage (améliorer leur résistance à l'usure et à l'abrasion [46,47] ainsi que leur coefficient de frottement [48]). Le comportement mécanique de TiN peut être amélioré en y insérant d'autres éléments. En effet, il a été montré que l'insertion d'atomes de carbone dans le réseau de TiN augmente remarquablement la dureté et diminue le coefficient de frottement [49,50]. De même, depuis les année 1990, l'intérêt s'est aussi porté sur des systèmes $(Ti,Al)N$, où l'ajout d'aluminium à TiN permet d'accroître les performances mécaniques en améliorant la résistance à l'oxydation à haute température [51].

2. Propriétés mécaniques des revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$

L'étude des propriétés mécaniques des films minces à base de nitrures de titane et d'aluminium a commencé depuis les premières utilisations de ces matériaux comme revêtements dans les

Chapitre I : Etat de l'art

années 1960 et ne cesse de continuer en raison de la diversification des méthodes d'élaboration de dépôts minces. Les principales propriétés étudiées sont la dureté, le module d'élasticité et le comportement tribologique.

La dureté dépend de plusieurs facteurs microstructuraux, incluant la densité des revêtements, les défauts du réseau, la taille des grains et la distribution de ces derniers, les phases présentes, l'orientation préférentielle et la structure cristalline [43,52,53]. Par exemple, la dureté est directement liée et dépendante des coefficients de texture $T_c(111)$ et $T_c(200)$. Cela est attribué au fait que les plans $\{111\}$ sont plus denses que les plans $\{200\}$ [54]. Des films $Ti_{1-x}Al_xN$ de même structure (cubique) et de même stœchiométrie peuvent avoir des duretés différentes selon leur texture. Une évolution de la dureté en fonction du coefficient des textures cubiques ($T_c\{hkl\}$) $\{111\}$ et $\{200\}$ du revêtement a été étudiée par Devia et al. [55] dans la Figure 8. Ces coefficients étant respectivement directement proportionnels aux intensités des pics (111) et (200).

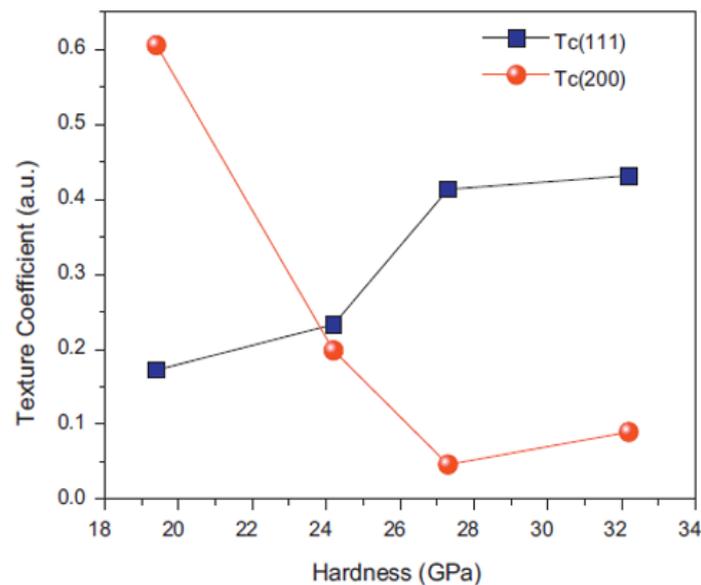


Figure 8 : Evolution de la dureté en fonction de la texture du film [55]

La proportion d'Al dans le film $Ti_{1-x}Al_xN$ influence aussi évidemment fortement le comportement mécanique. Par exemple, les valeurs obtenues pour la dureté et le module d'élasticité du revêtement [1,56], la résistance à l'usure [57], les contraintes résiduelles [43,57–59] ainsi que la durée de vie [7] sont gouvernées par la teneur d'Al dans $Ti_{1-x}Al_xN$. Au-delà d'une certaine proportion d'Al, on observe une diminution brutale de la dureté correspondant à l'existence de la structure hexagonale [19,33,59] qui présente un caractère plus fragile que la structure cubique. La phase cubique de $(Ti,Al)N$ est aussi bénéfique pour augmenter la

Chapitre I : Etat de l'art

résistance à l'usure [60,61]. Des auteurs ont étudié le lien entre la proportion d'Al, le paramètre de maille et la dureté du film, la Figure 9 résume la liaison entre ces trois aspects. Il est clair que la composition d'Al dans le film influence le paramètre de maille qui diminue progressivement jusqu'à une valeur de 4,17 Å quand la valeur de x augmente (jusqu'à x = 0,6). En termes de dureté, elle augmente pour atteindre sa valeur maximale pour x = 0,6 puis se met à diminuer avec la transition de la structure cristalline d'un réseau cubique à un réseau hexagonal.

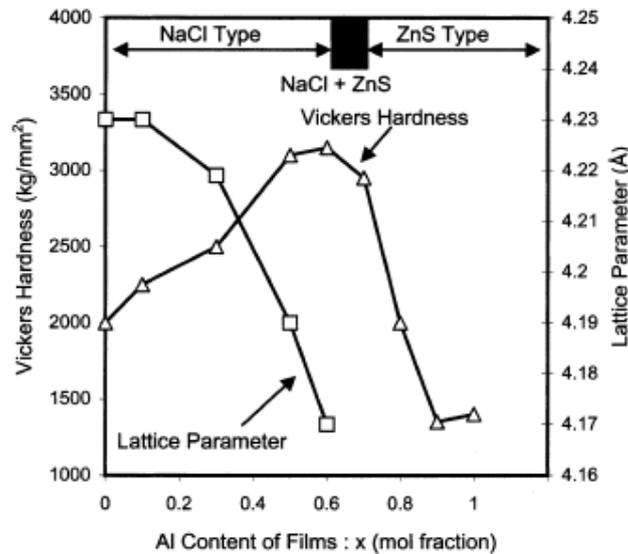


Figure 9 : Variation du paramètre de maille et de la dureté des films $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de l'incorporation de l'Al dans le film [1]

La variation de la dureté des films synthétisés par PVD est tout à fait normale et due à la nature non stable du processus du dépôt et la multitude des paramètres mis en jeu [62]. Les valeurs de dureté obtenues sur les revêtements de $Ti_{1-x}Al_xN$ sont généralement très élevées. Une valeur de dureté de 47 GPa (avec x = 0,5) a par exemple été obtenue. Cette valeur remarquable de la dureté a été attribuée à la présence de grains nanocristallins de (Ti,Al)N entourés de phase amorphe d'AlN [63].

Le comportement tribologique est également influencé par la proportion d'Al incorporée dans le film. Les mécanismes d'usure des films de ce système ternaire sont classiquement étudiés en se basant sur ceux observés dans les films d'AlN [64] et de TiN [65–68]. Le coefficient de frottement dépend à la fois du matériau frotteur, du film mince étudié et de la force appliquée ou plus précisément la pression générée par la force appliquée. La Figure 10 [61] présente des images MEB de traces de tests de frottement réalisés sur des films $Ti_{1-x}Al_xN$ à différentes proportions d'Al, ces tests ont été réalisés avec une bille d'alumine dans le but d'éviter le transfert de matière par la bille et donc d'évaluer le comportement à l'usure du film de nitrure

Chapitre I : Etat de l'art

seulement ; on remarque d'après cette figure que les revêtements à forte proportion d'Al, donc de structure hexagonale prédominante, génèrent une plus grande quantité de débris et possèdent une résistance faible à l'usure. En revanche, les dépôts riches en titane, donc de structure cubique, montrent un meilleur comportement tribologique qui se manifeste par les faibles coefficients de frottement et quantités de débris générés. Les tests de rayures eux, évaluent l'adhésion du revêtement sur le substrat. Et finalement, la ténacité des matériaux représente sa capacité de la résistance à la propagation des fissures ; elle peut aussi être définie comme étant la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de rompre [69]. La ténacité des films dépend fortement de la microstructure des films et la structure cristalline des phases formées.

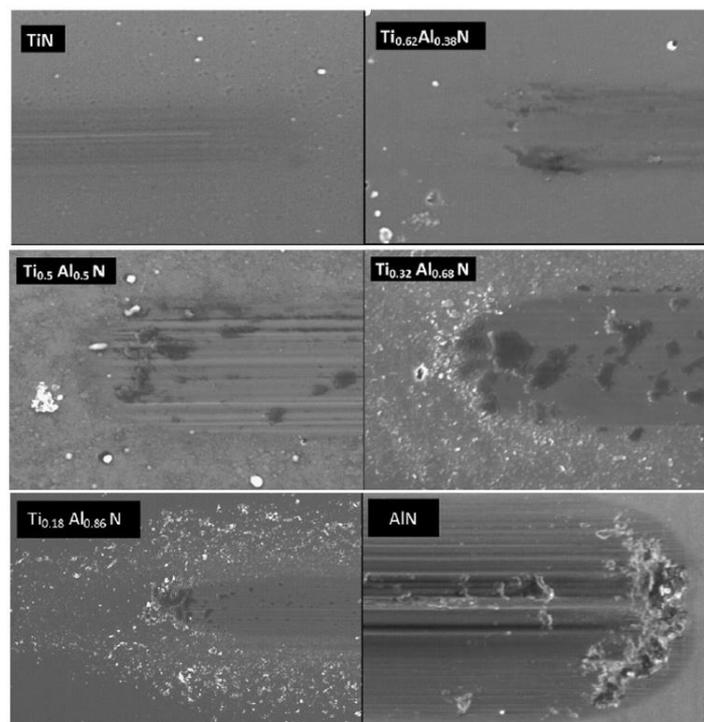


Figure 10 : Images MET de traces de tests de frottement sur des films à proportions d'Al différentes [61]

Les films de (Ti,Al)N sont de plus en plus fragiles quand la proportion en Al augmente (au-delà de 53%). Le nombre de fissures dans la trace de rayure renseigne sur la ténacité du revêtement [70]. L'élévation de la densité des fissures indique l'amélioration de la ténacité des films de (Ti,Al)N accompagnée d'une augmentation d'Al jusqu'à 53% [71]. Il a été ainsi observé que le nombre des fissures diminue progressivement et la distance entre elles augmente en élevant la proportion d'Al indiquant aussi une amélioration de la ténacité [71].

Chapitre I : Etat de l'art

La variation de la dureté et de la ténacité en fonction de la proportion d'Al dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$ peut s'expliquer en se basant sur la microstructure, les phases constituées et les contraintes résiduelles.

La ténacité des films $(Ti,Al)N$ est aussi une propriété assez recherchée et étudiée dans plusieurs travaux. *Henry et al.* [61] révèlent que, pour leur méthode de dépôts, la bonne ténacité de leurs films est conditionnée par le fait que le film soit riche en Ti. D'autres études ont montré une bonne ténacité de ces films pour des proportions d'Al proches de 0,65 en appliquant une certaine tension lors du dépôt [59,72]. De plus, la ténacité peut être améliorée considérablement par la présence de phases amorphes aux joints des grains par une taille de grains nanométrique [73].

3. Contraintes internes dans les revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$

Les couches minces déposées sur un substrat, en l'absence de sollicitation extérieure, sont généralement soumises à des contraintes mécaniques. En effet, toute modification des distances à l'échelle microscopique engendre l'apparition de ces contraintes internes au matériau puisque les dimensions macroscopiques latérales du film sont limitées par celles du substrat. Les contraintes résiduelles dans les couches minces sont la résultante de macro-contraintes et de micro-contraintes [74].

Le premier type apparaît principalement lors du refroidissement de l'échantillon si les coefficients de dilatation thermique de la couche mince déposée et celui du substrat sont différents. De même, les films synthétisés sous des conditions de température élevée, lorsqu'un substrat revêtu d'une couche mince adhérente se trouve à une température différente de la température de dépôt, des contraintes thermiques se développent du fait de la différence de coefficient d'expansion thermique du film et du substrat [75]. Elles se caractérisent sur un diffractogramme de DRX par un déplacement des raies de diffraction attestant d'une variation du paramètre de maille.

Les micro-contraintes sont associées à des distorsions locales dans le réseau cristallin, provoquées par exemple par la présence d'atomes étrangers, d'atomes en positions interstitielle, de lacunes ou encore de défauts étendus comme les de dislocations. L'anisotropie des grains, dans le cas des structures colonnaires notamment, peut également être à l'origine de ce genre de contraintes. Elles entraînent généralement un élargissement des pics de diffraction [76].

Chapitre I : Etat de l'art

Les contraintes des films synthétisés par des méthodes de PVD avec des particules énergétiques sont connues pour être des contraintes compressives, pouvant atteindre 10 GPa, à cause de l'introduction des défauts de croissance (comme les impuretés, piégeage des espèces de gaz, défauts d'insertion ou de substitution) causant une distorsion du réseau. Ce phénomène est défini par *Heurle* comme « l'atomic peening » [77]. Ces contraintes évoluent fortement en fonction de l'énergie des ions de bombardement ; elles croissent avec l'énergie de ces derniers jusqu'à un niveau maximale puis commencent à baisser si cette énergie continue d'augmenter [78].

Les contraintes dans les films (Ti,Al)N influencent les propriétés mécaniques de ces derniers [7,57]. Par exemple, pour la dureté, *Derflinger et al.* ont montré que cette dernière augmente avec les contraintes compressives comme le montre la Figure 11 [79].

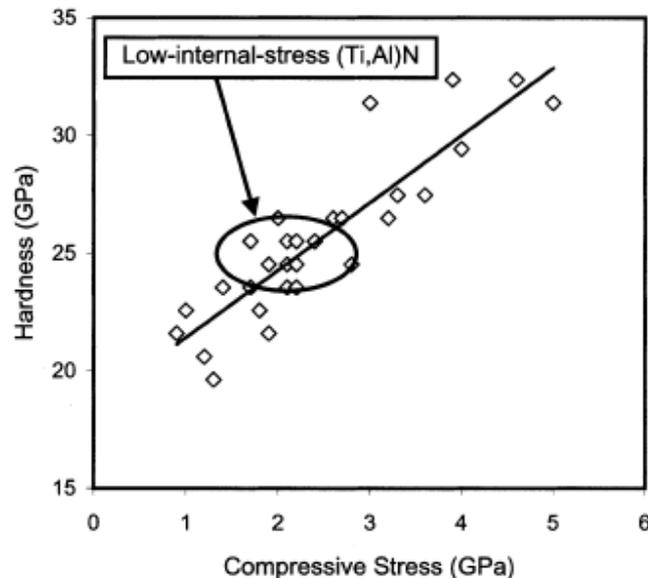


Figure 11 : Evolution de la dureté des films (Ti,Al)N en fonction des contraintes dans le film [79]

Les films $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par pulvérisation magnétron réactive à température ambiante présentent généralement des contraintes compressives. *Andersson et al.* [80] ont observé que l'augmentation de l'Al à $x = 0,53$ aboutit à la diminution des contraintes résiduelles à moins de 5 GPa, en accord avec les résultats obtenus par *Pac et al.* [43]. Cette observation peut être attribuée à la relaxation de la maille qui se produit à cause de la nucléation de la phase AlN-hcp qui a une densité volumique plus faible que celle d'un réseau cubique de type NaCl. Les contraintes résiduelles les moins élevées ont été ainsi observées pour x autour de 0,6, zone de coexistence importante de phases cubiques et hexagonales. La Figure 12 présente l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la teneur en Al dans des films faisant une épaisseur

de 1 μm déposés sur Si (100) [43]. Ce sont aussi les films où coexistent les deux phases (fcc + hcp) qui possèdent les duretés les plus faibles [43].

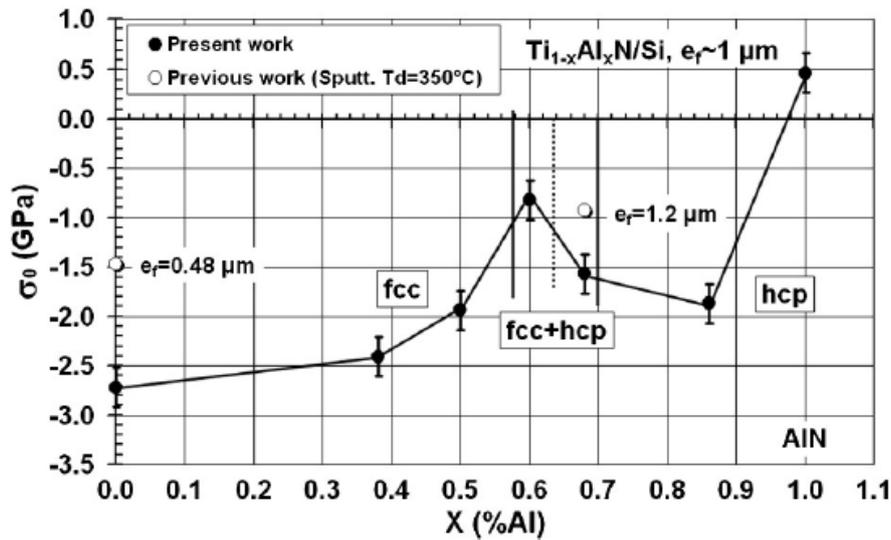


Figure 12 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de x dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$

Les contraintes dans les films du système ternaire Ti-Al-N évoluent donc fortement en fonction de leur teneur en Al. De même, elles évoluent généralement avec l'épaisseur du revêtement. A titre d'exemple, une réduction des contraintes résiduelles est observée quand l'épaisseur du film augmente pour une proportion d'Al de 0,62 avec une orientation préférentielle de [111]c jusqu'à 3 μm [41]. Ces observations sont souvent mises en relation avec le changement d'orientation préférentielle au cours de la croissance (de (111) au début du dépôt vers (200)). Les différentes orientations cristallographiques possèdent en effet des constantes élastiques anisotropiques C_{ij} différentes et le niveau de contrainte peut évoluer avec l'épaisseur du film déposé [81] ; En d'autres termes, les directions [200]c et [111]c possédant des rigidités différentes, les domaines qui croissent suivant ces deux directions sont déformés différemment.

IV. Films multicouches

1. Intérêt de l'architecture multicouche

Breveté par *Holleck* en 1987 [82], le concept des revêtements multicouches offre la possibilité d'adapter les propriétés et le comportement des films en faisant varier l'épaisseur des bicouches (ce qu'on appelle « la période »), le volume et la constitution de l'interface, la taille des cristallites, la texture et l'énergie de surface [82].

Dans le cas des multicouches, c'est l'empilement périodique de deux couches de nature différente (bicouches) d'épaisseurs nanométriques qui permet d'obtenir un matériau avec des

Chapitre I : Etat de l'art

propriétés particulières différentes de celles des monocouches qui le composent. Les revêtements multicouches peuvent être classés comme suit :

- Multicouches isostructurales : développées à la fin des années 80 pour des applications en tribologie spécialement. Elles sont composées généralement de deux nitrures de métaux de transition. Ces multicouches isostructurales sont constituées de couches nanométriques empilées (épaisseur $e = 2-10$ nm) à base de nitrures métalliques possédant des structures cristallographiques comparables avec un faible désaccord de maille.
- Non-isostructurales : Ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Ils peuvent être constitués de couches alternées, respectivement de nature métallique et à base de nitrures de métaux de transition ou de nitrures métalliques possédant des structures cristallographiques différentes.

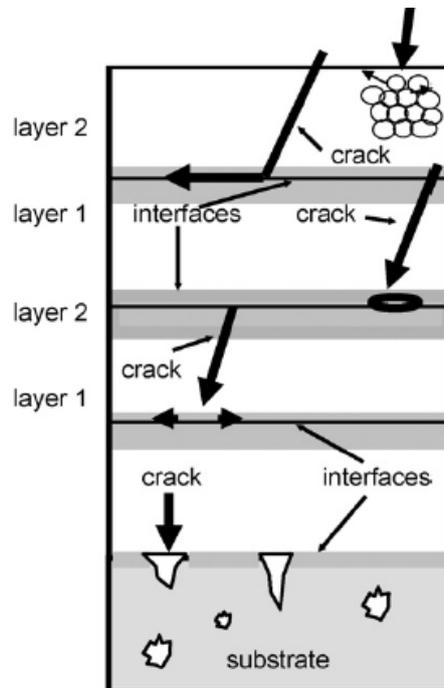


Figure 13 : Schéma expliquant le concept et l'intérêt de l'architecture multicouche selon Holleck et Schier [83]

Depuis les toutes premières réalisations de dépôts de revêtements multicouches durs et super-durs de la fin des années 1980, un énorme flux de recherche théorique et pratique a été consacré au développement de ces systèmes. On retiendra en particulier que la multiplication des interfaces joue un rôle très important dans l'absorption de l'énergie lors de sollicitations mécaniques et favorise la déflexion des fissures [83] améliorant ainsi grandement la ténacité du revêtement par rapport aux films monocouches (Figure 13).

Chapitre I : Etat de l'art

Une fissure partant de la surface du revêtement peut être divisée et déviée au niveau des joints de grains ou de phase à l'intérieur d'une couche (durcissement des joints de grains) ou à la zone d'interface entre les couches. D'autre part, une délamination locale peut se produire aux interfaces par l'ouverture de nano-vides, ce qui peut entraîner une relaxation des contraintes locales et même une plasticité à l'échelle nanométrique.

Il existe une littérature extrêmement abondante sur les revêtements multicouches. Notons en particulier que de nouveaux progrès dans la recherche sur les films minces multicouches ont été stimulés par la première tentative réussie de stabilisation d'épitaxie d'une couche dans une microstructure différente, comme indiqué par *Setoyama et al.* [84] et *Madan et al.* [85] pour le système TiN-AlN. La meilleure connaissance des méthodes PVD existantes et des nouvelles technologies de dépôt ont également soutenu le développement des revêtements multicouches [86,87]. En fait, il y a un contraste entre les techniques de croissance souvent complexes disponibles dans les laboratoires et la demande de dépôts faciles à mettre en œuvre dans des procédés à usage industriel [88]. D'un autre côté, le nombre d'articles existants constituent une base de données d'informations expérimentales détaillée sur divers types de revêtements multicouches durs et résistants à l'usure (couvrant presque toutes les combinaisons de nitrures, carbures, carbonitrures, oxydes et autres phases dures telles que le carbure de bore, le nitrure de bore ou diamant carbone) ; ce qui devrait faire avancer la recherche de nouveaux revêtements débutée il y a quelques décennies.

De façon générale, Les films multicouches peuvent être classifiés dans six combinaisons différentes de matériaux, ce qui aboutit à des fonctionnalités et/ou structures diverses : 1- matériau métal/métal, 2- matériau métallique cfc / matériau métallique hcp, 3- 2 matériaux métalliques cfc, 4- matériau métallique cfc / matériau covalent, 5- 2 matériaux métalliques / matériau covalent et 6- matériau métallique cfc / matériau ionique. Selon la littérature, les 6 types des films multicouches cités ci-dessus ont été étudiés principalement pendant les 5 dernières décennies. Les multicouches de nitrures les plus étudiées en effet concernent TiN/NbN (2 matériaux cfc), TiN/CrN (2 matériaux cfc), TiN/Ti ou TiN/AlN (matériau cfc / matériau covalent) ; TiN/(Ti,Al)N (2 matériaux cfc) et TiN/ZrN (2 matériaux cfc). Le concept du film multicouche métal/matériau métallique a été quasiment négligé pendant plusieurs années, seulement quelques articles ont fait l'objet d'études de ces films vu la complexité de l'architecture des multicouches.

2. Multicouches à base de TiN et AlN

Les études abordant la synthèse et caractérisation des films multicouches à base de TiN et AlN sont nombreuses et plusieurs concepts ont été proposés. Ces études comparent souvent des revêtements monocouches et des multicouches dans le système Ti-Al-N déposées par la même technique, toujours dans l'objectif d'obtenir de meilleures propriétés pour les outils de coupes [1,89]. Dans certains cas, la littérature fait état que de tels systèmes possèdent une dureté plus élevée et une meilleure ténacité par rapport aux monocouches ayant la même composition [90,91]. Il a été également montré par exemple par *Kathrein et al.* [92] une meilleure performance mécanique des revêtements multicouches à base de (Ti,Al)N/(Ti,Al)AN (A = V, Ta, B) que les monocouches (Ti,Al)AN surtout en terme de durée de vie. La dureté a aussi été trouvée nettement plus élevée par *Tillmann et al.* [93] ainsi que l'adhésion de Ti/(Ti,Al)N par exemple qui s'avère atteindre le double de ce qui est observé dans les monocouches [94]. En ce qui concerne les films multicouches TiN/AlN, en 1996, *Setoyama et al.* ont réussi à stabiliser la structure hexagonale d'AlN dans la structure cfc en utilisant l'évaporation par arc à une périodicité inférieure à 3 µm en obtenant une dureté assez élevée [84]. *Manika et al.*, ont reporté que la plus haute charge résistée lors d'un test de rayure par un film multicouche TiN/AlN a été de 150 N [95].

D'autres auteurs ont aussi étudié les propriétés mécaniques de films multicouches ayant comme inter-couches des couches de (Ti,Al)N avec des stœchiométries différentes. Par exemple, *Tentardini et al.* ont synthétisé des films multicouches Ti_{0.7}Al_{0.3}N (cubique B1)/Ti_{0.3}Al_{0.7}N (hexagonale B4) pour différentes périodes et ont obtenu une dureté de l'ordre de 57 GPa [96]. *Prengel et al.* [97] ont réalisé des films multicouches de TiCN/(Ti,Al)N et TiN/TiCN/(Ti,Al)N et il s'est avéré que leurs multicouches se comportaient mieux que les films monocouches (Ti,Al)N.

De nombreux matériaux et structures ont été combinés avec TiN pour former des multicouches, TiN/NbN [98–102], TiN/VN [103,104], TiN/TaN [105–107], TiN/ MoN [106,108], TiN/FeN où les couches TiN dans les multicouches servent à augmenter la dureté des revêtements tandis que les couches de FeN servent plutôt à fournir de bonnes propriétés magnétiques aux films [109,110], TiN/(Ti,Al)N [111–119], TiN/CrN [101,106,120,121], TiN/WN [122]... Le concept original a été de combiner deux matériaux dans le but de faire varier leurs caractéristiques fonctionnelles, mais ce concept s'est avéré plus universel et a ouvert le domaine de dépôt de films minces sur beaucoup de perspectives.

3. Propriétés mécaniques des revêtements multicouches de nitrures

Le terme « super-réseau » doit référer aux systèmes multicouches produits par l'alternance de deux couches isostructurales d'épaisseurs bien définies ou plus. Les super-réseaux ont eu des effets souvent positifs sur les propriétés recherchées surtout au niveau des propriétés mécaniques. Ces effets positifs ont été attribués dans la littérature au phénomène Hall-Petch [99,123,124] selon lequel la dureté d'un matériau est inversement proportionnelles à la taille des grains de ce dernier, aux effets de déformations, aux interfaces dues au misfit des paramètres de maille des deux structures [125,126], à l'effet du super-module correspondant à la cohérence des contraintes entre les différentes couches de l'empilement [127,128] et à la différence des rigidités des différentes couches constituant la multicouche [129,130]. Tous ces effets sont supposés être à l'origine de l'inhibition du mouvement des dislocations à travers les interfaces [131,132].

Une autre propriété se révèle très importante lors de l'étude des propriétés mécaniques des films minces de nitrures, la ténacité. En effet, la ténacité joue un rôle très important dans l'usure abrasive et a été remarquablement élevée par l'augmentation du nombre d'interfaces qui jouent le rôle d'amortisseur en absorbant l'énergie de la sollicitation [90,133]. Pendant que les métaux sont utilisés pour améliorer la ténacité, TiN est surtout utilisé pour assurer une dureté de la structure multicouche. Dans une multicouche du type métal/TiN, le mouvement des dislocations à travers les interfaces est prévu d'être interdit/évité en variant les structure cristalline des couches [133].

Les systèmes de revêtements multicouches ont pour objectif, comme déjà cité, d'obtenir des films à propriétés avancés et destinés à l'usage industriel. Plusieurs combinaisons ont été étudiées et ont révélé des propriétés remarquables. Le système TiN/TaN possède ainsi une grande résistance à l'usure abrasive [106,107], tandis que la combinaison TiN/MoN n'est pas très performante lors des tests d'usure en raison des contraintes résiduelles trop élevées [106]. La combinaison de TiN et ZrN avec la structure métastable (Ti,Al)N peut générer des duretés très élevées [116] ainsi que des valeurs de module élastique de l'ordre de 520 GPa [112]. Avec ces dernières combinaisons et l'aluminium, le film peut acquérir une faible conductivité thermique en comparaison avec TiN pur [114].

Les couches de TiN dans les multicouches TiN/CrN assurent une dureté élevée quatre fois plus grande que celle des monocouches de CrN avec une périodicité de 2,5 nm [134]. La combinaison de TiN/TiBN offre une dureté élevée et un coefficient de frottement très faible de l'ordre de 0,1 – 0,15 [135]. La combinaison TiN/W₂N possède une dureté élevée grâce aux

Chapitre I : Etat de l'art

faibles contraintes résiduelles qui sont de l'ordre de -1 GPa plus une très bonne adhésion [136,137]. Les meilleures propriétés obtenues pour des systèmes multicouches ont été 600 GPa comme module d'élasticité pour un système de TiN/TiB₂ [138], une valeur de contraintes internes de -0,13 GPa pour TiN/ZrN [22] et une charge maximale lors d'un test d'adhésion de $L_c = 150$ N pour TiN/AlN [138]. D'autres systèmes ont permis d'obtenir des combinaisons intéressantes au niveau des propriétés mécaniques comme TiN/NbN ($L_c = 108$ N et $\sigma = -1,1$ GPa [99] ou TiN/TaN ($E = 500$ GPa et $\sigma = -1,2$ GPa) [105].

4. Influence de l'épaisseur des bicouches (période) dans les films multicouches

La périodicité, le contrôle précis de l'épaisseur des inter-couches, les interfaces et la différence de rigidité entre les couches sont des facteurs primordiaux dans la détermination de la dureté des films multicouches [139]. Selon le modèle de Hall-Petch, la mobilité des dislocations croît toujours avec la diminution de la périodicité et les dislocations s'accumulent aux interfaces. Par conséquent, la dureté est supposée être élevée pour de petites périodes. A ce titre, notons que la différence des valeurs de rigidité semble être la cause majeure de l'augmentation de la dureté des super-réseaux de films de nitrures. Cette différence contrôle en effet la quantité d'énergie nécessaire pour le mouvement d'une dislocation d'une position à une autre, plus l'énergie demandée est élevée, plus le mouvement de la dislocation est dur et la dureté est élevée [140]. La Figure 14 présente l'évolution de la dureté des films multicouches TiN/VN en fonction de la période, ce diagramme, proposé par *Helmersson et al.* [127] montre que la période optimale est de l'ordre de 6 nm divisée équitablement entre les deux inter-couches alternantes.

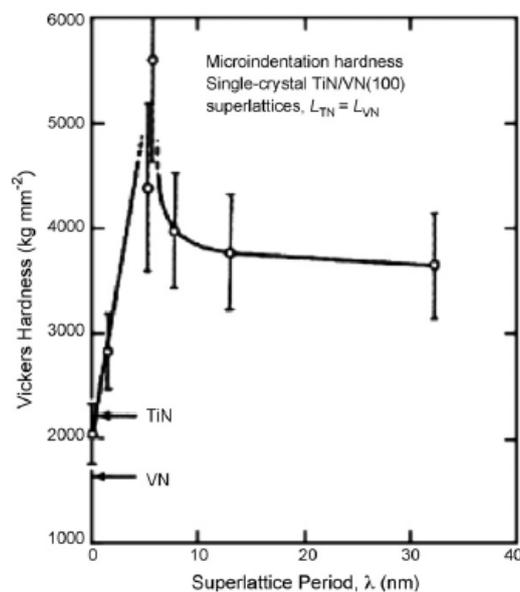


Figure 14 : Evolution de la dureté des films multicouches TiN/VN en fonction de la période

Chapitre I : Etat de l'art

Les interfaces inhérentes à la structure des multicouches inhibent souvent la croissance des grains. Cela a un impact positif sur la scission des fissures, la ténacité des interfaces et la relaxation des contraintes. Ainsi, la propagation des fissures est empêchée grâce à la déviation des fissures aux interfaces ou aux micro-délamination ayant lieu aux interfaces [141]. *Yag et al.* ont observé que les couches de TiN dans les multicouches TiN/CrN assurent une dureté quatre fois plus élevée que celle des monocouches de CrN avec une périodicité de 2,5 nm [134]. D'autres auteurs ont synthétisé des multicouches de TiN/(Ti,Al)N avec des épaisseurs de bicouches (période) variant de 10 nm à 30 nm et ont observé des duretés de l'ordre de 38 GPa pour $\Lambda = 15$ nm, qui est une valeur légèrement plus élevée que celle obtenue pour des monocouches (Ti,Al)N ; l'usure adhésive a été aussi remarquablement réduite avec une meilleure adhésion au substrat [114]. Ces observations montrent que les propriétés mécaniques de revêtements dépendent aussi du nombre d'interfaces dans le système multicouche et donc de l'épaisseur de la période.

Parmi les premiers films multicouches TiN/AlN, celui réalisé par *Setoyama et al.* [84] se constituait d'une période 2,5 nm et montrait une dureté 1,5 fois plus élevée que celle de TiN, l'analyse microstructurale du même film à période plus grande avait montré une structure de super-réseau avec une morphologie colonnaire (Figure 15) ; TiN et AlN possédaient la structure cubique. Dans un super-réseau de période de 35 nm, TiN gardait toujours la structure cubique tandis que la phase AlN basculait sur la structure hexagonale, qui est connue être bénéficiaire au revêtement au niveau de la résistance à l'oxydation au détriment de sa dureté. D'autres résultats qui confirment de l'effet positif des petites périodes sur la dureté des films multicouches ont été obtenus par *Tentardini et al.* [96] qui ont réussi à avoir une dureté de l'ordre de 57 GPa pour une multicouche $\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{N} / \text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ à $\Lambda = 6$ nm et *Chen et al.* qui ont obtenu une dureté de 34 GPa pour une multicouche (Ti,Al)N/AlTiN à $\Lambda = 7$ nm [142].

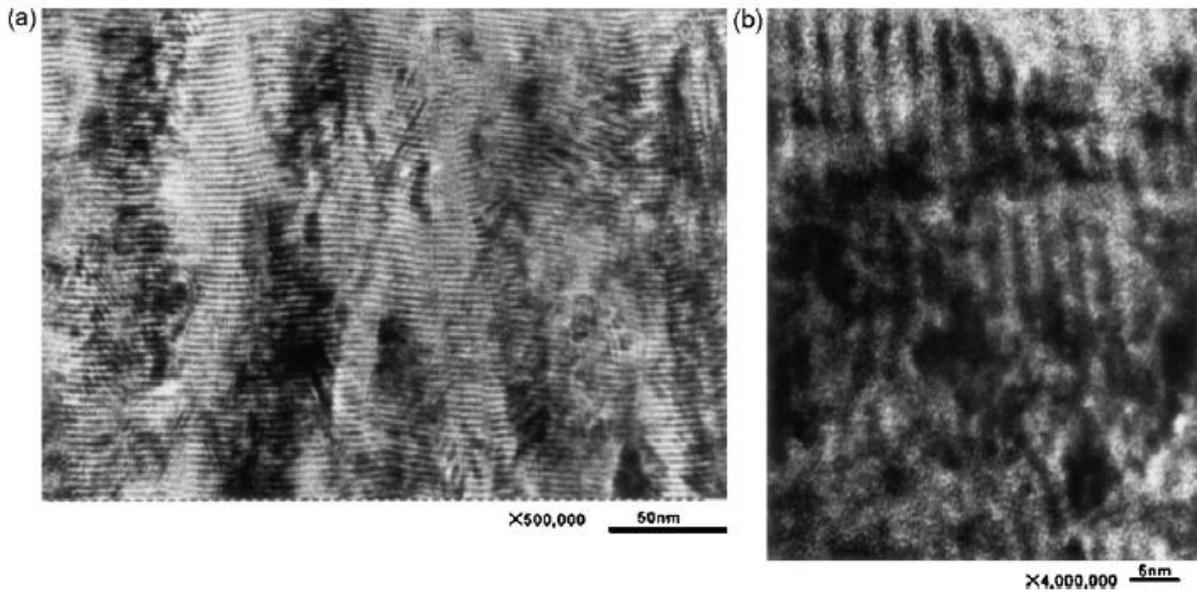


Figure 15 : Stabilisation de la phase fcc d'AlN dans la multicouche TiN/AlN. Images en champ clair (à gauche) et haute résolution (à droite) de TiN/AlN avec période de 30 nm. Les couches sombres sont de TiN et les couches claires sont d'AlN

La période et l'épaisseur des couches constituant la période semblent influencer également les contraintes résiduelles au sein du film multicouche. Il a été observé que la diminution de l'épaisseur de la couche métallique dans un système multicouche métal/céramique mène à la réduction des contraintes [1,89,143]. Structuralement, le changement de la période peut éventuellement contribuer au changement de la texture des phases présentes voire le système cristallin de ces dernières sous les mêmes conditions de dépôt. Ceci a été observé par *Chen et al.* [142], où un film multicouche (Ti,Al)N/AlTiN est passée d'une structure cubique-hexagonale à $\Lambda = 20$ nm à une structure purement cubique en diminuant la période à 11 nm.

V. Références bibliographiques

- [1] S. PalDey, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A.* 342 (2003) 58–79. doi:10.1016/S0921-5093(02)00259-9.
- [2] C. Ziebert, S. Ulrich, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 24 (2006) 554–583. doi:10.1116/1.2194031.
- [3] M.C. Hugon, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 163 (2000) 578–583.
- [4] C.W. Kim, K.H. Kim, *Thin Solid Films.* 307 (1997) 113–119.
- [5] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Håkansson, J.E. Sundgren, W.D. Münz, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 1542–1553. doi:10.1063/1.345664.
- [6] P.H. Mayrhofer, D. Music, J.M. Schneider, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 094906. doi:10.1063/1.2360778.
- [7] A. Höling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, L. Karlsson, *Surf. Coatings Technol.* 191 (2005) 384–392. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.04.056.
- [8] J.Y. Kim, H.K. Kim, Y. Kim, Y. Do Kim, W.M. Kim, H. Jeon, *J. Korean Phys. Soc.* 40 (2002) 176–179.
- [9] J.T. Chen, J. Wang, F. Zhang, G.A. Zhang, X.Y. Fan, Z.G. Wu, P.X. Yan, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 91–96. doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.083.
- [10] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, D.V.S. Rao, K. Muraleedharan, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 6071–6078. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.113.
- [11] L. Rebouta, A. Pitães, M. Andritschky, P. Capela, M.F. Cerqueira, A. Matilainen, K. Pischow, *Surf. Coatings Technol.* 211 (2012) 41–44. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.09.003.
- [12] C. Chien, K. Liu, J. Duh, K. Chang, K. Chung, *Dent. Mater.* 24 (2008) 986–993. doi:10.1016/j.dental.2007.11.020.
- [13] P. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films.* 317 (1998) 27–33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- [14] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) S117–S128. doi:10.1116/1.1601610.
- [15] A.A. Irudayaraj, P. Kuppasami, R. Thirumurugesan, E. Mohandas, S. Kalainathan, V.S. Raghunathan, *Surf. Eng.* 23 (2007) 7–11. doi:10.1179/174329407x161627.
- [16] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, L. Hultman, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 074916. doi:10.1063/1.2786871.
- [17] Lech Pawlowski, *Dépôts physiques, Techniques, microstructures et propriétés*, 1ère édit, Presse polytechniques et universitaires, Romandes, Lausanne, 2003.
- [18] D. M. Mattox, *atomistic film growth and some growth-related film properties*, handbook of physical vapor deposition, William Andrew, 1998.
- [19] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2358–2365. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.12.008.
- [20] A.R. Shetty, A. Karimi, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1630–1638. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.037.

Chapitre I : Etat de l'art

- [21] U. Wahlström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Greene, *Thin Solid Films*. 235 (1993) 62–70. doi:10.1016/0040-6090(93)90244-J.
- [22] S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, M. Göken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coatings Technol.* 188–189 (2004) 331–337. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.056.
- [23] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, O. Ersen, J. Werckmann, G. Arnold, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2042–2045. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.10.029.
- [24] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, P. Louis, O. Ersen, J. Werckmann, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 6190–6195. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.113.
- [25] A. Stukowski, *Model. Simul. Mater. Eng.* 18 (2010) 15012. doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012.
- [26] https://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_nitride
- [27] H. Holleck, *Surf. Coatings Technol.* 36 (1988) 151–159. doi:10.1016/0257-8972(88)90145-4.
- [28] D. Rafaja, M. Šíma, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, L. Havela, R. Kužel, *J. Alloys Compd.* 378 (2004) 107–111. doi:10.1016/j.jallcom.2003.10.087.
- [29] J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin, *Surf. Coatings Technol.* 157 (2002) 138–143.
- [30] S.-H. Lee, B.-J. Kim, H.-H. Kim, J.-J. Lee, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 1469. doi:10.1063/1.363015.
- [31] R. Prange, R.U. Cremer, D. Neuschütz, *Surf. Coatings Technol.* 133–134 (2000) 208–214.
- [32] Z. G. Hagg, *Phys. Chem. Abt. B* 12 (1931) 33–56.
- [33] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films*. 339 (1999) 203–208. doi:10.1016/S0040-6090(98)01364-9.
- [34] M. Mackenzie, G.C. Weatherly, *Scr. Mater.* 53 (2005) 983–987. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.06.018.
- [35] G. Hakansson, J.-E. Sundgren, D. McIntyre, J.E. Greene, W.-D. Munz, *Thin Solid Films*. 153 (1987) 55–65.
- [36] Maria GÎRLEANU, Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) et de son rôle sur l'indentation, Thèse de Université de Haute Alsace, 2010.
- [37] M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083524. doi:10.1063/1.2907415.
- [38] Y. Pinot, Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.
- [39] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 23 (2005) 1384. doi:10.1116/1.2011400.
- [40] Y. Pinot, M.-J. Pac, P. Henry, C. Rousselot, Y.I. Odarchenko, D.A. Ivanov, C. Ulhaq-bouillet, O. Ersen, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*. 577 (2015) 74–81. doi:10.1016/j.tsf.2015.01.044.
- [41] Y. Pinot, M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, C. Rousselot, D. Thiaudière, *Thin Solid Films*. 649 (2018) 160–166. doi:10.1016/j.tsf.2018.01.024.
- [42] H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, T. Sakakibara, *Thin Solid Films*. 386 (2001) 276–280.
- [43] M.-J. Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, *Thin Solid Films*. 569 (2014) 81–92. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.037.

Chapitre I : Etat de l'art

- [44] J. Musil, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 322–330.
- [45] C. Mendibide, Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [46] J. He, C. Bai, K. Xu, N. Hu, *Surf. Coatings Technol.* 74–75 (1995) 387–393.
- [47] M.H. Staia, B. Lewis, J. Cawley, T. Hudson, *Surf. Coat. Technol.* 76–77 (1995) 231–236. doi:10.1016/0257-8972(95)02527-8.
- [48] Z. Yu, K. Inagawah, *Thin Solid Films.* 264 (1995) 52–58.
- [49] A. Leonhardt, K. Bartsch, I. Endler, *Surf. Coatings Technol.* 76–77 (1995) 225–230. doi:10.1016/0257-8972(95)02634-7.
- [50] Y.L. Su, W.H. Kao, *Wear.* 223 (1998) 119–130. doi:10.1016/S0043-1648(98)00276-2.
- [51] W. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 4 (1986) 2717. doi:10.1116/1.573713.
- [52] A.L.I. Mubarak, E.B. Hamzah, M. Radzi, H.J. Mohd, A. Hakim, B.I.N. Hashim, *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005) 631–643.
- [53] S.K. Khrais, Y.J. Lin, *Wear.* 262 (2007) 64–69. doi:10.1016/j.wear.2006.03.052.
- [54] L. Combadiere, J. Machet, *Surf. Coatings Technol.* 88 (1996) 17–27.
- [55] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6181–6185. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.027.
- [56] T. Leyendecker, J. Ebberink, *Surf. Coatings Technol.* 48 (1991) 175–178.
- [57] X. Ding, C.T. Bui, X.T. Zeng, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 680–684. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.08.019.
- [58] C. Wüstefeld, D. Rafaja, V. Klemm, C. Michotte, M. Kathrein, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1345–1349. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.057.
- [59] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Sch, *Mater. Sci. Eng. A.* 406 (2005) 11–18. doi:10.1016/j.msea.2005.06.010.
- [60] H. Ohnuma, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, *Surf. Coatings Technol.* 177–178 (2004) 623–626. doi:10.1016/S0257-8972(03)00936-8.
- [61] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.* 223 (2013) 79–86. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.033.
- [62] B.P. Schwaller, F. Haug, J. Michler, J. Patscheider, *Eng. Mater.* (2005) 318–322. doi:10.1002/adem.200500045.
- [63] J. Musil, H. Hruby, *Thin Solid Films.* 365 (2000) 104–109.
- [64] C. Meneau, P. Andrezza, *Surf. Coatings Technol.* 100–101 (1998) 12–16.
- [65] I.L. Singer, S. Fayeulle, P.D. Ehni, *Wear.* 149 (1991) 375–394.
- [66] R.A. Kant, B.D. Sartwell, I.L. Singer, R.G. Vardiman, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 8 (1985) 915–919.
- [67] K.J. Yoon, S.J. Cho, P.O. Box, T.S. Town, *Wear.* 170 (1993) 101–108.
- [68] M.Z. Huq, *Wear.* 1648 (1997) 151–159.
- [69] S.J. Bull, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1991) 25–32.

Chapitre I : Etat de l'art

- [70] S.J. Bull, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498.
- [71] S. Pramod, K. Valleti, R.C. Gundakaram, S. Koppoju, S. V Joshi, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 936–946. doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.112.
- [72] H.-T. J, G.-G. L, Z.-P. L, H.-Q. T, S.-C. A, G.-R.P. J, F.-R. N, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 733–738.
- [73] J. Guo, Z. Liu, Y. Shen, *Scr. Mater.* 69 (2013) 662–665. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.07.023.
- [74] R. D, V. L, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, J. Sevely, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 177–183.
- [75] J.A. Thornton, *Thin Solid Films.* 171 (1989) 5–31.
- [76] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, *Surf. Coatings Technol.* 37 (1989) 111–137. doi:10.1016/0257-8972(89)90124-2.
- [77] F.M. D'Heurle, *Metall. Trans.* 1 (1970) 725–732.
- [78] M.M.M. Bilek, D.R. Mckenzie, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 4345–4354. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.161.
- [79] V. Derflinger, H. Brandle, H. Zimmermann, *Surf. Coatings Technol.* 113 (1999) 286–292.
- [80] J.M. Andersson, J. Vetter, J. Müller, J. Sjöln, *Surf. Coat. Technol.* 240 (2014) 211–220. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.018.
- [81] H. Dolle, *J. Appl. Crystallogr.* 12 (1979) 489–501.
- [82] H. Holleck, Patent No. DE 351 2986 C2, 1987.
- [83] H. Holleck, V. Schier, *Surf. Coatings Technol.* 76–77 (1995) 328–336. doi:10.1016/0257-8972(95)02555-3.
- [84] M. Setoyama, a. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, *Surf. Coatings Technol.* 86–87 (1996) 225–230. doi:10.1016/S0257-8972(96)03033-2.
- [85] A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1743–1746.
- [86] O. Knotek, F. Löffler, G. Kramer, *Surf. Coatings Technol.* 55 (1992) 241–248. doi:10.1016/S0257-8972(09)90057-3.
- [87] K. Yamamoto, S. Kujime, K. Takahara, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 435–439. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.175.
- [88] W. Münz, (2003) 173–179.
- [89] M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, C. Ziebert, *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 321–333. doi:10.1016/j.jallcom.2008.08.133.
- [90] S.A. Barnett, A. Madan, *Scr. Mater.* 50 (2004) 739–744. doi:10.1016/j.scriptamat.2003.11.042.
- [91] J.M. Castanho, M.T. Vieira, *J. Mater. Process. Technol.* 143–144 (2003) 352–357. doi:10.1016/S0924-0136(03)00454-0.
- [92] M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, C. Mitterer, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1867–1871. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.105.
- [93] B.W. Tillmann, E. Vogli, *Adv. Eng. Mater.* (2008) 79–84. doi:10.1002/adem.200700212.
- [94] W. Tillmann, E. Vogli, M. Gathen, S. Momeni, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 4268–4273. doi:10.1016/j.jmatprotec.2008.11.005.

Chapitre I : Etat de l'art

- [95] I. Manika, F. Muktepavela, H. Jensen, J. Sobota, G. Sorensen, *Surf. Coatings Technol.* 100–101 (1998) 333–337. doi:10.1016/S0257-8972(97)00644-0.
- [96] E.K. Tentardini, C. Kwietniewski, F. Perini, E. Blando, R. Hübler, I.J.R. Baumvol, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1176–1181. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.10.014.
- [97] H.G. Prengel, P.C. Jindal, K.H. Wendt, A.T. Santhanam, P.L. Hegde, *Surf. Coatings Technol.* 139 (2001) 25–34.
- [98] X. Chu, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 10 (1992) 1604. doi:10.1116/1.578030.
- [99] X. Chu, S.A. Barnett, M.S. Wong, W.D. Sproul, *Surf. Coatings Technol.* 57 (1993) 13–18. doi:10.1016/0257-8972(93)90331-H.
- [100] S. Lopez, M. Wong, W.D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 13 (1995) 1644–1648. doi:10.1116/1.579745.
- [101] R. Andrievski, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 14 (1996) 105–107. doi:10.1016/0263-4368(96)83423-8.
- [102] M. Larsson, P. Hollman, P. Hedenqvist, S. Hogmark, U. Wahlström, L. Hultman, *Surf. Coatings Technol.* 86–87 (1996) 351–356. doi:10.1016/S0257-8972(96)03026-5.
- [103] X. Chi, M.S. Wong, W.D. Sproul, S.A. Barnett, *J. Mater. Res.* (1998) 2975–2981.
- [104] S.H. Kim, Y.J. Baik, D. Kwon, *Surf. Coatings Technol.* 187 (2004) 47–53. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.01.011.
- [105] T. Selinder, M. Sjöstrand, M. Nordin, M. Larsson, Å. Östlund, S. Hogmark, *Surf. Coatings Technol.* 105 (1998) 51–55. doi:10.1016/S0257-8972(98)00446-0.
- [106] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, *Surf. Coatings Technol.* 106 (1998) 234–241. doi:10.1016/S0257-8972(98)00544-1.
- [107] M. Nordin, M. Larsson, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 108–115. doi:10.1016/S0257-8972(99)00263-7.
- [108] U. Wiklund, O. Wänstrand, M. Larsson, S. Hogmark, *Wear.* 236 (1999) 88–95. doi:10.1016/S0043-1648(99)00265-3.
- [109] X.C. Lu, B. Shi, M. Li, J. Luo, L.K.Y. Li, X. Chang, Z. Tian, *Surf. Interface Anal.* 32 (2001) 66–69. doi:10.1002/sia.1007.
- [110] X. Lu, B. Shi, L.K.Y. Li, J. Luo, X. Chang, Z. Tian, J. Mou, *Sci. Technol.* 251 (2001) 1144–1149.
- [111] J. Hsieh, C. Liang, C. Yu, W. Wu, *Surf. Coatings Technol.* 108–109 (1998) 132–137. doi:10.1016/S0257-8972(98)00684-7.
- [112] M. Huq, J. Celis, *Wear.* 225–229 (1999) 53–64. doi:10.1016/S0043-1648(98)00348-2.
- [113] M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. Stals, D. Schryvers, *Surf. Coatings Technol.* 113 (1999) 242–250.
- [114] K.N. Andersen, E.J. Bienk, K.O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Böttiger, *Surf. Coatings Technol.* 123 (2000) 219–226. doi:10.1016/S0257-8972(99)00473-9.
- [115] V. Imbeni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, I.M. Hutchings, *Wear.* 250 (2001) 997–1002. doi:10.1016/S0043-1648(01)00706-2.
- [116] C. Ducros, V. Benevent, F. Sanchette, *Surf. Coatings Technol.* 163–164 (2003) 681–688. doi:10.1016/S0257-8972(02)00656-4.

Chapitre I : Etat de l'art

- [117] N.J.M. Carvalho, E. Zoestbergen, B.J. Kooi, J.T.M. De Hosson, *Thin Solid Films*. 429 (2003) 179–189. doi:10.1016/S0040-6090(03)00067-1.
- [118] D.-K. Lee, S.-H. Lee, J.-J. Lee, *Surf. Coatings Technol.* 169–170 (2003) 433–437. doi:10.1016/S0257-8972(03)00184-1.
- [119] F.R. Weber, F. Fontaine, M. Scheib, W. Bock, *Surf. Coatings Technol.* 177–178 (2004) 227–232. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.037.
- [120] P. Yashar, S.A. Barnett, J. Rechner, W.D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film*. 16 (1998) 2913–2918. doi:10.1116/1.581439.
- [121] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, *Wear*. 232 (1999) 221–225. doi:10.1016/S0043-1648(99)00149-0.
- [122] D.B. Lewis, Q. Luo, P.E. Hovsepian, W.D. Münz, *Surf. Coatings Technol.* 184 (2004) 225–232. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.11.005.
- [123] E.O. Hall, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B*. 64 (1951) 747–753. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303.
- [124] M. Kato, T. Moris, L.H. Schwartz, *Acta Mater.* 28 (1980) 285–290.
- [125] P.B. Mirkarimi, L. Hultman, S.A. Barnett, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2654–2656. doi:10.1063/1.104189.
- [126] J.W. Gahn, *Acta Mater.* 11 (1963) 1275–1282.
- [127] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markert, J.E. Greene, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 481–484. doi:10.1063/1.339770.
- [128] R.C. Cammarata, *Scr. Metall.* 20 (1986) 479–486. doi:10.1016/0036-9748(86)90239-5.
- [129] S.L. Lehoczky, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 5479–5485. doi:10.1063/1.324518.
- [130] M. Shinn, P.B. Mirkarimi, S.A. Barnett, *Surf. Sci.* 281 (1993) 1–9. doi:10.1016/0039-6028(93)90849-F.
- [131] J.S. Koehler, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2 (1970) 547–550.
- [132] X. Chu, S.A. Barnett, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 4403–4411. doi:10.1063/1.359467.
- [133] P.C. Yashar, W.D. Sproul, *Vacuum*. 55 (1999) 179–190.
- [134] Q. Yang, C. He, L.R. Zhao, J.P. Immarigeon, *Scr. Mater.* 46 (2002) 293–297. doi:10.1016/S1359-6462(01)01241-6.
- [135] M.S. Wong, Y.C. Lee, *Surf. Coatings Technol.* 120–121 (1999) 194–199. doi:10.1016/S0257-8972(99)00454-5.
- [136] T. Hurkmans, T. Trinh, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.D. Münz, *Surf. Coatings Technol.* 76–77 (1995) 159–166. doi:10.1016/0257-8972(95)02596-0.
- [137] L.A. Donohue, W.D. Münz, D.B. Lewis, J. Cawley, T. Hurkmans, T. Trinh, I. Petrov, J.E. Greene, *Surf. Coatings Technol.* 93 (1997) 69–87. doi:10.1016/S0257-8972(97)00028-5.
- [138] K.J. Martin, A. Madan, D. Hoffman, J. Ji, S.A. Barnett, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces Film*. 23 (2005) 90–98. doi:10.1116/1.1827628.
- [139] H.J. Bae, C.M. Lee, S.K. Hwang, *J. Korean Phys. Soc.* 33 (1998) 689–695.
- [140] W.D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 12 (1994) 1595–1601. doi:10.1116/1.579361.

Chapitre I : Etat de l'art

- [141] H. Holleck, In *Surface Engineering: Science and Technology* I. A. Kumar, Y.-W. Chung, J. J. Moore, and J. E. Smugeresky; The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1999.
- [142] L. Chen, Y.X. Xu, Y. Du, Y. Liu, *Thin Solid Films*. 592 (2015) 207–214. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.029.
- [143] W. Tillmann, E. Vogli, S. Momeni, *Vacuum*. 84 (2009) 387–392. doi:10.1016/j.vacuum.2009.08.001.

Chapitre II : Techniques expérimentales

VI.

Chapitre II :
Techniques
expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales

I. Introduction

Dans le but de bien comprendre la structure de nos films élaborés dans le système Ti-Al-N qui est relativement complexe, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour étudier la microstructure et évaluer les propriétés mécaniques. Dans cette étude, différents films ont été élaborés : des revêtements monocouches $Ti_{1-x}Al_xN_y$ et des multicouches à base de stœchiométries différentes de cette référence. Les études structurale et mécanique sont nécessaires pour étudier leur dépendance. Nous décrirons tout d'abord le dispositif utilisé pour la réalisation des dépôts (une étude des conditions des dépôts est réalisée indépendamment dans le chapitre suivant). Ensuite, les techniques de caractérisation structurales utilisées lors de ce travail sont décrites. Plus spécifiquement la diffraction des rayons X (DRX), la quantification des éléments chimiques en spectroscopie en dispersion de longueur d'onde (WDS), et la microscopie électronique en transmission (MET) seront présentées. Enfin, nous présenterons les techniques de caractérisation mécanique à savoir les tests de nano-indentation, d'usure (évolution du coefficient de frottement) et de rayure.

II. Synthèse des films par PVD

1. Présentation de la technique PVD

Le principe de la technique de PVD (Physical Vapor Deposition) de réaliser des dépôts à l'aide de méthodes physiques (utilisation d'un plasma, de faisceaux d'ions,...). Par la méthode PVD, la couche est déposée sous vide par condensation d'un flux d'atomes métalliques neutres ou ionisés. Dans ce travail, les revêtements ont été déposés en utilisant un procédé de pulvérisation qui est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau lors de son bombardement par un flux de particules énergétiques, un plasma est ainsi créé. Ce plasma est caractérisé essentiellement par son degré d'ionisation et la température de ses espèces.

Degré d'ionisation

Le degré ou le taux d'ionisation α représente la proportion de particules chargées par rapport à l'ensemble des particules du plasma, ce taux est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n}$$

Où n_i et n_n sont les densités des particules ionisées et neutres respectivement.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Température

Dans un plasma, les particules se déplacent de manière aléatoire et échangent de l'énergie lors de collisions, leurs vitesses sont alors réparties de manière probabiliste (selon une statistique de Maxwell-Boltzmann) permettant d'estimer l'énergie cinétique des particules.

Les dépôts de nitrure de titane et d'aluminium ont été réalisés dans un système PVD (Physical Vapor Deposition) disponible au laboratoire FEMTO-ST de l'Université Franche-Comté (Figure 16). Ce système a déjà été utilisé dans le cadre de deux thèses préparées au Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de l'Université Haute Alsace [1,2] pour réaliser la synthèse de revêtements de (Ti,Al)N. Les revêtements sont synthétisés par pulvérisation car la transformation du composant initial constitué des éléments de la cible en phase gazeuse n'implique pas le passage par une phase liquide intermédiaire comme c'est le cas de la technique de dépôt par évaporation.

2. Différentes composantes du dispositif utilisé

L'appareil de dépôt utilisé lors de la thèse est une enceinte Alliance Concept AC450 composée de :

- Une enceinte en aluminium d'un volume de 70 L,
- Deux pompes, une primaire (Agitent PS602) couplée à une seconde turbo moléculaire (VARIAN TV1001) pouvant atteindre des vitesses de pompage de 300L/s et permettant d'avoir un vide poussé d'environ 1.10^{-7} Pa.
- 3 cathodes permettant de réaliser des dépôts selon différents modes (radiofréquence ou courant continu).
- Un porte-substrat à deux crochets opposés l'un à l'autre permettant de porter deux substrats, l'un pouvant être chauffé jusqu'à 850°C et l'autre équipé d'un système de refroidissement pour les dépôts sans température.
- Un canon à ions permettant la propulsion d'ions dans une direction prédéfinie ; le flux d'atomes issu de la cible se fait ainsi horizontalement.
- Un sas de chargement/déchargement associé à l'enceinte facilite l'insertion et la récupération du substrat.
- Des débitmètres massiques assurant l'introduction du gaz neutre (Ar) et réactif (N₂) dont les pressions sont mesurées à l'aide de jauges de type Pirani.

Chapitre II : Techniques expérimentales

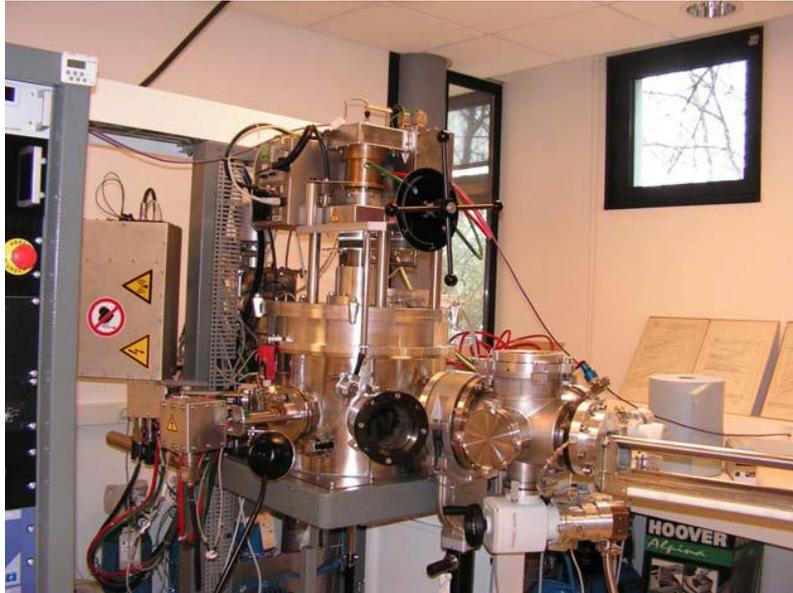


Figure 16 : Enceinte de dépôt Alliance Concept AC450

3. Cathode magnétron

Si la méthode de pulvérisation est la méthode la plus utilisée pour la synthèse des couches minces selon la littérature, elle présente néanmoins deux inconvénients se manifestant dans le faible taux d'ionisation conduisant à de faibles vitesses de dépôt d'une part, et la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraînant la synthèse de films assez poreux. Dans le but d'éviter ces deux inconvénients, la cible peut être équipée d'un dispositif magnétron, constitué de deux aimants concentriques de polarités inverses [3]. La cible laisse ainsi les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse, ceci a pour effet de piéger les électrons secondaires et accroît leur possibilité de rencontrer un atome du gaz neutre pour subir une interaction ionisante. Ce processus conduit à augmenter considérablement le courant de décharge et par conséquent le bombardement ionique ainsi que la vitesse de dépôt. D'autre part, il conduit également à une diminution de la pression d'amorçage de la décharge, ce qui permet d'éviter la porosité et favorise donc la synthèse de revêtements denses [4].

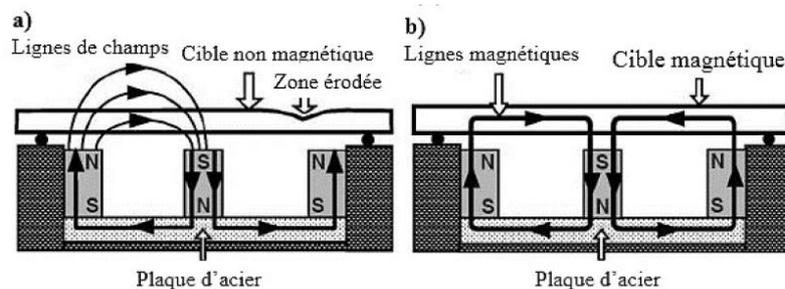


Figure 17 : Schéma représentatif du comportement des lignes de champs dans un système magnétron : a) avec une cible non magnétique (b) avec une cible magnétique [5]

Chapitre II : Techniques expérimentales

4. Pulvérisation cathodique en conditions réactives

Parmi les différentes méthodes d'élaboration, la pulvérisation d'une cible métallique est souvent utilisée pour déposer des revêtements [6,7] (oxydes, nitrures, carbures ...) pour une large gamme d'applications en présence d'un gaz réactif (oxygène, d'azote ou de méthane). Lorsque l'on introduit dans un réacteur, simultanément de l'argon et un gaz chimiquement actif, une fraction de ce dernier interagit avec les différentes surfaces avec lesquelles il est en contact, la fraction restante étant évacuée par le groupe de pompage. Les espèces ayant réagi avec la cible sont quant à elles pulvérisées simultanément au métal sous l'effet des ions Ar^+ et viennent contribuer à enrichir le revêtement. La forte réactivité qui règne au voisinage de la cible, du fait du confinement du plasma par l'effet magnétron, se caractérise par un coefficient de collage des espèces actives correspondant au nombre de molécules adsorbées par molécule incidente élevé. Lorsque le gaz et le métal présentent une faible activité chimique, ce qui est par exemple le cas de la vapeur d'aluminium et de l'azote moléculaire, l'enrichissement en aluminium de la couche ne se fait pas, ou ne se fait que de façon minoritaire par réaction directe à la surface du substrat. C'est principalement au sein du plasma magnétron que sont fabriquées les espèces susceptibles de réagir avec la cible et d'être pulvérisées pour enrichir la couche à déposer. La synthèse d'un revêtement stœchiométrique nécessite alors la formation du composé à la surface de la cible. Dans le cas contraire, lorsque le gaz et le métal présentent une forte affinité chimique, ce qui est le cas pour l'azote et le titane et, de façon générale, de l'oxygène avec la plupart des métaux, on parlera de système fortement réactif. L'ajout du gaz réactif dans une enceinte sous vide se traduit par une évolution linéaire de la pression P en fonction du débit introduit D (Figure 18-a). Cette pression diminue lors de l'application d'une décharge. Cette différence dépend principalement de la réactivité du gaz avec le film métallique en cours de croissance connue sous l'appellation « effet-getter » [8–10]. Cependant ce processus peut induire des phénomènes d'instabilité typiques [11]. Les conditions instables engendrées par la pulvérisation en conditions réactives se caractérisent alors par l'apparition d'une boucle d'hystérésis. La Figure 18 met en évidence le phénomène d'hystérésis sur la pression partielle du gaz réactif (P_R), la tension de décharge (V) et la vitesse de dépôt (V_D) en fonction du gaz réactif introduit (D) [12].

Chapitre II : Techniques expérimentales

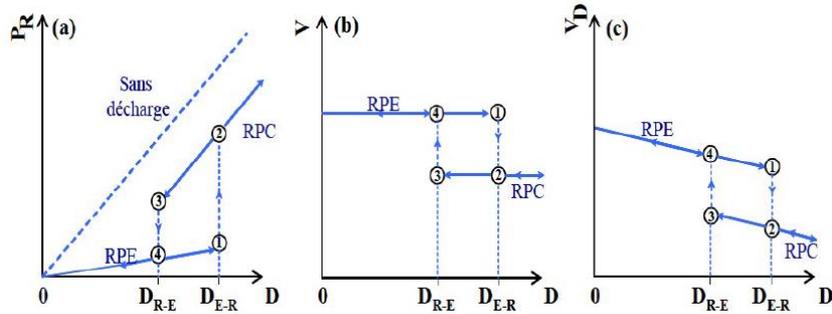


Figure 18 : Représentation schématique de l'évolution de la pression du gaz réactif (a), la tension de la cible (b) et de la vitesse de dépôt (c) en fonction du débit du gaz réactif [12]

Pour un débit de gaz réactif introduit croissant et inférieur à D_{E-R} , les films déposés sont purement métalliques avec une vitesse de dépôt élevée et le système se trouve dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Quand le débit devient supérieur à D_{E-R} , la cible se trouve de plus en plus contaminée par le gaz réactif, le système se trouve alors dans un régime de pulvérisation de composé (RPC). On parle également d'empoisonnement de la cible ou de dépôt en mode empoisonné. Lorsqu'on diminue le débit, le retour vers le RPE s'obtient pour un débit plus faible (D_{R-E}) ; cette différence de point de basculement entre RPC et RPE provient du fait que la cible est encore entièrement saturée en gaz réactif avec un taux de pulvérisation relativement faible et qu'il est nécessaire de la décontaminer entièrement pour redescendre en RPE [3]. On obtient donc un phénomène d'hystérésis entre les modes RPE et RPC.

5. Modes d'alimentation DC et RF

La pulvérisation, associée à un plasma, s'effectue à l'aide de molécules ou d'atomes excités ou d'ions générés par le plasma. Dans le cas du système à diode à courant continu (dc : *direct current*), un champ électrique est généré entre la cathode qui est le matériau à pulvériser (nécessairement un conducteur électrique, ce qui n'est pas le cas des céramiques) et une anode qui est soit le substrat, soit la paroi de la chambre. Les tensions imposées peuvent atteindre 1000 V. Le plasma (décharge lumineuse à ces pressions) est créé dans un gaz neutre, souvent l'argon. L'existence du plasma permet aux ions (Ar^+ par exemple) à forte énergie venant heurter la cathode, qui est alors la cible, de pulvériser le matériau de la cible par un procédé purement mécanique.

Pour les matériaux céramiques isolants, on utilise la pulvérisation RF magnétron. Le terme «RF» signifie que l'on utilise une alimentation alternative radiofréquence. En effet, les matériaux isolants ne peuvent pas évacuer les charges électriques apportées sur la cible par les cations. Le plasma contenant autant d'ions que d'électrons, la polarisation alternative de la cible

Chapitre II : Techniques expérimentales

permet d'évacuer les charges accumulées sur la cible. Dans ce cas, une tension RF (généralement 13,6 MHz) est appliquée entre l'anode et la cible. Le champ alternatif accélère les ions et les électrons dans les deux directions alternativement. Cependant beaucoup plus d'électrons (nettement plus rapides que les ions) atteignent le substrat lorsqu'il est à un potentiel positif, créant ainsi une charge négative qui accélère les ions argon vers la cible, et la pulvérisent [13]. La Figure 19 montre un montage schématisant l'enceinte de dépôt couplée à un générateur RF.

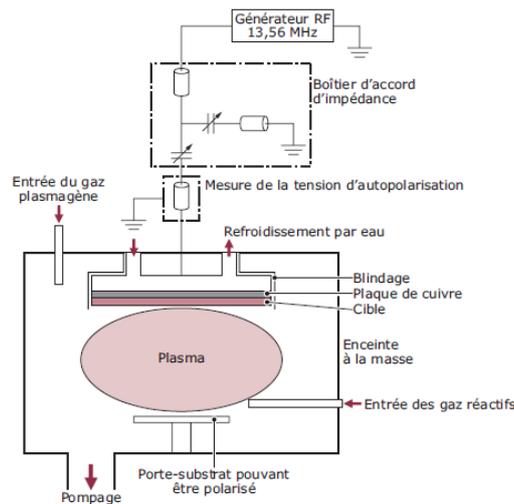


Figure 19 : Schéma d'une enceinte de dépôt couplée à un générateur RF [14]

6. Pulvérisation réactive à signal de commande cyclique

La pulvérisation réactive à signal de commande cyclique est un procédé dans lequel le débit de gaz réactif est activé et désactivé périodiquement avec une vanne piézoélectrique. Dans des travaux récents, Martin et al. [15–17] ont développé une méthode innovante où le processus d'introduction par pulse de gaz réactif (RGPP) a été appliqué avec succès pour déposer des oxydes et oxynitrides de titane. Ce processus d'introduction pulsée de gaz réactif induit la stabilisation du procédé. L'utilisation de ce procédé est non seulement un moyen de dépôt accordable aux films minces d'oxynitrides de titane homogènes, mais il peut être étendu à d'autres systèmes [18]. De plus, l'utilisation d'un débit de gaz réactif peut induire la formation de systèmes multicouches [19].

Signal de commande cyclique

Le signal de commande peut être de différentes formes : rectangulaire, triangulaire, exponentielle, sinusoïdale... comme le montre la Figure 20. Une période T correspond aux

Chapitre II : Techniques expérimentales

deux durées correspondantes à la phase d'injection et de coupure du gaz réactif $T = t_{on} + t_{off}$. Le paramètre caractérisant le processus de pulvérisation à signal de commande cyclique est le rapport cyclique α qui se définit comme le rapport entre le temps d'ouverture t_{on} sur la période T .

$$\alpha = t_{on}/T$$

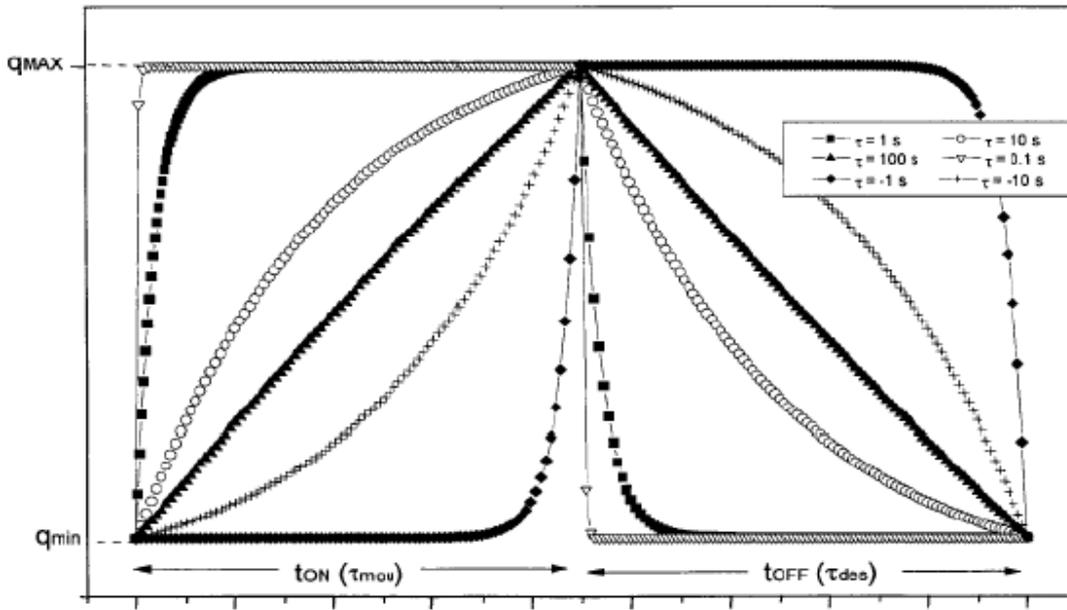


Figure 20 : Les différents signaux de commande en fonction de τ_{mon} et τ_{des} [21]

Le débit du gaz réactif est contrôlé par les équations suivantes :

Equation de phase d'injection :

$$q_{N_2}(t) = (q_{N_2max} - q_{N_2min}) \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_{mon}}}}{1 - e^{-\frac{t_{off}}{\tau_{mon}}}} + q_{N_2Min}$$

Equation de phase de coupure :

$$q_{N_2}(t) = (q_{N_2max} - q_{N_2min}) \left(1 - \frac{1 - e^{-\frac{t}{\tau_{des}}}}{1 - e^{-\frac{t_{off}}{\tau_{des}}}} \right) + q_{N_2Min}$$

t_{on} : temps d'introduction du gaz réactif

t_{off} : temps de coupure du gaz réactif

$q_{N_2}(t)$: Quantité d'azote introduit dans l'enceinte à l'instant t .

q_{N_2Max} : Quantité maximale (consigne) d'azote introduit par le signal de commande cyclique.

q_{N_2Min} : Quantité minimale (consigne) d'azote introduit par le signal de commande cyclique.

τ_{mon} : Temps de transition entre q_{N_2Min} et q_{N_2Max} durant t_{on} .

τ_{des} : Temps de transition entre q_{N_2Max} et q_{N_2Min} durant t_{off} .

Chapitre II : Techniques expérimentales

Jusqu'à présent, ce sont les revêtements d'oxynitrides qui ont le plus bénéficié des études des paramètres par la pulvérisation cathodique à signal de commande cyclique. Ces revêtements oxynitrides possèdent une grande diversité d'applications et la simplification de la structuration des films multicouches avec cette technique fait qu'elle soit souvent utilisée pour la synthèse de ce type de films.

VII. Analyse microstructurale

1. Diffraction des rayons X

1.1. Principes généraux de la diffraction des rayons X

Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), qui sont orientés différemment et constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par des indices connus sous le nom d'indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} . Le principe de la méthode de diffraction de rayons X est l'utilisation du phénomène d'interférences constructives d'un faisceau de lumière monochromatique lorsqu'il est réfléchi par une famille de plans réticulaires, en vérifiant la loi de Bragg :

$$2 d \sin\theta = \lambda$$

Avec d , la distance interréticulaire, θ est l'angle d'incidence (également appelé demi-angle de déviation (voir Figure 21) dans le cas où la normale aux plans diffractants est confondue avec la normale à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique) et λ est la longueur d'onde du faisceau incident.

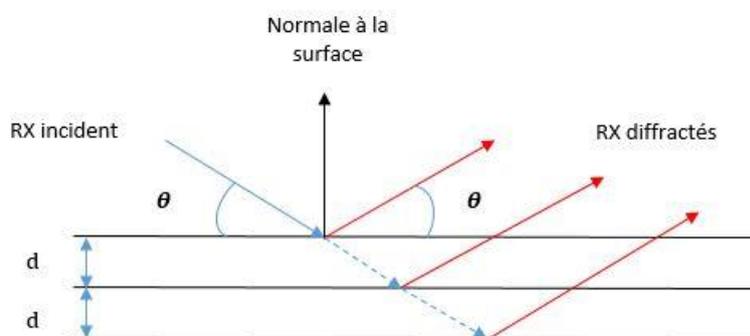


Figure 21 : principe de la diffraction des rayons X.

Chapitre II : Techniques expérimentales

1.2. Géométrie de diffraction

Sphère d'Ewald-réseau réciproque

Le cristal diffracteur placé en O sur la Figure 22 reçoit un faisceau de vecteur k_0 . La sphère d'Ewald est la sphère (O, $r_0 = 1/\lambda$). Si le rayon incident coupe la sphère en I, OM correspondra alors à un rayon diffracté si le vecteur diffusion $\vec{R} = \vec{IM}$ est un vecteur du réseau réciproque. Chaque fois qu'un nœud M du réseau réciproque « perce » la sphère d'Ewald, \vec{IM} est un vecteur diffusion et OM un rayon diffracté possible.

Le vecteur de diffusion se définit par la relation :

$$\vec{R} = \vec{K} - \vec{K}_0 = \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right) \vec{n}$$

\vec{n} étant le vecteur unitaire perpendiculaire au plan (hkl).

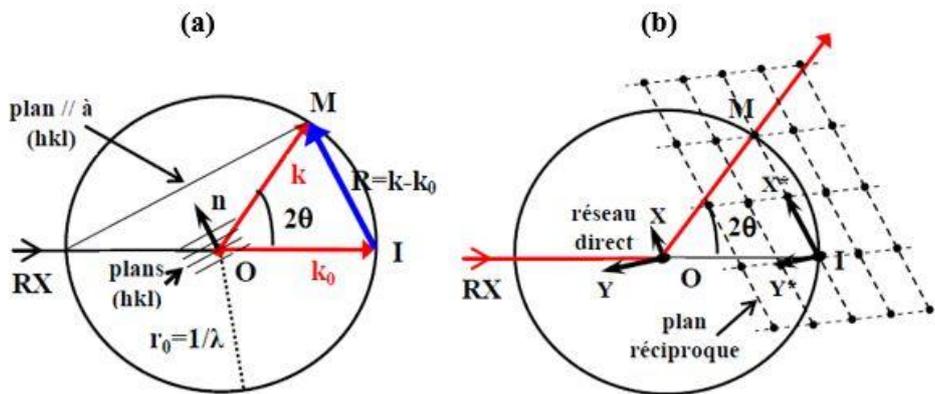


Figure 22 : (a) construction de la sphère d'Ewald, (b) sa relation avec le réseau réciproque.

1.3. Diffraction au montage Bragg-Brentano et conditions expérimentales

Montage Bragg-Brentano

La Figure 23 montre un schéma du diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano similaire à celui utilisé lors de la thèse pour l'identification des phases dans les différents échantillons.

Chapitre II : Techniques expérimentales

F : source RX
S et *S'* : fentes de Soller ("parallélisme" du faisceau)
D : fente de divergence
G : axe goniométrique
D' : fente de dispersion
E : échantillon (plan)
f : point de focalisation

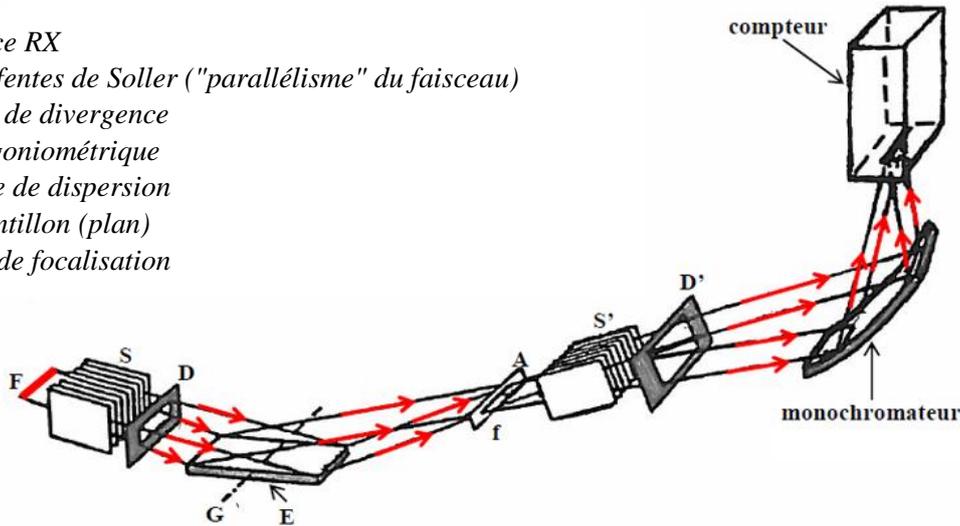


Figure 23 : Diffractomètre en géométrie Bragg-Brentano avec monochromateur arrière.

Dans les diffractomètres à géométrie Bragg-Brentano, le faisceau incident diverge jusqu'à l'échantillon plan E. Le détecteur est placé en "f", point de focalisation symétrique de "F" par rapport à la normale à la surface plane de l'échantillon E. Les réflexions collectées sont donc celles des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et, lorsque la surface plane de l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence q , la fente du détecteur se trouve en $2q$ par rapport à la direction incidente.

Conditions expérimentales

Pour les analyses de diffraction de rayons X, nous avons utilisé un diffractomètre *Bruker D8*. La source de rayon X est constituée d'une anode de Cu. La détection des rayons diffractés se fait à l'aide d'un détecteur à scintillation, qui transforme les photons X en photons lumineux et en signal électrique par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur. L'étalonnage angulaire a été réalisé sur le pic de silicium (400) ($2\theta = 69,1709^\circ$). Avant le détecteur, on place une fenêtre en Ni afin d'absorber le rayonnement K_β du cuivre et de n'avoir que les radiations Cu K_α dont la longueur d'onde est de $1,5406\text{\AA}$.

1.4. Diffraction en géométrie symétrique et asymétrique

La diffraction des rayons X peut se faire selon deux modes différents, en géométrie symétrique et asymétrique. Dans le premier mode, appelé aussi géométrie $(\theta - 2\theta)$ (Figure 24-a), la source et le détecteur se déplacent simultanément à la même vitesse en sens inverse sur le cercle goniométrique assurant ainsi l'égalité des angles incident et émergent. Dans cette configuration, l'échantillon se trouve fixe et horizontal. Dans le deuxième mode, appelé communément

Chapitre II : Techniques expérimentales

diffraction en géométrie asymétrique ($\omega - 2\theta$) (Figure 24-b), l'angle d'incidence ω se maintient fixe et en balayant les positions angulaires 2θ des rayons diffractés, il est possible d'observer les plans atomiques inclinés d'un angle $\theta - \omega$ par rapport à la surface.

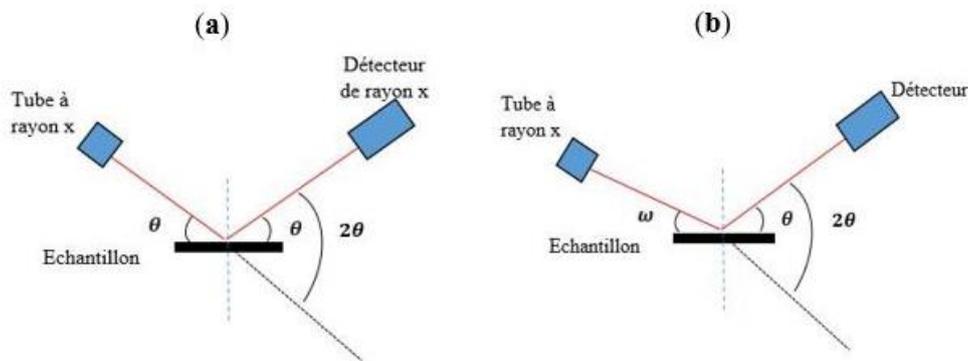


Figure 24 : (a) : configuration ($\theta - \theta$) et (b) : configuration ($\omega - 2\theta$)

1.5. Identification des phases, rocknig curve et taille des cristallites

Identification des phases

C'est l'application la plus courante de la diffraction des rayons X sur l'échantillon caractérisé. Une fois le diffractogramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) qui contient plus de 600.000 diagrammes de référence. On peut ainsi rapidement vérifier un résultat de synthèse (bonne phase cristalline, présence d'impuretés,...) ou confirmer que l'on a obtenu un nouveau composé. Les phases qui seront étudiées dans notre cas concernent celles contenues dans la phase de transition, c'est-à-dire $0,4 < x < 0,6$. La position des pics observés est uniquement reliée aux paramètres de maille de la phase cristalline. Il est alors possible de suivre l'évolution de la phase en fonction de divers paramètres tels que la pression ou la température.

Calcul de paramètres de maille :

Système hexagonal

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a_h^2} + (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_h^2}}} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

En sachant que dans le cas de la structure hexagonale compacte :

$$\alpha_{hkl} = \frac{c_{hkl}}{1,6}$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Système cubique

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{a_c}{h^2+k^2+l^2} \quad a_c = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta}$$

a_c : paramètre de maille de système cubique.

a_h et c_h : paramètres de maille du système hexagonal, sur les axes x et y , respectivement z .

hkl : indices de Miller pour le plan considéré.

Rocking curve

Dans l'objectif de mesurer les différentes orientations cristallographiques, on peut incliner soit l'échantillon soit le tube. Dans le cas ordinaire, pour un angle d'incidence donné, seuls les grains qui sont parfaitement parallèles à la surface du substrat diffracteront. Ainsi, les analyses DRX effectuées en configuration θ - 2θ nous ont permis d'estimer les variations de texture dans les films élaborés. Cependant, pour plus de précision sur ces résultats, des analyses additionnelles de « rocking curves » permettant, à θ fixé, de sonder les plans non parallèles à la surface de l'échantillon.

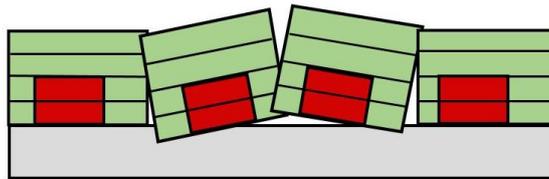


Figure 25 : Désorientation des cristallites.

Taille des cristallites

Il existe de nombreuses méthodes permettant de déterminer la taille des cristallites, ou longueur de cohérence, à l'aide de la diffraction des rayons X. La méthode la plus simple consiste à utiliser la formule de *Scherrer* qui relie la taille des cristallites à la largeur à mi-hauteur de la (ou FWHM (Full Width at Half Maximum)) mesurée sur un pic de diffraction d'une famille de plan.

$$L_{hkl}(\text{Å}) = \frac{0.94 \lambda}{FWHM \cos \theta}$$

L_{hkl} : Taille moyenne en (Å) des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl).

FWHM : Largeur à mi-hauteur du pic en (rad).

λ : Longueur d'onde en (Å).

θ : Angle correspondant au maximum d'intensité du pic en (rad).

Pour ne pas sur-interpréter les résultats obtenus par cette formule, il faut noter que la méthode de *Scherrer* suppose que :

Chapitre II : Techniques expérimentales

- Les imperfections du réseau (déformations, contraintes, dislocations, défauts...) sont en quantité négligeable pour ne pas contribuer à l'élargissement, ce qui n'est pas forcément toujours le cas,

- La distribution des tailles n'est pas trop large ou trop hétérogène (elle donne alors des résultats moins précis pour les cristallites à grandes tailles),

2. Diffraction au goniomètre à quatre cercles

2.1. Principe

Le goniomètre à quatre cercles a l'avantage d'avoir quatre angles pouvant varier en fonction de ce qu'on veut mesurer. Il a été possible de faire des figures de pôles permettant de comprendre les différentes orientations cristallines dans les échantillons. En effet, une figure de pôles consiste à observer les directions dans lesquelles une famille de plans diffracte pour plusieurs orientations de l'échantillon, ceci permet donc à l'aide de plusieurs directions cristallographiques d'analyser les orientations préférentielles (ou texture cristallographique). L'angle φ correspond à l'angle de rotation autour de la direction normale à l'échantillon. L'angle χ est l'angle d'inclinaison formé entre la normale à l'échantillon et la normale au plan $z = 0$ du goniomètre. Ces deux angles correspondent respectivement aux coordonnées azimutale et radiale des figures de pôles. La Figure 26 présente un schéma simplifié du diffractomètre à quatre cercles similaire à celui utilisé au sein de l'institut Pprime à Poitiers.

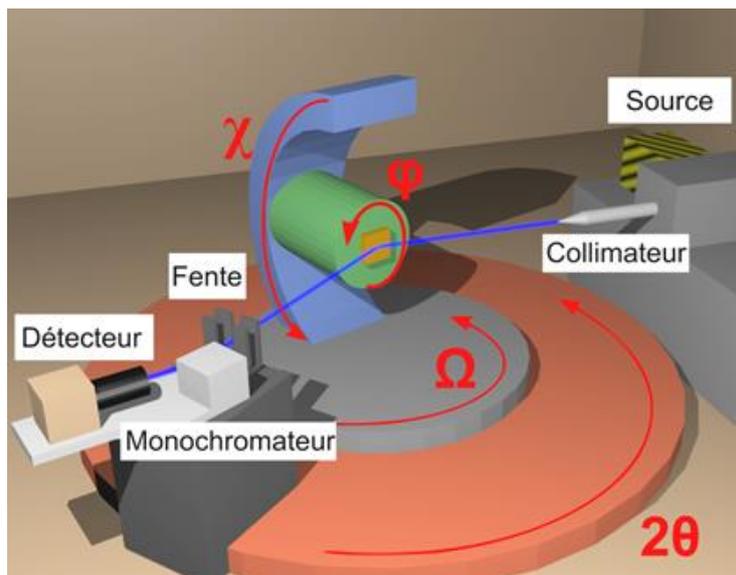


Figure 26 : Schéma du diffractomètre et des différents axes du goniomètre.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Il est possible de calculer les angles entre les différentes directions cristallographiques, et notamment entre les plans sondés et la direction des grains, à l'aide de la formule propre au système cubique ci-dessous, où $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ correspondent aux plans sondés et $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ à l'orientation par rapport à la surface des grains d'où provient la diffraction.

$$\chi = \arccos\left(\frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}\right)$$

2.2. Protocoles expérimentaux

Les échantillons ont été analysés à l'aide du Diffractomètre XRD 3000 Seifert, possédant un goniomètre à 4 cercles. Pour les figures de pôle, le diffractomètre est positionné en condition de diffraction de Bragg $\theta_{hkl}-2\theta_{hkl}$. L'orientation de l'échantillon en φ et χ est ensuite modifiée pour suivre l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de ces deux angles.

Les échantillons des films déposés sur silicium ont été analysés et les figures de pôles ont été observées pour les plans (111), (200), (220) et (311) de (Ti,Al)N.

3. Analyse des contraintes internes : méthode de $\sin^2\psi$

La méthode de diffraction des rayons X nous a permis d'évaluer les contraintes dans les cristallites. La méthode, appelée méthode des $\sin^2\psi$, se base sur la détermination de l'état de contraintes dans le matériau par la mesure des distances interréticulaires, utilisées comme jauges de déformation.

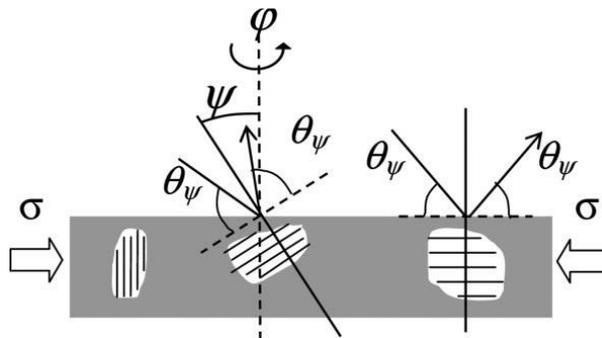


Figure 27 : Concept d'analyse des contraintes par DRX [22]

Principe

Les déformations dans une couche mince sont décrites dans le repère de l'échantillon par un tenseur d'ordre 2 à 9 composantes :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & \epsilon_{xy} & \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{yx} & \epsilon_{yy} & \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{zx} & \epsilon_{zy} & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Si l'on effectue l'hypothèse qu' $\varepsilon_{ij} = 0$ si $i \neq j$, et que $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}$ (hypothèse d'état de déformation équi-biaxial), la déformation dans la direction \vec{n} illustrée sur la figure ci-dessous est alors décrite par :

$$\varepsilon_{\vec{n}} = \varepsilon_{\phi\psi} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{zz}) \sin^2 \psi + \varepsilon_{zz}$$

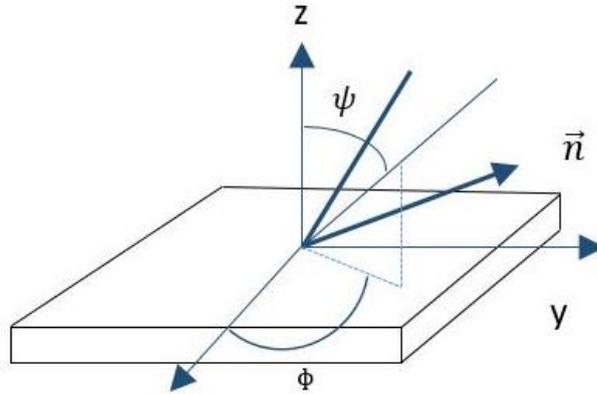


Figure 28 : Représentation schématique du repère utilisé dans la méthode des $\sin^2\psi$.

Sous l'hypothèse d'un matériau homogène, isotrope, ne se déformant que dans son domaine d'élasticité linéaire, sous une contrainte équi-biaxiale σ , la loi de Hooke donne alors :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - \frac{2 \nu}{E} \sigma$$

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin \theta}{\sin \theta_0}\right)$$

où d et d_0 sont les distances interréticulaires déformée et libre de contrainte respectivement, et θ et θ_0 sont les angles d'incidence correspondants par la loi de Bragg.

On obtient alors la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) = \frac{1 + \nu}{E} \sigma \sin^2 \psi - \frac{2 \nu}{E} \sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin \theta_0}\right)$$

permettant de déterminer la contrainte σ en connaissant les constantes d'élasticité du film et en déterminant la pente de la droite :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin \theta}\right) = f(\sin^2 \psi)$$

Cependant, cette formule suppose que le matériau est isotrope, ce qui est rarement le cas : la réponse des cristallites à une sollicitation mécanique dépend généralement de la direction cristallographique considérée. L'introduction de constantes d'élasticité radio-

Chapitre II : Techniques expérimentales

cristallographiques (CER), prenant en compte cette anisotropie du matériau, permet une description plus juste du comportement mécanique du matériau. Notées S_1^{hkl} et S_2^{hkl} , ces constantes interviennent alors dans la relation liant les angles d'Euler à la contrainte dans les cristallites orientées selon les plans (hkl) par la formule suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \frac{1}{2} S_2^{hkl}\sigma \sin^2\psi + 2S_1^{hkl}\sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_0}\right)$$

Dans ces conditions, les contraintes résiduelles sont données par l'équation :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\psi}-d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d}$$

où ψ représente l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et la normale à la famille de plans diffractants.

Dans le cas où l'on veut mesurer des contraintes anisotropes, pour des échantillons massifs par exemple, il est nécessaire de faire varier l'angle d'incidence des rayons X pour déterminer les contraintes résiduelles [23,24]. Cependant, les contraintes dans les couches minces étant supposées orthotropes dans le plan du substrat, il est possible de n'effectuer la mesure que pour un seul angle d'incidence.

Méthode classique : diffraction des plans à différents ψ

Les contraintes résiduelles dans les couches minces de nitrures de titane et d'aluminium ont été déterminées à partir de la mesure du déplacement des raies de diffraction des rayons X (méthode des $\sin^2\psi$). Cette méthode consiste à tracer la distance interréticulaire (ou le paramètre de maille) en fonction de $\sin^2\psi$; cela est possible après avoir réalisé des scans à différents angles ψ (10° , 20° ,...) et relever les positions auxquelles le pic de la famille de plans désignée (200) a diffracté, et enfin déduire les « d » à l'aide la loi de Bragg. En général, les valeurs des contraintes résiduelles ont été obtenues en suivant la position des pics de diffraction de la famille de plans (200) du réseau cfc des couches de $Ti_{1-x}Al_xN$. Comme nous le verrons plus en avant dans ce manuscrit, c'est en effet l'orientation préférentielle généralement rencontrée pour nos couches.

Méthode des directions idéales

Pour les multicouches, la méthode rappelée ci-dessus n'est pas toujours efficace, on utilise alors la méthode appelée des « directions idéales » qui consiste à chercher les positions de diffraction des différentes directions dans un grain d'une orientation donnée ; par exemple : on fixe une

Chapitre II : Techniques expérimentales

famille de grains orientés (200), mais au lieu de réaliser des scans à $\psi = 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ \dots$, on effectue des scans selon les angles que les plans d'orientation (111), (220) et (311) font avec les plans (200) dans le même grain. On trace ensuite le paramètre de maille en fonction de $\sin^2\psi$.

Enfin, la détermination des contraintes résiduelles selon la direction (002) dans le système cubique est possible à l'aide de l'équation suivante :

$$a_{\psi}^{002} = a_0 [1 + (2S_{12} + (S_{11} - S_{12}) \sin^2 \psi) \sigma]$$

Avec :

a_0 : paramètre de maille libre de contraintes (Å),
 S_{11} et S_{12} : facteurs de compliance propres au matériau (GPa^{-1}),
 σ : contrainte (GPa).

Les facteurs S_{11} et S_{12} sont des facteurs de compliances du matériau qui diffèrent en fonction de la composition de ce dernier. Pour nos échantillons, la composition est considérée de $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ et les valeurs de ces facteurs sont issues de la référence [25]. Bien qu'ils ne soient pas exactement de cette stœchiométrie, la différence dans les valeurs de ces facteurs est très minime et par conséquent les résultats de contraintes obtenus ne sont pas affectés.

Quelle que soit la méthode utilisée, la technique d'analyse des contraintes résiduelles avec la diffraction de rayons X est limitée par certains facteurs influençant sa fiabilité. Le plus grand facteur est l'effet du substrat sur la mesure qui est directement dépendant de la pénétration des rayons X dans l'échantillon. En diffraction de rayons X conventionnelle, la variation de l'angle ψ est accompagnée par la variation de l'angle d'incidence α et en conséquence la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon analysé. Dans le cas d'analyses de films minces, les rayons X peuvent pénétrer entièrement le film et une partie du substrat selon l'épaisseur du film et de la source de radiation utilisée. Ainsi, les pics de diffraction du film et du substrat peuvent se chevaucher et/ou le rapport signal/bruit peut devenir très faible, les deux effets peuvent faire obstacle à l'évaluation quantitative du profil de diffraction. Cette profondeur de pénétration (τ) peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\tau = \frac{\sin \alpha \cdot \sin \beta}{\mu (\sin \alpha + \sin \beta)}$$

Avec α et β sont les angles d'incidence et de sortie, respectivement, des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon, et μ est le coefficient linéaire d'absorption du matériau qui dépend de la source de radiation utilisée.

Avec la géométrie de diffraction classique, aucune mesure n'est prise pour contrôler la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon par un angle d'incidence défini, α ,

Chapitre II : Techniques expérimentales

et/ou de sortie, β . Les angles de rotation de l'instrument ne sont utilisés que pour amener les plans $\{hkl\}$, orientés d'une certaine manière dans l'échantillon, en condition de diffraction, c'est-à-dire pour aligner la normale des plans $\{hkl\}$ parallèles au vecteur de diffraction.

VIII. Analyse fine des revêtements

1. Microscopie électronique à balayage à effet de champ

1.1. Microscopie électronique à balayage conventionnelle

La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique.

Principe de fonctionnement

Les principaux éléments composant un microscope électronique à balayage sont : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images.

Deux principes sont utilisés pour extraire les électrons : l'émission thermoïonique et l'émission par effet de champ. La première correspond à la technologie utilisée dans les microscopes à balayage traditionnels : la source des électrons est un filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane (LaB6), chauffé par effet Joule. L'émission par effet de champ correspond à la technologie utilisée dans un MEB-FEG (acronyme anglais de *Field Emission Gun*). Dans ce dernier cas, il y a utilisation d'une cathode métallique très pointue. L'application d'une tension entre cette cathode et l'anode permet d'obtenir un champ électrique très intense grâce à un effet de pointe. Cette différence de technologie présente trois principaux avantages. Le MEB-FEG possède une plus grande stabilité lors de l'observation, une meilleure brillance (efficacité d'une source électronique) et sa source d'électrons a une durée de vie plus importante que celle du MEB.

Les types d'émissions

Les interactions entre l'échantillon étudié et les électrons du faisceau incident sont de différentes natures et induisent différentes émissions, résumées dans la Figure 29. Dans ce

Chapitre II : Techniques expérimentales

travail, seuls trois types d'émission sont exploités : les émissions électroniques secondaires, rétrodiffusés et les émissions de photons très énergétiques (rayons X).

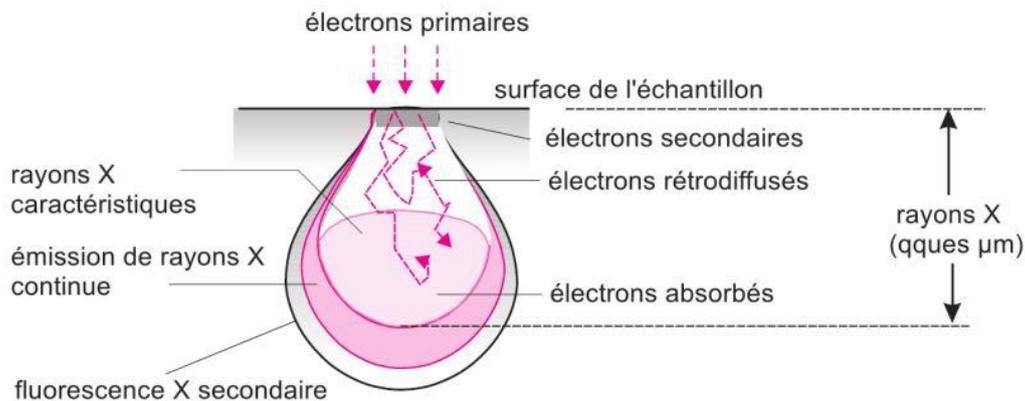


Figure 29 : Poire d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau.

1.2. Imagerie par électrons secondaires

Les émissions d'électrons secondaires proviennent généralement de chocs inélastiques entre les électrons primaires du faisceau et ceux des atomes de l'échantillon. Ces derniers sont arrachés par ionisation. Ces électrons possèdent une faible énergie et sont donc émis en proche surface, ce qui correspond à un volume de quelques nm^3 . Cette émission est, par conséquent, très sensible à la topographie et aux irrégularités de la surface.

L'imagerie aux électrons secondaires nous a renseigné sur la rugosité de nos revêtements. Elle a été réalisée sous 20 kV et 1 nA.

1.3. Imagerie par électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés correspondent, quant à eux, aux électrons primaires réémis après avoir subi des chocs élastiques avec les noyaux des atomes ainsi que des chocs inélastiques avec les électrons orbitaux. Ils ont une énergie proche des électrons primaires et un volume d'interaction associé de $0,5$ à $1 \mu\text{m}^3$. Ce volume est étroitement lié aux conditions opératoires. L'émission électronique rétrodiffusée est sensible à la topographie de l'échantillon mais également à sa composition chimique (les éléments possédant des numéros atomiques élevés apparaissent plus clairs). Cependant, le contraste lié à la topographie reste prépondérant *i.e.* des différences de niveaux de gris dues à la composition chimique ne seront perçues que pour des échantillons parfaitement plats.

Chapitre II : Techniques expérimentales

1.4. Quantification chimique par spectroscopie en dispersion

Principe

La technique utilisée pour la quantification des éléments chimiques dans nos films est la spectroscopie en dispersion qui se caractérise par ses deux types : en énergie et en longueur d'onde. La spectroscopie à sélection d'énergie permet d'analyser quantitativement la composition d'un échantillon grâce à l'établissement d'analyse ponctuelle, de cartographies élémentaires ou de profils de concentration. Cette technique est généralement utilisée dans un microscope électronique à balayage. Elle se base sur la sensibilité de certains capteurs au flux et à l'énergie des photons émis par l'échantillon observé. Les principaux composants nécessaires à cette technique sont : une source d'excitation (le faisceau d'électrons primaires émis par le MEB), un détecteur de rayons X, un processeur permettant l'enregistrement des impulsions et un système de stockage et d'analyse des signaux émis. C'est une technique qui n'implique aucune contrainte de géométrie des échantillons et est appréciée pour sa rapidité de mesure : environ 100 secondes pour l'acquisition d'un spectre et 1 heure pour l'obtention d'une cartographie. Les mesures effectuées sont quantitatives pour tous les éléments ayant un numéro atomique supérieur à 10. Toutefois, les éléments en trop faible quantité ne sont pas détectés lors des mesures. Cette technique ne permet pas l'analyse en extrême surface à cause de la nature des rayons X (*cf.* poire d'interaction présentée dans la Figure 29). Pour cette même raison, il est nécessaire de polir les échantillons et de les nettoyer avec soin pour obtenir des données quantitatives fiables. Enfin, les données récoltées doivent être analysées avec soin car certains éléments émettent des pics comparables. Par exemple, les éléments soufre et molybdène présentent des pics quasiment confondus lorsqu'un échantillon est observé à une tension de 20 kV. Il est nécessaire de monter le voltage à 30 kV pour détecter une autre raie de l'élément molybdène, permettant ainsi de différencier les deux éléments.

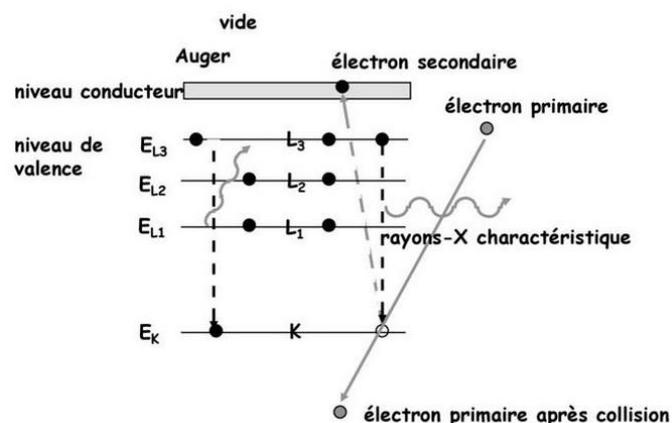


Figure 30 : Différentes interactions rayonnement-matière

Chapitre II : Techniques expérimentales

Après la collision entre un électron primaire et un électron du niveau K d'un atome de l'échantillon, ce dernier est éjecté. Le trou est tout de suite rempli par la transition d'un électron du niveau L (ou M). Ce dernier à une énergie supérieure aux électrons de la couche K. La différence est émise en forme de radiation X. L'énergie de cette dernière est caractéristique pour le type d'atome. En mesurant l'intensité de la radiation X et son énergie, on peut déterminer la quantité d'un certain type d'atome.

Le deuxième type de spectroscopie utilisée aussi lors de cette thèse est la spectroscopie dispersive en longueur d'onde WDS (*Wavelength Dispersion Spectroscopy*). L'avantage de cette technique se présente dans sa capacité à détecter aussi les éléments légers comme l'hydrogène et l'hélium plus sa forte résolution pouvant atteindre 1 eV. Tous les éléments entre le bore et l'uranium sont quantifiables. Insolubles en EDS, la quantification de traces et le chevauchement de pics (Ti-L et N-K α trouvent une réponse précise en WDS [26]. Les schémas des deux spectromètres sont montrés dans les Figure 31 et Figure 32.

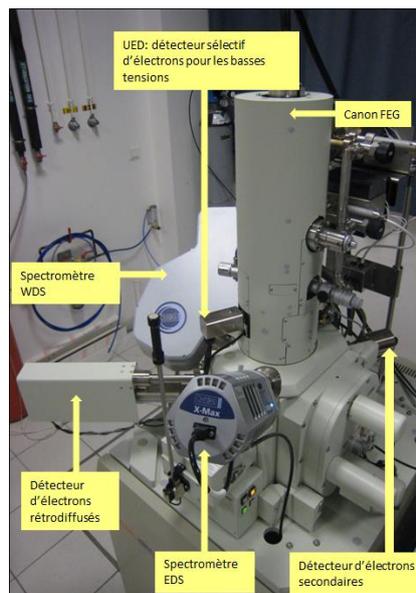


Figure 31 : Microscope électronique à effet de champ

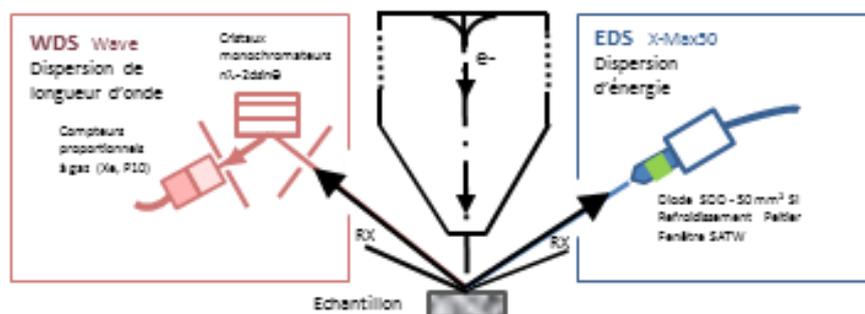


Figure 32 : Schéma des spectromètres EDS et WDS disposés autour de la colonne

Chapitre II : Techniques expérimentales

Conditions expérimentales

Lors de l'analyse quantitative en EDS, un voltage 20 kV a été utilisé ainsi qu'un courant de 1 nA. Tandis qu'en WDS, les conditions utilisées ont été de 20 kV et 10 nA. Les résultats présentés sont la moyenne d'au moins trois mesures par échantillon.

2. Microscopie électronique en transmission

2.1. Microscopie électronique en transmission conventionnelle

La microscopie électronique en transmission est l'une des techniques pouvant fournir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique. Elle présente en effet un outil incontournable pour la compréhension de systèmes complexes, de type céramique/céramique, qui sont susceptibles d'offrir au sein d'un même échantillon une grande variabilité de relations structurales entre le substrat et le dépôt.

Cette technique nous a également permis de caractériser la nature des défauts physiques d'interfaces et les facteurs chimiques mis en jeu localement pour accommoder les deux réseaux cristallins dans le cas des couches minces hétéroépitaxiées.

Principe de la formation de l'image

Le trajet des électrons dans un microscope électronique est schématisé sur la Figure 33. Les électrons produits par la source (canon) sont accélérés par une différence de potentiel puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles condenseurs. Il arrive alors sur l'échantillon un faisceau parallèle ou quasi-parallèle d'électrons monocinétiques. Après interaction électron/matière, il apparaît à la sortie de l'échantillon un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux traverse la lentille « objectif » et converge dans le plan focal image de l'objectif. Les traces des points de convergence des différents faisceaux forment dans le plan focal un diagramme de diffraction de l'échantillon.

Par la suite, les électrons traversent un système de lentilles (intermédiaires, projecteurs) qui permet d'agrandir les images. La variation des courants d'excitation de ce système de lentilles d'agrandissement permet de visualiser, sur l'écran fluorescent du microscope, soit l'image de la première image intermédiaire (mode image), soit l'image du plan focal de la lentille objectif, qui n'est autre que le diagramme de diffraction (mode diffraction). Nous pouvons ainsi associer à chaque image de l'objet son diagramme de diffraction.

Une image plus contrastée peut être obtenue en sélectionnant une ou plusieurs ondes par insertion d'un diaphragme de contraste, dans le plan focal image de la lentille objectif (contraste d'amplitude).

Chapitre II : Techniques expérimentales

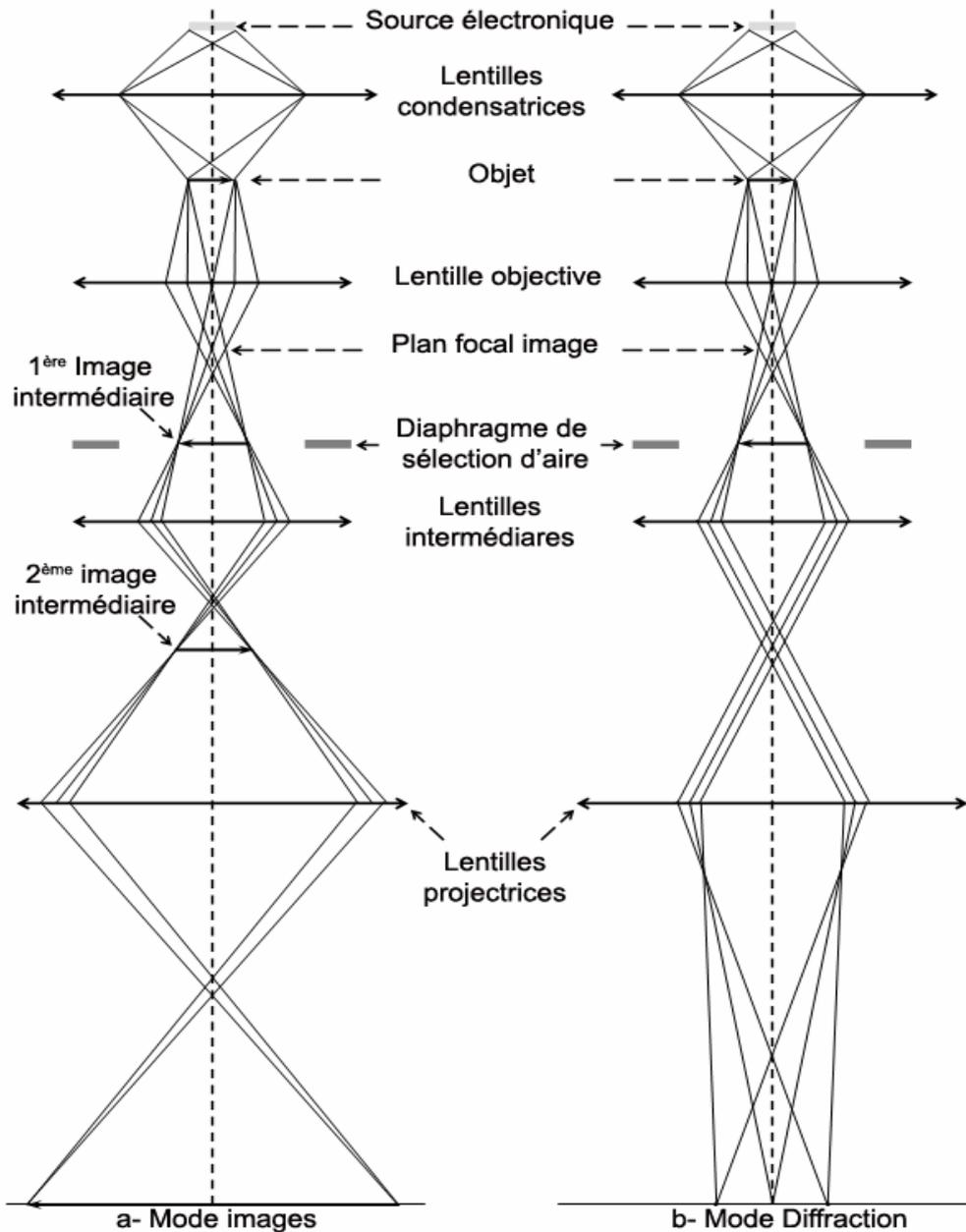


Figure 33 : Trajet des électrons dans un microscope électronique à transmission en mode image (a) et en mode diffraction (b).

2.2. Microscopie électronique en transmission en haute résolution

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) concerne l'imagerie à une résolution d'une fraction de nanomètre. Cette approche, expérimentalement aisée avec les microscopes modernes, est indispensable dès que l'on cherche à déterminer la structure atomique d'un matériau. Dans le cas d'un cristal, celui-ci doit être orienté de façon à ce que les colonnes atomiques à imager soient parallèles au faisceau incident (on dit que le cristal est orienté en position de Laue). Pour faire l'image, on sélectionne par le diaphragme objectif plusieurs faisceaux diffractés, contrairement aux conditions en fond clair ou fond noir où un

Chapitre II : Techniques expérimentales

seul faisceau est sélectionné. Les contrastes sur l'image obtenue sont donc directement corrélés au potentiel projeté de l'échantillon. Suivant la défocalisation et la taille de l'échantillon, cette corrélation change.

Trois niveaux d'interprétation des images METHR sont à considérer. Le niveau le plus simple consiste à utiliser les informations globales structurales données par les images : détection et localisation des différents cristaux, d'interfaces, de défauts, de zones amorphes... le second niveau consiste à extraire des informations géométriques quantitatives : désorientation, translation, localisation de défauts à l'échelle atomique (interface, dislocations)... le troisième niveau consiste à extraire les positions des colonnes atomiques, ainsi que la nature chimique des éléments si possible.

2.3. Diffraction électronique par sélection d'aire

Les microscopes électroniques en transmission sont constitués de plusieurs lentilles magnétiques permettant de produire des clichés de diffraction électronique. La lentille principale est l'objectif ; c'est elle qui, en plus de la formation de la première image agrandie de l'échantillon, produit le cliché de diffraction. Ce cliché est ensuite agrandi par les autres lentilles pour former le cliché de diffraction final sur l'écran du microscope. Le cliché de diffraction est composé d'une tache transmise et d'une tache diffractée ponctuelles : pour cette raison, il est qualifié de « cliché de points ».

Dans le plan focal, la distance D_{hkl} entre la réflexion diffractée et le faisceau transmis est liée à l'angle de Bragg θ_B (qui est petit) par la relation :

$$D_{hkl} = 2 \cdot L \cdot \theta_B$$

Et d'après la loi de Bragg :

$$\theta_B = \lambda / 2 \cdot d_{hkl}$$

Soit

$$D_{hkl} = L \cdot \lambda / d_{hkl}$$

Donc

$$D_{hkl} \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda = C$$

λ : longueur d'onde des électrons (\AA)

L : longueur de chambre ou de caméra (mm)

C : constance de diffraction, qui est très utile pour interpréter les clichés de diffraction ($\text{mm} \cdot \text{\AA}$)

Pour simplifier la compréhension du phénomène de diffraction, on construit la sphère d'Ewald qui prend en compte à la fois le réseau direct (le cristal diffractant) et son réseau réciproque (le cliché de diffraction) (voir section : géométrie de diffraction).

Chapitre II : Techniques expérimentales

Un faisceau diffracté $\{hkl\}$ est produit si un nœud $\{hkl\}$ du réseau réciproque est exactement situé sur la sphère d'Ewald. Dans ce cas, la loi de Bragg est vérifiée pour la famille de plans réticulaires (hkl) correspondante.

2.4. Microscopie électronique à balayage en transmission

Ce mode de microscopie a été utilisé pour les analyses des échantillons en spectroscopie de perte d'énergie des électrons. La microscopie électronique à balayage en transmission permet l'acquisition d'images en focalisant le faisceau électronique en une sonde électronique extrêmement petite, à laquelle un mouvement de balayage est appliqué. En plus de son excellente résolution de l'image, il est aussi possible de caractériser une phase cristallographique, de produire des cartographies élémentaires (en utilisant l'EDS...) et d'obtenir des images qui mettent en relief le contraste élémentaire (mode champ sombre).

IX. Etudes des propriétés mécaniques

1. Tests de nano-indentation

1.1. Généralités

La nano-indentation est un essai mécanique qui consiste à presser un indenteur de forme connu sur la surface du matériau à étudier et à suivre continuellement l'évolution de l'enfoncement de l'indenteur en fonction de la charge appliquée au cours d'un cycle charge-décharge. Également appelée indentation instrumentée à petite échelle, elle réside dans le principe d'une mesure continue de la force et du déplacement, alors que les essais de dureté conventionnels se limitent à une mesure unique. Cet essai permet d'aller au-delà de la simple mesure de dureté, et de déterminer également le module d'élasticité du matériau testé. La dureté et le module sont déterminés à partir de l'analyse de la courbe d'indentation (Figure 34).

Chapitre II : Techniques expérimentales

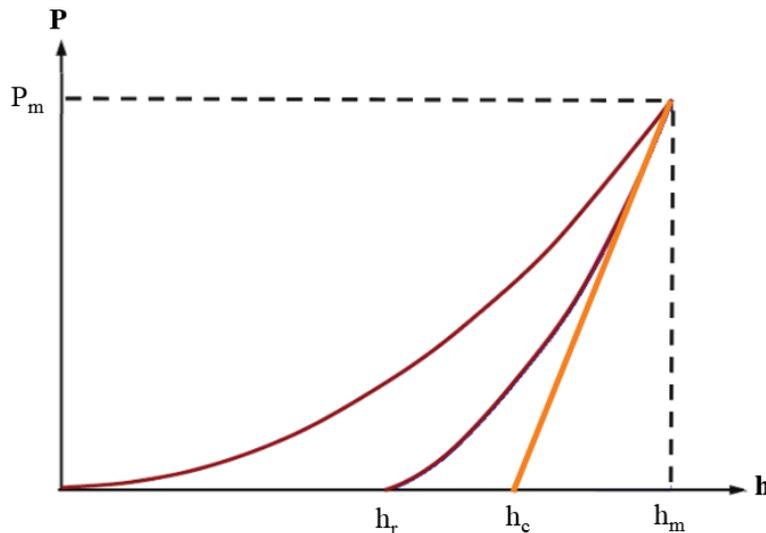


Figure 34 : Courbe de charge – décharge

Où P_m est la force maximale, h_m est la profondeur de pénétration maximum, h_r est la profondeur de l'empreinte résiduelle et $S = dF/dh$ est la raideur (*Stiffness*) du contact au début de la décharge. Si l'échantillon est déformé plastiquement, une empreinte rémanente se forme sur l'échantillon. Lors de la décharge, l'indenteur remonte progressivement sous l'effet de la récupération élastique de l'échantillon. C'est cette courbe de décharge qui est mise à profit pour remonter aux propriétés élastiques de l'échantillon.

L'essai d'indentation est probablement l'un des plus communément utilisé pour caractériser les propriétés mécaniques des matériaux ; du fait des faibles échelles mises en jeu, la nano-indentation est particulièrement adaptée à la caractérisation des propriétés mécaniques des films minces, ou des matériaux micro ou nanostructurés.

Dureté :

La dureté est une mesure qui représente la résistance qu'offre un matériau à l'indentation, c'est-à-dire à la pénétration par un indenteur plus dur. Cette résistance à la pénétration peut être associée à la déformation plastique (cas des métaux et des alliages), à la déformation élastique (cas des caoutchoucs) ou à la déformation élasto-plastique (cas des céramiques).

La dureté obtenue par nano-indentation est celle définie au sens de Meyer, à savoir, la pression de contact.

$$H = \frac{P_m}{A_p}$$

A_p : aire de contact projetée

Chapitre II : Techniques expérimentales

La difficulté majeure vient du fait que la détermination de la dureté requiert la connaissance de la surface de contact projetée sous charge (c'est-à-dire lorsque l'indenteur est au contact de l'échantillon), alors que la seule mesure directe est l'enfoncement de l'indenteur. Si l'on suppose connue la géométrie du poinçon, le problème se ramène à déterminer, à la charge maximum P_m , la profondeur de pénétration sous le contact, également appelée profondeur de pénétration vraie h_c .

1.2. Méthodes d'interprétation des résultats

L'interprétation des résultats de nano-indentation peut se faire avec différentes méthodes se basant sur différents modèles. Parmi les modèles les plus utilisés, on trouve celui d'Oliver et Pharr [27], développée en 1992, qui ont suggéré un modèle prenant en compte les caractéristiques géométriques du contact entre l'indenteur et le matériau. Leur modèle propose en fait de relier la force à la profondeur par une loi de puissance afin de mieux représenter la courbe de décharge.

$$P = \alpha(h-h_r)^m$$

Avec h et h_r sont la profondeur et la profondeur résiduelle, α et m sont des constantes déterminées par ajustement en fonction des données expérimentales où m varie en fonction de la géométrie de l'indenteur.

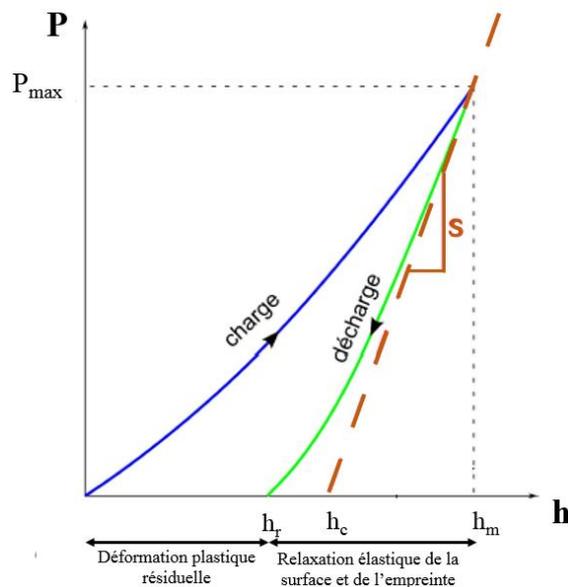


Figure 35 : courbe typique d'indentation

$$h_c = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S}$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Avec ε un coefficient qui dépend de la forme de l'indenteur :

$\varepsilon = 1,00$ pour un poinçon plat

$\varepsilon = 0,75$ pour un poinçon sphérique ou parabolique (cas d'un indenteur Berkovich)

$\varepsilon = 0,72$ pour un poinçon parfaitement conique.

Méthode de Woigard et Dargenton

Solomon [28] a été le premier à montrer que la décharge élastique d'un indenteur dans une empreinte pouvait être assimilée à un indenteur de forme modifiée en contact avec une surface plane (Figure 36).

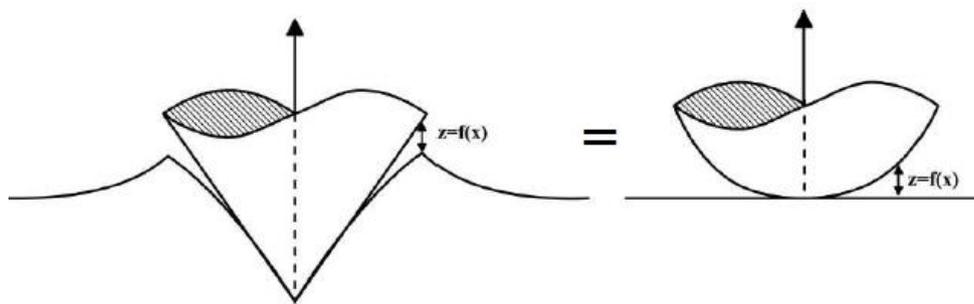


Figure 36 : Poinçon équivalent de Solomon

Woigard et Dargenton [29,30] ont proposé de modéliser la forme du poinçon équivalent par un polynôme, ce qui permet de prendre en compte l'évolution réelle de la surface de contact pendant la décharge. Un tel indenteur donne alors une courbe de décharge $P(h)$ en loi de puissance de la forme :

$$P = k(h-h_p)^{\frac{n+1}{n}}$$

Avec n un exposant réel positif et h_r la profondeur résiduelle (ou plastique) de l'empreinte et k une constante positive. En posant

$$m = \frac{n+1}{n}$$

On obtient

$$P = k(h-h_p)^m = P_{\max} \frac{(h-h_p)^m}{(h_m-h_p)^m}$$

A partir des équations de Segedin, Woigard et Dargenton montrent alors que la profondeur d'indentation vraie h_c peut s'écrire :

$$h_c = h_p + \gamma(h_m-h_p)$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Avec

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(\frac{1}{2}n + \frac{1}{2})}{\Gamma(\frac{1}{2}n + 1)}$$

Où la fonction Γ est la fonction mathématique qui prolonge la fonction factorielle à l'ensemble des nombres complexes :

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

Ce qui peut également s'écrire

$$h_c = h_m - (1-\gamma)(h_m - h_p)$$

Soit

$$h_c = h_m - m(1-\gamma) \frac{P_{\max}}{S}$$

Retrouvant ainsi une formulation similaire à celle de Oliver et Pharr avec

$$\varepsilon = m(1-\gamma)$$

L'indenteur utilisé est de type Berkovich (pyramide à base triangulaire). L'appareil utilisé est un U-NHT « Ultra nano Hardness Tester » fabriqué par ANTON PAAR. Un étalonnage préalable de l'appareil est nécessaire afin de compenser la forme imparfaite de l'indenteur. Cela se fait par une série d'indentations dans un matériau dont les caractéristiques mécaniques (module d'Young et coefficient de Poisson) sont bien connues. L'étalonnage permet d'avoir la forme réelle de la pointe et de prendre en compte les défauts toujours présents à son extrémité.

2. Essais d'usure

Les caractéristiques tribologiques entre deux corps solides en contact et en mouvement relatif sont principalement définies par le frottement et l'usure produites. Ces dernières années, la compréhension des phénomènes tribologiques et du comportement de quelques matériaux soumis aux conditions d'usure sans lubrification, a favorisé l'utilisation des dépôts céramiques pour protéger des substrats métalliques contre l'usure.

Les dépôts de nitrures de titane et d'aluminium sont certainement les plus utilisés pour des applications de frottement. L'usure provoquée par la propagation de microfissures pour un contact abrasif glissant est un des principaux mécanismes limitant leur performance.

Chapitre II : Techniques expérimentales

2.1. Mesure du coefficient de frottement : principe et conditions expérimentales

Le frottement est défini comme la résistance au mouvement d'un corps quand il se déplace tangentiellement par glissement ou par roulement sur un autre.

Le frottement est communément représenté par le coefficient de frottement (μ), qui est le rapport de la force de frottement tangentielle (F_t) sur la force normale (F_N) appliquée :

$$\mu = \frac{F_t}{F_N}$$

En général, les revêtements permettant de diminuer le frottement (métaux mous, solides lamellaires, polymères...) ont un coefficient de frottement d'environ 0,1 à 0,2 dans l'air ambiant. En conditions spéciales, des coefficients très faibles peuvent être atteints (DLC, MoS₂...). Cependant, un coefficient de frottement élevé est parfois souhaité (freins, embrayages...).

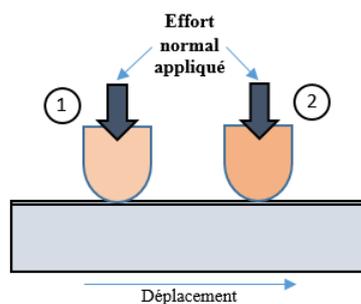


Figure 37 : Schéma du test de frottement

Dans ce travail, les essais de frottement ont été réalisés à l'aide d'un « Micro-Combi-Tester-CSM » à température ambiante. Comme le montre la Figure 37, la force appliquée est constante tout le long du test. Pour nos essais, cette force a été de 1 N (générant une pression de 970 MPa), sur une longueur de 1 mm en effectuant 500 cycles (aller-retour) ce qui revient à une longueur totale d'usure d'un mètre. La vitesse du pion est de 20 mm/min. La bille utilisée pour la mesure des coefficients de frottement est une bille d'alumine de 6 mm de diamètre ; nous avons fait ce choix vu son inertie chimique de l'alumine, sa dureté comparable à celle de nos films, sa grande résistance à l'usure contrairement aux billes en Cr6 qui s'usent rapidement, ce qui conduit à une profondeur de pénétration très élevée [31]. Ces mesures sont complétées par des observations en microscopie optique de la trace d'usure, afin de discuter les débris d'usure (existence d'un troisième corps).

Chapitre II : Techniques expérimentales

2.2. Tests de rayure : principe et conditions expérimentales

La mécanique classique de contact suppose que la déformation du matériau est isotrope et homogène ; en principe, elle peut être appliquée au contact global entre deux surfaces ou au contact réel à travers des aspérités. Sous l'application d'une charge, la contrainte résultante est le bilan des contraintes produites en tout point de contact. Au fur et à mesure que la charge augmente, les aspérités se déforment et en conséquence leur aire de contact augmente en améliorant le transfert de charge entre les corps. Les contraintes produites en dessous de la surface augmentent avec la charge appliquée. La contrainte produite dans chaque aspérité ou au point de contact diminue d'intensité à mesure qu'elle augmente en profondeur. Le test de rayure qui consiste à se déplacer linéairement en appliquant un effort croissant révèle plusieurs charges critiques en fonction de l'effort appliqué. Dans cette étude, nous avons considéré deux charges critiques : la première ($Lc1$) est la charge à laquelle apparaît la (les) première(s) fissure(s), et une deuxième ($Lc2$) représentant la charge sous laquelle le film se délamine (se détache du substrat après multiplication des fissures) ou s'endommage.

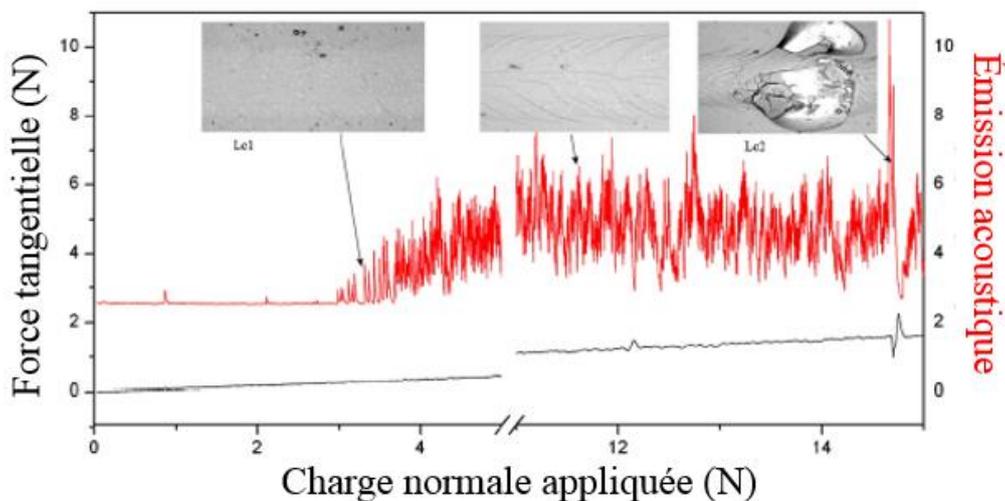


Figure 38 : Illustration des phénomènes se produisant durant un test de rayure [32]

Des pointes en diamant (Rockwell) de rayons différents (200, 400 μm) ont été utilisées lors de ces tests avec des forces progressives croissantes de 0 à 30 N avec une vitesse de 2 mm/min. la Figure 38 montre les grandeurs que l'on peut mesurer lors d'un essai de rayure, et les phénomènes associés aux différents modes d'endommagement. Lorsque le nombre de fissures augmente, une élévation du signal acoustique est constatée. La délamination du film est observée par une chute de la force tangentielle accompagnée d'un important pic d'émission acoustique.

Chapitre II : Techniques expérimentales

X. Références bibliographiques

- [1] Y. Pinot, Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.
- [2] Maria GÎRLEANU, Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) et de son rôle sur l'indentation, Thèse de Université de Haute Alsace, 2010.
- [3] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron Pulvérisation cathodique magnétron, 2005.
- [4] H.J. Leamy, A.G. Dirks, J. Appl. Phys. 49 (1978) 3430. doi:10.1063/1.325249.
- [5] I. Jouanny, A. Billard, T.H. Loi, V. Demange, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1690–1695. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.075.
- [6] R.F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings, second edi, 1994.
- [7] M. Ohring, The materials science of thin films, 1992.
- [8] S. Schiller, U. Heisig, C. Korndorfer, J. Strumpfel, P. Frach, Surf. Coat. Technol. 40 (1989) 549–564.
- [9] A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, 66 (2002) 269–273. doi:10.1016/S0042-207X(02)00153-7.
- [10] R. Snyders, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot, M. Hecq, 422 (2003) 618–623. doi:10.1039/b300438d.
- [11] C. Rousselot, N. Martin, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 206–210. doi:10.1016/S0257-8972(01)01195-1.
- [12] S. Audisio, M. Caillet, A. Galerie, H. Mazille, Revêtements et traitement de surface, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998.
- [13] P. Fauchais, Tech. L'ingénieur. 33 (2013) 0–19.
- [14] G. Renou, Tech. L'ingénieur. 33 (2006).
- [15] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, Surf. Coatings Technol. 201 (2007) 7720–7726. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.002.
- [16] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, Surf. Coatings Technol. 201 (2007) 7727–7732. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.002.
- [17] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, Surf. Coatings Technol. 201 (2007) 7733–7738. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.03.022.
- [18] H. Le Dréo, O. Banakh, H. Keppner, P. Steinmann, D. Briand, N.F. De Rooij, Thin Solid Films. 515 (2006) 952–956. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.054.
- [19] M. Fenker, H. Kappl, C.S. Sandu, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2358–2362. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.007.
- [20] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4825–4829. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.064.
- [21] N. Martin, Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant, 607542, 2006.
- [22] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A.C. Vermeulen, E.J. Mittemeijer, (2005) 1–29.

Chapitre II : Techniques expérimentales

doi:10.1107/S0021889804029516.

- [23] D.S. Rickerby, A.M. Jones, B.A. Bellamy, *Surf. Coatings Technol.* 37 (1989) 111–137. doi:10.1016/0257-8972(89)90124-2.
- [24] D.S. Rickerby, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2809 (2014) 0–6. doi:10.1116/1.573683.
- [25] F. Wang, D. Holec, M. Od, F. Mücklich, I.A. Abrikosov, F. Tasnadi, *Acta Mater.* 127 (2017) 124–132. doi:10.1016/j.actamat.2017.01.017.
- [26] G. Abadias, I.A. Saladukhin, V. V Uglov, S. V Zlotski, D. Eyidi, *Surf. Coat. Technol.* 237 (2013) 187–195. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.07.055.
- [27] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. doi:10.1557/JMR.1992.1564.
- [28] L. Solomon, *Elasticité linéaire*, 1968.
- [29] J. Woïrgard, J. Dargenton, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2455–2458. doi:10.1557/JMR.1997.0324.
- [30] G.M. Pharr, A. Bolshakov, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 2660–2671. doi:10.1557/JMR.2002.0386.
- [31] R. Ramadoss, N. Kumar, R. Pandian, S. Dash, T.R. Ravindran, D. Arivuoli, A.K. Tyagi, *Tribology Int.* 66 (2013) 143–149. doi:10.1016/j.triboint.2013.05.001.
- [32] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.* 223 (2013) 79–86. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.033.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

Chapitre III :
Etude des
paramètres de
dépôt

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

XI. Introduction

Dans ce chapitre, les conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des dépôts seront présentées ; en commençant par le choix de la cible et la préparation des substrats et en terminant par la programmation des débits du gaz réactif lors de la synthèse des films multicouches qui ont été déposés avec une technique assez récente (RGPP) qui permet de simplifier la réalisation de films multicouches ; en passant par une étude des paramètres classiques comme la tension, les pressions partielles des gaz mis en jeu et bien d'autres paramètres qui comme nous le verrons plus tard influencent la structure et donc les propriétés finales des revêtements.

XII. Choix de la cible

Le choix de la cible à partir de laquelle nos dépôts ont été réalisés a été fait en nous basant sur les résultats de la thèse de *Y. Pinot* [1]. Pour cette précédente étude, plusieurs revêtements $Ti_{1-x}Al_xN$ ont été déposés à partir de cibles frittées de différentes compositions. La micro-, nanostructure et les propriétés mécaniques de ces films ont été étudiées et comparées à des films de même composition issus de cibles compartimentées. Comme il est connu, la composition des films n'est pas forcément celle de la cible à l'origine en présence d'un gaz réactif [2]. Le tableau suivant, issu de la thèse de *Y. Pinot* [1] résume les résultats des analyses EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) réalisées :

Composition cible : ratio Ti/Al	N (% at.)	Ti (% at.)	Al (% at.)	Composition du film
100/0	54 ± 5	46 ± 2	0	TiN
75/25	54 ± 5	30 ± 2	16 ± 3	$Ti_{0,64}Al_{0,36}N$
66/33	$53,5 \pm 5,0$	27 ± 2	23 ± 3	$Ti_{0,54}Al_{0,46}N$
50/50	53 ± 5	$17,5 \pm 2,0$	$29,5 \pm 3,0$	$Ti_{0,38}Al_{0,62}N$
25/75	$51,5 \pm 5,0$	8 ± 2	$40,5 \pm 3,0$	$Ti_{0,18}Al_{0,82}N$
0/100	51 ± 5	0	$49,0 \pm 3,0$	AlN

Tableau 3 : Analyse EDX des films synthétisés à partir des cibles frittées

Dans cette précédente étude, les cibles frittées étaient constituées de phases intermétalliques $TiAl$, Ti_3Al , $TiAl_3$ (phases qui peuvent varier selon la température du frittage [3]). Ces différentes phases peuvent conduire en présence d'ions d'argon, à des plasmas de natures

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

différentes qui sont à l'origine de vitesses de dépôt et stœchiométries différentes. La composition des cibles frittées influence aussi la tension de ces dernières. Ces variations de la tension de la cible sont généralement attribuées à l'émission des électrons secondaires de la surface de la cible dont le rendement dépend des propriétés électroniques des éléments chimiques la constituant [4].

Au niveau du comportement tribologique et de dureté, le revêtement de composition $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ élaboré à partir de la cible frittée TiAl (66% en Ti), montre les meilleures performances mécaniques (résistance à l'usure et à l'apparition des fissures lors d'essai de rayure) [5].

Pour ces raisons indiquées, notre choix s'est porté sur la cible permettant d'obtenir des revêtements possédant cette stœchiométrie. C'est une cible frittée riche en Ti (rapport atomique = 66 : 33) et de composition 66/33. Tous nos revêtements ont été élaborés à partir de la même cible. Nous avons réalisé une petite étude de cette cible en caractérisant les phases en présence par diffraction des rayons X puis en réalisant des observations dans un MEB au cours desquelles nous avons également vérifié l'homogénéité de la stœchiométrie en Ti et Al.

La Figure 39-a présente le diffractogramme de RX de la cible utilisée qui montre qu'elle est constituée d'une seule phase Ti_3Al selon la fiche ICDD 01-074-4579. On voit que certains pics sont dédoublés et possèdent parfois des formes non conventionnelles en raison de la superposition de plusieurs pics proches. Ceci peut s'expliquer par :

- L'existence des domaines de Ti_3Al avec des stœchiométries différentes (et donc des paramètres de maille différents), le domaine d'existence de Ti_3Al étant très large (voir Figure 40).
- La cible utilisée plusieurs fois présente une rugosité importante avec une différence importante ($\approx mm$) entre les bords et le centre qui a été davantage pulvérisé. Cette différence de hauteur entre les grains qui diffractent donne naissance à un fort décalage des pics pour une famille de plan.
- Les analyses EDXS réalisées au cours des observations dans le MEB (Figure 39-b) ont confirmé que la cible possédait bien en moyenne un rapport atomique Ti : Al = 66 :33. En fait, même en diminuant la taille de sonde, ce ratio s'est avéré constant ce qui nous a permis de conclure que la cible était chimiquement bien homogène.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

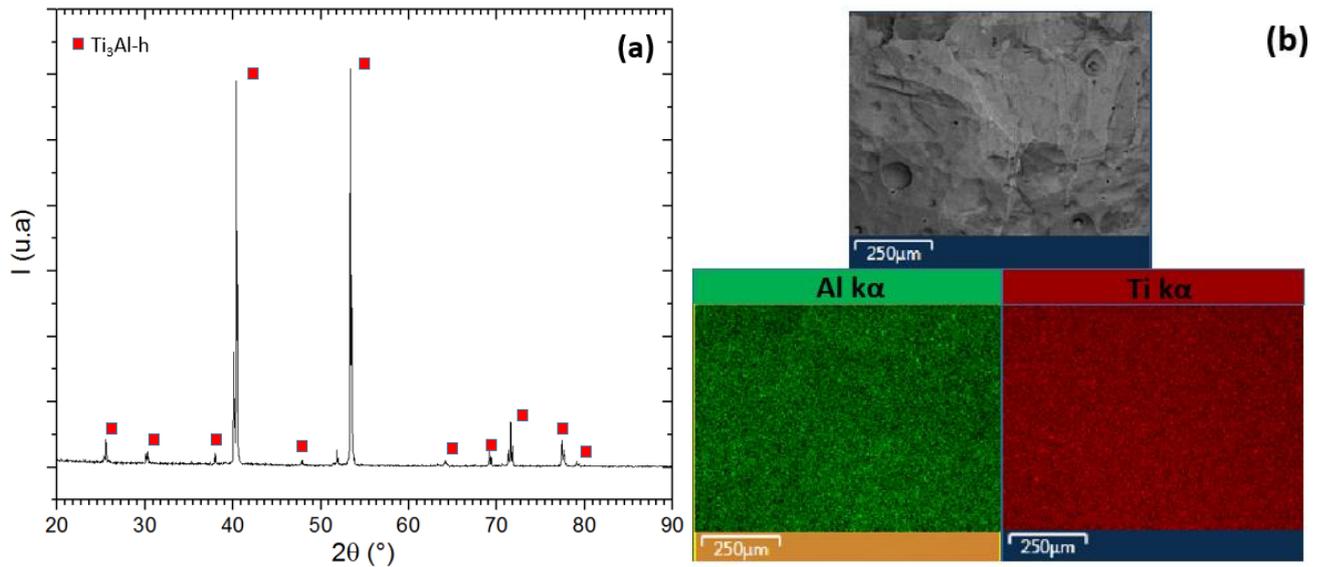


Figure 39 : (a) : Diffractogramme d'une cible frittée Ti66Al33 ; (b) : Image MEB et distribution d'Al et Ti réalisée par EDXS

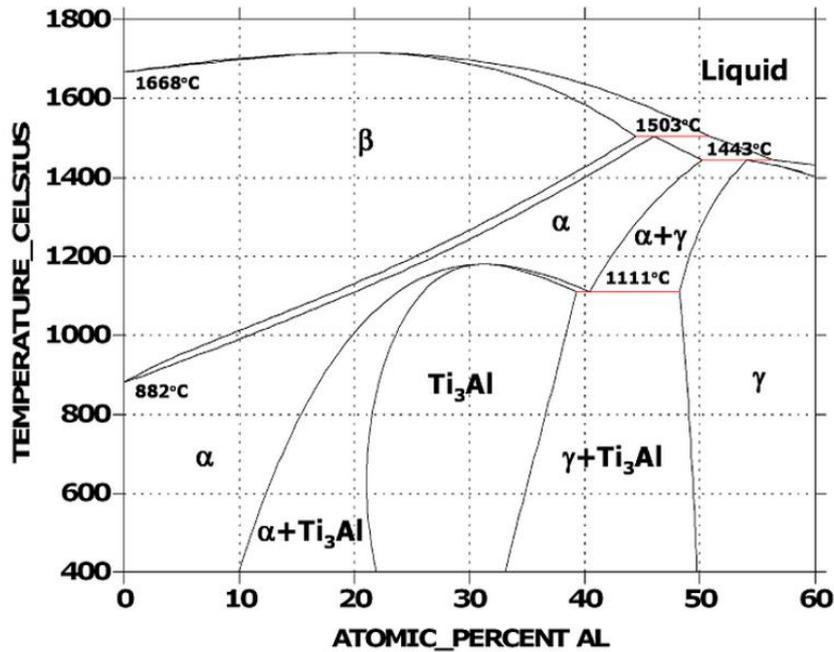


Figure 40 : Diagramme de phase de TiAl en fonction du %Al

XIII. Préparation des substrats

Les substrats utilisés lors de cette thèse sont des substrats Si orientés (001) d'une épaisseur de 380 μm pour les caractérisations structurales et les essais de nano-indentation et des substrats en acier rapide M2 alliés X85WMoCrV6.5.4.2 (diamètre 4 cm : épaisseur 6 mm) pour les caractérisations tribologiques. La préparation des substrats a été une procédure très importante et fastidieuse mais nécessaire pour avoir des surfaces les moins rugueuses possibles.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

D'un point de vue pratique, notons que les dépôts sur substrat de silicium et sur les éprouvettes en aciers ont été réalisés simultanément. Avant les dépôts, les substrats de Si étaient fixés sur la partie centrale de la surface de l'éprouvette en acier afin d'obtenir un revêtement déposé dans les mêmes conditions pour les deux substrats.

1. Pré-traitement thermique des substrats en acier

Les pré-traitements des substrats en acier, que ce soit par voie thermique ou chimique (nitruration...), ont en général des effets considérables sur les contraintes résiduelles présentes dans le film déposé et surtout sur les propriétés mécaniques de ce dernier [6]. Dans notre étude, un traitement thermique a été effectué sur les substrats d'acier afin de leur conférer une dureté plus élevée. Les substrats ont été trempés à partir d'une température de 1240 °C dans une ambiance inerte (dans de l'argon pour éviter la réaction avec l'acier), suivie de deux revenus, un premier durant 1 heure à 540 °C suivi d'un refroidissement sur sable. Ce traitement permet aux substrats de tripler leur dureté de 21,5 HRC à 65 HRC.

2. Polissage mécanique

Dans le but d'avoir une surface polie miroir avec la plus faible rugosité possible pour favoriser l'adhésion du dépôt, les substrats d'acier ont subi un polissage mécanique à l'eau avec des papiers de SiC possédant des grains de plus en plus fin avant un polissage final, réalisé avec un feutre satin imprégné d'une suspension diamantée (3 µm) permettant l'obtention d'une surface polie miroir.

3. Décapage ionique

Les substrats (acier et Si) positionnés sur le porte-substrat de l'enceinte du dépôt, ont systématiquement été soumis à une étape de décapage ionique préalable au dépôt lui-même. Ceci a consisté en un bombardement ionique de la surface des substrats sous une pression d'Ar de 1 Pa pendant 20 min sous une tension de l'ordre de 200-300 V. Cette étape permet d'éliminer les impuretés résiduelles et assure donc l'obtention d'une surface plus propre avant le dépôt.

XIV. Choix du mode de dépôt

Il existe plusieurs méthodes de dépôt de films minces en PVD, les deux techniques les plus utilisées sont la pulvérisation cathodique et le dépôt par évaporation cathodique d'arc ; l'inconvénient majeur de cette dernière est l'émission de gouttelettes de taille micrométrique du matériau de la cathode, ce qui est connu sous le nom de macro-particules [7-9]. De plus, Les films déposés par évaporation cathodique d'arc souvent possèdent des contraintes élevées

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

qui sont bénéfiques pour l'obtention d'une dureté élevée mais affaiblissant l'adhésion du film au substrat [10].

Comme son nom l'indique, le dépôt par pulvérisation se fait par éjection d'atomes de la surface d'un matériau solide (cible), suite à des collisions élastiques avec des particules énergétiques du plasma la bombardant. Les ions (tels que Ar^+) sont donc accélérés sous l'effet du champ électrique provoquant l'émission d'électrons secondaires et l'éjection d'atomes de la surface bombardée. La vapeur constituée de ces atomes pulvérisés peut ainsi se condenser sur le substrat positionné face à la cible pour former une couche mince.

Dans la pulvérisation magnétron, le champ magnétique supplémentaire appliqué renforce la densité du plasma, ce qui active le processus de pulvérisation même à pression faible [11]. Comme déjà cité au chapitre précédent, deux types de pulvérisation sont possibles lors de la synthèse des films par PVD ; premièrement le mode RF utilisant une alimentation radiofréquence qui accélère les ions et les électrons alternativement ; et le mode DC (courant continu) qui consiste en l'application d'un champ électrique constant entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat). Les deux modes sont très fréquemment utilisés et rencontrés dans la littérature. Un rappel des avantages et inconvénients de chaque mode est donc nécessaire pour justifier notre choix du mode de pulvérisation.

1. Mode radio-fréquence (RF) : avantages et limites

La pulvérisation radiofréquence a été développée pour pouvoir déposer des revêtements à partir de cibles isolantes, ce qui représente un avantage important par rapport au mode DC. Elle consiste à l'application d'une tension RF, généralement de 13,6 MHz, entre l'anode et la cible. Les champs électromagnétiques radiofréquence (RF) transfèrent leur énergie aux électrons par des mécanismes de chauffage qui peuvent être collisionnels ou non-collisionnels. Dans ce mode de dépôt, la densité du plasma est très élevée ce qui mène à un débit d'ionisation très élevé des éléments métalliques [12]. Bien qu'il soit adapté pour l'obtention de revêtements denses, la vitesse de dépôt sous le mode RF est remarquablement plus faible que celle en mode DC, ce qui permet aux atomes arrivant à la surface du substrat d'avoir plus de temps pour s'organiser et donc contribuer à la limitation des contraintes internes dans le film.

2. Mode courant continu (DC) : avantages et limites

Dans ce mode de dépôt, l'énergie et la trajectoire des espèces neutres pulvérisées ne sont pas contrôlées. L'inconvénient majeur du mode d'alimentation en courant continu est son incapacité à pulvériser continuellement des cibles isolantes ; en effet, le mode DC exige absolument

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

que la cible soit conductrice. D'autre part, le mode DC est le plus souvent utilisé pour des dépôts à partir d'une cible composée d'un seul élément vu qu'il permet d'avoir des films à stoechiométrie et composition contrôlables [13,14] et des vitesses de dépôts très élevées ce qui représente un grand bénéfice au niveau industriel [15,16].

En considérant l'avantage de la vitesse de dépôt avec pour objectif d'obtenir un grand nombre d'échantillon, nous avons réalisé une série de revêtements en mode DC avec différents paramètres tels que le bias et la température ; malheureusement, en raison de l'apparition de contraintes trop élevées ces films n'ont pas « tenu ». Notre choix s'est porté finalement sur l'utilisation du mode de dépôt radiofréquence pour son avantage de laisser le temps aux espèces adsorbées de se répandre sur le substrat, et d'autre part, pour pouvoir comparer nos résultats microstructuraux et mécaniques avec les travaux antérieurs de l'équipe.

XV. Vitesses de dépôts

1. Mesures d'épaisseurs par profilométrie

Afin d'estimer la vitesse des dépôts, nous avons procédé à la synthèse de quelques échantillons avec des débits d'azote différents (donc à des pressions d'azote différentes) sur des substrats en verre à température ambiante ; les dépôts duraient une heure avec une tension d'autopolarisation de l'ordre de -6 V. L'épaisseur des dépôts a ensuite été mesurée à l'aide d'un profilomètre à contact (Dektak 3030) et la vitesse a été ainsi déduite. Notons que l'épaisseur considérée d'un film correspondait à la moyenne de dix mesures sur des endroits différents.

2. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de N₂

Le débit du gaz réactif introduit dans l'enceinte lors du dépôt a été varié entre 0 sccm et 1 sccm, ce qui génère une pression partielle de l'azote comprise entre 0 Pa et 0,15 Pa. Cette pression partielle a une influence directe sur la vitesse du dépôt. La Figure 41 montre que la vitesse de dépôt est aux alentours de 940 nm/h lorsque le débit d'azote est nul. Cette valeur, chute drastiquement (251 nm/h) ; pour un débit d'azote de 0,4 sccm avant de diminuer lentement lorsque le débit augmente jusqu'à 1 sccm, (de 252 à 227 nm/h) (Tableau 4) ; cette tendance est en accord avec d'autres études [17,18] et a été attribuée au phénomène de l'empoisonnement de la cible par le gaz réactif. Ce phénomène gouverne la transition de la surface de la cible d'un état métallique à un état nitruré où le voltage de décharge et la pression partielle du gaz réactif deviennent significatifs. Donc lors d'un dépôt d'une monocouche sous des conditions stables, plus la cible est empoisonnée plus la vitesse du dépôt diminue. Remarquons que, dans notre

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

cas, l'empoisonnement de la cible intervient pour un débit d'azote proche de 0,2 sccm. La vitesse de dépôt chute donc probablement pour cette valeur.

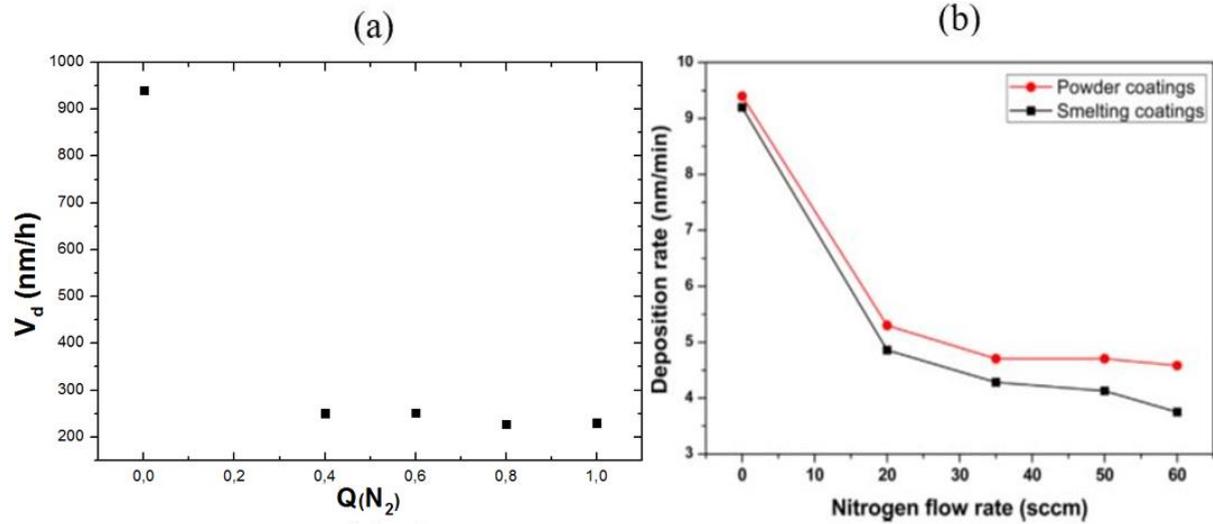


Figure 41 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de l'azote : a- nos dépôts, b- dépôts de la réf [17]

Débit d'azote injecté (sccm)	Vitesse (nm/h)
0	940
0,4	251
0,6	252
0,8	227
1	230

Tableau 4 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de N_2 dans notre étude

3. Les films élaborés

Deux types de films ont été synthétisés dont les microstructures et propriétés mécaniques ont été systématiquement étudiées dans cette thèse : en premier les films que nous nommerons monocouches (le terme monocouche indiquant que le film est déposé dans les mêmes conditions tout au long la durée du dépôt) (Tableau 5 indique la nomenclature adoptée pour ces films monocouches), et les films multicouches (alternance de couches (métal/céramique ou céramique/céramique) de périodicités différentes. Des couches de deux épaisseurs ont été réalisées dans les deux cas : 2 μm et 400 nm. En se basant sur la littérature, l'épaisseur de 2 μm est en effet celle qui est usuellement la plus rencontrée pour revêtir des outils de coupe par exemple ; tandis que l'épaisseur de 400 nm a été choisie pour étudier le début de la croissance

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

des films (des informations supplémentaires seront données au chapitre suivant pour justifier ce choix).

Nomenclature	Débit d'azote injecté (sccm)
R0	0
R04	0,4
R1	1

Tableau 5 : Nomenclature adoptée pour les dépôts monocouches. La lettre R rappelle que ces films représentent des références par rapport aux dépôts multicouches. Les notations 0, 04 et 1 rappellent les débits d'azote utilisés (0, 0,4 et 1 sccm)

4. Sous-couche métallique

Dans tous les films, une sous-couche métallique (appelée aussi buffer) a été déposée au contact du substrat pour améliorer l'adhérence du film. Cette sous-couche est déposée à partir de la cible Ti/Al (66/33) %at.) pendant 172 s pour obtenir une épaisseur de 45 nm.

Il a été prouvé dans plusieurs études réalisées sur les revêtements de nitrure de titane et/ou titane et aluminium que l'adhésion des films est meilleure quand une couche métallique est déposée en premier sur le substrat avant de déposer le film souhaité [19,20]. Ainsi, dans le cas de films (Ti,Al)N déposés par pulvérisation magnétron sur substrat acier, la bonne adhésion du film est obtenue quand une sous-couche métallique TiAl est déposée en premier sur le substrat [21].

5. Périodicité dans les films multicouches

Comme expliqué dans le premier chapitre, l'épaisseur de la bicouche joue un rôle important dans les propriétés du revêtement obtenu. Afin d'étudier l'effet de la périodicité sur les propriétés finales de nos revêtements, plusieurs valeurs ont été choisies pour l'épaisseur de la bicouche selon les deux compositions considérées : une première alternance métal/céramique qui consiste à couper complètement l'injection de l'azote périodiquement, et une deuxième consistant seulement à le baisser de telle façon à avoir des quantités d'azote différentes dans les deux couches. Pour la première composition, qu'on va noter M0-1 (M : Multicouche ; 0 et 1 : les débits de N₂ en sccm), les travaux antérieurs de l'équipe ont montré l'existence d'un super-réseau pour certaines périodes (Figure 42). Pour les multicouches de périodes comprises entre 10 et 24 nm, une direction de croissance [111] a été observée avec l'existence d'interférences typiques des multicouches. Nous avons choisi d'étudier davantage les deux périodes 10 et 24 nm. Nous avons gardé les mêmes périodes pour l'empilement céramique/céramique à deux

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

débites d'azote différents qu'on va noter M04-1. Le Tableau 6 résume les périodes (en nm) de tous les échantillons multicouches élaborés.

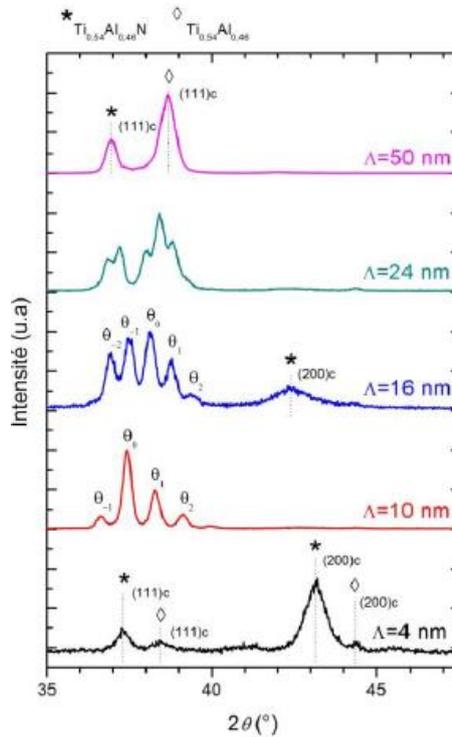


Figure 42 : Diffractogramme ($\vartheta - 2\vartheta$) des multicouches (Ti,Al)N/TiAl en fonction de la périodicité [22]

Epaisseur totale (nm)	400	2000
Périodes pour les multicouches métal/céramique (M0-1)	10 ; 24	10 ; 24
Périodes pour les multicouches céramique/céramique (M04-1)	10 ; 24	10 ; 24

Tableau 6 : Epaisseurs et périodes (en nm) des dépôts multicouches

XVI. Auto-polarisation (bias) et courant

Les nombreux et différents paramètres sur lesquels on peut jouer pendant les dépôts par pulvérisation magnétron rendent la gamme de microstructure ou de propriétés des films déposés très large. Parmi ces paramètres, l'auto-polarisation (appelée aussi bias) du substrat a un effet important sur le film résultant. Ceci est dû au développement de la mobilité des atomes et à l'effet du bombardement ionique. A titre d'exemple, *Petrov et al.* ont trouvé que l'utilisation d'une auto-polarisation élevée sur le substrat implique une densification des joints de grains avec une diminution de la taille des grains des films TiN déposés [23]. Une autre étude similaire menée par *Patsalas et al.* a reporté que le bias appliqué au substrat influence la densité, la taille

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

des grains et l'orientation cristallographique des films TiN [24] ; les films déposés sous haut bias montrent une taille de grains plus petite, une grande densité et des contraintes résiduelles en compression élevées accompagnées d'une haute dureté [24] ainsi que la phase cubique de $Ti_{1-x}Al_xN$ est obtenue même à haute concentration d'Al [25].

L'auto-polarisation du substrat au cours du dépôt peut avoir aussi une influence sur la texture et la structure cristalline des phases présentes dans les films (Ti,Al)N surtout près de la phase de transition. *Djafer et al.* ont déposé du (Ti,Al)N en mode RF, à partir d'une cible TiAl (50 :50 at.%), sous des tensions de bias différentes, et observé une transformation de AlN-hcp à AlN-cfc quand le bias passe de 0 V à -50 V. Ils ont attribué cette transformation au changement de la quantité d'Al qui passait de 45,7 at.% sous une tension nulle à 4,4 at.% sous -50V [26]. Ces résultats sont en contradiction avec d'autres études qui ont révélé qu'une augmentation du bias impliquerait plutôt une augmentation de la quantité d'Al dans le film (Figure 43-a) [27]. De plus, *Barshilia et al.* ont élaboré une série de dépôt (Ti,Al)N, cette fois-ci en mode DC et ont reporté un shift des pics des plans (111) et (200) de la phase cubique (Ti,Al)N vers des plus faibles angles avec le bias [28] ; une élévation de la quantité des grains orientés (200) au détriment des grains orientés (111) est également attendue quand on élève le bias. Avec l'augmentation du bias, la mobilité des adatoms augmente et l'orientation cristalline {200} devient dominante [29]. L'application d'une certaine auto-polarisation au cours du dépôt influence aussi l'épaisseur du film obtenue pour un temps de dépôt fixé. La Figure 43-b montre ainsi que pour un temps de dépôt constant, l'épaisseur déposée diminue en augmentant le bias. La diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du bias est liée à l'effet de « *ion-peening* » et la re-pulvérisation du film résultant au détriment de l'épaisseur [29,30].

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

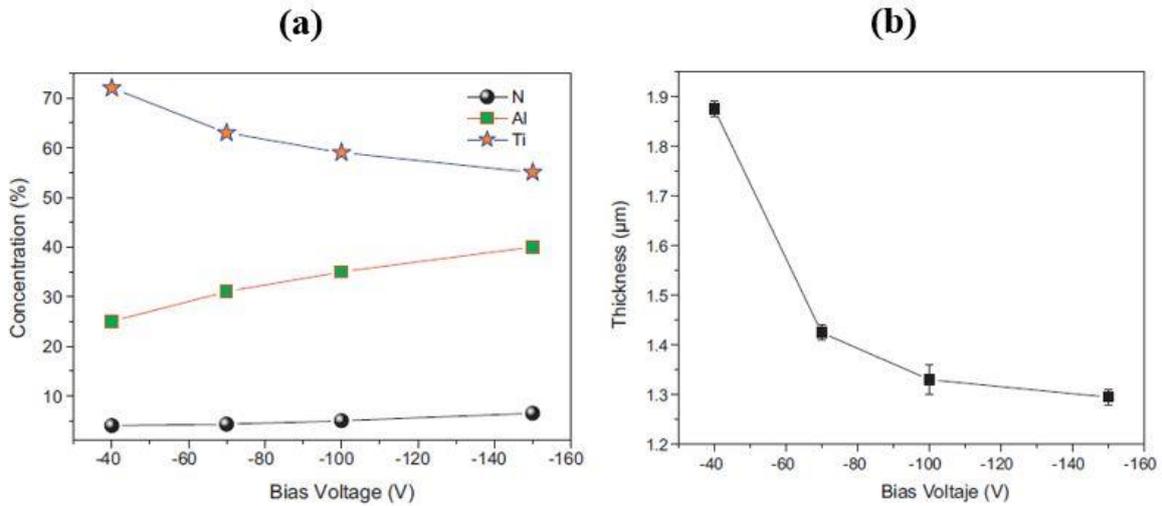


Figure 43 : Influence du bias : a- sur la composition du film (Ti,Al)N ; b- sur son épaisseur pour un temps de dépôt constant [27]

Mécaniquement parlant, lors des essais de rayure, les charges critiques ($Lc1$ et $Lc2$) diminuent quand le bias augmente. Ceci indique que le bias a une influence sur l'adhésion du film au substrat [27,31]. D'autre part, augmenter davantage le bias provoque une énergie de bombardement élevée, ce qui multiplie les défauts dans le film lors de sa croissance, générant une faible adhésion du revêtement [32]. Le changement de texture mis en évidence par *Devia et al.* dans la réf [27], prouvant que la texture $\{111\}$ est influencée par le bias appliqué (Figure 44), a une influence directe sur la dureté du film vu que cette dernière est directement liée aux différentes textures (cf. chap1, section III.2).

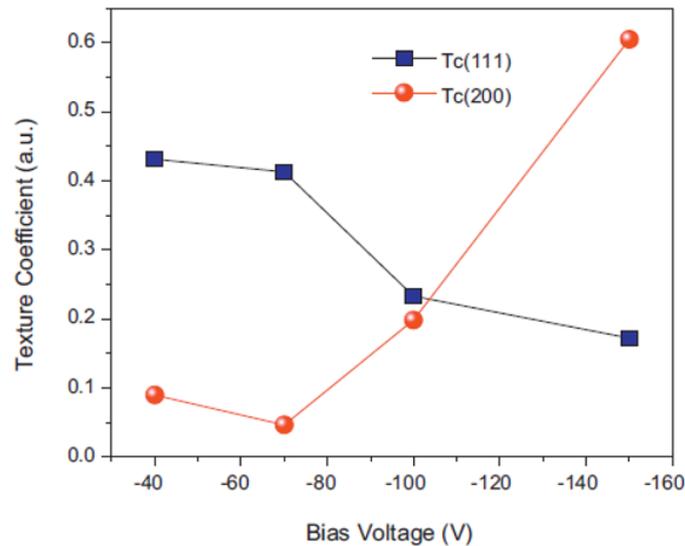


Figure 44 : Evolution du coefficient des textures $\{111\}$ et $\{200\}$ en fonction du bias dans les films (Ti,Al)N [27]

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

Après cette étude bibliographique sur l'influence de l'application d'une auto-polarisation au cours du dépôt sur la texture et les propriétés finales du film ; notre choix s'est porté sur l'application d'une faible valeur de bias (de l'ordre de -6 V) afin d'avoir une bonne adhérence du film et de comparer nos résultats avec ceux déjà obtenus par l'équipe du LPMT auparavant.

XVII. Conditions de température

La température du substrat, comme l'auto-polarisation, est un paramètre clé qui a un rôle primordial dans les propriétés mécaniques des films minces. Selon le modèle de Thornton [33], les modes de croissance des films élaborés diffèrent selon les températures appliquées, ce qui se reflète directement sur les propriétés des films.

Plusieurs études ont traité l'influence de ce paramètre, coûteux industriellement, sur le film réalisé. La synthèse des films minces dans le système Ti-Al-N avec une température de 500°C améliore leur ténacité [34] ; mais l'augmentation de la température a un effet négatif sur leur dureté. Nous avons finalement décidé d'élaborer nos échantillons à température ambiante en nous basant sur les travaux précédents de l'équipe du LPMT où la zone d'existence de la phase cubique avec un maximum d'insertion d'aluminium a été bien définie sans application de température sur le substrat. Néanmoins, ce paramètre température sera discuté de nouveau au chapitre VI où nous avons élaboré et caractérisé des films après avoir effectué un recuit.

XVIII. Conditions de pression

Bien que la pulvérisation magnétron paraisse simple, elle est en fait un processus assez complexe qui implique beaucoup de paramètres interdépendants. La présence d'un gaz réactif à la fois sur la surface de la cible au cours d'un dépôt long, ce qui est très souvent le cas, et sur celle du substrat impliquent de fortes interactions de l'azote non seulement avec les éléments du film croissant mais aussi à la surface de la cible.

1. Pression du gaz neutre Ar

Le gaz le plus communément utilisé pour la pulvérisation de la cible est l'argon. Cependant, sa pression ne peut en aucun cas s'appliquer aléatoirement. En effet, la pression de l'argon contrôle, avec la puissance de la pulvérisation, la nature des contraintes en influençant l'énergie du bombardement des ions et atomes constituant le plasma [35]. Les films TiAl déposés à partir d'une cible d'alliage TiAl sous différentes pressions d'argon montrent une transition de contraintes compressives à contraintes en tension lorsqu'on augmente la pression de l'argon ; cette transition a lieu vers 6,5 mT (0,87 Pa) à une puissance de 500 W. A pressions faibles, le

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

bombardement possède une énergie élevée, de ce fait le dépôt est plus dense et a une structure de colonnaire. Quand la pression augmente, l'énergie du bombardement diminue suite aux collisions entre les atomes et les espèces neutres. Par conséquent, le film résultant est poreux et est donc en tension. Dans cette thèse, et en se basant sur des études antérieures, la pression de l'argon a été fixée à 0,5 Pa.

2. Pression partielle et débit du gaz réactif N₂

L'injection de l'azote a été assurée avec un débitmètre qui permet de contrôler le débit injecté de l'azote dans l'enceinte et donc sa pression. Plusieurs études ont étudié l'effet de la pression du gaz réactif sur la structure des films et il s'est avéré que l'influence de ce paramètre n'est pas négligeable (vitesse de dépôt, positions des pics, rugosité...). Pour ce travail, après avoir réalisé des films monocouches à des débits d'azote de 0,4, 0,6, 0,8 et 1 sccm, nous avons décidé de choisir les débits 0,4 et 1 sccm pour l'élaboration des films multicouches pour avoir le maximum de variation de quantité d'azote entre les couches.

3. Evolution du débit et de la pression partielle de N₂ lors des dépôts multicouches

Le but principal de la technique RGPP ici utilisée est d'obtenir une structure multicouche en ne changeant pas alternativement de cible (avec arrêts successifs du dépôt) mais en faisant simplement varier le débit de gaz réactif au cours d'un dépôt continu avec une unique cible. C'est une technique reconnue pour sa facilité à structurer des films multicouches en contrôlant la modulation d'injection du gaz réactif pour les propriétés recherchées. Un signal créneau a été choisi pour injecter l'azote car il est très facile à mettre en œuvre (coupure brusque/injection brusque du gaz réactif) avec pour objectif d'avoir des épaisseurs des deux couches égales (Figure 45). Pour les dépôts réalisés avec la technique RGPP au cours de cette thèse nous avons utilisés trois débits d'azote différents : 0 ; 0,4 et 1 sccm. Les vitesses de dépôts étant connues pour ces trois débits, il devenait alors aisé de calculer le temps de dépôt à adopter pour chacun de ces débits afin de parvenir à obtenir des périodes constituées de deux couches d'épaisseurs identiques ou très proches. Comme rappelé sur la figure 8(a), la durée d'injection du gaz réactif avec un débit maximal est noté t_{on} tandis que t_{off} correspond au temps de dépôt avec le plus faible débit. On notera alors $T = t_{on} + t_{off}$ la durée totale de dépôt pour une période.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

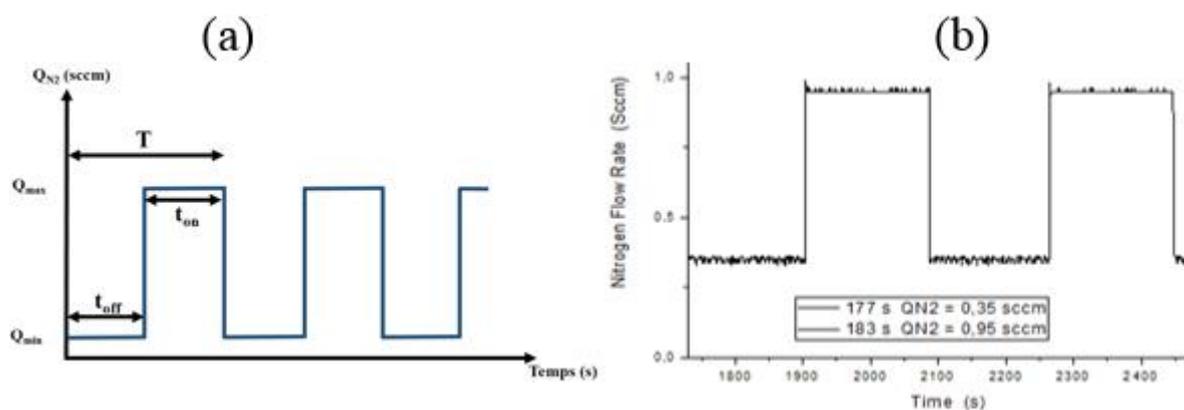


Figure 45 : (a) : Illustration d'un signal créneau, (b) : Evolution de débit d'azote dans un film multicouche M04-1

Les échantillons multicouches étudiés pendant cette thèse se différencient essentiellement par 3 critères :

- Les débits d'azote injectés à chaque période :
 - 0,4 et 1 sccm pour des systèmes céramique/céramique (Revêtements notés M04-1) ;
 - 0 et 1 sccm pour des systèmes métal/céramique (Revêtements notés M0-1).
- La période ou l'épaisseur de la bicouche (Λ) : de l'ordre de 10 et 24 nm ;
- L'épaisseur totale du film (e) : de l'ordre de 2000 et 400 nm.

Le tableau suivant résume les conditions expérimentales utilisées pour ces dépôts multicouches et Figure 45 montre l'évolution de la pression partielle de l'azote dans un film multicouche au cours du temps.

Débit d'azote (sccm)					
Epaisseur (nm)		2000		400	
Période Λ (nm)		10	24	10	24
Débits de gaz réactifs (sccm)	Film M0-1 (métal/céramique)	0/1	0/1	0/1	0/1
	Film M04-1 (céramique/céramique)	0,4/1	0,4/1	0,4/1	0,4/1

Tableau 7 : Résumé des conditions expérimentales utilisées pour les dépôts RGPP.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

Il est important de noter que $Q(N_2) = 0,4$ sccm et $Q(N_2) = 1$ sccm, la cible demeure en régime de pulvérisation de composé (mode empoisonné). En faisant varier le débit d'azote entre 0,4 et 1 sccm, l'objectif était donc d'obtenir des films multicouches composés de bicouches à stœchiométrie en azote différente. Pour $Q(N_2) = 0$ sccm, la cible est en régime de pulvérisation métallique et la stœchiométrie en azote doit être proche de 0. Le Tableau 8 donne la pression partielle d'azote mesurée pour les différents débits d'injection de ce gaz. Enfin, le Tableau 9 donne la durée d'injection de l'azote pendant le dépôt des différentes couches de nitrures des films multicouches et la durée de la période T en secondes. Il est bien de noter qu'entre les campagnes de dépôt des films, les vitesses de dépôt ont changé, sans doute suite aux variations de l'état de surface de la cible.

Débit d'azote (sccm)	0	0,4	1
Pression d'azote (Pa)	0	0,1	0,15 ~ 0,20

Tableau 8 : Débit d'azote en sccm et la pression correspondante en Pa

Epaisseur (nm)	2000				400			
	10		24		10		24	
Période Λ (nm)	t_{on}	t_{off}	t_{on}	t_{off}	t_{on}	t_{off}	t_{on}	t_{off}
Film M0-1 (métal/céramique)	78	19	188	46	43	17	103	41
Film 04-1 (céramique/céramique)	78	72	183	174	43	26	103	62

Tableau 9 : Période T et durée du $Q_{max}(N_2)$ pour les films multicouches

XIX. Conclusion

Nous avons détaillé dans ce chapitre les conditions utilisées lors de la synthèse des échantillons en pulvérisation magnétron classique dans le cas des films monocouches et en RGPP dans le cas des films multicouches.

La cible frittée Ti/Al (66/33%at.) a été choisie selon des résultats antérieurs de l'équipe qui ont montré que les films déposés à partir de cette cible (ayant comme composition $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$)

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

possédaient le meilleur comportement mécanique. Les paramètres de dépôts ont été choisis afin de minimiser les contraintes internes dans les films de (Ti,Al)N (mode RF plutôt que DC).

Pour les conditions de température et de pression, nous avons décidé de réaliser nos films aux conditions avec lesquelles nous connaissons, selon les travaux antérieurs, la zone d'existence de la phase cubique (Ti,Al)N avec un maximum d'Al incorporé afin d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. La pression de l'azote a été choisie de telle façon à avoir une composition stœchiométrique entre les éléments métalliques et organiques pour les films monocouches. Pour les films multicouches, l'objectif est de réaliser deux types de revêtement avec des bicouches différentes : céramique/céramique en alternant une couche stœchiométrique en azote ($Q(N_2) = 1 \text{ sccm}$) et une couche sous-stœchiométrique en azote ($Q(N_2) = 0,4 \text{ sccm}$) ; et métal/céramique en alternant une couche de TiAl sans injecter d'azote et une couche stœchiométrique en azote ($Q(N_2) = 1 \text{ sccm}$).

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

XX. Références bibliographiques

- [1] Y. Pinot, Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.
- [2] Y. Yamamura, H. Tawara, *At. Data Nucl. Data Tables.* 62 (1996) 149–253. doi:10.1006/adnd.1996.0005.
- [3] A.K. U, T. Murakami, K. Yamada, T. Suzuki, (2001) 101–105.
- [4] D. Depla, X.Y. Li, S. Mahieu, R. De Gryse, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 1–4. doi:10.1088/0022-3727/41/20/202003.
- [5] Y. Pinot, M.-J. Pac, P. Henry, C. Rousselot, Y.I. Odarchenko, D.A. Ivanov, C. Ulhaq-bouillet, O. Ersen, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films.* 577 (2015) 74–81. doi:10.1016/j.tsf.2015.01.044.
- [6] T. Sprute, W. Tillmann, D. Grisales, U. Selvadurai, G. Fischer, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 369–379. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.075.
- [7] A.W. Baouchi, A.J. Perry, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 253–257. doi:10.1016/0257-8972(91)90064-4.
- [8] Donald M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing : film formation, adhesion, surface preparation and contamination control*, 1st ed., 1999.
- [9] H. Takikawa, N. Kawakami, T. Sakakibara, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 27 (1999) 1034–1038. doi:10.1109/27.782277.
- [10] A.J. Perry, J.A. Sue, P.J. Martin, *Surf. Coat. Technol.* 81 (1996) 17–28. doi:10.1016/0257-8972(95)02531-6.
- [11] R. De Gryse, J. Haemers, W.P. Leroy, D. Depla, *Thin Solid Films.* 520 (2012) 5833–5845. doi:10.1016/j.tsf.2012.04.065.
- [12] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, *Thin Solid Films.* 339 (1999) 203–208. doi:10.1016/S0040-6090(98)01364-9.
- [13] S. Berg, T. Larsson, C. Nender, H.O. Blom, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 887. doi:10.1063/1.340030.
- [14] T. Larsson, H.O. Blom, C. Nender, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1832 (1988) 4–9. doi:10.1116/1.575264.
- [15] A. Rizk, S.B. Youssef, S.K. Habib, *Vacuum.* 38 (1988) 93–95. doi:10.1016/0042-207X(88)90603-3.
- [16] J.L. Vossen, S. Krommenhoek, V.A. Koss, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 600 (2014) 1–5. doi:10.1116/1.577372.
- [17] W. Zhou, J. Liang, F. Zhang, J. Mu, H. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 10–18. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.053.
- [18] S. Groudeva-zotova, R. Kaltofen, T. Sebald, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 144–154. doi:10.1016/S0257-8972(00)00569-7.
- [19] M. Mackenzie, G.C. Weatherly, *Scr. Mater.* 53 (2005) 983–987. doi:10.1016/j.scriptamat.2005.06.018.
- [20] Y.M.U. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 9–14. doi:10.1016/S0257-8972(00)00674-5.

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôt

- [21] D.F. Lii, J. Huang, M.-H. Lin, *Surf. Coatings Technol.* 99 (1998) 197–202. doi:10.1016/S0257-8972(97)00104-7.
- [22] M.-J. Pac, Y. Pinot, S. Giljean, C. Rousselot, P. Delobelle, C. Ulhaq-Bouillet, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films.* 634 (2017) 96–106. doi:10.1016/j.tsf.2017.05.015.
- [23] I. Petrov, L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 265 (1992). doi:10.1116/1.578074.
- [24] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 335–340. doi:10.1016/S0257-8972(99)00606-4.
- [25] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2007) 1050–1054. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.045.
- [26] A.Z. Ait-djafer, N. Saoula, H. Aknouche, B. Guedouar, N. Madaoui, *Appl. Surf. Sci.* 350 (2015) 6–9. doi:10.1016/j.apsusc.2015.02.053.
- [27] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6181–6185. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.027.
- [28] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, D.V.S. Rao, K. Muraleedharan, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 6071–6078. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.113.
- [29] S. Gangopadhyay, R. Acharya, A.K. Chattopadhyay, S. Paul, *Vacuum.* 84 (2010) 843–850. doi:10.1016/j.vacuum.2009.11.010.
- [30] M. Lee, H. Kang, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 2393–2400. doi:10.1557/JMR.1997.0317.
- [31] J. Šuš, J. Musil, V. Ondok, J.G. Han, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 6293–6297. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.042.
- [32] D. Bhaduri, A. Ghosh, S. Gangopadhyay, S. Paul, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3684–3697. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.047.
- [33] J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 666 (2014) 2–7. doi:10.1116/1.1312732.
- [34] G.S. Fox-rabinovich, B.D. Beake, J.L. Endrino, S.C. Veldhuis, R. Parkinson, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5738–5742. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.132.
- [35] M. Chinmulgund, R.B. Inturi, J.A. Barnard, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 260–263. doi:10.1016/0040-6090(95)06990-9.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Chapitre IV :
Etudes micro et
nano-structurales
des revêtements

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

I. Introduction

Dans ce chapitre, plusieurs techniques de caractérisation à différentes échelles ont été mises en œuvre dans le but de bien comprendre la microstructure et la composition des films ainsi que leur évolution avec les conditions expérimentales utilisées. Par exemple, le débit d'azote injecté au cours du dépôt joue probablement un rôle majeur dans l'évolution de la microstructure des films déposés voire la détermination de cette dernière.

Ce chapitre débute par une identification des phases en présence à l'aide de la diffraction de rayons X. Cette technique est également utilisée pour étudier ensuite la texture des différents films synthétisés. Pour discuter plus finement de la microstructure des films multicouches réalisés dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons réalisé des observations dans des microscopes électroniques, à balayage et en transmission. De plus, les différentes techniques de spectrométrie disponibles dans ces appareils (EDXS et WDS dans le MEB, EDXS et EELS dans le MET) ont permis de déterminer la stœchiométrie des films étudiés. Ces diverses caractérisations réalisées dans des microscopes électroniques constituent le cœur de ce chapitre puisqu'elles permettent d'y discuter finement des mécanismes mis en jeu lors de la croissance de nos films mais également d'ouvrir de nouvelles perspectives à ce travail de thèse.

II. Caractérisation par diffraction des rayons X

1. Analyse en configuration symétrique (θ - 2θ)

Les revêtements que nous avons réalisés ont systématiquement été caractérisés en configuration symétrique (θ - 2θ) afin d'identifier les phases en présence. On peut dès à présent noter que seules deux phases ont pu être mises en évidence : la phase cubique à faces centrées (cfc) de (Ti,Al)N et celle tétragonale (ou quadratique) de TiAl. Le Tableau 10 rappelle la structure de ces deux phases et le Tableau 11 la position de leurs pics de diffraction. Notons également que nous n'avons jamais détecté la présence de pics de diffraction attribuables à la phase hexagonale de (Ti,Al)N.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

	(Ti,Al)N	TiAl
Système	Cubique	Tétragonal
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m	P4/mmm
Paramètres de maille (Å)	a=b=c=4.19	a = b = 4.001 c=4.071
Angles	□□□□□□/2	□□□□□□/2

Tableau 10 : Structure cristalline de la phase cubique (Ti,Al)N et tétragonale de TiAl. Les paramètres de maille utilisés correspondent aux fiches 04-005-5251 pour (Ti,Al)N et 03-065-5414 pour TiAl

(Ti,Al)N			TiAl		
(hkl)	2θ (°)	Intensité relative (%)	(hkl)	2θ (°)	Intensité relative (%)
(111)	37.135	51.0	(001)	21.814	10.8
(200)	43.146	100	(110)	31.600	7.3
(220)	62.662	46.4	(111)	38.728	100
(311)	75.143	14.6	(002)	44.473	15.5
			(200)	45.294	28.8
			(202)	65.351	14.2
			(220)	65.986	6.9

Tableau 11 : Position et intensité relatives calculées des pics de diffraction pour les structures cubique de (Ti,Al)N et tétragonale de TiAl. Les positions en 2θ sont ici données pour un rayonnement Kα du Cu

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

tel qu'utilisé expérimentalement. Seules les familles de plans pour lesquelles l'intensité relative est supérieure à 3% sont indiquées pour la structure TiAl

La Figure 46 présente l'ensemble des diffractogrammes en configuration $(\theta-2\theta)$ obtenus sur les films monocouches R0, R04 et R1 et la Figure 47 ceux des films M0-1 et M04-1.

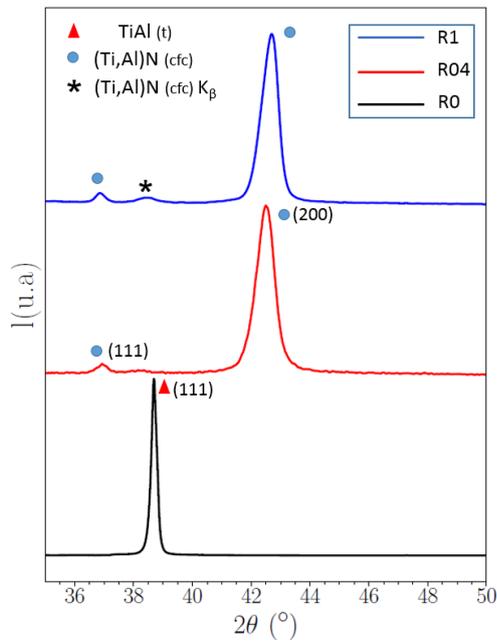


Figure 46 : Diffractogrammes $\vartheta - 2\vartheta$ des films monocouches

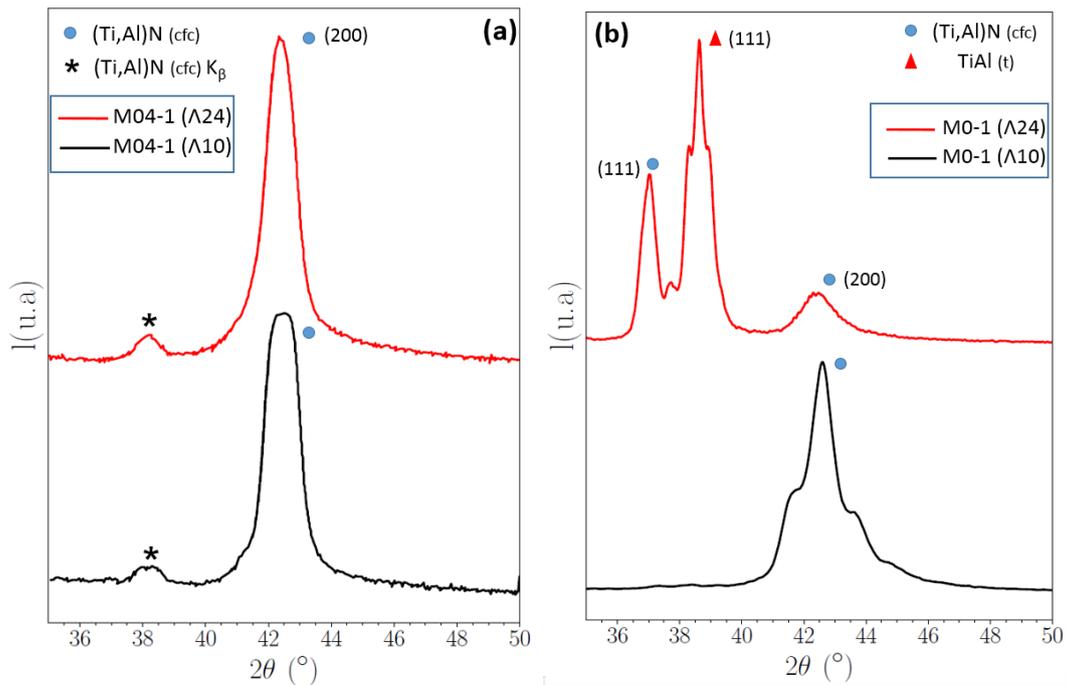


Figure 47 : Diffractogrammes $\vartheta - 2\vartheta$ des multicouches d'épaisseur de $2\ \mu\text{m}$ pour les échantillons M04-1 (a) et M0-1 (b).

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Pour le film référence de TiAl (échantillon R0), un seul pic de diffraction est observable, à $2\theta = 38,80^\circ$ ce qui indique que la croissance du film s'effectue essentiellement avec l'orientation préférentielle (111) pour ce dépôt. Pour les dépôts R04 et R1, un pic principal est observable respectivement à $42,50^\circ$ et $42,68^\circ$ ce qui correspond à une diffraction sur les plans (200) de la structure cubique de (Ti,Al)N. En d'autres termes, une orientation préférentielle (200) est obtenue pour nos dépôts, en accord avec des études préalables [2]. On observe également deux pics de moindre intensité vers $36,6^\circ$ et $38,2^\circ$. Le premier de ces pics peut être immédiatement indexé et attribué à une diffraction sur les plans (111) de la phase cubique de (Ti,Al)N comme rappelé sur la figure 1. L'origine de la présence du second pic est en fait de nouveau attribuable à une diffraction sur les plans (200) de la structure cubique de (Ti,Al)N mais avec le rayonnement K_β de l'anticathode de cuivre utilisée comme source de rayonnement des RX. Le dispositif expérimental utilisé ne dispose malheureusement pas de monochromateur et, malgré la présence d'un filtre en nickel, l'intensité du rayonnement généré par le rayonnement K_β du Cu est non nul.

L'observation d'une diffraction peu intense sur les plans (111) de (Ti,Al)N est assez courante pour ce type de revêtement. Rappelons ici qu'il est usuel d'observer une orientation préférentielle suivant la direction (111) en début de croissance du film avant qu'une orientation préférentielle (200) prenne le dessus au fur et à mesure du dépôt [1,2].

Les distances interréticulaires calculées pour les 3 films sont $2,325 \text{ \AA}$ (pour R0, c'est la distance entre les plans (111)), $2,125 \text{ \AA}$ et $2,116 \text{ \AA}$ (pour R04 et R1 respectivement, c'est la distance entre les plans (200)). Les paramètres de maille cubique ont été calculés suivant la direction (200). Notons qu'ils peuvent légèrement varier selon les autres directions [3]. Pour la structure quadratique du TiAl, la connaissance d'une seule distance interréticulaire ne permet bien entendu pas de donner de valeurs des deux paramètres de maille (a et c) caractéristiques de la structure. Pour la structure cubique, les paramètres de maille cubique peuvent être déduits par exemple de la position du pic de diffraction sur les plans (200) comme cela est proposé dans le tableau 3. Ces valeurs sont cependant à considérer avec précaution puisqu'il est courant d'obtenir des valeurs de paramètres de maille différents dans les couches minces de (Ti,Al)N suivant qu'elles sont calculées à partir de la position des pics de diffraction (111) ou (200) [3]. De plus, l'obtention d'une valeur du paramètre de maille suppose non seulement de déterminer

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

avec soin la position du maximum du pic de diffraction (après avoir retiré la contribution de la raie $K\alpha_2$ du Cu) mais suppose également que l'échantillon a été exactement positionné au centre du goniomètre du diffractomètre.

Pour les films M04-1 (Figure 2(a)), les deux diffractogrammes sont assez similaires, et la direction préférentielle de croissance dans ces multicouches est (200). On remarque cependant que la forme du pic de diffraction (200) varie quelque peu suivant la période. En particulier, pour la période la plus grande, $\Lambda=24$ nm, la forme du pic de diffraction ne peut être expliquée par une simple diffraction sur une famille de plan séparée par une distance interréticulaire bien précise mais plutôt par une superposition d'au moins deux pics de diffraction. De plus, on remarque un épaulement à la base de ce pic, vers $2\theta=41^\circ$, phénomène dont l'origine pourrait être attribuée à la présence d'un pic satellite généralement observé pour une multicouche. A ce stade, il est difficile de discuter plus en détail le diffractogramme obtenu sur le dépôt M04-1(Λ 24) et des explications possibles quant à l'origine de cette forme particulière du pic de diffraction principal seront proposées plus en avant dans ce manuscrit.

La Figure 47 (b), donne les diffractogrammes obtenus sur les échantillons M0-1. On remarque immédiatement que ceux-ci varient fortement en fonction de la période. Pour la période la plus courte, $\Lambda = 10$ nm, on observe un seul pic de diffraction, attribuable à une diffraction sur les plans (200) de la structure cubique de (Ti,Al)N, et présentant plusieurs épaulements. Ces derniers sont caractéristiques d'une structure multicouche et correspondent donc à des pics satellites générés par une structure super-périodique. On constate également sur cette figure l'absence de pic de diffraction attribuable à la phase TiAl. L'absence de cette phase indique une présence systématique d'azote dans le film et a priori en quantité suffisamment importante pour avoir la formation de la structure cubique de (Ti,Al)N tout au long de la croissance du film. Ce phénomène, plus largement discuté ensuite, peut provenir par exemple de la présence de l'azote dans l'enceinte du dépôt même après la coupure d'injection ou de l'empoisonnement important de la cible de TiAl ou encore de la diffusion d'azote dans les couches TiAl. La présence de pics satellites atteste néanmoins de variations périodiques de densité dans le film probablement liées à des variations importantes de la concentration en azote. Malheureusement, cette variation de concentration est vraisemblablement progressive lorsque le débit d'azote varie de 1 à 0,4 sccm. Ceci rend très difficile la simulation de la forme du pic de diffraction à l'aide de logiciels dédiés à la simulation de la diffraction sur des super-réseaux. Le programme

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Suprex [4] a ainsi été utilisé pour tenter de déterminer les distances interréticulaires réelles ainsi que la période du super-réseau. Il convient d'admettre ici que les résultats peu concluants obtenus n'ont pas réellement permis d'obtenir l'ensemble des informations recherchées. Aussi seules sont données ici les valeurs de la distance interréticulaire moyenne (donnée par la position du maximum du pic de diffraction) et la super-périodicité (voir Tableau 12).

Le diffractogramme obtenu pour le dépôt M0-1 de plus grande période est présenté sur la figure 2-(b). Trois principaux pics de diffraction sont observables ainsi que de nombreux épaulements ou pics satellites typiques d'un super-réseau. Contrairement à l'échantillon de plus petite période M0-1($\Lambda 10$), on observe maintenant la présence d'un pic de diffraction caractéristique des plans (111) de la structure tétragonale TiAl. On constate également que l'orientation préférentielle de croissance de (Ti,Al)N est modifiée puisque le pic de diffraction (111) possède ici une intensité plus importante que celle du pic de diffraction (200). Pour ce dernier, on remarque aussi qu'il est décalé à un angle plus faible pour la grande période, ce qui peut être dû aux contraintes internes élevées dans le film [5] comme discuté plus loin mais aussi à un effet super-réseau entre couches possédant différentes concentrations en azote.

L'analyse des échantillons en diffraction de rayons X nous a aussi permis de calculer le paramètre de maille. Le Tableau 12 Tableau 12 montre les résultats obtenus :

Films	Position pic du (002) _c (°)	Paramètre de maille (Å)
R1	42,68	4,232
R04	42,50	4,250
M04-1 ($\Lambda 10$)	42,46	4,254
M04-1 ($\Lambda 24$)	42,38	4,262
M0-1 ($\Lambda 10$)	42,58	4,243
M0-1 ($\Lambda 24$)	42,40	4,260

Tableau 12 : Paramètre de maille en Å des films à 2 μm d'épaisseur

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

2. Rocking curves

Le balayage en Ω consiste à faire varier l'angle d'incidence pour un angle 2θ constant pour lequel une famille de plan (hkl) diffracte. Dans ce type d'expérience, généralement appelée rocking curve, on cherche à mieux quantifier l'orientation préférentielle des plans cristallins, le plus souvent par rapport à la surface du substrat. La largeur à mi-hauteur des rocking curves donne ainsi une information quantitative sur la mosaïcité des domaines orientés suivant la famille de plans (hkl) étudiés. Dans notre cas, nous nous sommes principalement intéressés aux orientations préférentielles des plans (111) et (200) de la phase (Ti,Al)N.

La Figure 3 donne un premier exemple de rocking curves obtenues sur une couche homogène et sur une multicouche à l'aide d'un diffractomètre possédant une source linéaire (D8 Bruker), et le Tableau 13 présente les largeurs à mi-hauteur des différents échantillons :

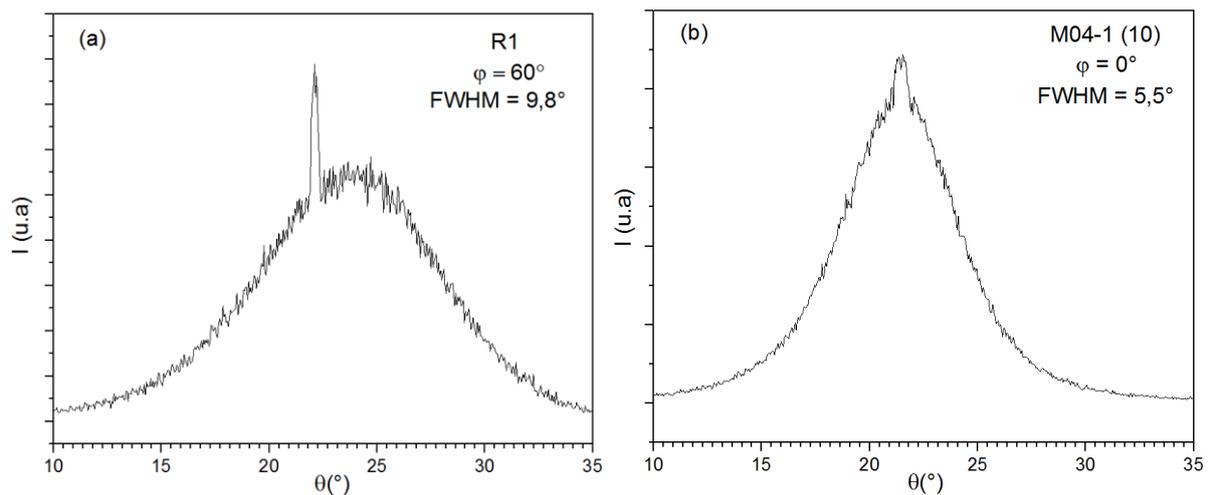


Figure 48 : Rocking curves ; (a) : d'un film référence (R1) et (b) : d'un film multicouche M04-1 (10)

Echantillon	Position du pic 2θ (°)	Famille de plans	FWHM (°) de RC
R0	38,68	(111)	5,6
R04	42,50	(200)	15,7
R1	42,68		9,8
M04-1 (10)	42,46		5,87
M04-1 (24)	42,38		6,54

Tableau 13 : Résultats de FWHM des rocking curves des différents échantillons

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Les largeurs à mi-hauteur des rocking curves présentées au Tableau 13 sont réalisées sur le pic d'orientation préférentielle (200)_c pour tous les échantillons (déposés sur substrat de silicium) et d'épaisseur de 2 μm sauf le film référence R0 pour lequel elle a été réalisée pour le pic d'orientation (111)_t. Les rocking curves des échantillons M0-1 n'ont pas été fournies en raison des satellites pour le film à petite période et de la dissymétrie du pic (200)_c à grande période. Les rocking curves permettent d'obtenir des informations sur la désorientation des domaines diffractant par rapport à la normale de l'échantillon.

On remarque d'après les résultats que les largeurs à mi-hauteur des rocking curves des films références R04 et R1 sont élevées, prouvant que les domaines (200)_c sont mal organisés. On constate cependant que la largeur à mi-hauteur diminue lorsqu'on passe de l'échantillon R04 à R1 et ceci est sans doute lié à la pression partielle de l'azote au cours du dépôt vu que c'est le seul paramètre qui change entre les deux protocoles de dépôt ; peut-être en raison de la vitesse de dépôt. Comme expliqué au chapitre précédent, la vitesse de dépôt diminue en augmentant la pression de l'azote dans l'enceinte. Donc comme le film R1 se dépose plus lentement que le film R04, ses domaines (200) ont plus de temps pour s'organiser en comparaison avec le R04. Notons également que la rocking curve obtenue sur l'échantillon R04 n'est pas centrée sur $\theta=21,25^\circ$ (c'est-à-dire la moitié de $42,5^\circ$, valeur de 2θ utilisée pour réaliser la rocking curve) mais sur une valeur plus élevée d'environ 3 degrés. Nous reviendrons dans la section suivante sur ce phénomène.

Quant aux films multicouches M04-1, les largeurs à mi-hauteur des rocking curves sont plus faibles (aux alentours de 6°), expliquées par une texture fibrillaire [6] impliquant une faible mosaïcité.

La texture des films minces est souvent interdépendante de plusieurs autres facteurs surtout quand il s'agit d'un revêtement issu d'un système ternaire. Parmi ces facteurs, on trouve ceux qui sont en relation avec les paramètres de dépôts, d'autres plutôt liés à la stœchiométrie, contraintes résiduelles dans les films et même la variation de vitesse de croissance entre les différents plans cristallins peuvent déterminer une texture de fibre du film [7].

D'autres mécanismes peuvent aussi jouer un rôle dans la détermination de texture de fibre des films. Par exemple, selon l'angle d'incidence des ions durant le dépôt, le changement de rendement de pulvérisation entre les grains alignés et déviés peut éventuellement influencer la texture du film [8,9]. En plus, il faut considérer aussi le fait que changer la tension appliquée

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

lors du dépôt influence la mobilité des atomes adsorbés à la surface ce qui peut également changer la texture [10]. Dans notre cas, ce dernier facteur n'est a priori pas à considérer puisque le bias était identique pour les deux dépôts. Par contre, des facteurs comme la stœchiométrie et les contraintes peuvent bien avoir un rôle comme on le verra par la suite.

3. DRX au goniomètre à 4 cercles : figures de pôles

Les figures 4 et 5 montrent les figures de pôles des couches références et des multicouches respectivement. Elles ont été obtenues sur des films de 2 μm d'épaisseur. Rappelons que la variation des angles φ et ψ aide à sonder les plans inclinés par rapport à la surface du substrat et que la source des rayons X est ponctuelle.

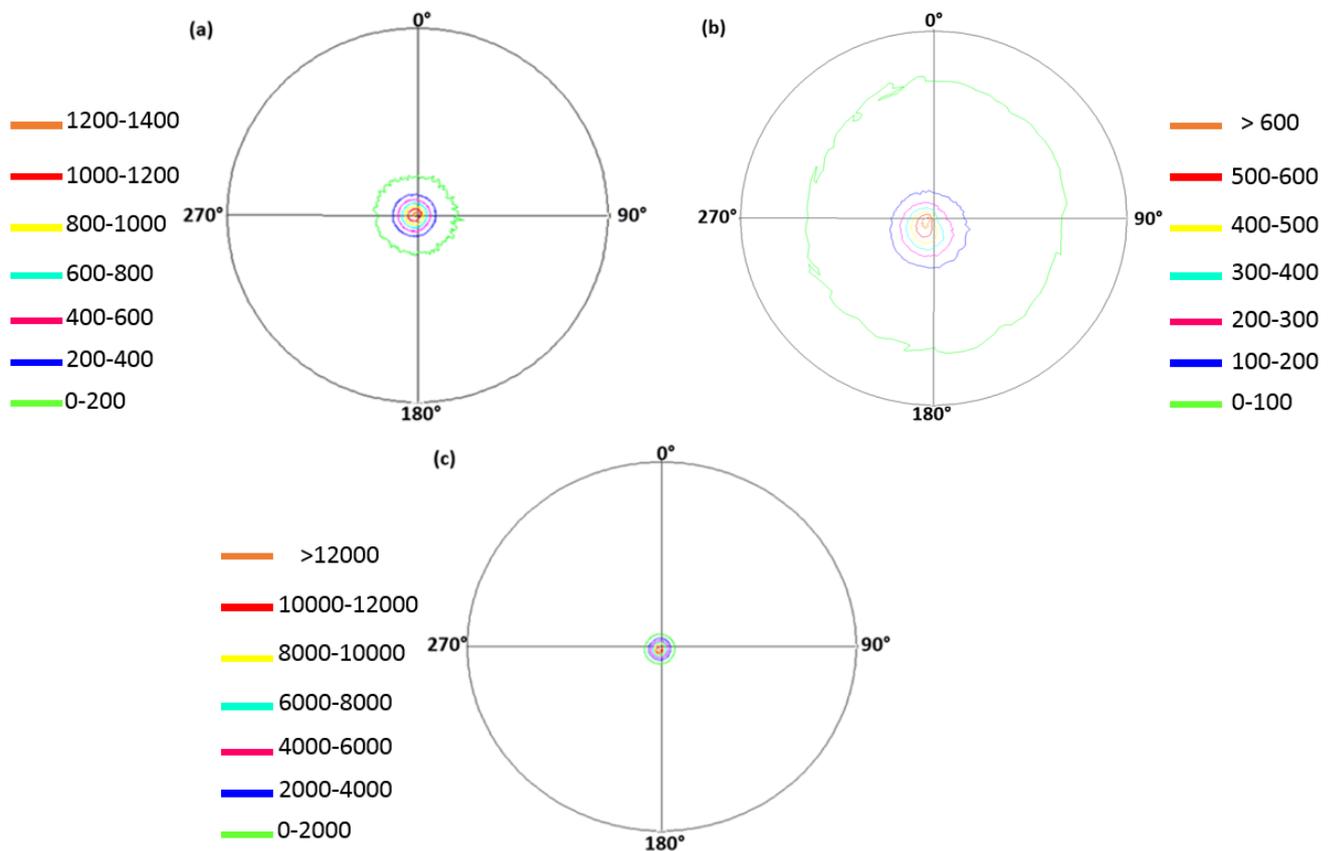


Figure 49 : Figure de pôle suivant la direction (200)-c des 2 monocouches : a- R1 ; b- R04 et c- suivant la direction (111)-t de R0. Les échelles sont données en nombre de coups

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

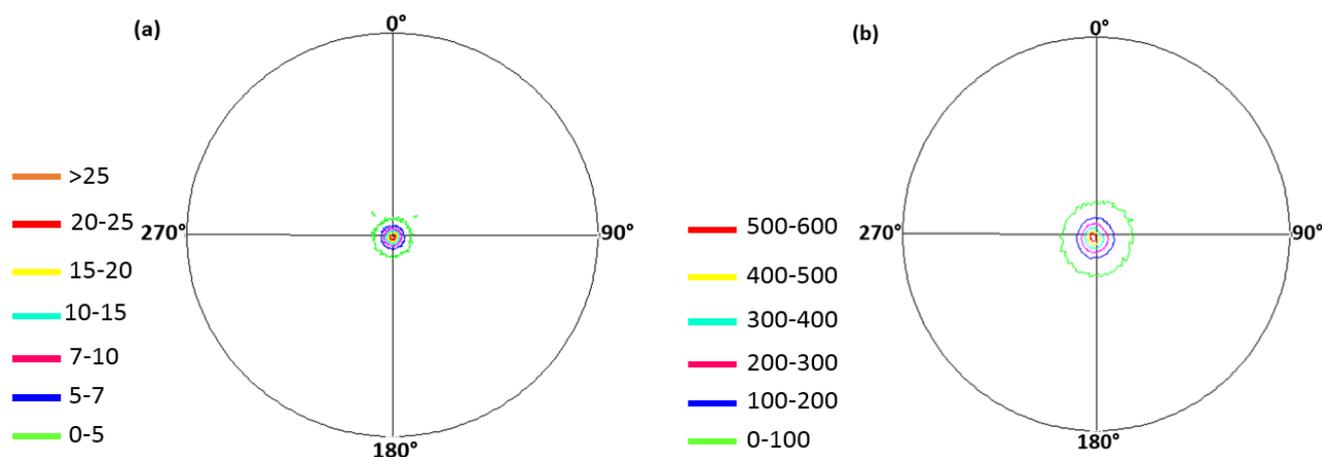


Figure 50 : Figures de pôle des multicouches suivant la direction (200)c : a- M04-1 ($\lambda 10$) ; b- M04-1 ($\lambda 24$). Les échelles sont données en nombre de coups

A l'exception notable de l'échantillon R04, on observe que pour toutes les figures de pôle on obtient un pic, à symétrie circulaire, d'intensité maximale centré sur $\varphi=\chi=0$ et décroissant progressivement lorsque χ augmente. Notons qu'aucune augmentation d'intensité n'est observée à $\chi=54^\circ$, ce qui confirme que, pour les échantillons étudiés, il existe peu ou pas de grains possédant leurs plans (111) parallèles à la surface, en accord avec les diffractogrammes obtenus en configuration θ - 2θ . Pour l'échantillon R04, le maximum d'intensité est centré sur une valeur de $\varphi=225^\circ$ et $\chi=5^\circ$ ce qui indique que les plans (200) possèdent une orientation préférentielle inclinée de 5 degrés par rapport à la surface du substrat. Une explication à cette différence d'orientation préférentielle consiste à invoquer un mauvais positionnement du substrat de Si au cours du dépôt, la surface du substrat n'étant pas bien parallèle à la cible. En pratique cependant, un tel mauvais positionnement n'a jamais été noté et il conviendrait alors de trouver une autre explication...

Par ailleurs, les figures de pôle obtenues confirment les conclusions dressées après l'obtention des rocking curves. En comparant les trois films références, il est clair que l'orientation préférentielle (111)-t dans le film R0 (Figure 49-c) est bien plus marquée que l'orientation (200) dans les films R04 et R1, ce dernier possédant une orientation préférentielle plus marquée que le R04.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

4. Analyse quantitative par WDS

4-1- Dans les films monocouches :

La quantification des éléments Ti, Al et N dans les films a été réalisée à l'aide de spectroscopie de dispersion en longueur d'onde (WDS) qui a l'avantage de détecter les éléments légers avec une meilleure résolution. Le Tableau 14 présente les résultats obtenus de la moyenne de 3 quantifications sur 3 endroits différents :

Echantillon	% Ti	% Al	% N	Ti/Al	Ti/N ₂	Al/N ₂
R0	64	36	0	1,8	-	-
R04	26	23	51	1,1	0,51	0,45
R1	26	23	51	1,1	0,51	0,45

Tableau 14 : Quantification en WDS des éléments chimiques dans les films monocouches à 2 μm

Ces résultats nous montrent que dans le cas de pulvérisation de la cible sans introduction de gaz réactif (R0), on retrouve à peu près la composition de la cible, c'est-à-dire un rapport Ti/Al proche de 1,8. En introduisant l'azote, le rapport Ti/Al demeure invariable quel que soit le débit injecté, 1 ou 0,4 sccm. En effet, ce rapport dans les dépôts M04-1 et R1 est d'environ 1,1 tandis que la proportion d'azote reste stable aux alentours de 51%. Il est nécessaire de noter que sous les conditions utilisées et sachant que la mesure a été réalisée sur la surface, la poire d'interaction s'étend jusqu'à une profondeur de 700 nm. Ceci dit que ce résultat peut différer si la mesure est faite près du substrat. Afin de confirmer ces résultats, des expériences complémentaires ont été réalisées sur des coupes transverses où il a été observé que le rapport Ti/Al ne changeait pas avec l'épaisseur sauf au début du revêtement où ce rapport est influencé par la composition de la sous-couche métallique (le buffer) qui contient une quantité bien élevée en titane vu que cette couche a été toujours déposée sans introduction de gaz réactif et par conséquent elle a la composition de la cible.

Les compositions très similaires des films monocouches déposés à partir de deux débits d'azote différents proviennent essentiellement du phénomène de l'empoisonnement de la cible. En effet, une fois le gaz réactif est introduit durant le processus de pulvérisation, il ne réagit pas seulement avec le substrat, comme on pourrait le souhaiter, mais également avec la cible en contribuant à la production d'une couche de nitrure sur la surface de cette dernière. Ces

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

composés ainsi produits « empoisonnent » la surface de la cible et influencent fortement les processus de pulvérisation. L'empoisonnement de la cible diminue significativement le rendement de pulvérisation et change la composition chimique et de la cible et des films post-déposés. La couche ainsi produite sur la surface de la cible peut aussi changer la morphologie de cette dernière. Des investigations expérimentales ont montré que la rugosité de la surface de la cible influence à son tour le rendement de pulvérisation [11–15]. Plus l'épaisseur de la couche créée sur la surface de la cible est grande, dépendant des différents paramètres des dépôts réalisés, plus la composition de la cible après empoisonnement ainsi que la rugosité de la surface auront une influence de plus en plus importante sur les films déposés à partir de la cible empoisonnée. Il est important de noter que la cible a été utilisée pour un nombre considérable de dépôts dans une atmosphère réactive en azote avant de réaliser les échantillons discutés dans cette section ; ce qui a conduit à un empoisonnement régulier de la surface de la cible TiAl par le gaz réactif [16]. Par conséquent, l'étape de nettoyage par pulvérisation cathodique initialement conduit au dépôt d'une couche contenant sans doute de l'azote résiduel. Mais surtout, l'absence de variations notables de stœchiométrie de nos revêtements monocouches déposés avec un débit de 0,4 et 1 sccm d'azote indiquent que les conditions de dépôts sont sans doute restées très proches malgré la différence notable de pression partielle d'azote dans l'enceinte

4-2- Dans les films multicouches :

Le Tableau 15 montre les résultats de la quantification WDS pour les films multicouches d'épaisseur de deux micromètres :

Echantillon	% Ti	% Al	% N ₂	Ti/Al	Ti/N ₂	Al/N ₂
M0-1 (Λ10)	30	24	46	1,25	0,65	0,52
M0-1 (Λ24)	37	26	37	1,4	1	0,7
M04-1 (Λ10)	25	23	52	1,1	0,48	0,44
M04-1 (Λ24)	25	23	52	1,1	0,48	0,44

Tableau 15 : Résultats des analyses WDS des films multicouches

A la lecture du Tableau 15, on peut tout d'abord remarquer que les résultats obtenus pour les multicouches M04-1 sont très similaires à ceux présentés pour les monocouches R04 et R1. Le

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

fait de varier régulièrement le débit d'azote n'a donc pas modifié, en moyenne, la stœchiométrie des films déposés.

Des variations notables de stœchiométrie globale de nos revêtements sont par contre observées pour les multicouches M0-1. Tout d'abord, notons que la composition chimique des films varie avec la période. Un tel résultat n'aurait pas été observé si les revêtements déposés possédaient des bicouches TiAl/(Ti,Al)N de même épaisseur et de même stœchiométrie dans chaque couche de TiAl et de (Ti,Al)N.

Pour la période de 10 nm, on observe bien un enrichissement en titane mais plus faible que la plus grande période ($\Lambda=24\text{nm}$). Cet enrichissement en titane était attendu puisque les dépôts réalisés en l'absence d'azote donnent un rapport Ti:Al égal à 1,8 et une concentration en azote nulle. Nos résultats montrent cependant que la concentration en azote pour $\Lambda = 10 \text{ nm}$ reste élevée. Ce résultat s'explique assez simplement si on considère que la coupure de l'injection du débit d'azote se fait d'une manière automatique mais sa pression partielle dans l'enceinte met plusieurs secondes pour atteindre une valeur nulle. De plus, la cible étant nitrurée pendant les phases de dépôts où un débit de 1scm d'azote est utilisé, un dépôt en mode empoisonné continue vraisemblablement d'être réalisé au début du cycle sans injection d'azote. Il est donc fort probable que, dans les premiers stades de croissance des couches lorsque le débit d'azote est nul, un pourcentage important d'azote continue d'être incorporé dans la couche et que le rapport Ti/Al soit plus faible que 1,8. Le temps de dépôt sans azote résiduel devenant plus long pour la plus grande période, le rapport Ti/Al voit alors sa valeur augmenter.

III. Analyse par MET des films multicouches

1. Introduction

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois échantillons (M04-1($\Lambda 10$ et $\Lambda 24$) et M0-1($\Lambda 24$)) ont été observés en MET. Un échantillon déposé dans des conditions identiques M0-1($\Lambda 10$)) avait déjà été caractérisé par MET dans le cadre de la thèse de Y. Pinot [17,18] et il n'a pas été jugé utile de reconduire des observations sur cet échantillon.

Afin de réaliser les observations en coupe transverse de nos trois revêtements, des lames minces ont été extraites à l'aide d'un FIB disponible au sein de l'institut Pprime. Notons que, dans un

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

premier temps, plusieurs essais ont été réalisés pour obtenir des lames minces de nos revêtements déposés sur Si par polissage mécanique suivi d'un amincissement ionique. Cette méthode est généralement bien adaptée pour obtenir des lames minces de très bonne qualité sur des substrats de Si. Malheureusement, les essais que nous avons réalisés se sont révélés infructueux pour deux raisons : les très fortes contraintes internes dans le film provoquent une délamination du film lorsque l'épaisseur de la lame devient très faible. Pour résoudre ce problème, le polissage mécanique a été arrêté à une épaisseur plus grande avant passage dans un amincisseur ionique. Le second problème alors rencontré était la différence de vitesse d'amincissement du revêtement et du substrat. Ce dernier s'amincissant beaucoup plus rapidement, des zones où seul le revêtement persistait étaient obtenues mais il demeurait relativement épais et vrillait, de nouveau, en raison des contraintes internes élevées. Même à l'aide du FIB, l'obtention de zones minces observables n'a pas été simple puisque les contraintes internes provoquaient la courbure ou la délamination des lames obtenues. Les lames ont été préparées de manière conventionnelle sauf dans le cas de M0-1 où le film se délaminait au cours de l'amincissement, donc on a été obligé de faire une fenêtre plus mince de 3 μm de largeur au milieu de l'échantillon comme le montre la Figure 51.

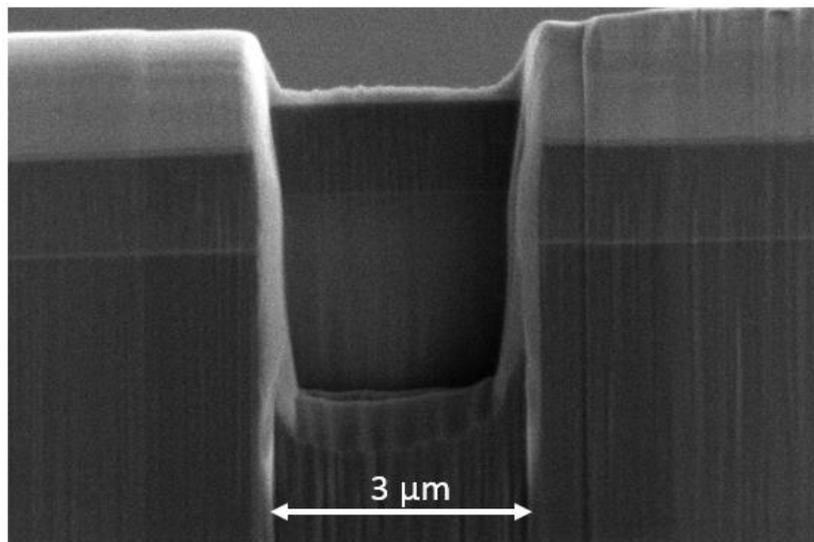


Figure 51 : Lame mince en cours d'amincissement au FIB

2. Film M04-1 ($\Lambda 24$)

Le revêtement M04-1 de période 24nm a été observé à l'aide des différentes techniques d'imagerie disponibles dans le microscope utilisé mais également par diffraction électronique

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

en aire sélectionnée (SAED) et en réalisant des analyses par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDXS). La Figure 52 donne une image STEM-HAADF obtenue sur toute l'épaisseur de la couche. On peut y reconnaître aisément le substrat de silicium et la sous-couche métallique (buffer) de TiAl d'une épaisseur de 59 nm. Même si la différence de contraste n'est pas très importante, on observe ensuite une alternance de bicouches R04 et R1, de période d'environ 34 nm, jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 400-450 nm ; ensuite, la structure multicouche disparaît. Ceci prouve que la variation du débit d'azote de 1 sccm à 0,4 sccm n'est pas suffisante pour que le dépôt possède une structure multicouche sur toute son épaisseur. Les conditions de dépôt évoluent donc progressivement pour aboutir à la formation d'un film homogène sur la partie supérieure du revêtement. Notons que les analyses WDS présentées auparavant ne révélaient pas de différence réelle en terme de composition entre les revêtements R04, R1 et M04-1 et l'obtention d'un revêtement homogène sur une grande partie de l'épaisseur

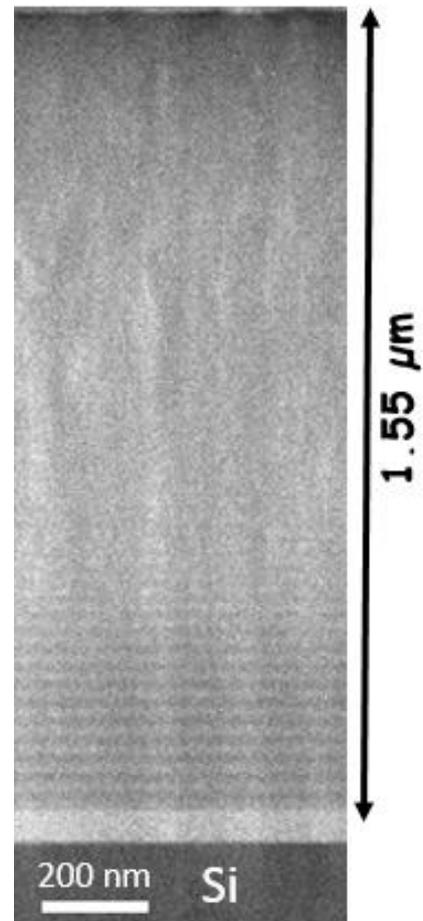


Figure 52 : Image STEM-HAADF du film multicouche M04-1 (Λ_{34})

du film n'est finalement pas si surprenante. Sur la Figure 52, on peut également noter la présence de contrastes s'étirant perpendiculairement au substrat. On ne peut pas exclure que certains de ces contrastes proviennent de différences d'épaisseur dans la lame mince générées par le procédé d'amincissement (traces du faisceau d'ions de gallium utilisé dans le FIB). En fait, ces contrastes peuvent plus vraisemblablement être essentiellement attribués à la croissance colonnaire du film comme on l'observe mieux sur la Figure 53-a où est présentée une micrographie en champ sombre annulaire. Cette croissance colonnaire est typique de la microstructure des films de (Ti,Al)N déposés par des technique PVD. On observe aussi sur cette figure que la croissance colonnaire commence dès le début du dépôt et qu'elle n'est donc pas liée à la formation ou non de multicouches vu que ces dernières s'arrêtent à environ 400 nm. Sur la Figure 53, des clichés de SAED filtrés en énergie obtenus près du substrat, au milieu du revêtement et sur la partie finale sont également présentés. Près du substrat (Figure 53-b), on observe des taches de diffraction intenses attribuable au substrat de Si, un anneau correspondant

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

aux plans d'orientation (111) de la phase de TiAl faiblement cristallisé (le buffer métallique) et des taches allongées qui correspondent aux plans (200) de la phase cubique (Ti,Al)N. La croissance des couches de (Ti,Al)N se fait donc suivant une orientation préférentielle $\langle 200 \rangle_c$ dès le début du dépôt. Plus loin du substrat, au milieu du film et près de la surface (respectivement Figure 53-c et d), seules des taches de diffraction correspondants aux plans (200) de la phase cubique de (Ti,Al)N sont observées le long de l'axe de diffraction, et deviennent plus fines au fur à et à mesure que l'on s'éloigne du substrat. Cela indique que le film garde sa structure cristallographique et son orientation préférentielle le long de toute son épaisseur, même pour les 400 premiers nanomètres pour laquelle la structure multicouche est obtenue. Enfin, la croissance de la taille des grains dans les colonnes, en forme de V, explique la diminution en taille des taches de diffraction près de la surface. Les colonnes en forme de V sont typiques de la croissance compétitive entre les plans (111) et (200) [3] et ont déjà été observées dans d'autres systèmes ternaires comme AlN/TiN [19] et TiN/ZrN [20].

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

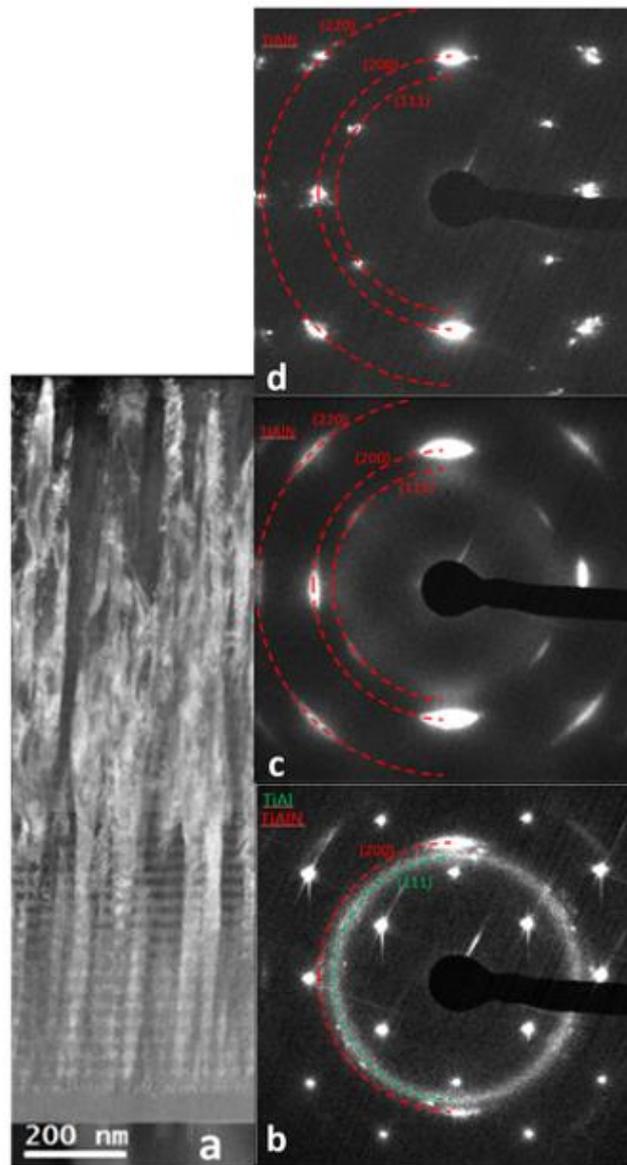


Figure 53 : Image ADF du film M04-1 ($\Lambda 34$) et évolution de SAED avec l'épaisseur du film

Afin de mieux comprendre l'évolution de la microstructure du film M04-1 ($\Lambda 34$), nous avons effectué des analyses EDXS en mode STEM (Figure 54). Les résultats obtenus montrent que le rapport Ti/Al a une valeur proche de 1 tout au long du dépôt à partir de la sous-couche métallique où ce rapport est proche de 1,8 (composition de la cible), et cela quelle que soit la pression de l'azote dans l'enceinte de dépôt. Par contre, des variations significatives de nombres de coups reçus par le détecteur sur les signaux de Ti, d'Al et de N sont dans les 400 premiers nanomètres du film. Mais surtout, on observe sur cette partie du film qu'un signal non négligeable d'oxygène est obtenu. On remarque de plus que ce signal évolue de manière

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

opposée à celui de l'azote. On peut corrélérer ces variations d'intensité des signaux d'azote et d'oxygène à celui des variations de débit d'azote utilisées lors des dépôts. Ici, après le dépôt du buffer de TiAl, c'est un débit de 0,4 sccm qui a été utilisé avant le débit de 1 sccm pour la couche suivante. On obtient donc des concentrations en azote plus élevées, et plus basses en oxygènes, dans les couches déposées avec un débit d'azote injecté de 0,4 sccm et l'inverse en injectant 1 sccm d'azote. Malheureusement, ceci indique qu'une contamination en oxygène a été présente dans le circuit d'azote au tout début du processus de dépôt et que c'est ce phénomène non désiré qui est à l'origine de la structure multicouche observée jusqu'à 400 nm. Plus précisément, au début du dépôt, la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte augmente quand le débit de l'azote est élevé. Un plus grand nombre d'atomes d'oxygène est alors incorporé dans la couche en croissance en raison de sa plus forte affinité chimique avec le titane et l'aluminium que celle de l'azote. En conséquence, l'incorporation des atomes d'azote diminue en cette période de t_{OFF} . La structure multicouche est donc constituée de couches d'oxynitrides possédant des concentrations différentes en oxygène et azote mais avec un rapport Ti/Al constant. La technique utilisée ne permet malheureusement pas de quantifier précisément la concentration en O et N mais on doit rester proche d'un rapport $(Ti+Al)/(O+N)$ de l'ordre de 1 comme obtenu par les analyses WDS. Notons que cette présence d'oxygène modifie finalement peu les mécanismes de croissance de la couche puisque la structure cristallographique et l'orientation préférentielle (200) des couches restent identiques quelle que soit la concentration en oxygène et que la croissance colonnaire débute dès le début du dépôt.

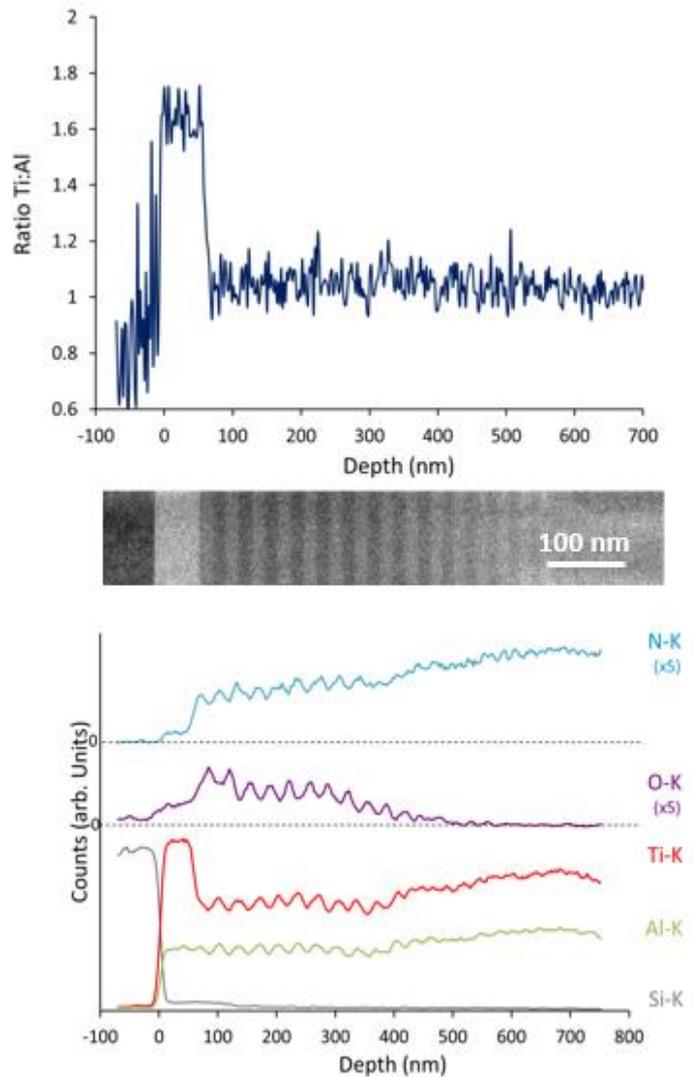


Figure 54 : Evolution de la composition par EDXS dans le film M04-1 (A34)

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Les contrastes clairs et sombres, typiques d'une structure multicouche, observés sur les micrographies de STEM-HAADF peuvent donc être attribuées à l'incorporation d'oxygène. Rappelons ici que pour une épaisseur constante, les variations de contrastes observées en mode HAADF sont attribuables à des changements de densité électronique. Ainsi, plus cette densité est élevée, plus les électrons incidents sont diffusés et plus le signal obtenu à grand angle est important. Par exemple, le Si possédant un Z de 14 et le $Ti_{1,8}Al$ une valeur moyenne de Z de l'ordre de 19, le substrat de Si apparaît beaucoup plus sombre que le buffer. Au début de la croissance, les couches riches en oxygène (débit d'azote = 1scm) apparaissent plus sombres ce qui indique qu'elles possèdent une densité électronique plus faible que celles obtenues avec un débit d'azote de 0,4 scm.

3. Film M04-1 ($\Delta 10$)

Les observations réalisées sur cet échantillon sont assez similaires à celles que nous venons de décrire pour le film M04-1 de plus grande période comme le montre l'image de STEM-HAADF (Figure 55-a) on observe au-dessus du substrat de Si le buffer de TiAl puis une alternance de couches R04 et R1 jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 400 nm ; ensuite, la structure multicouche disparaît. Même si aucune analyse par EDXS n'a été réalisée sur cet échantillon, on peut facilement proposer ici que c'est de nouveau une introduction d'oxygène résiduel dans les premiers stades de dépôt qui est à l'origine de l'observation d'une structure multicouche. Le profil d'intensité (Figure 10-b) indique que la périodicité de la structure multicouche est de 12 nm, proche de celle recherchée. On observe également une croissance colonnaire du film qui est plus claire sur l'image en fond noir de la Figure 56-a où on voit que cette croissance commence juste au-dessus du substrat et qui est totalement indépendante de la structure multicouches, tout comme pour la plus grande période. Curieusement, ces colonnes qui s'étirent perpendiculairement au substrat au début du dépôt s'inclinent en s'en éloignant du substrat. La Figure 56-b correspond à une image prise au MEB-FEG en électrons secondaires montrant la partie supérieure de ces colonnes qui ont un diamètre de l'ordre de 35 nm.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

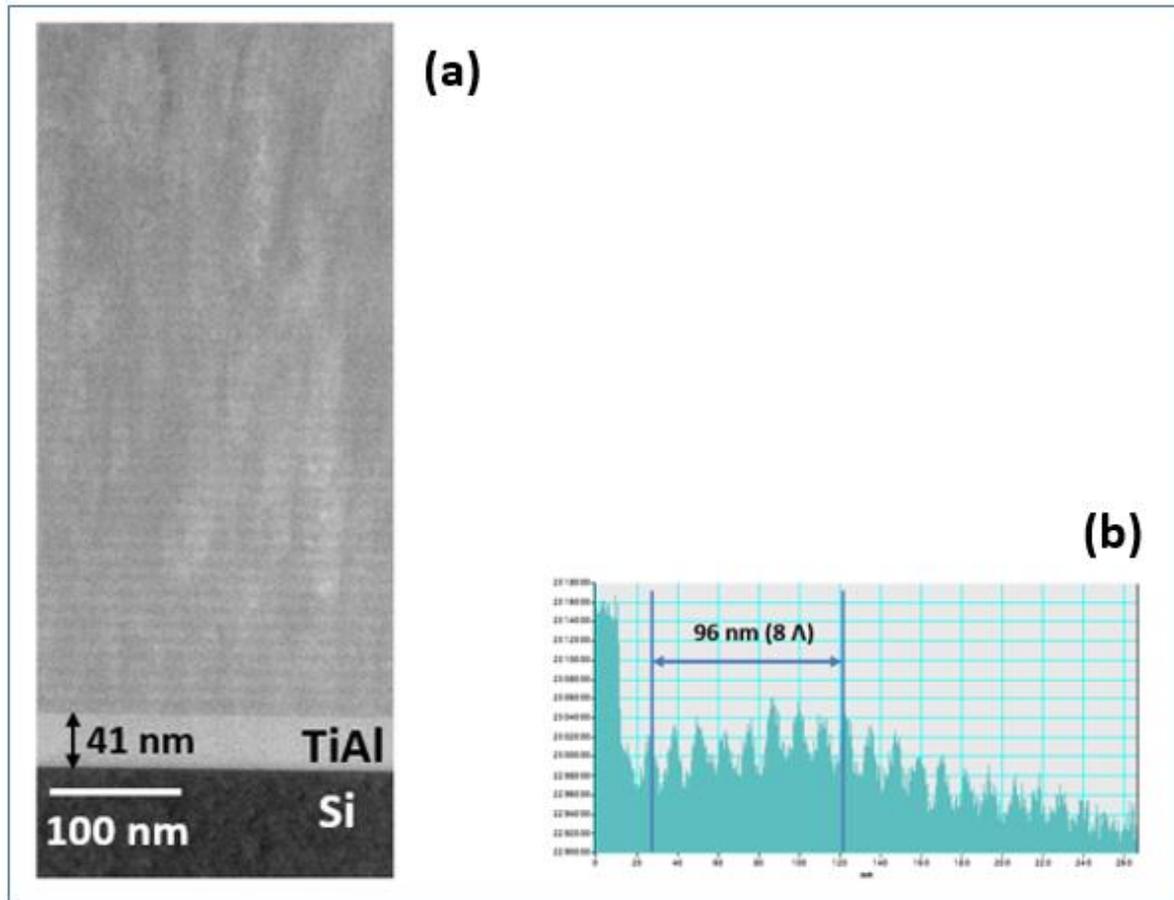


Figure 55 : a- Image HAADF du film multicouche M04-1 ($\lambda 12$) ; b- Profil d'intensité

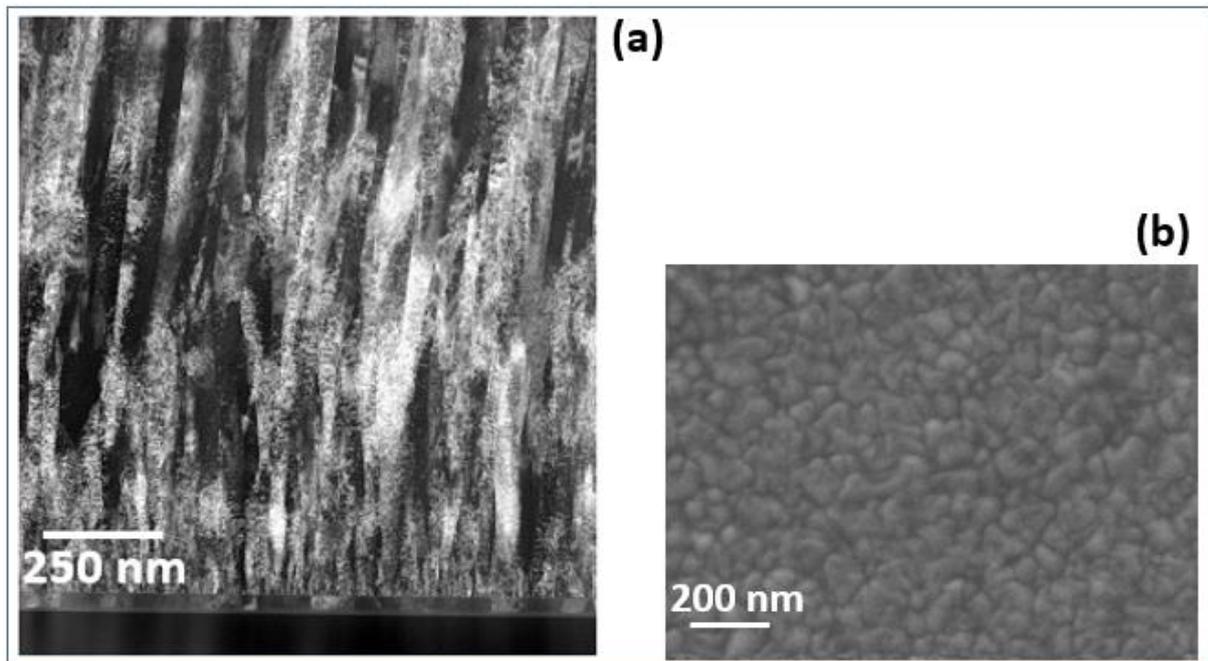


Figure 56 : M04-1 ($\lambda 10$) : a- Image en fond noir ; b- vue de dessus par MEB-FEG

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

4. Film M0-1 (A24)

L'empoisonnement de la cible par le gaz réactif introduit en continu fait que la stœchiométrie de ce dernier dans la composition finale du revêtement s'homogénéise quelle que soit la période ou le rapport cyclique. Dans cet échantillon M0-1, l'introduction d'azote a été coupée complètement en adoptant toujours un signal de forme créneau. La Figure 57 montre l'image STEM-HAADF où on observe que la structure multicouche est conservée jusqu'à la surface. Les conditions de dépôt demeurent ici favorables pour la croissance avec une structure multicouche durant toute la durée du dépôt et l'alternance des couches céramiques et métalliques a été maintenue pour les 2 micromètres souhaités (avec une période de 28 nm proche de ce qui a été programmé). Les contrastes blancs perpendiculaires à la surface du substrat (Figure 57) correspondent comme dans le cas précédent à une croissance colonnaire qui débute à une distance du buffer de l'ordre de 200 nm comme le confirme les observations en fond noir (figure 13-a). Comparé à l'échantillon précédent, l'évolution des clichés de diffraction du film M0-1 avec l'épaisseur est plus compliquée (Figure 58-b, c et d). Les diffractions observées ont été entièrement indexées en utilisant trois structures cristallographiques ; la phase cubique de (Ti,Al)N, la phase tétragonale de TiAl et, plus étonnant, la structure hexagonale de la phase MAX

Ti₂AlN dont les plans (0001) sont parallèles aux plans (111) de la phase TiAl selon la relation d'orientation de *Blackburn* [21]. Près du substrat, on observe de nouveau des taches intenses et bien définies générées par le substrat de Si ainsi qu'un anneau attribuable aux plans (111) du buffer de TiAl mal cristallisé. On observe sur cet anneau des renforcements le long de la direction de croissance. La diffraction électronique en aire sélectionnée ayant été obtenue sur une zone incluant le buffer mais également les premières couches déposées avec un débit d'azote nul, il est impossible de savoir si cette orientation préférentielle existe déjà dans le

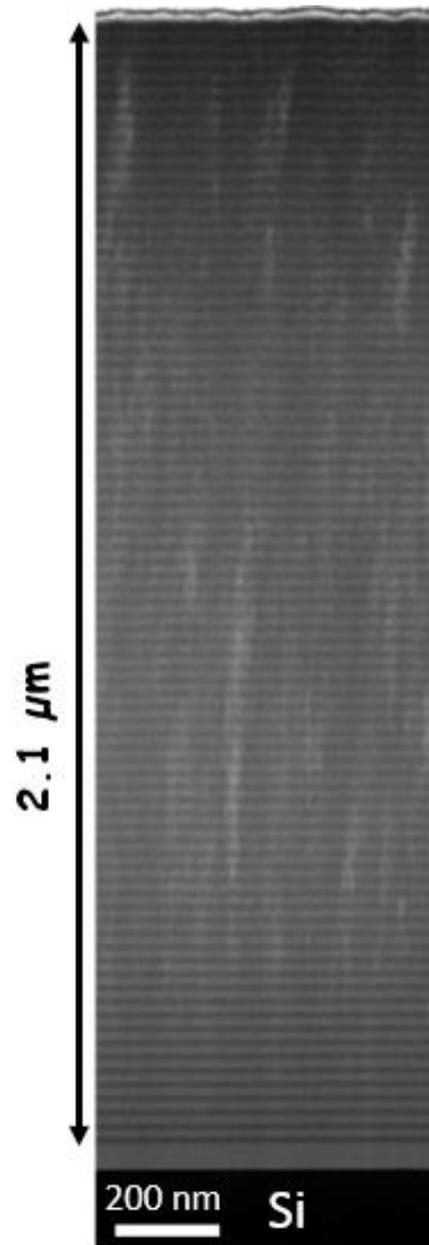


Figure 57 : Image HAADF du film M0-1 (A28)

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

buffer ou apparaît simplement dans les premières couches de la structure multicouche. La diffraction sur les plans (111) de la phase tétragonale de TiAl est observée tout au long de l'épaisseur de la multicouche. On note aussi que seule la diffraction sur les plans (111) est observée pour cette phase. Ceci provient sans doute du fait que la diffraction sur cette famille de plans est de loin la plus intense pour la phase TiAl-t (JCPDS numéro 03-065-5414) ; on observe également que l'anneau de diffraction créé par la diffraction sur les plans (111) de TiAl disparaît complètement quand la croissance colonnaire commence et des spots (111) de la phase TiAl-t beaucoup mieux définis commencent ainsi à apparaître indiquant l'amélioration de la cristallisation des couches de TiAl est accompagnent non seulement l'apparition des colonnes mais aussi le changement de l'orientation cristallographique préférentielle des couches de la phase (Ti,Al)N-c. En effet, près du substrat (figure 13-b), on observe que la diffraction électronique sur la phase cubique est caractéristique d'une phase mal cristallisée (on est proche de l'obtention d'un anneau mal défini) avec des renforcements selon la direction de croissance. En d'autres termes, les premières couches de (Ti,Al)N, obtenues lorsque le débit d'azote introduit dans l'enceinte de dépôt est de 1 sccm sont mal cristallisées et possèdent une orientation préférentielle (200) assez peu marquée. Les Figure 58-c et d montrent que cette orientation préférentielle (200) disparaît progressivement et la texture (111) devient dominante. Ces observations nous permettent de conclure que la croissance colonnaire a eu lieu à travers la structure multicouche avec une relation d'orientation préférentielle entre les différentes couches qui est devenue du type TiAl(111)/(Ti,Al)N (111). En plus des tache de diffraction qui ont été attribués aux phases cubique (Ti,Al)N et tétragonale TiAl, des taches beaucoup moins intenses sont observées sur les Figure 58-c et d. Elles peuvent être attribuées à la structure hexagonale de la phase MAX Ti₂AlN. La formation de cette dernière phase a déjà été observée dans le système multicouche TiN/TiAl synthétisé à température ambiante par *Dolique et al.* mais après un recuit à 600 °C [22]. La formation de la phase MAX Ti₂AlN a alors lieu grâce aux phénomènes d'interdiffusion qui interviennent à haute température et qui permettent la transformation complète des couches de TiAl en Ti₂AlN. Dans notre cas, ni la microscopie électronique en transmission à haute résolution ni en champ sombre ne nous ont permis d'identifier le lieu de la formation de cette phase en raison de sa très faible quantité.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

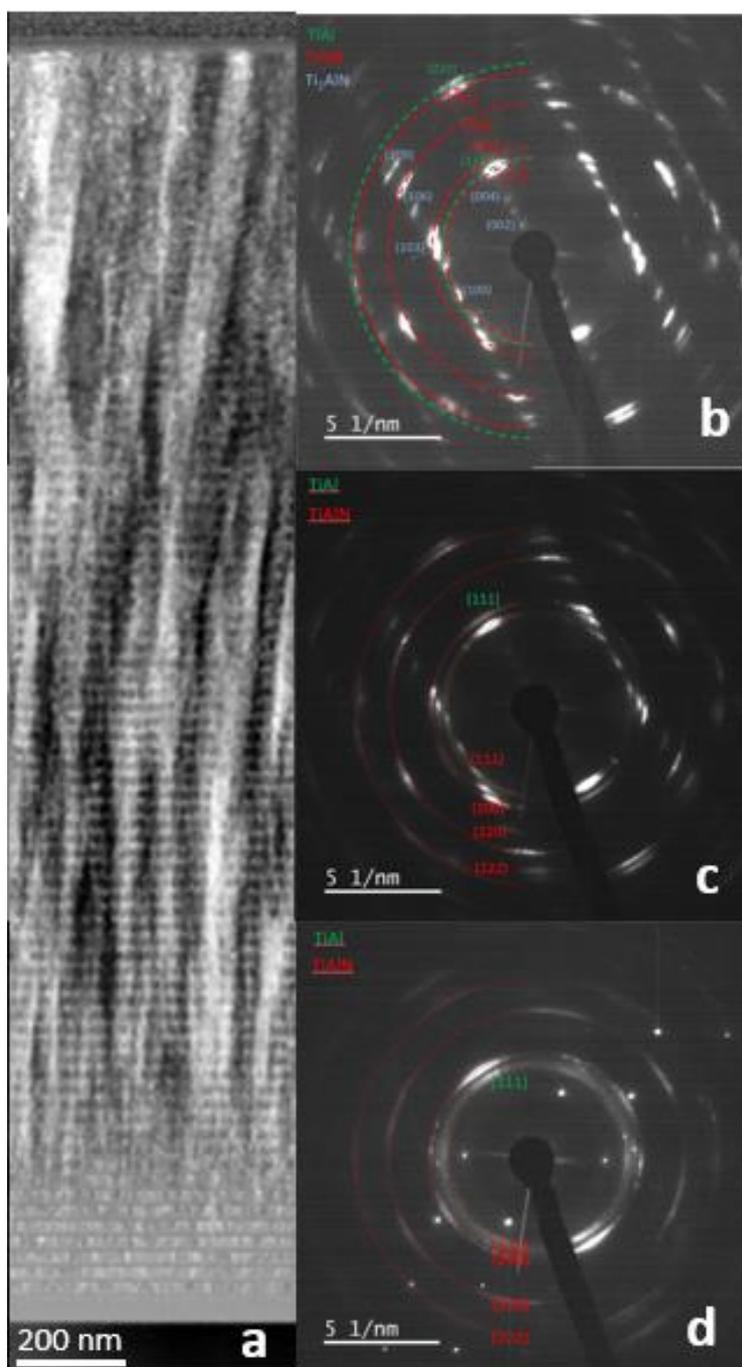


Figure 58 : a- Image ADF du film M0-1 ($\lambda 28$), b,c et d – SAEDP près du substrat, au milieu du film et près de la surface respectivement

Par ailleurs, tandis que l'image de STEM HAADF (figure 12) montrait une alternance de couches claires (débit d'azote nul) et de couches sombres (débit d'azote = 1 sccm), les observations en fond noir (figure 13-a) montrent en fait que les couches possédant la phase cubique de (Ti,Al)N sont plus épaisses que celle avec la structure tétragonale de TiAl. Une vue rapprochée des observations réalisées en mode STEM-HAADF et STEM-ADF est donnée sur

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

la Figure 59-a. On observe qu'effectivement les couches (Ti,Al)N sont remarquablement plus épaisses que celles de TiAl qui font à peu près la moitié de l'épaisseur attendue. Le signal de commande a été programmé de telle façon à injecter le débit de l'azote alternativement sur des durées pour avoir des épaisseurs égales comme le montre la Figure 59-b (courbe rouge) ; mais ce qui est généré en réalité est différent. En effet, la descente et la montée de la pression partielle de l'azote prennent plusieurs secondes pour atteindre la consigne enregistrée (courbe noire), en particulier le passage de t_{ON} à t_{OFF} . Ceci laisse un temps supplémentaire à la couche de nitrure de se déposer sous sa forme cubique vraisemblablement avec une concentration en azote plus faible, et donc avoir une épaisseur supérieure à celle initialement programmée.

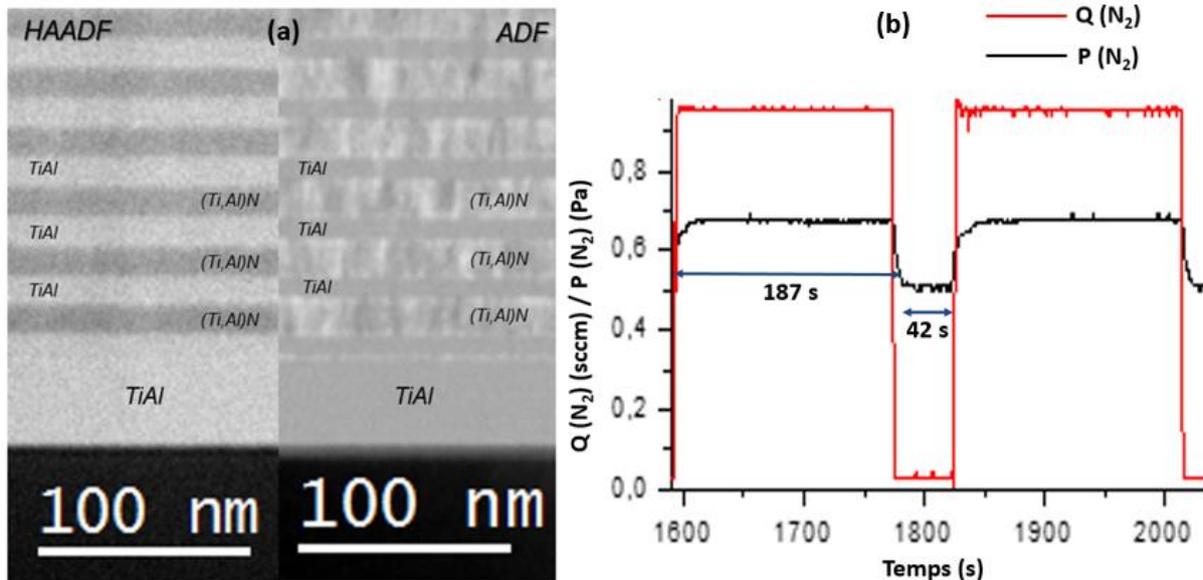


Figure 59 : a- Zooms HAADF et ADF du film MO-1 ($\lambda 28$), b- Evolution du débit de l'azote par RGPP (graphe rouge) et de sa pression (graphe noir)

De nouveau, nous avons ici réalisé des analyses EDXS en mode STEM (Figure 60). Lorsque le débit d'azote est de 1 sccm (pendant la période t_{ON}), une couche de (Ti,Al)N avec un ratio Ti/Al proche de 1 est obtenue. Ce rapport atteint une valeur proche de 1,8 dans les couches déposées sans avoir injecté de gaz réactif dans l'enceinte. Là encore, des petites proportions d'oxygène sont détectées au début du processus du dépôt mais seulement dans les couches de (Ti,Al)N confirmant une contamination du circuit de l'azote par de l'oxygène. L'absence de l'oxygène après quelques centaines de nanomètres s'accompagne du début de la croissance colonnaire et de l'amélioration de la cristallisation des couches de TiAl ; ce qui laisse supposer que la présence de l'oxygène est à l'origine de la faible cristallisation de la phase TiAl près du substrat.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

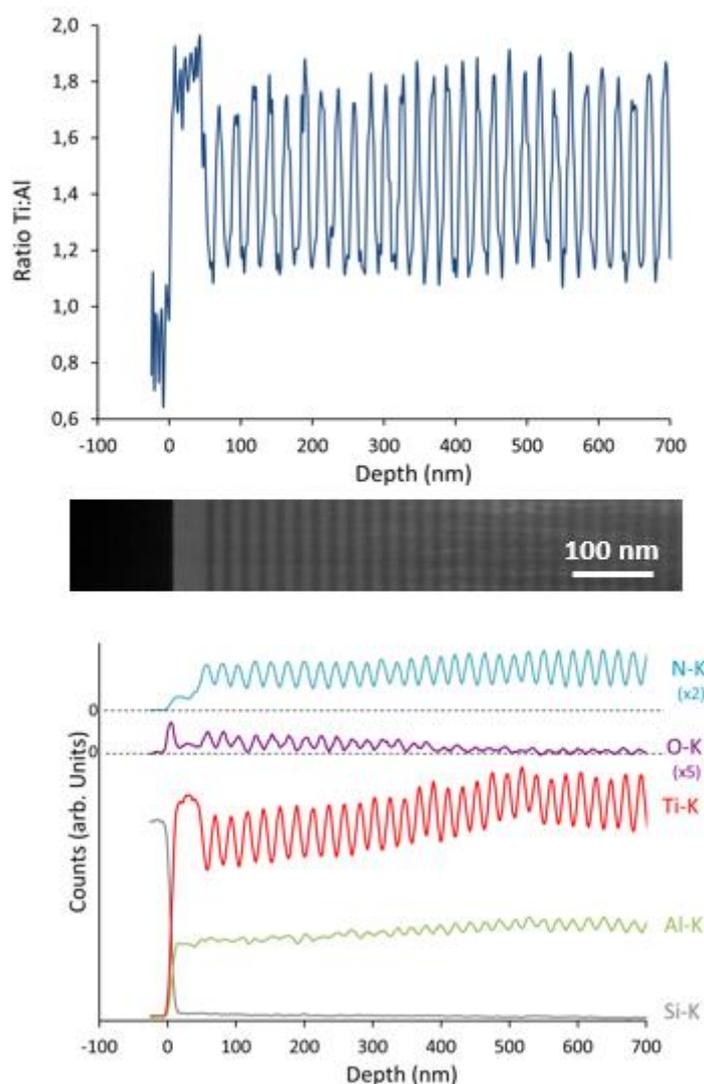


Figure 60 : Evolution de la composition du film M0-1 ($\Lambda 28$) par EDXS

IV. Discussion

Structure cristalline et texture des monocouches

La cible que nous avons utilisée ainsi que les autres conditions de dépôt favorisent la croissance des films de (Ti,Al)N suivant la direction cristalline [200]_c qui correspond à la direction de l'orientation thermodynamiquement la plus stable du réseau cubique [23]. Le débit d'azote injecté n'a *a priori* pas d'influence ni sur la structure cristalline ni sur l'intensité du pic ; par contre, elle a une petite influence sur le paramètre de maille qui est légèrement plus élevé dans le dépôt réalisé à débit d'azote plus faible (0,4 sccm). En absence du gaz réactif, la croissance de TiAl se fait plutôt suivant [111]_t.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

L'évolution de la texture durant la croissance du film, pour la phase cubique, de (200) à (111) a été relativement étudiée dans la littérature. Pour certains, elle provient de la compétition entre l'énergie de surface et celle de déformation. Quand l'énergie de surface est dominante, les films croissent suivant l'orientation des plans {200}. Quand c'est l'énergie de déformation qui est dominante, l'orientation des plans {111} est prédominante [24]. Cependant, *Abadias et al.* [25] ont montré en utilisant la méthode $\sin^2 \psi$ par DRX et le modèle de contrainte triaxial que la transition de l'orientation préférentielle de (002) à (111) n'était pas liée, pour leurs dépôts, à la minimisation de l'énergie de déformation. *Greene et al.* [10] et *Hultman et al.* [26] ont par ailleurs signalé l'influence du rapport ion/atome sur l'orientation préférentielle des films déposés par pulvérisation magnétron en conditions réactives. L'orientation des films dépend également de la mobilité des adatoms. Ainsi, la compétition entre les effets thermodynamiques et cinétiques peut jouer un rôle déterminant sur l'évolution de la texture durant la croissance. En effet, la mobilité des adatoms influence la composition du film en titane et en aluminium qui influence à son tour directement la structure cristalline du film déposé. Aux conditions expérimentales utilisées, l'énergie des ions d'Ar est d'environ 400 eV, et à cette énergie, le rendement de pulvérisation d'Al $Y(\text{Al}) = 0,80$ atomes/ion) est supérieur à celui du Ti ($Y(\text{Ti}) = 0,42$ atomes/ion), ce qui conduit à une plus grande quantité d'Al dans le film que celle dans la cible, soit un rapport Ti/Al légèrement supérieur à 1 [27]. Par conséquent, les facteurs influençant la composition des films par rapport à celle de la cible, comme la densité et la porosité au long de l'épaisseur de la cible qui sont souvent inhomogènes, doivent également être pris en compte afin de contrôler la texture des dépôts. Le changement de texture dans des films monocouches est souvent observé et a pour raison différents paramètres comme la température, le bias ou encore la composition chimique [28]. Pour des compositions similaires à la nôtre, *Beckers et al.* ont étudié l'évolution de la structure en fonction de la teneur en aluminium et de l'épaisseur du film et n'ont pas observé de changement de texture de (001) à (111) même à une épaisseur de 2000 nm [3] ; la même texture a été obtenue par *Pemmasani et al.* pour une teneur en Al de 0,46 [2].

Microstructure des films multicouches

La croissance des deux films M04-1 se faisait suivant la direction [200]_c comme dans les films monocouches. L'alternance des couches déposées aux différents débits d'azote n'a pas eu d'influence à partir du moment où l'on a conclu, selon les analyses en WDS, que la variation du débit d'azote injecté n'avait pas d'impact réel sur la stœchiométrie du film en Ti, Al et N.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Bien qu'on ait eu une alternance de couches sur les 400 premiers nanomètres d'après les images HAADF des deux films, cette structure multicouche a été due plutôt à une contamination indésirable de l'oxygène résiduel dans le circuit de l'azote. Sans cette action involontaire, aucune structure multicouche n'aurait vraisemblablement été obtenue un film de type R1 se serait déposé tout au long du processus de RGPP. Cela provient sans doute du phénomène d'empoisonnement de la cible qui diminue le rendement de pulvérisation et change la composition chimique de la cible et des films post-déposés. L'incorporation de l'oxygène dans les couches de (Ti,Al)N contribue à la diminution de la densité électronique puisqu'on obtient des contrastes plus sombres dans l'image HAADF pour les couches riches en O. Il est assez difficile de n'attribuer cette différence de contraste qu'à l'incorporation seule de l'oxygène puisque O et N sont voisins sur le tableau périodique des éléments. Il est possible que l'incorporation d'oxygène contribue en plus à des modifications de paramètres de maille et donc de densité. Ainsi, l'insertion de l'oxygène dans la structure TiN est accompagnée par une diminution du paramètre de maille de la structure cubique de $\text{TiN}_{1-z}\text{O}_z$ [29] tandis que l'inverse se produit dans les couches (Ti,Al) N_{1-z}O_z [30], ce qui serait en accord avec nos observations. Il est toutefois assez remarquable de constater que la présence ou non d'oxygène ne modifie pas la microstructure du film puisque la croissance colonnaire débute dès le début du dépôt et que l'orientation préférentielle reste identique. Il serait sans doute intéressant d'étudier le comportement mécanique de systèmes multicouches obtenus par introduction volontaire et contrôlée d'oxygène tout au long du dépôt et ceci ouvre de nouvelles perspectives à ce travail de thèse.

L'influence de l'incorporation de l'oxygène dans les multicouches M0-1 peut également être discutée. On observe ainsi une faible cristallisation des couches de TiAl à faible épaisseur, c'est-à-dire en présence d'oxygène résiduel. Difficile d'affirmer cependant que cette mauvaise cristallisation ne provient que de la présence d'oxygène en très faibles quantités puisqu'on ne trouve pas de littérature consacrée à l'influence de l'incorporation d'oxygène sur la croissance de couches de TiAl. Il serait sans doute intéressant d'étudier à l'aide d'analyses locales, par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) par exemple, ces zones plus riches en oxygène pour étudier son influence sur l'ordre local. Quelle que soit l'origine de la mauvaise cristallisation des couches de TiAl, elle joue un rôle important sur l'orientation préférentielle des couches de (Ti,Al)N. En effet, alors qu'une orientation préférentielle (200) est obtenue pour les couches de (Ti,Al)N cubique en début de dépôt, c'est une orientation préférentielle (111)

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

qui s'établit dès lors que les couches de TiAl deviennent mieux cristallisées. A ce stade, soulignons que c'est sans doute cette relation d'orientation TiAl(111)/(Ti,Al)N (111) qui stabilise l'orientation préférentielle (111) pour la phase cubique.

D'autre part, l'azote est observé systématiquement dans les couches de TiAl censées ne pas en contenir. En comparant les images HAADF et ADF de cet échantillon, la couche de nitrure a été trouvée plus épaisse que la couche métallique, ce qui est dû au temps nécessaire au passage de la cible du mode métallique au mode empoisonné et vis-versa. En effet, durant la phase t_{ON} (quand le débit de N_2 est de 1 sccm), la pression totale ($Ar + N_2$) dans l'enceinte de dépôt atteint progressivement 0,69 Pa et baisse à 0,49 Pa durant la phase t_{OFF} (sans introduction de N_2). La montée de la pression lors du passage du mode métallique au mode empoisonné prend 20 s et seulement 12 s au chemin inverse. Le temps de transition correspond en tenant compte de ces valeurs à 10 et 27% du temps de dépôt des couches de (Ti,Al)N et de TiAl respectivement. En d'autres termes, la pression partielle de l'azote résiduel reste relativement élevée pour au moins le quart de la durée théorique de dépôt de la couche de TiAl. Cette constatation indique aussi qu'un film M0-1 ne peut être obtenu que pour des durées de dépôt de couche de TiAl suffisamment élevées. La transition de régime influence donc fortement la composition finale des films synthétisés avec la technique de RGPP.

V. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des résultats d'analyse microstructurale de films monocouches déposés à différents débits d'azote ; et de multicouches déposés par RGPP à compositions et périodes différentes. Les films monocouches en présence de l'azote comme gaz réactif croissent suivant la direction $[200]_c$ et suivant la direction $[111]_t$ en absence d'azote. Pour les films multicouches, la croissance des films M04-1 (aux deux périodes) se fait aussi suivant la directions $[200]_c$ qui devient de plus en plus marquée avec l'épaisseur. En revanche, la croissance des films M0-1 change selon la période et l'épaisseur. A $\Lambda = 10$ nm, la croissance se fait suivant la direction $[200]_c$; et on note l'absence de la phase de TiAl dans la structure du film en raison de l'épaisseur insuffisante de la couche (≈ 5 nm). A $\Lambda = 28$ nm, la direction de croissance à faible épaisseur se fait suivant $[200]_c$ avant de changer à épaisseur plus élevée mettant en évidence une relation d'épitaxie entre les plans $[111]_c$ et $[111]_t$.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

Nous avons observé une structure multicouche dans les films M04-1 mais seulement jusqu'à 400 nm d'épaisseur avant qu'elle disparaisse à cause de l'absence de l'oxygène résiduel qui a été introduit involontairement avec l'azote au début du dépôt. La croissance colonnaire a été aussi observée dans les deux films aux différentes périodes à partir du substrat, permettant d'affirmer que les croissances en mode colonnaire et multicouche sont indépendantes. En revanche, la structure multicouche a été maintenue durant tout le processus du dépôt dans le cas de M0-1 ($\Lambda 28$) où le débit d'azote variait entre 0 et 1 sccm. Cependant, les épaisseurs des couches métalliques et céramiques ne sont pas égales en raison du temps de transition de mode nécessaire à la cible pour passer du mode empoisonné au mode métallique. La présence de l'oxygène a été là aussi remarquée dans les premières couches de (Ti,Al)N ainsi que la croissance colonnaire qui commence à avoir lieu après 200-300 nm. La pulvérisation réactive à signal de commande cyclique permet donc l'obtention de revêtements multicouches ; à condition d'introduire au moins un gaz réactif périodiquement et de prévoir une épaisseur de la couche métallique suffisamment élevée pour surpasser la contrainte des temps de transition de régime.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

XXI. Références bibliographiques

- [1] Y. Pinot, M.-J. Pac, P. Henry, C. Rousselot, Y.I. Odarchenko, D.A. Ivanov, C. Ulhaq-bouillet, O. Ersen, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*. 577 (2015) 74–81. doi:10.1016/j.tsf.2015.01.044.
- [2] S. Pramod, K. Valleti, R.C. Gundakaram, S. Koppoju, S. V Joshi, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 936–946. doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.112.
- [3] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 23 (2005) 1384. doi:10.1116/1.2011400.
- [4] E.E. Fullerton, I.K. Schuller, *Phys. Rev. B*. 45 (1992) 9292–9310.
- [5] Y.M.U. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 9–14. doi:10.1016/S0257-8972(00)00674-5.
- [6] M. Gîrleanu, M.-J. Pac, O. Ersen, J. Werckmann, G. Arnold, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2042–2045. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.10.029.
- [7] Drift, *Philips Res. Repts.* 22 (1967) 267–288.
- [8] R.M. Bradley, J.M.E. Harper, D.A. Smith, R.M. Bradley, J.M.E. Harper, D.A. Smith, *J. Appl. Phys.* 64 (1986) 4160. doi:10.1063/1.337499.
- [9] D. Dobrev, *Thin Solid Films*. 92 (1982) 41–53.
- [10] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, J.E. Greene, J. Sundgren, L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2928. doi:10.1063/1.114845.
- [11] M.A. Makeev, A.L. Barabási, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 222 (2004) 335–354. doi:10.1016/j.nimb.2004.02.028.
- [12] M.A. Makeev, A.L. Barabási, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 222 (2004) 316–334. doi:10.1016/j.nimb.2004.02.027.
- [13] Q. Wei, M. Eddy, K.D. Li, L. Wang, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009). doi:10.1088/0022-3727/42/16/165304.
- [14] M. Küstner, W. Eckstein, V. Dose, J. Roth, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*. 145 (1998) 320–331. doi:10.1016/S0168-583X(98)00399-1.
- [15] F. Boydens, W.P. Leroy, R. Persoons, D. Depla, *Thin Solid Films*. 531 (2013) 32–41. doi:10.1016/j.tsf.2012.11.097.
- [16] B.F. Coil, M. Chhowalia, *Surf. Coat. Technol.* 69 (1994) 131–140.
- [17] Y. Pinot, *Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale*, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.
- [18] M.-J. Pac, Y. Pinot, S. Giljean, C. Rousselot, P. Delobelle, C. Ulhaq-Bouillet, M.-H. Tuilier, *Thin Solid Films*. 634 (2017) 96–106. doi:10.1016/j.tsf.2017.05.015.

Chapitre IV : Etudes micro et nanostructurale des revêtements

- [19] Y.Y. Wang, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 16 (1998) 3341. doi:10.1116/1.581542.
- [20] S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, M. Göken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coatings Technol.* 188–189 (2004) 331–337. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.056.
- [21] M.J. Blackburn, *The Science, Technology and Applications of Titanium*, Pergamon P, 1970.
- [22] V. Dolique, M. Jaouen, T. Cabioc'h, F. Pailloux, P. Guérin, V. Pélosin, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1–10. doi:10.1063/1.2894589.
- [23] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Films.* 197 (1991) 117–128.
- [24] S. Rong, J. He, H. Wang, C. Tian, L. Guo, D. Fu, *Plasma Sci. Technol.* 11 (2009) 38–41.
- [25] G. Abadias, Y.Y. Tse, P. Guérin, V. Pelosin, G. Abadias, Y.Y. Tse, P. Guérin, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 113519. doi:10.1063/1.2197287.
- [26] L. Hultman, J.E. Sundgren, J.E. Greene, D.B. Bergstrom, I. Petrov, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5395. doi:10.1063/1.359720.
- [27] Y. Pinot, M.-H. Tuilier, M.-J. Pac, C. Rousselot, D. Thiaudière, C. Ulhaq-Bouillet, *Thin Solid Films.* 649 (2018) 160–166. doi:10.1016/j.tsf.2018.01.024.
- [28] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6181–6185. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.027.
- [29] M. Radecka, E. Pamula, A. Trenczek-zajac, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, *Solid State Ionics.* 192 (2011) 693–698. doi:10.1016/j.ssi.2010.07.021.
- [30] M. Baben, L. Raumann, J.M. Schneider, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013). doi:10.1088/0022-3727/46/8/084002.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

Chapitre V :
Etude des
propriétés
mécaniques des
revêtements

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

I. Introduction

Les revêtements du système Ti-Al-N sont principalement utilisés pour des applications industrielles et particulièrement pour revêtir des outils de coupe. Ces derniers, souvent soumis à des conditions d'usage sévères, doivent avoir une longue durée de vie, et donc de bonnes propriétés mécaniques. Cela explique les nombreux efforts entrepris pour améliorer les propriétés des revêtements de ce ternaire. La structuration en multicouches a multiplié considérablement le nombre de possibilités, compte tenu de la modulation des couches, de la stœchiométrie des éléments de la cible et du gaz réactif. En combinant ces aspects avec les diverses techniques de dépôt et les paramètres de chacune d'elles, ce nombre devient encore plus élevé. Des films de nitrures comme TiN, (Ti,Al)N... possèdent de bonnes propriétés mécaniques qui peuvent être améliorées davantage en modifiant leur texture [1,2]. Il est connu que certaines propriétés sont dépendantes de plusieurs facteurs. Par exemple, la dureté [3] (ainsi que la ténacité [4,5]) dépend de la composition, de la densité du revêtement, des défauts du réseau cristallin, de la taille et de la distribution des grains [6], des phases présentes, de l'orientation préférentielle et de la structure cristalline [7,8]... d'où l'importance d'étudier les propriétés mécaniques des revêtements en parallèle de la caractérisation microstructurale de ces derniers.

Dans ce chapitre, nous allons, tout d'abord, analyser les contraintes résiduelles dans les différents films par DRX en utilisant la méthode de $\sin^2\psi$. On évaluera ensuite les propriétés mécaniques d'usure, résistance au rayage et dureté de certains films mono- et multicouches et leur évolution en fonction de quelques paramètres expérimentaux, à savoir le débit de l'azote injecté et l'épaisseur des bicouches des films multicouches. Nos protocoles expérimentaux ne sont pas tout à fait les mêmes que ceux utilisés dans les conditions d'usage de ces films. En effet, dans les conditions d'usage, les vitesses de coupe sont habituellement élevées, ce qui conduit à des élévations locales de température et à l'oxydation du revêtement, en créant une couche d' Al_2O_3 [9] pour les films (Ti,Al)N et TiO_2 pour les films TiN. Dans ce travail, nous avons voulu étudier le comportement de nos revêtements sans qu'il soit influencé par la présence d'une couche d'oxyde, ce qui nous a amené à utiliser des vitesses lentes de passage et des billes d'alumines pour étudier le frottement (voir chapitre II). Concernant les films monocouches qui nous servent de références, seule l'influence du débit d'azote injecté lors du dépôt sur le comportement mécanique sera étudiée. Pour les films multicouches, on étudiera l'influence de la modulation (période) et du débit d'azote injecté entre les différentes couches, ou autrement dit, de la nature des couches alternantes (multicouche métal/céramique ou

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

céramique/céramique). A partir de ces études et des résultats du chapitre IV, nous essaierons d'établir et de comprendre la relation entre la structure des films (dépendante des paramètres de dépôt) et les propriétés mécaniques obtenues. Rappelons que les films monocouches (références) sont notés en fonction du débit d'azote injecté ; R0, R04 et R1 pour des débits respectivement de 0, 0,4 et 1 sccm. Les films multicouches ont respectivement une notation de M0-1 et M04-1 pour TiAl/(Ti,Al)N et (Ti,Al)N_{0,4}/(Ti,Al)N.

II. Analyse des contraintes résiduelles par DRX

Les contraintes résiduelles dans les films minces peuvent avoir une influence sur les propriétés mécaniques de ces derniers [3]. Nous avons donc analysé les contraintes résiduelles par la méthode de $\sin^2\psi$ expliquée au chapitre 2. Le tableau suivant montre les contraintes dans la phase (200)_c et le paramètre de maille libre de contraintes correspondant à cette direction de croissance pour les échantillons déposés sur substrat de Si.

	Epaisseur du film (nm)	σ (GPa)	a_0 (Å)
R1	2000	-4,4 ± 0,3	4,203 ± 0,002
R04	2000	-6,5 ± 0,4	4,214 ± 0,002
M04-1 (Λ12)	2200	-3,5 ± 0,5	4,204 ± 0,002
M04-1 (Λ34)	1550	-5,5 ± 0,2	4,222 ± 0,001
M0-1 (Λ10)	2000	-4,8 ± 0,3	4,206 ± 0,002
M0-1 (Λ28)	2100	-5,9 ± 1,1	4,222 ± 0,007

Tableau 16 : Contraintes résiduelles et a_0 dans les différents films analysés par DRX

Ces résultats montrent que les contraintes présentes dans les films sont des contraintes élevées en compression, le film le moins contraint étant la multicouche (M04-1 (Λ 12)). Ces valeurs sont conformes aux ordres de grandeur répandus dans la littérature pour les revêtements de ce

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

système [10–12]. Les contraintes internes au sein des films minces sont principalement dues aux différences des coefficients d'expansions linéaires (le coefficient d'expansion thermique de (Ti,Al)N n'est pas encore connu, mais il peut être au moins estimé approximativement à $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en se basant sur l'interpolation linéaire des coefficients d'expansion de TiN ($9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et AlN ($5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [12] entre le substrat et le film [13]). Des études ayant traité l'interdépendance des contraintes internes et de la texture ont révélé que les paramètres de dépôts comme la température du substrat, le bias, la puissance du magnétron, l'énergie des particules bombardées et la pression partielle des gaz injectés influencent l'état des contraintes et la texture des films. A titre d'exemple, quelques auteurs ont affirmé que la texture (002) apparaît dans les films avec des contraintes faibles [14]. Pour les films monocouches, le film R04 est plus contraint, donc présente un paramètre de maille (200)_c légèrement plus grand, cette variation provient probablement de la variation de la pression partielle de l'azote qui est inférieure pour ce film (tous les autres paramètres de dépôts étant inchangés, cf. chapitre III, section V-3). Ce résultat est en accord avec d'autres travaux où il a été trouvé que le paramètre de maille augmente quand le débit d'azote injecté diminue [15].

Concernant les films multicouches M04-1, on observe une différence de 2 GPa entre les deux périodes. Le film à grande période est plus contraint que celui à petite période. Même si, comme déjà observé et discuté au chapitre précédent, la partie supérieure des deux films ne fait plus apparaître d'alternance de couche, la fluctuation du débit d'azote injectée et par conséquent la pression totale de l'enceinte est programmée pour toute la durée du dépôt ; il se peut que cette fluctuation soit à l'origine des différences des contraintes dans ces deux films. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux sur des films multicouches TiN/TiAlN où les contraintes résiduelles sont plus importantes à grandes périodes [13].

Pour les films multicouches M0-1, on retrouve que les contraintes sont plus élevées pour la grande période à $\Lambda = 28 \text{ nm}$. Pour cette composition, on ne peut pas faire une comparaison directe des contraintes en fonction de la bicouche puisque le revêtement multicouche M0-1 ($\Lambda=10 \text{ nm}$) ne contient pas de couches métalliques TiAl d'après la diffraction de rayons X. Ce film contient certes une alternance de couches, mais pas de couches de (Ti,Al)N et de TiAl, mais plutôt de (Ti,Al)N et (Ti,Al)N_z avec des valeurs de z inconnues et qui sans doute évoluent au cours du dépôt.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

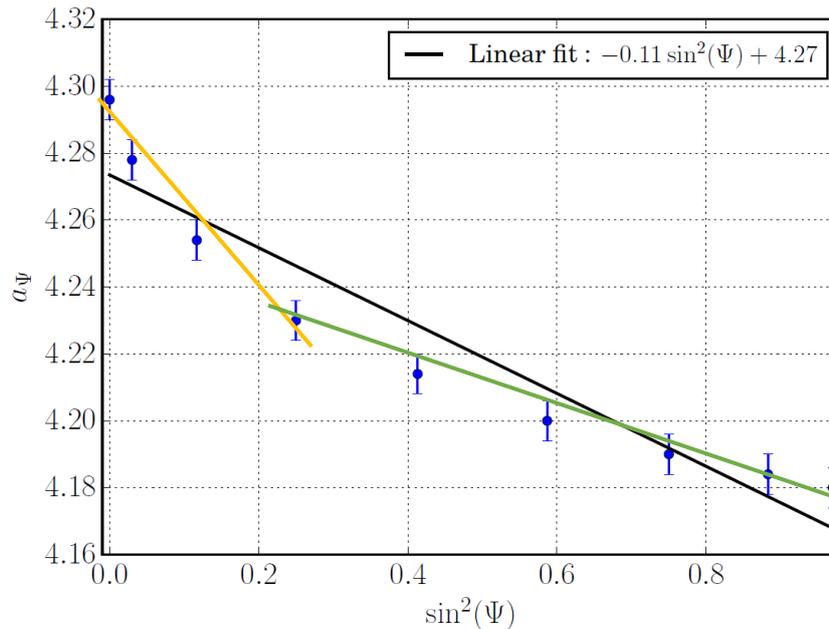


Figure 61 : Evolution du paramètre de maille en fonction de ψ sur un film R04 de $e = 800$ nm

La Figure 61 montre un exemple de courbe de la variation du paramètre de maille en fonction de l'angle ψ . En principe, les points devraient former une droite dont la pente nous permet d'extraire la valeur des contraintes dans le film suivant la direction (200)c. Néanmoins, il est fréquent d'avoir un ensemble de points formant deux courbes à deux pentes différentes (Figure 61). Ceci s'explique par le fait que les contraintes tendent à varier avec l'épaisseur du film [16]. Cela veut dire que les contraintes à l'interface substrat/film sont plus importantes que celles près de la surface, ce qui provient du fait que les énergies de surface des deux matériaux ne sont pas les mêmes. Il est donc important de préciser que les résultats montrés au Tableau 16 sont issus du fit linéaire des deux courbes (droite noire).

III. Comportement mécanique des films R0, R04, R1

Les principaux mécanismes de frottement et d'usure d'un revêtement sont dépendants des propriétés d'adhésion et des déformations plastiques, qui dépendent à leur tour des caractéristiques des surfaces (énergie de surface, rugosité,...) et des matériaux (module d'élasticité, dureté,...). L'usure induite par un corps frottant, conduit à la création de débris qui vont adhérer aux surfaces avec possibilité de transfert de matière sur le corps frottant ou sortir de la zone de contact ou rouler sous le corps frottant. Des théories plus avancées ont été proposées pour décrire le problème du frottement entre solides parmi lesquelles on trouve la théorie du troisième corps [17]. Les particules et débris d'usure constituent un troisième corps

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

qui va séparer les deux solides initialement en contact et va influencer le degré de dégradation du revêtement.

Lors d'un test de rayure, sous la pointe chargée progressivement, la dégradation du film dépend de la déformation plastique du revêtement et du substrat. En effet, durant l'essai, le film est sollicité en compression devant la pointe et en traction derrière cette dernière [18,19]. Il existe 3 modes principaux d'endommagement : la fissuration, l'écaillage et la délamination. Dans le cas d'un revêtement dur sur un substrat mou, la déformation importante subie par le substrat permet d'obtenir des charges critiques, pour lesquelles l'endommagement apparait, plus importantes que dans le cas d'un substrat dur, ce qui est notre cas avec les substrats en acier rapide.

Dans un premier temps, nous avons testé les films monocouches références R0, R04 et R1 d'épaisseur 2 μm réalisés avec des débits d'azote différents.

1. Usure des films

La Figure 62 montre l'évolution du coefficient de frottement μ entre une bille d'alumine (diamètre de 6 mm) et le film, sous une force de 1 N. Plusieurs essais ont été réalisés sur chaque échantillon ensuite une moyenne a été faite pour montrer l'allure générale.

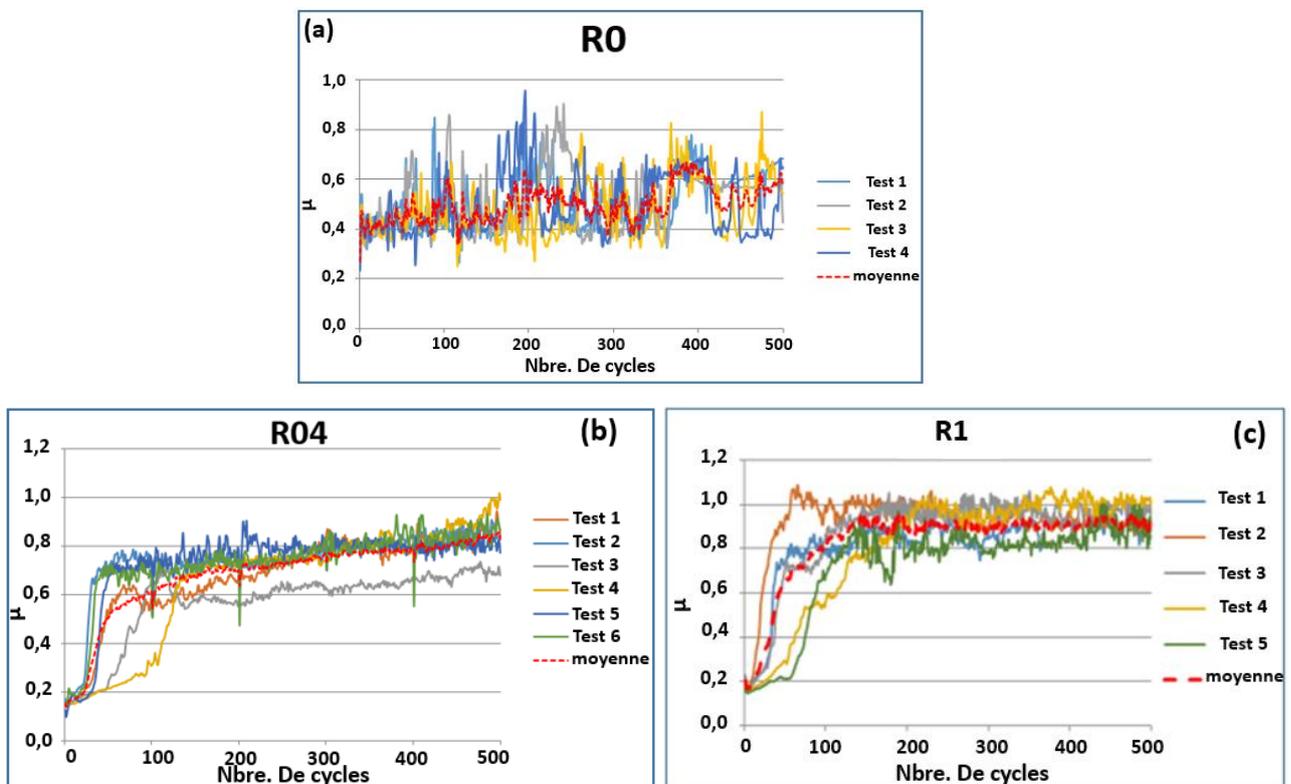


Figure 62 : Evolution du coefficient de frottement pour les films monocouches à $e = 2 \mu\text{m}$ sous une force de 1 N

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

Pour R1, le coefficient de frottement augmente rapidement sur une 50^{ème} de cycles pour atteindre des valeurs proches de 0,9 et s'y stabilise à partir d'une 100^{ème} cycle. La Figure 63–c montre que la majorité des débris est transférée au bord de la trace.

Pour l'échantillon R04, le coefficient de frottement commence à une valeur de 0,18, comme pour R1, augmente rapidement sur une 50^{ème} cycles pour atteindre des valeurs voisines de 0.7, et ensuite continue d'augmenter légèrement durant tout l'essai. Les valeurs de μ sont légèrement plus faibles que celles obtenues pour le film R1 malgré la similitude de leur composition dont les résultats sont reportés au chapitre IV. Quant à l'échantillon R0, le coefficient de frottement moyen est proche de 0,5 (0,4 dans les premiers passages), donc inférieur aux deux nitrures et nous remarquons la création de beaucoup de débris. Le nombre important de débris explique la fluctuation du signal autour de la valeur moyenne. On peut supposer que les débris glissent sous la bille et/ou s'étalent dans le sillon (Figure 63-a), ce qui pourrait expliquer en partie la plus faible valeur du coefficient de frottement.

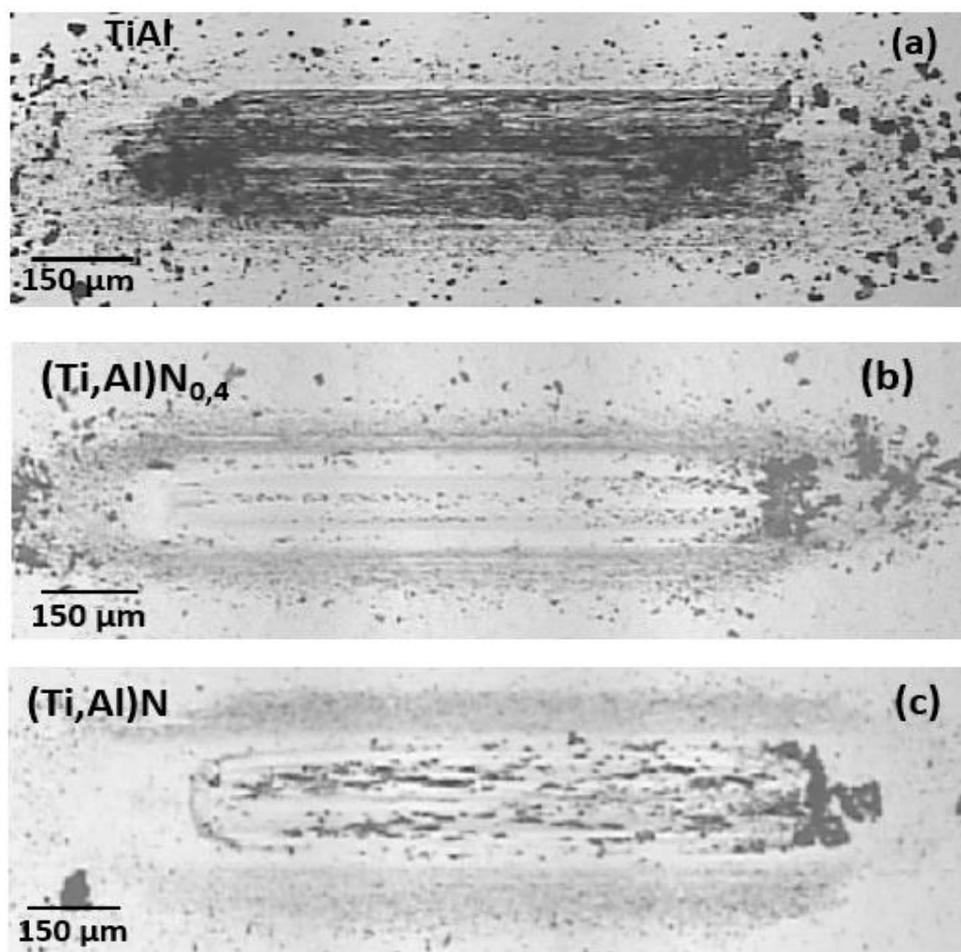


Figure 63 : Images par microscopie optique de la piste de frottement à la fin des 500 cycles : a- R0, b- R04 et c- R1

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

2. Tests de rayure

Le deuxième test tribologique a pour objectif d'analyser le comportement au rayage et l'adhésion du revêtement caractérisés, dans ce travail, par les 2 charges Lc1 et Lc2 expliquées au chapitre 2 (section V.2.2). Le Tableau 17 présente les valeurs obtenues lors du rayage des trois films monocouches.

	Lc1 (N)	Lc2 (N)
R0	-	-
R04	4 ± 1	9 ± 1
R1	8 ± 1	19 ± 1

Tableau 17 : Charges critiques Lc1 et Lc2 mesurées pour les films monocouches

L'endommagement du film de nitrure R04 commence pour des valeurs faibles voisines de 4 N. La Figure 64 montre que cet endommagement se fait par chevrons. Un écaillage cohésif apparaît à des charges de l'ordre de 8 N très rapidement suivi par un écaillage adhésif et la détérioration du revêtement aux alentours de 10 N. Dans certains cas (non montrés ici), nous avons observé une fissuration sur les bords de la trace sûrement due aux efforts en flexion, et qui accélère la décohésion du revêtement.

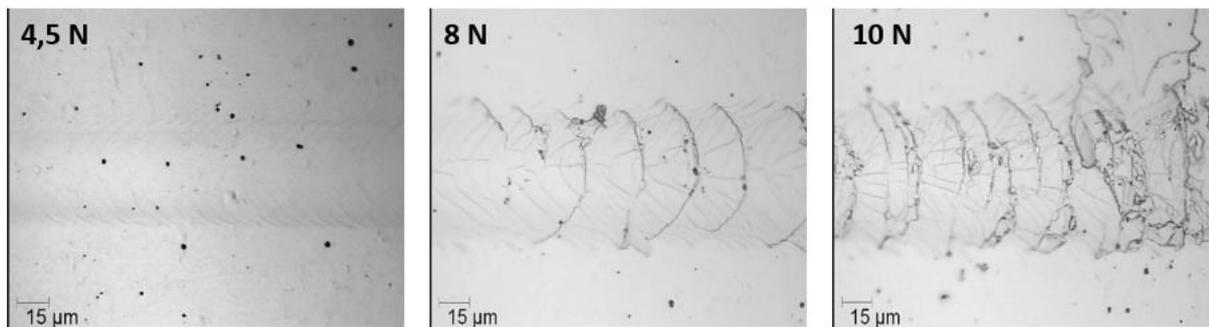


Figure 64 : Images de microscopie optique sur une trace du test de rayure du film R04

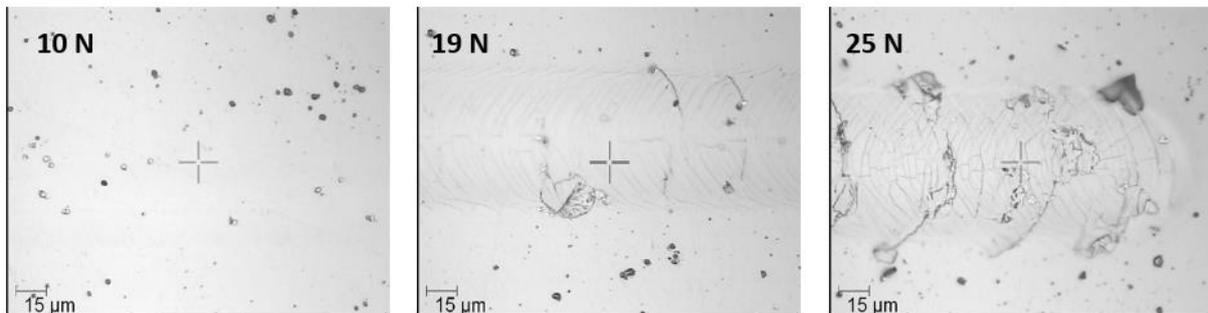


Figure 65 : Images de microscopie optique sur une trace du test de rayure du film R1

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

Le comportement du film R1 suite au rayage, est semblable mais les charges critiques diffèrent (Figure 65). En effet, il existe un écaillage cohésif puis adhésif mais obtenus pour des charges plus élevées que précédemment. La ténacité de R1 est donc supérieure à celle de R04. Il est courant d'observer une meilleure résistance au rayage pour les films moins contraints, ce qui est notre cas puisque le film R1 affiche 2 GPa de moins de contraintes internes. Si on se réfère aux travaux de *Wiedemann et al.* [20] sur le système Ti-B-N, une augmentation du débit d'azote conduit à une diminution des contraintes internes des films, mais il ne note pas d'influence sur la valeur de Lc_2 . Dans notre système, on retrouve que l'augmentation du débit d'azote engendre une diminution des contraintes internes qui conduit à une augmentation de Lc_2 , ce qui est en accord avec bon nombre de travaux où il est relaté qu'une augmentation de contraintes induit des charges critiques plus faibles.

Concernant l'échantillon R0, la Figure 66 montre un exemple de traces obtenues après un test de rayure sur un film déposé à partir d'une cible TiAl sans introduction d'azote. Tous les essais réalisés ont montré que dès que la pointe touche le revêtement, il apparaît une trace qui devient de plus en plus large lorsque la charge augmente. Vers 4 N des endommagements apparaissent, puis lorsque les efforts dépassent 10 N des fissures (ou de fortes déformations) apparaissent par chevrons hors de la trace dues aux contraintes compressives devant la pointe. Jusqu'à 30 N, on observe de la déformation plastique sans écaillage ni délamination.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

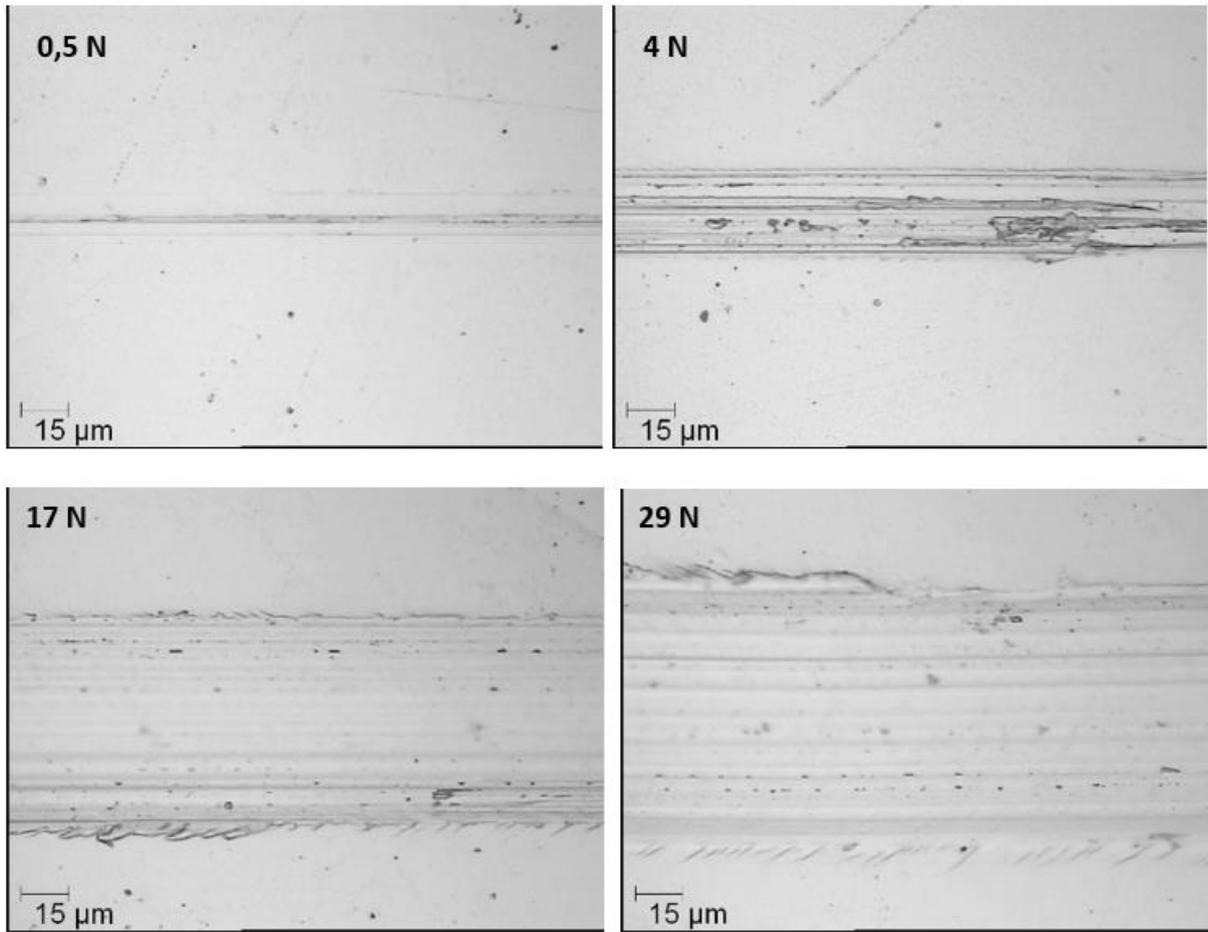


Figure 66 : Endommagement du film R0 par déformation plastique

3. Tests de nanoindentation

La Figure 67 montre les résultats de nanoindentation Berkovich réalisés sur les films monocouches R0, R04 et R1.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

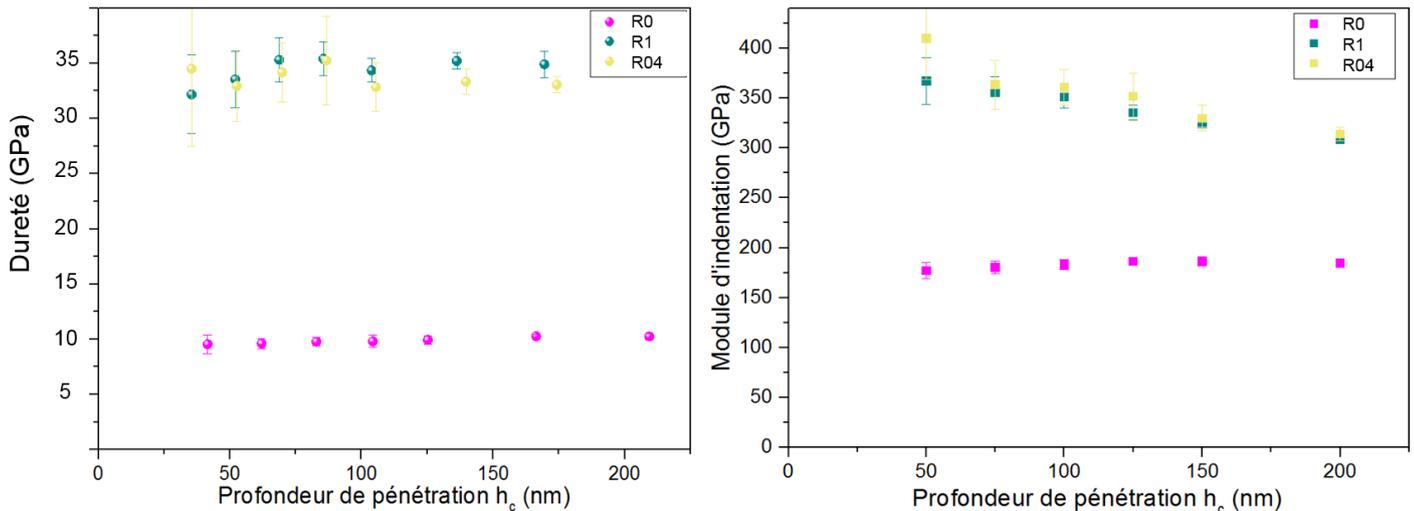


Figure 67 : Duretés et modules d'élasticité des films monocouches en fonction de la profondeur de pénétration

Il est clair d'après les deux graphes que les deux revêtements céramiques (en jaune et vert sur le graphe) sont plus durs et plus rigides que le film métallique de TiAl ; ceci est dû principalement aux liaisons covalentes formées par la présence d'azote. La dureté de ces films est de l'ordre de 35 ± 5 GPa sur toute la gamme de profondeurs de pénétration étudiée lors du test. Tandis que le film métallique R0 (réseau quadratique) a une dureté plus faible de l'ordre de $10,0 \pm 0,5$ GPa. Des résultats similaires ont été trouvés par plusieurs auteurs [3,21,22]. Concernant le module d'élasticité, les valeurs diminuent continument avec la profondeur d'indentation pour les films de nitrures à cause de l'effet du substrat Si dont la dureté est plus faible que celle des nitrures (autour de 166 GPa [3]).

4. Synthèse des résultats mécaniques des films monocouches

Après avoir réalisé les différents tests mécaniques sur les films monocouches, les résultats peuvent être récapitulés comme suit :

- Le coefficient de frottement du film métallique R0 est plus faible que celui des films céramiques R04 et R1 malgré la présence de débris en grande quantité dans le sillon d'usure, rappelons que ces débris sont de faible dureté ;
- La plasticité de R0 influence son adhésion au substrat ; ce film ne se délamine pas pour des efforts inférieurs à 30 N ;
- Les dépôts de nitrures métalliques R04 et R1 sont remarquablement plus durs grâce à l'azote, qui fait que le matériau contient des liaisons covalentes le rendant plus dur [23] que TiAl qui contient uniquement des liaisons métalliques.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

IV. Films multicouches M04-1

1. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période

1.1. Frottement

L'un des objectifs principaux de la thèse a été d'étudier le comportement tribologique des revêtements multicouches réalisés avec la technique RGPP et le comparer avec des revêtements monocouches où le débit du gaz réactif injecté est constant durant toute la durée du dépôt. Ce comportement mécanique est susceptible de changer en changeant la période. La Figure 68 montre l'évolution du coefficient de frottement pour les 2 périodes ($\Lambda = 12$ nm et $\Lambda = 34$ nm) sur 500 cycles.

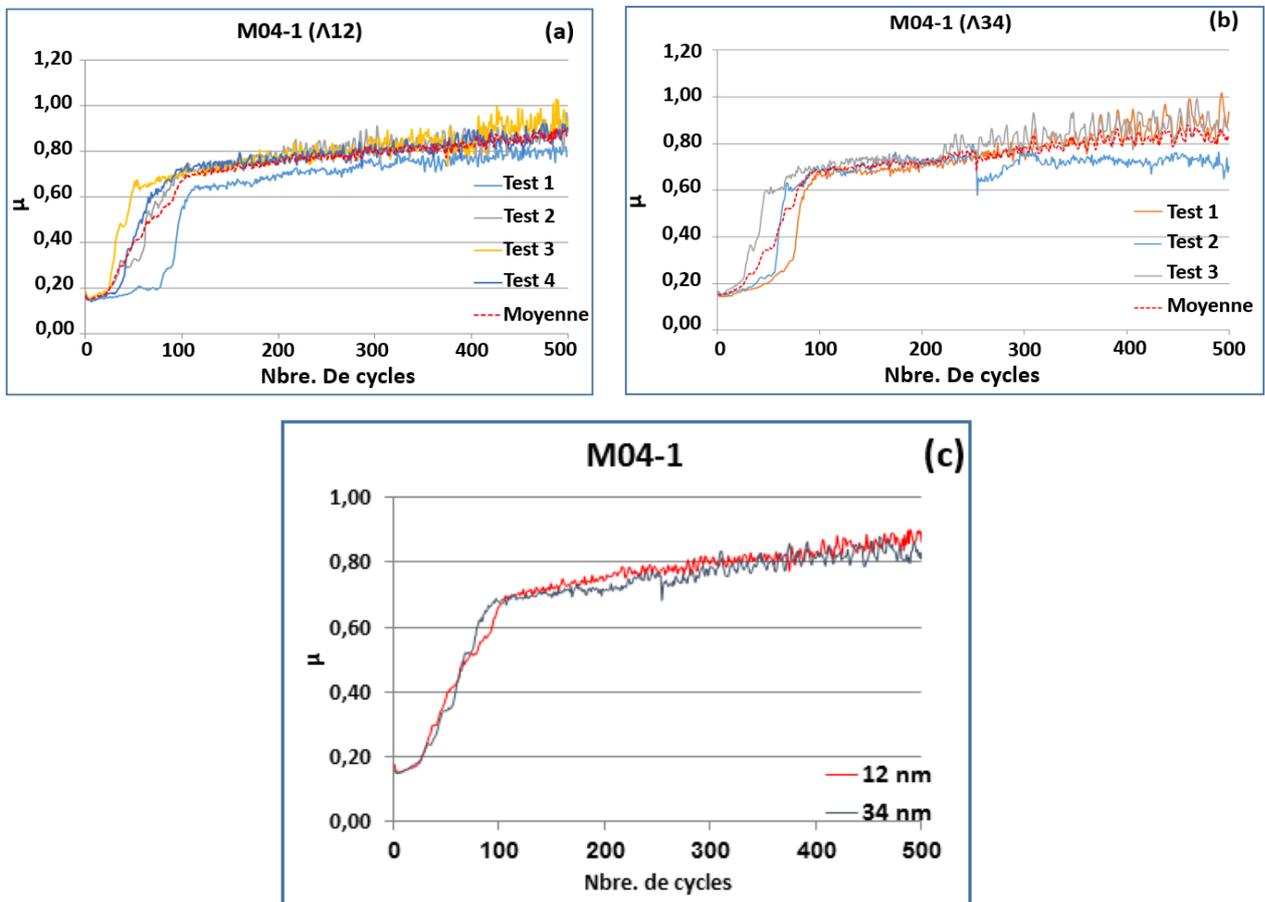


Figure 68 : Evolution du coefficient de frottement des films M04-1 : a : ($\Lambda 12$) ; b : ($\Lambda 34$) ; c : moyennes

Quelle que soit la période des films M04-1, le coefficient de frottement est faible, de l'ordre de 0,18 pour les premiers cycles, puis il augmente rapidement pendant les 100 premiers cycles pour atteindre une valeur de 0,7. Au-delà, il continue d'augmenter mais plus faiblement pour arriver à 0,9 à 500 cycles. Ce comportement identique quelle que soit la période s'explique par les résultats de microscopie électronique en transmission qui montrent que les deux films sont

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

identiques en surface (voir chapitre IV section III) puisque l'architecture multicouche n'existe que pour les premiers 500 nm de croissance des films..

1.2. Tests de rayures

Le Tableau 18 présente les valeurs moyennes Lc1 et Lc2 mesurées pour les films M04-1 aux deux périodes :

	Lc1 (N)	Lc2 (N)
$\Lambda = 12 \text{ nm}$	10 ± 1	26 ± 1
$\Lambda = 34 \text{ nm}$	10 ± 1	15 ± 1

Tableau 18 : Lc1 et Lc2 des revêtements multicouches M04-1 aux périodes de 12 nm et 34 nm

On remarque d'après ces résultats que les premières fissures apparaissent à peu près à la même charge dans les deux films (Figure 69-a et Figure 70-a), ce qui s'explique, comme pour le coefficient de frottement, aux similitudes des deux structures en surface. On observe aussi un phénomène d'écaillage pour les deux films mais qui apparait à des charges plus faibles pour le dépôt de grande période M04-1 ($\Lambda 34$). De plus, cet écaillage est cohésif pour le film à petite période tandis qu'il est adhésif suivi d'une délamination complète pour le film à grande période comme le montre la Figure 70-b.

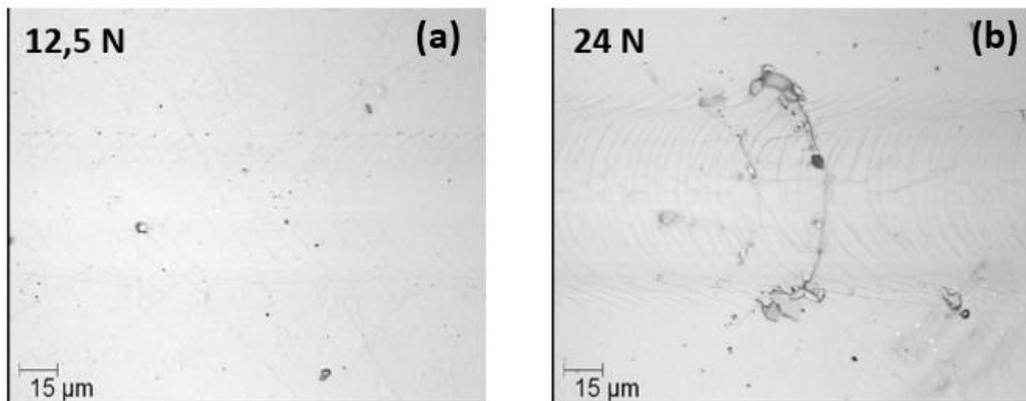


Figure 69 : Images microscopiques du film M04-1 ($\Lambda 12$) rayé

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

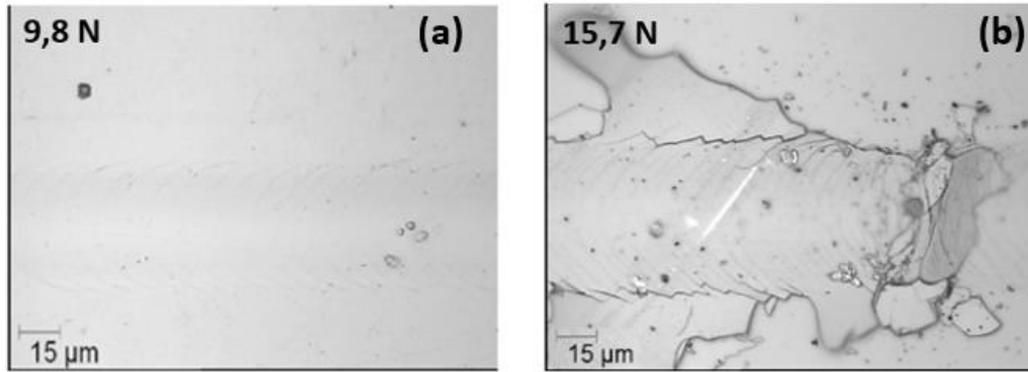


Figure 70 : Images microscopiques du film M04-1 (Λ34) rayé

1.3. Nano-indentation

Les derniers tests mécaniques réalisés sur ces films multicouches céramiques/céramiques sont les tests de nano-indentation. La Figure 71 présente les résultats de dureté ainsi que les modules d'indentation obtenus en fonction des profondeurs de pénétration.

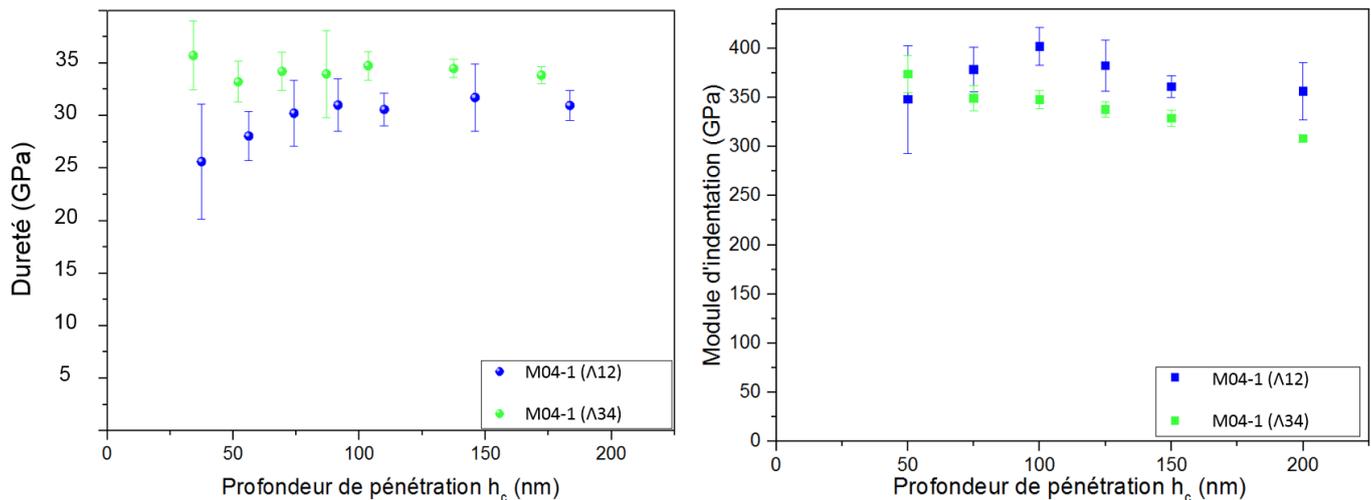


Figure 71 : Duretés et module d'élasticité des films M04-1 (Λ12) et (Λ34)

L'évolution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration diffère d'un film à l'autre ; pour le film à grande période, elle commence à une valeur de $35,0 \pm 3,0$ GPa pour une profondeur de pénétration de 40 nm puis se stabilise à une valeur proche de $32,0 \pm 1,5$ GPa pour le reste des profondeurs de pénétration mesurées. Pour le film à petite période, la dureté est légèrement inférieure ; elle est de $25,5 \pm 5,0$ GPa pour une profondeur de pénétration de 40 nm puis augmente à $30,0 \pm 3,0$ GPa. Cette différence de dureté peut provenir de la différence des contraintes dans les deux films ; elles sont en effet plus élevées dans le film à grande période

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

($-5,5 \pm 0,2$ GPa contre $-3,5 \pm 0,5$ GPa dans le film à petite période). En tenant compte des incertitudes, les duretés obtenues sont du même ordre de grandeur pour les deux films. On remarque aussi que les incertitudes sur les valeurs de dureté du film à basse période sont souvent plus importantes que celles du film à grande période. A ce stade, il convient de noter que les valeurs obtenues sur l'échantillon M04-1 ($\Lambda 12$) sont à considérer avec précaution car nous un phénomène de délamination partielle du revêtement a été observé pour cet échantillon. Le module d'élasticité suit la même évolution pour les deux échantillons avec des valeurs comprises entre 350 et 400 GPa pour le film M04-1 ($\Lambda 12$) et entre 320 et 370 GPa pour le film M04-1 ($\Lambda 34$), ce résultat montre que le film à grande période est légèrement moins rigide que celui à petite période. De plus, le module d'élasticité diminue avec la profondeur de pénétration montrant un effet du substrat. L'effet du substrat semble influencer les deux films multicouches de la même manière prouvant encore une fois que la similitude microstructurale sur la partie supérieure des deux revêtements est à l'origine de la ressemblance de leurs comportements mécaniques.

2. Synthèse des résultats sur les films M04-1

Les résultats ont montré des coefficients de frottements du même ordre de grandeur et suivant des évolutions similaires, c'est-à-dire un début où μ a une valeur faible de l'ordre de grandeur de celui de TiN ($\approx 0,18$) puis augmente rapidement lors des 100 premiers cycles à des valeurs aux alentours de 0,8 ; cette augmentation est due principalement à la substitution d'atomes de Ti par des atomes d'Al dans la maille TiN générant des débris dès les premiers cycles de frottement conduisant ainsi à une élévation rapide du coefficient de frottement. L'absence de différence entre les deux comportements à l'usure provient du fait que les deux films ont la même stœchiométrie au moins sur la moitié supérieure du film du côté de la surface. Concernant les charges critiques mesurées lors des tests de rayure, une différence existe au niveau de la charge de délamination du film qui est plus faible pour le film à période de 34 nm en raison de ses contraintes résiduelles qui sont supérieures de 2 GPa par rapport au film de période 12 nm. La dureté elle, est assez élevée dans les deux films ; celle du film à grande période est légèrement supérieure et pourrait s'expliquer pour la même raison à savoir des contraintes internes supérieures.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

V. Films multicouches M0-1

Les observations en microscopie électronique en transmission du film multicouche composé d'une alternance de couches métalliques et céramiques ont montré que la structure multicouche existe jusqu'à la surface. Dans cette section, nous allons étudier mécaniquement deux films multicouches M0-1 de même composition à deux périodes différentes : $\Lambda = 10$ nm et $\Lambda = 28$ nm et comparer les résultats avec ceux des films multicouches M04-1.

1. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la période

1.1. Frottement

La Figure 72 montre l'évolution du coefficient de frottement des deux revêtements de périodes différentes. Pour les deux périodes, le coefficient de frottement durant les tous premiers cycles est faible comme pour les films M04-1. Ce résultat est logique puisque lors de la programmation de l'alternance des couches, le dépôt se termine (donc en surface) par une couche de nitrure. Lorsque le nombre de cycle augmente, les comportements diffèrent en fonction de la période. Pour la petite période, le coefficient de frottement augmente durant les 30 à 50 premiers cycles pour atteindre une valeur de l'ordre de 0,5 où il se stabilise. Ce revêtement s'use de manière similaire à TiAl monocouche, ce qui est surprenant puisqu'il semble aux vues des résultats de DRX que pour les petites périodes il n'y ait pas de TiAl pur. Il semble donc que l'existence d'une couche avec une plus faible proportion en azote contrôle le comportement à l'usure. Pour l'échantillon à grande période, le coefficient de frottement augmente davantage que pour le film de petite période, il atteint une valeur proche de 0,7 donc inférieure aux échantillons de nitrures M04-1. On remarque également (Figure 72-b) des chutes brutales sur très peu de cycles du coefficient de frottement. Elles sont probablement dues au fait que la bille sur certains cycles frotte sur des couches de TiAl au coefficient de frottement plus faible. En conclusion, pour les deux revêtements, la présence d'une couche pauvre en azote (petite période) ou de TiAl (grande période) gouverne le comportement à l'usure. Ce résultat est confirmé par les panoramiques où on observe des traces s'apparentant à celle observée pour la monocouche R0 de TiAl (Figure 73) et la présence de plus de débris sûrement de TiAl dans la trace du film de grande période. La meilleure résistance à l'usure est obtenue pour le film de petite période qui présente plus d'interfaces, et on retrouve bien que les liaisons métalliques ne sont pas favorables aux propriétés mécaniques. Une meilleure résistance à l'usure pour des films de petites périodes a déjà été observée dans d'autres études de films de notre système [24] et dans d'autres systèmes tels que CrN/TiN [25].

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

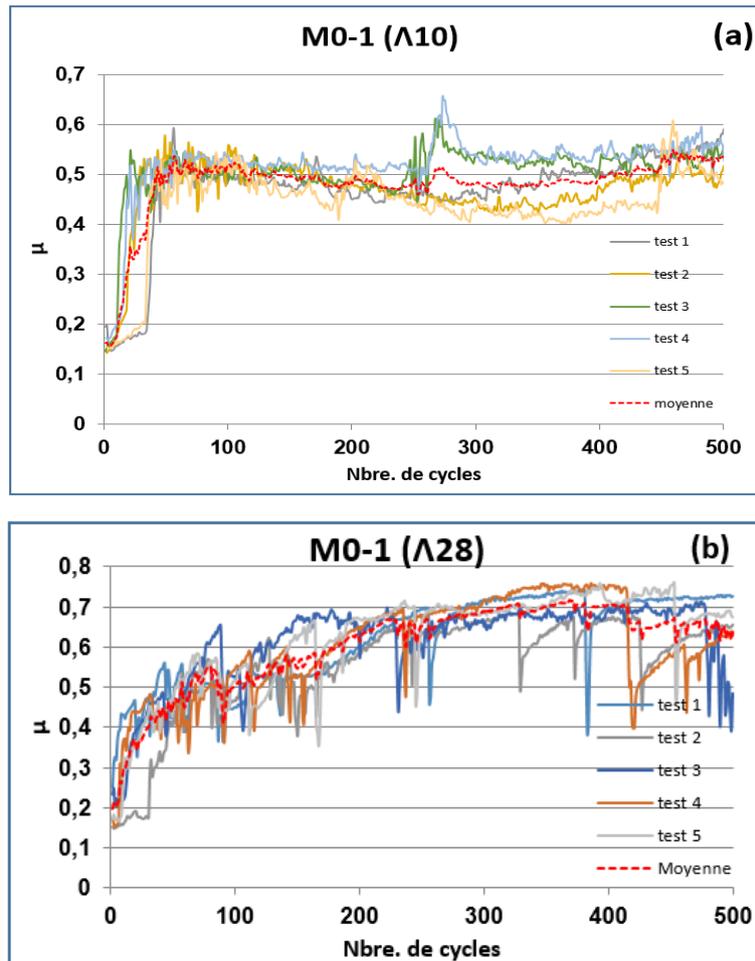


Figure 72 : Evolution de μ dans les films M0-1 : (a) : $\Lambda=10$ et (b) : $\Lambda=28$

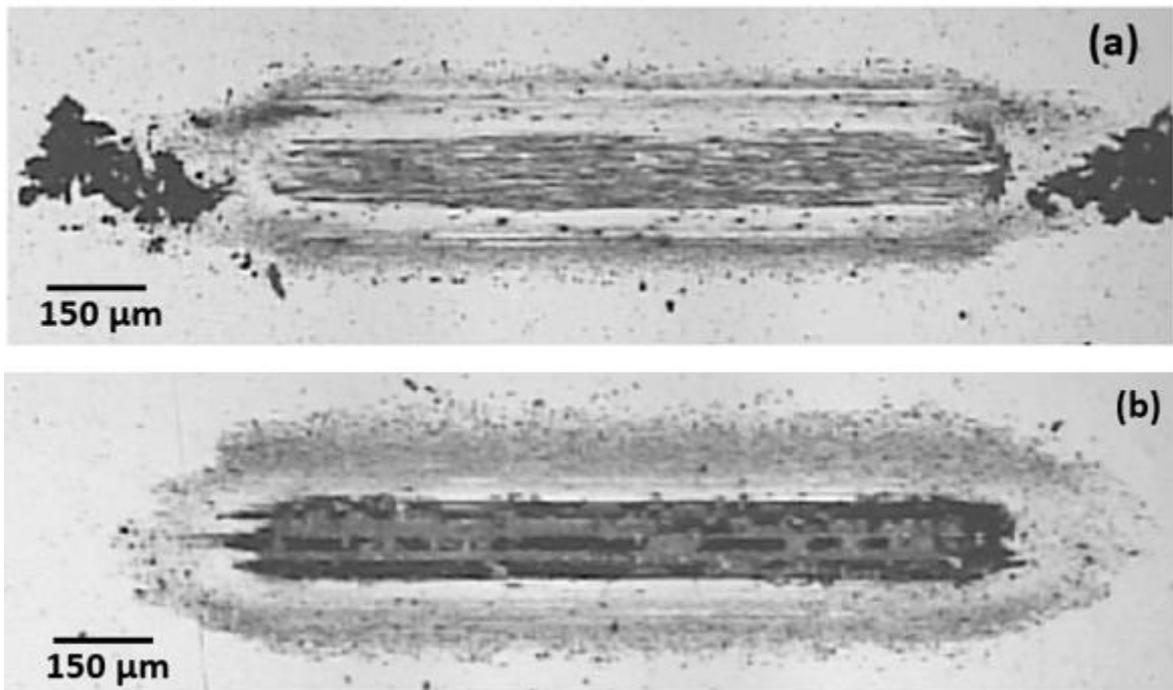


Figure 73 : Images panoramiques de tests de frottement sur les films multicouches M0-1 ; a : ($\Lambda=10$), b : ($\Lambda=28$)

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

Il est à noter que les essais de frottement présentés ici ont été réalisés sur un autre échantillon que celui utilisé pour les essais de rayure car malheureusement l'échantillon de base a été détérioré entre temps, mais les conditions de dépôts sont identiques.

1.2. Test de rayure

Les tests de rayure réalisés sur les films multicouches montrent un comportement différent selon la période (Tableau 19).

	Lc1 (N)	Lc2 (N)
$\Lambda = 10 \text{ nm}$	9 ± 1	-
$\Lambda = 28 \text{ nm}$	17 ± 1	30 ± 0

Tableau 19 : Résultats de Lc1 et Lc2 des revêtements multicouches M0-1 à $\Lambda = 10 \text{ nm}$ et $\Lambda = 28 \text{ nm}$

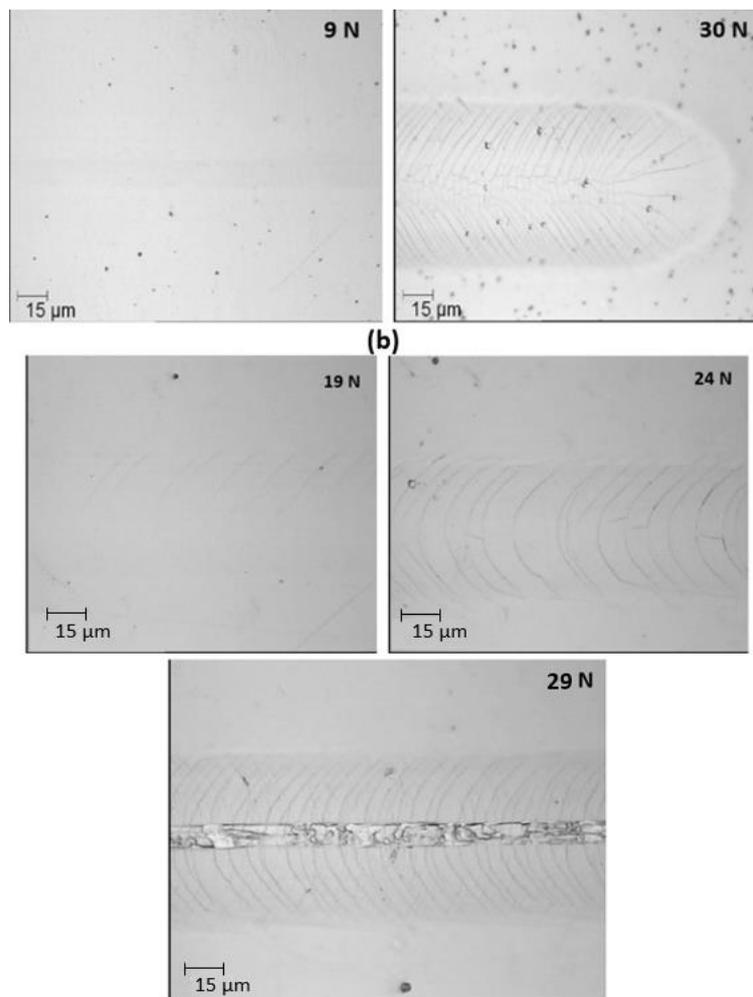


Figure 74 : Images sous différentes charges lors de tests de rayure sur des films M0-1 : a : $\Lambda=10 \text{ nm}$ et b : $\Lambda=28 \text{ nm}$

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

Sur le film de $\Lambda = 10$ nm, les premières fissures apparaissent vers 9 N mais le film ne délamine pas pour des charges de 30 N. Pour le film à grande période ($\Lambda = 28$ nm), l'endommagement commence pour une charge supérieure de l'ordre de 17 N. Lorsque cette charge augmente, la densité linéique de fissure augmente puis apparaît un endommagement au centre de la trace probablement due encore une fois à la présence d'une plus grande concentration de liaisons métalliques. Le point commun entre les deux revêtements est qu'ils présentent le même type de rupture : fissuration par arcs semi-circulaires formés derrière l'indenteur. Ce type de rupture est caractéristique d'une bonne adhérence [19].

1.3. Tests de nano-indentation

La Figure 75 montre les résultats obtenus à différentes profondeurs de pénétration. Les deux revêtements de cette composition de 2 μm d'épaisseur montrent des duretés faibles par rapport à la composition M04-1. En effet, le film de période 10 nm a une dureté de l'ordre de 23 ± 2 GPa tandis que celle du film de période 28 nm est plus faible de l'ordre de 10 ± 4 GPa à une profondeur de 40 nm et 15 ± 2 GPa pour des profondeurs plus importantes. Ces faibles duretés proviennent principalement des couches de TiAl (ou de (Ti,Al)(N) très pauvres en azote pour le film de $\Lambda = 10$ nm) qui rendent les films moins durs. Sur ce type d'empilement, la dureté est plus forte aux petites périodes où le nombre d'interface est plus grand, ce qui est accord avec la loi de Hall and Petch (expliquée en synthèse du chapitre).

Les valeurs du module d'élasticité sont également plus faibles que celles obtenues pour les films M04-1, puisque les couches de TiAl sont moins rigides.

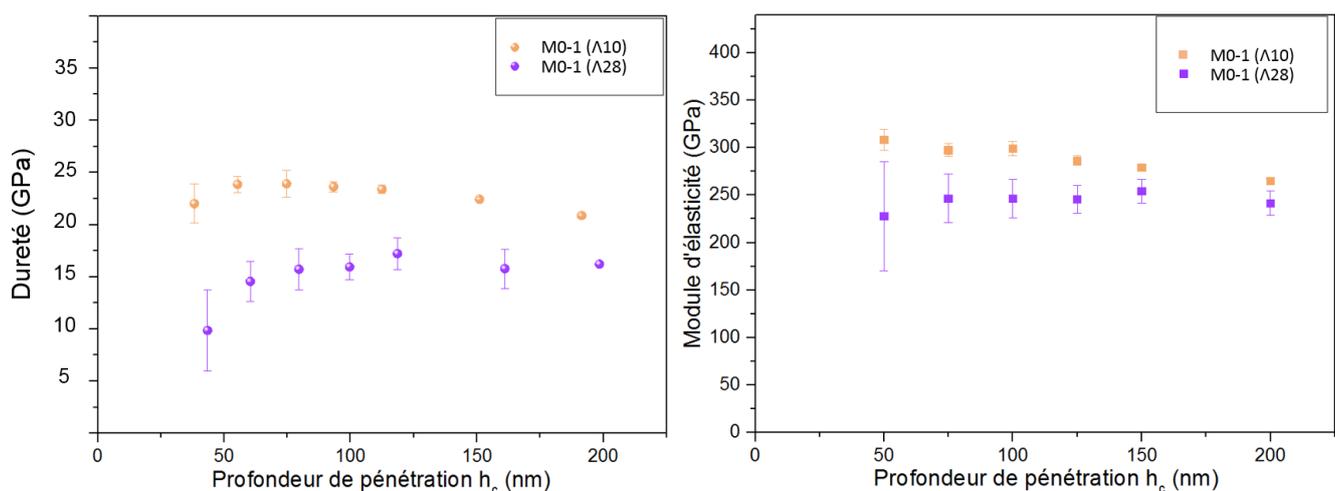


Figure 75 : Résultats de duretés et modules d'élasticité des films multicouches M0-1 en fonction de la profondeur de pénétration

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

2. Synthèse des résultats sur les films M0-1

Les revêtements multicouches M0-1 présentent des propriétés mécaniques différentes de celles observées dans le cas des multicouches M04-1. En effet, ils :

- présentent des coefficients de frottement moins élevés dus à la présence des couches métalliques de TiAl ou pauvres en azote. A grande période, on observe un comportement à l'usure moyen entre les comportements des films monocouches R0 (TiAl) et R1 (Ti,Al)N;
- ont une bonne ténacité, le film de grande période est moins tenace que le film de petite période en raison de contraintes résiduelles plus élevées ;
- possèdent des duretés faibles à cause des couches de TiAl ou pauvres en azote. Le film de petite période est plus dur que le film de grande période en raison du nombre d'interfaces plus élevé.

VI. Discussion sur l'influence de la nanostructure sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de sept échantillons ont été présentées dans ce chapitre dont trois sont des monocouches de références (R0, R04 et R1) et quatre des multicouches (deux compositions M0-1 et M04-1, chacune à deux périodes).

Pour les films monocouches références, le coefficient de frottement a été trouvé le moins élevé pour le film métallique TiAl en raison de sa plasticité. En termes d'adhésion, le film R1 a été trouvé plus tenace que le film R04, ce résultat peut être attribué à la différence des contraintes résiduelles dans les deux films. Les charges critiques L_{c1} et L_{c2} sont connues pour diminuer quand les contraintes résiduelles sont élevées [26]. De façon générale, les contraintes résiduelles en compression générées dans un revêtement sont bénéfiques pour le comportement mécanique de ces derniers vu qu'elles contribuent à la densification de la microstructure ; cependant, des contraintes en compression très élevées engendrent une réduction de l'adhésion du film et une diminution de sa résistance à l'usure [25,27]. En termes de dureté, le film monocouche R0 s'est avéré le moins dur. Les deux films de nitrures sont remarquablement plus durs grâce aux liaisons covalentes qui se forment avec l'azote. De plus, la taille des cristallites dans le dépôt R0 (420 Å) est plus importante que celle des autres films dont la taille des cristallites ne dépasse pas 150 Å. En réduisant la taille des grains, l'activité des dislocations est limitée et la

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

propagation des fissures entre les grains est empêchée. C'est l'effet de Hall-Petch, selon lequel, la dureté est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains [7,28].

Concernant les films multicouches, l'évolution du coefficient de frottement sur 500 cycles des films M04-1 est similaire à celle des films monocouches de nitrures R04 et R1. Ce résultat était attendu puisque d'après les observations en microscopie électronique en transmission, la partie supérieure (en contact avec le frotteur) des revêtements multicouches de cette composition est d'une stœchiométrie très proche de celles de R1 et R04. En revanche, la résistance à l'usure des films M0-1 est un comportement moyen entre les comportements des films références R0 et R1. La plasticité des couches métalliques de TiAl joue un rôle dans l'adhésion des revêtements multicouches qui semblent adhérents au substrat. Les films M0-1, du fait qu'ils contiennent des couches TiAl ou pauvre en azote moins dures, sont les films qui présentent les duretés les plus faibles, sûrement à cause des liaisons métalliques présentes. Les revêtements M04-1 sont remarquablement plus durs que les films M0-1 et les duretés sont du même ordre de grandeurs que celles des monocouches R0 et R1 puisque, structurellement les films sont similaires.

Enfin, la période ou l'épaisseur de la bicouche dans les films multicouches semblent jouer un rôle dans les propriétés finales du dépôt. Pour les films M04-1, on observe pour les deux périodes le phénomène classique d'endommagement qu'est l'écaillage, dans lequel le revêtement se détache pour minimiser la quantité d'énergie élastique emmagasinée par les contraintes de compression devant la pointe en mouvement [18]. Néanmoins, cet écaillage apparaît à des charges plus basses dans le cas du film de grande période (Λ_{34}) en raison de ses contraintes résiduelles qui sont supérieures. La légère différence de dureté entre ces deux films pourrait peut-être s'expliquer par le niveau des contraintes dans le film ; mais cette fois-ci elles seraient bénéfiques pour l'augmentation de la dureté du dépôt. Pour les films M0-1, la différence observée entre les deux périodes s'explique, par le phénomène Hall-Petch où la dureté est inversement proportionnelle à la période, ce qui se traduit par une augmentation du nombre d'interfaces, donc le film de petite période qui possède un grand nombre d'interfaces est plus dur que le film de grande période.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

VII. Conclusion

Nos conditions de dépôt favorisent la croissance des films de (Ti,Al)N suivant la direction [200]_c, direction correspondant à l'orientation thermodynamiquement la plus stable du réseau cubique [29]. L'orientation préférentielle n'est donc pas à l'origine des différents résultats obtenus sur les films nitrures. Les contraintes résiduelles, la proportion de liaisons métalliques, le nombre d'interface et de ce fait l'épaisseur des périodes dans les films multicouches sont les raisons des différences observées au niveau du comportement mécanique de nos revêtements.

Les films qui se sont avérés les plus durs sont les films purement céramiques, que ce soit les films références R04 et R1 ou bien les films multicouches M04-1. Cependant, ces films ne se comportent pas très bien en frottement et les films R0 et multicouches M0-1 ont été plus résistants à l'usure. Pour ces films M0-1, nous avons vu que l'évolution de la dureté en fonction de la période suit une loi de type Hall-Petch alors que pour la composition M04-1, seules les contraintes internes nous ont permis d'expliquer la différence de dureté entre les deux périodes. En termes d'adhésion, les films multicouches M0-1 montrent une meilleure adhérence au substrat que les films M04-1. Dans chacune des deux compositions, les charges critiques Lc2 ont été plus élevées dans les films de petite période en raison des contraintes internes qui sont moins importantes et des interfaces qui sont plus nombreuses bloquant ainsi la propagation des fissures dans le film.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

XXII. Références bibliographiques

- [1] D. Rafaja, V. Valvoda, R. Kuzel, A.J. Perry, J.R. Treglio, *Surf. Coatings Technol.* 87 (1996) 302–308.
- [2] C. V Falub, A. Karimi, M. Ante, W. Kalss, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 5891–5898. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.046.
- [3] M.-J. Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, *Thin Solid Films.* 569 (2014) 81–92. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.037.
- [4] S. Pramod, K. Valleti, R.C. Gundakaram, S. Koppoju, S. V Joshi, *Appl. Surf. Sci.* 313 (2014) 936–946. doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.112.
- [5] P. Henry, M.-J. Pac, C. Rousselot, M.-H. Tuilier, *Surf. Coat. Technol.* 223 (2013) 79–86. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.033.
- [6] Y. Pinot, Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale, Thèse de Université de Haute Alsace, 2015.
- [7] A.L.I. Mubarak, E.B. Hamzah, M. Radzi, H.J. Mohd, A. Hakim, B.I.N. Hashim, *Surf. Rev. Lett.* 12 (2005) 631–643.
- [8] P.L. Tam, Z.F. Zhou, P.W. Shum, K.Y. Li, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5725–5731. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.127.
- [9] W. Grzesik, Z. Zalisz, S. Krol, P. Nieslony, *Wear.* 261 (2006) 1191–1200. doi:10.1016/j.wear.2006.03.004.
- [10] F.R. Weber, F. Fontaine, M. Scheib, W. Bock, *Surf. Coatings Technol.* 177–178 (2004) 227–232. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.037.
- [11] T. Hanabusa, K. Kusaka, T. Matsue, M. Nishida, *Int. J. Ser. A Solid Mech. Mater. Eng.* 47 (2004) 312–317.
- [12] H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 4 (1986) 2661. doi:10.1116/1.573700.
- [13] K.N. Andersen, E.J. Bienk, K.O. Schweitz, H. Reitz, J. Chevallier, P. Kringhøj, J. Bøttiger, *Surf. Coatings Technol.* 123 (2000) 219–226. doi:10.1016/S0257-8972(99)00473-9.
- [14] N.H. Hoang, D.R. Mckenzie, W.D. Mcfall, Y. Yin, N.H. Hoang, D.R. Mckenzie, W.D. Mcfall, Y. Yin, 6279 (1996). doi:10.1063/1.363704.
- [15] A.A. Irudayaraj, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, E. Mohandas, S. Kalainathan, V.S. Raghunathan, *Surf. Eng.* 23 (2007) 7–11. doi:10.1179/174329407x161627.
- [16] A.R. Shetty, A. Karimi, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 1630–1638. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.037.
- [17] G.W. Stachowiak, *Wear – materials, mechanisms and practice*, 2005.
- [18] S.J. Bull, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1991) 25–32.
- [19] S.J. Bull, *Tribol. Int.* 30 (1997) 491–498.
- [20] R. Wiedemann, V. Weihnacht, H. Oettel, *Surf. Coat. Technol.* 119 (1999) 302–309.

Chapitre V : Propriétés mécaniques des revêtements

- [21] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surf. Coatings Technol.* 121 (1999) 438–441.
- [22] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2358–2365. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.12.008.
- [23] H. Holleck, V. Schier, *Surf. Coatings Technol.* 76–77 (1995) 328–336. doi:10.1016/0257-8972(95)02555-3.
- [24] W. Tillmann, E. Vogli, S. Momeni, *Vacuum.* 84 (2009) 387–392. doi:10.1016/j.vacuum.2009.08.001.
- [25] Y.X. Ou, J. Lin, H.L. Che, J.J. Moore, W.D. Sproul, M.K. Lei, *Thin Solid Films.* 594 (2015) 147–155. doi:10.1016/j.tsf.2015.09.067.
- [26] A. Leonhardt, K. Bartsch, I. Endler, *Surf. Coat. Technol.* 76–77 (1995) 225–230. doi:10.1016/0257-8972(95)02634-7.
- [27] S.J. Bull, D.S. Rickerby, (1990).
- [28] D.M. Devia, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, A.P. Tschiptschin, J.M. Velez, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 6181–6185. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.027.
- [29] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, *Thin Solid Films.* 197 (1991) 117–128.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Chapitre VI :
Recuit des films et
son influence sur
leurs propriétés
mécaniques

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

I. Introduction

Nous avons étudié au chapitre précédent le comportement mécanique de films monocouches et multicouches déposés à partir d'une cible TiAl avec différents débit d'azote ; et nous avons vu l'effet et l'influence de la structure multicouche sur les propriétés mécaniques des films déposés.

Dans ce chapitre, nous allons mener une étude sur l'influence des recuits thermiques de films multicouches M0-1 (avec différentes périodes) sur, à la fois les phases présentes, les contraintes résiduelles, la ténacité, la résistance à l'usure de ces revêtements.

Nous verrons en particulier que pour certaines conditions, nous pouvons fortement modifier le comportement mécanique de ces revêtements après recuit si la formation d'une nouvelle phase appelée phase MAX intervient. Aussi, avant de décrire les résultats obtenus après recuits, quelques éléments bibliographiques sont donnés sur ces phases originales.

II. Phases MAX : bibliographie et conditions de synthèse

1. Bibliographie sur les phases MAX

1-1 Généralités

Dans les années 1960, Nowotny et al. ont publié de nombreux travaux sur la structure de carbures et nitrures ternaires [1]. Parmi ces phases, plusieurs possédaient la structure de phases de Hagg ou phases H. Personne ou presque ne s'intéressa à leurs propriétés pendant près de 30 ans et ce n'est qu'à la fin des années 1990 que M.W. Barsoum et al. découvrirent que ces matériaux possédaient une combinaison de propriétés potentiellement très intéressantes et constituaient en fait une nouvelle famille de matériaux céramiques. Ils proposèrent ainsi une nouvelle dénomination pour ces matériaux aujourd'hui communément appelées phases MAX. elles ont appelées ainsi en raison de leur composition chimique $M_{1+n}AX_n$ ($n = 1, 2$ ou 3) où M est un métal de transition, A est un élément des colonnes 12 à 17 du tableau périodique des éléments et X est du Carbone (C) et/ou de l'azote (N) [2–5]. L'équipe de M. Barsoum a en particulier démontré qu'on pouvait attribuer à ces phases certaines propriétés remarquables typiques des céramiques mais aussi des métaux. Par exemple, ces phases sont usinables, conductrices de la chaleur et de l'électricité comme les métaux mais sont aussi extrêmement résistantes à l'oxydation, possédant une densité faible et une forte rigidité comparables à celles

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

des céramiques. La même équipe a été la première à découvrir la phase Ti_4AlN_3 [6,7] qui est utilisée comme revêtement pour protéger contre la corrosion et l'usure. Les propriétés surprenantes ainsi découvertes proviennent de la structure nanolamellaire des phases MAX et de la combinaison de liaisons M-X (iono-covalentes) qui sont généralement plus fortes que les liaisons métalliques M-A.

Actuellement, plus de 80 phases MAX différentes ont été synthétisées sous forme de matériau massif par des techniques de métallurgie de poudre ou sous forme de films minces, généralement par des techniques de pulvérisation.

1-2 Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312 et 413 (correspondant respectivement à $n=1, 2$ et 3 dans $M_{n+1}AX_n$) sont formées d'octaèdres M_6X (identiques à ceux qu'on trouve dans les structures cubiques de type NaCl) organisés en couches entre lesquelles sont intercalées des couches de l'élément A. Les atomes X, eux, occupent les sites octaédriques entre les couches M. La différence entre les phases MAX citées ci-dessus se manifeste sur le nombre de couches M. Dans le cas de la phase MAX de type 211 (Ti_2AlN par exemple), il y a deux couches M, trois pour une phase 312 et quatre pour une phase 413. Les schémas des mailles élémentaires de ces trois exemples sont représentés sur la Figure 76.

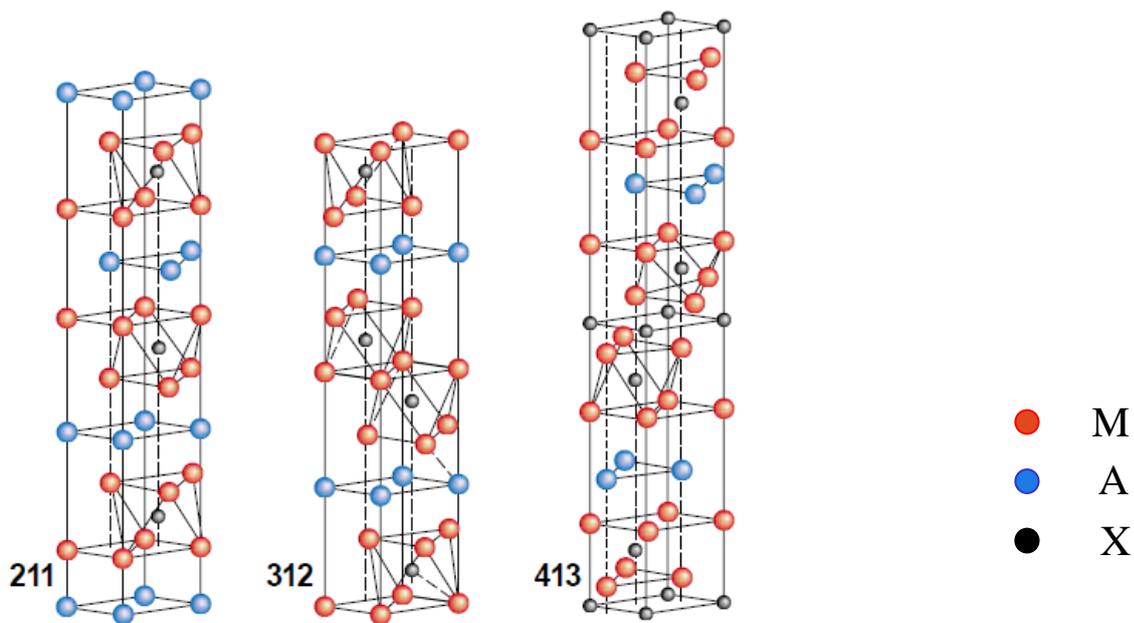


Figure 76 : Structures cristallographiques des phases MAX des groupes 211, 312 et 413 [4]

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

2. Propriétés physiques

Les phases MAX sont souvent très rigides, elles possèdent des valeurs de module d'Young variant entre 178 et 362 GPa et de cisaillement de 80 à 142 GPa à température ambiante (Figure 77) [8,9]. Les différences au niveau des propriétés mécaniques entre les phases MX et les phases MAX sont remarquables. En effet, les phases MX sont sensibles aux chocs thermiques, s'endommagent facilement et en plus, elles sont difficilement usinables ; par contre, les phases MAX sont tout à fait l'inverse et facilement usinables à température ambiante. Cette dernière caractéristique rend le champ de leur application très vaste.

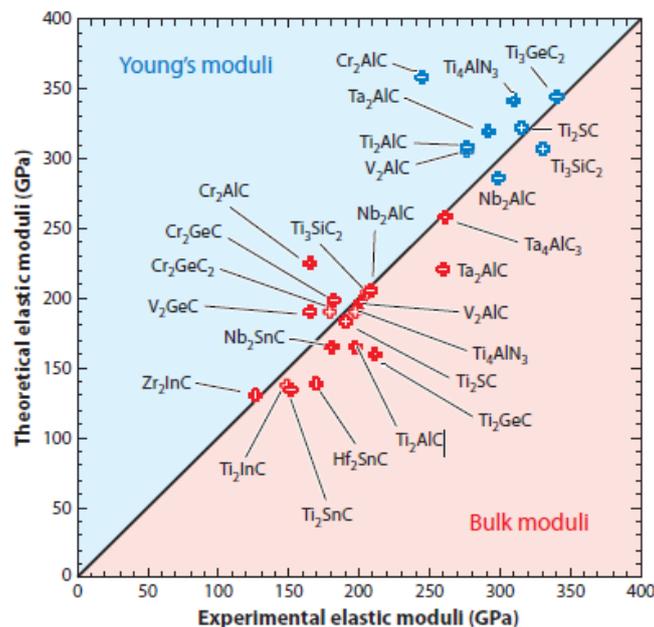


Figure 77 : Valeurs du module d'Young et du module de compression de différentes phases MAX [8]

3. Synthèse des films minces de phases MAX

Les films minces de phases MAX sont synthétisés principalement par les trois techniques suivantes : dépôt physique en phase vapeur (PVD), dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et réaction à l'état solide à haute température [10]. En particulier, les films nitrures peuvent être réalisés avec la pulvérisation magnétron en mode réactif. Des films minces de Ti_2AlN ont été ainsi synthétisés en introduisant dans le plasma le gaz réactif N_2 [11–13]. La synthèse d'un film mince de phase MAX directement avec une/des cible(s) étant difficile du fait de l'obtention de phases intermédiaires – Ti_3AlN , Ti_3Al et $TiAl$ dans le système Ti-Al-N par exemple [14,15] – plusieurs techniques indirectes ont été mises en œuvre visant surtout l'obtention d'un film

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

monophasé et la stabilisation de la phase MAX souhaitée. Ces techniques se composent en général de deux étapes : dépôt de couches minces à température ambiante ou faible et ensuite effectuer un recuit. Ces méthodes peuvent être résumées en trois catégories :

- dépôt du film mince de composition $M_{n+1}AX_n$ à basse température suivi d'un recuit ;
- dépôt de films multicouches à basse température suivi d'un recuit au cours duquel la phase MAX se forme avec un processus d'interdiffusion qui a lieu entre les espèces chimiques constituant les différentes couches ;
- dépôt de couches minces à basse température suivi d'un recuit pendant lequel le film mince de phase MAX se forme par réaction entre les espèces chimiques de la couche mince et du substrat.

Durant cette étude, c'est la deuxième méthode qui sera utilisée. Cette méthode a été développée au sein de l'institut P' au cours de la thèse de Vincent Dolique [16]. Elle est a priori polyvalente et peut être envisagée pour réaliser un grand nombre de possibilités selon la nature des multicouches déposées. Par exemple, pour obtenir une phase M2AX, on peut imaginer déposer des systèmes de multicouches M/AX, MA/MX, A/M2X, M2A/X... Dans notre étude, vu la composition de la cible de type M2A ($Ti_{0,66}Al_{0,33}$), nous avons effectué un dépôt de multicouche de composition M2A/MAX suivi d'un recuit pour l'obtention de multicouche de composition finale M2AX/MAX comme on le montrera dans la partie de caractérisation structurale.

Jusqu'aujourd'hui, les systèmes qui ont été le plus étudiés sont Ti-Al-N et Ti-Al-C. Des études préalables de Dolique et al. ont montré la possibilité d'avoir une phase MAX Ti_2AlN après recuit de film multicouche TiAl/TiN [16]. Il a été observé plus précisément que la formation de cette phase MAX intervenait dans les couches de TiAl vers une température de 600 °C. Le protocole suivi n'est malheureusement pas approprié pour la synthèse de films minces monophasés de Ti_2AlN . De manière plus générale, il semblerait que la transformation de multicouches MX/MA en une couche de M2AX au cours de recuits ne soit pas favorable en raison de la très grande stabilité des composés binaires MX (et des solutions solides cubiques (M,A)X). Des résultats beaucoup plus prometteurs ont été obtenus par le groupe de Lars Hultman à Linköping en utilisant le recuit de multicouches Ti/AlN [17,18]. En effet, la formation de couches minces de Ti_2AlN fortement texturées (les plans de base étant parallèles à la surface) est possible sous des températures avoisinant 500-600°C. Le groupe de Peter Schaaf à Ilmenau a obtenu des couches minces monophasées et texturées (0001) de Ti_2AlN par

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

recuit rapide (quelques dizaines de secondes) à 900°C de multicouches Ti/AlN après optimisation de l'épaisseur des couches de Ti et d'AlN [19]. Enfin, une autre méthode conduisant également à un film monocristallin Ti₂AlN a été envisagée, elle consiste à effectuer un recuit du film multicouche Ti/Al/TiN déposé sur GaN [20].

Le point commun entre toutes ces méthodes et les exemples cités pour obtenir des films minces de phase MAX Ti₂AlN est le recuit qui s'avère un processus primordial dont les paramètres doivent être bien définis.

III. Etude préliminaire

Dans cette étude préliminaire, nous avons tenté de synthétiser des phases MAX de Ti₂AlN et nous avons utilisé, comme indiqué dans la section précédente la méthode consistant à effectuer un recuit sur le film multicouche. Dans notre cas, c'est le revêtement TiAl/(Ti,Al)N qui sera utilisé. En effet, il a été montré lorsque la température atteignait 600 °C, une diffusion de l'azote vers le TiAl et de l'aluminium dans (Ti,Al)N intervenait [2]. Nous avons suivi la même démarche afin de former cette phase MAX dans le but d'étudier mécaniquement le film résultant. Le film choisi pour synthétiser la phase MAX est le revêtement M0-1 de grande période ($\Lambda 28$). Cet échantillon, rappelons-le, possède une structure multicouches avec des alternances des phases TiAl et (Ti,Al)N.

Conditions de recuit

Les températures de recuit des films sont souvent élevées, elles sont habituellement de l'ordre de 600 – 700 °C. *Joelsson et al.* ont pu synthétiser des films minces épitaxiés de la phase Ti₂AlN sur un substrat MgO (111) par pulvérisation d'une cible de Ti:Al = 2:1, en introduisant de l'azote dans l'enceinte de dépôt à des températures supérieures à 675 °C [21,22]. Nous avons effectué le recuit dans un four à canne standard, qui permet d'obtenir une bonne qualité de vide (10⁻⁶ mbar). Ce four a été utilisé auparavant au laboratoire pour la synthèse de phases MAX de type Ti₂AlN [23] qui, comme on vient de le citer, nécessite des températures de recuit allant jusqu'à 750 °C (Figure 78).

Le four utilisé est composé :

- d'un groupe de pompage,
- d'un tube de quartz,

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

- d'un four mobile à moufle. L'échantillon passe instantanément de la température ambiante à la température de consigne du four,
- et d'un thermocouple situé au niveau du four.

Le recuit a été réalisé sous vide (10^{-6} mbar) durant une heure à une température de 700 °C ; l'échantillon a été enlevé du four juste après le retour à température ambiante.

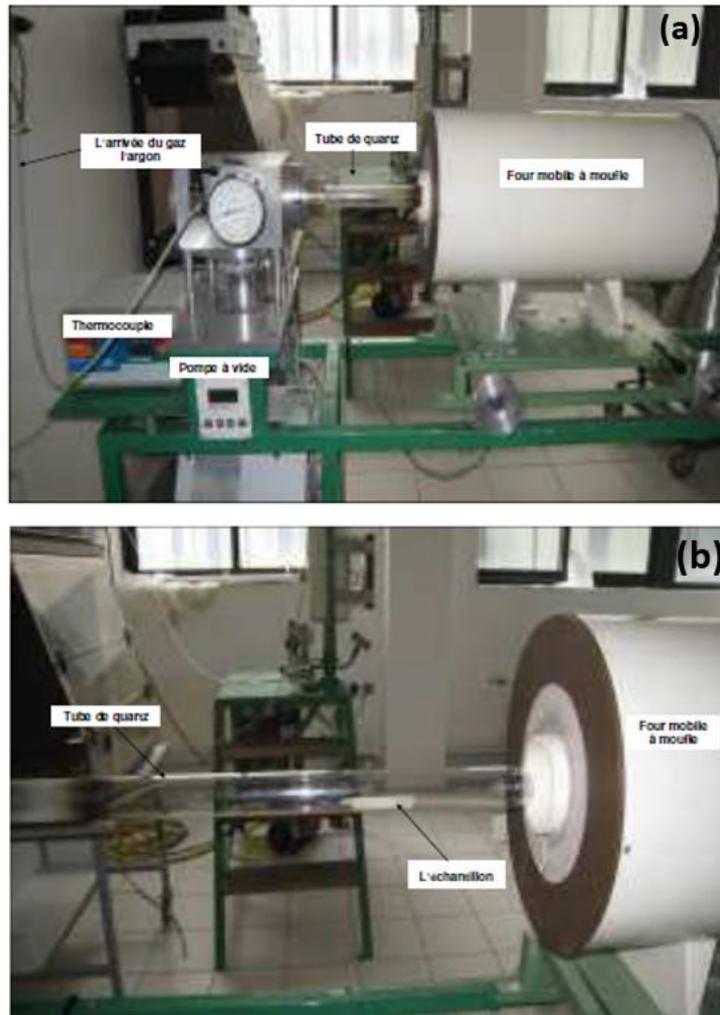


Figure 78 : Images du four à canne utilisé pour les recuits des multicouches TiAl/(Ti,Al)N ; photo globale du four (a), vue de l'échantillon dans le tube de quartz four (b)

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Analyse DRX du revêtement obtenu

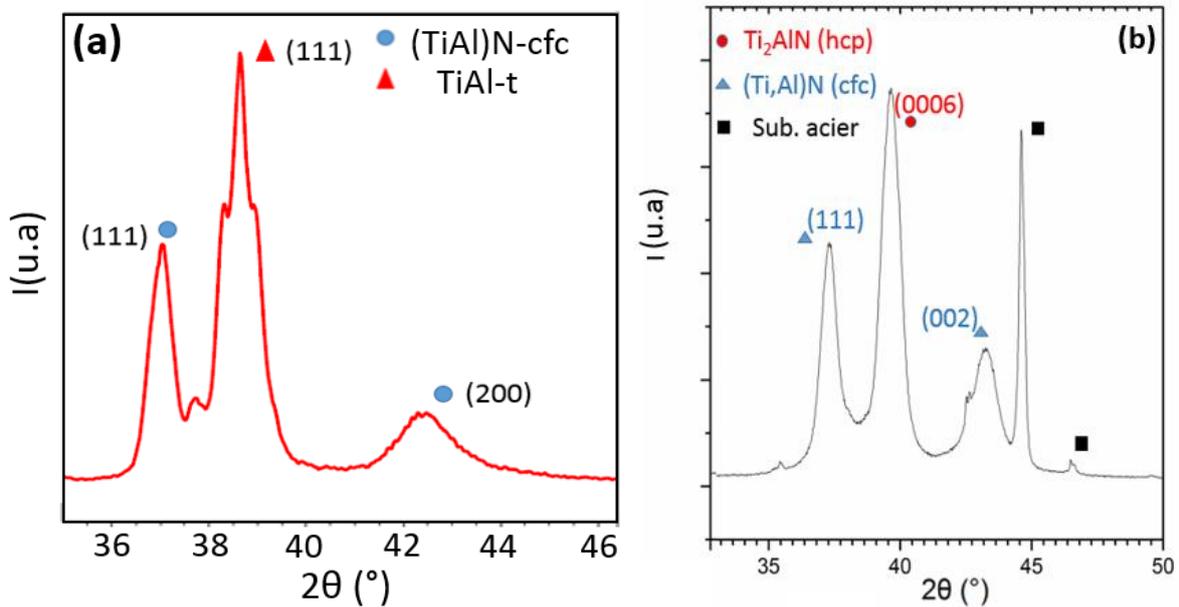


Figure 79 : Diffractogramme d'une multicouche M0-1(Λ 28) d' $e=2,1 \mu\text{m}$, (a) : avant recuit (b) : après recuit

La Figure 79 présente les diffractogrammes du film M0-1 (Λ 28) avant et après recuit dans le domaine angulaire $33^\circ < 2\theta < 50^\circ$. On observe nettement l'existence de la phase MAX Ti_2AlN formée par diffusion des atomes d'azote dans les couches de TiAl . Le pic caractéristique de cette phase MAX est créée par la famille de plans (0006) situé à $2\theta = 39^\circ$. On remarque également l'absence du pic de TiAl (111) , ce qui prouve que c'est bien la phase TiAl qui se transforme en Ti_2AlN . Les pics du substrat apparaissent dans le diffractogramme car les recuits ont été réalisés sur des films déposés sur des substrats en acier vu que le silicium réagit avec le dépôt de $(\text{Ti,Al})\text{N}$ à partir d'une température de 500°C .

Mesure du coefficient de frottement sur le film $\text{Ti}_2\text{AlN}/(\text{Ti,Al})\text{N}$

Le coefficient de frottement du film recuit a été mesuré mais à des conditions légèrement différentes par rapport aux conditions utilisées au chapitre précédent ; la charge appliquée (1N) et la vitesse de déplacement (20 mm/min) ont été maintenues mais la longueur d'un passage a été de l'ordre de 0,1 mm au lieu de 1 mm à cause d'un craquelage observé sur le revêtement et généré par les contraintes d'origine thermique au cours du refroidissement (Figure 80), limitant

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

ainsi la longueur utilisable pour les tests tribologiques. C'est pour la même raison que les tests de rayure n'ont pas été effectués sur ce film.

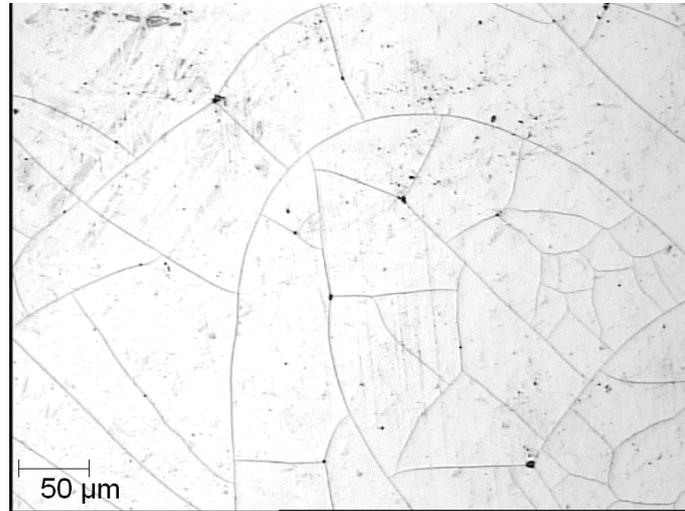


Figure 80 : Craquelage du revêtement après recuit

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

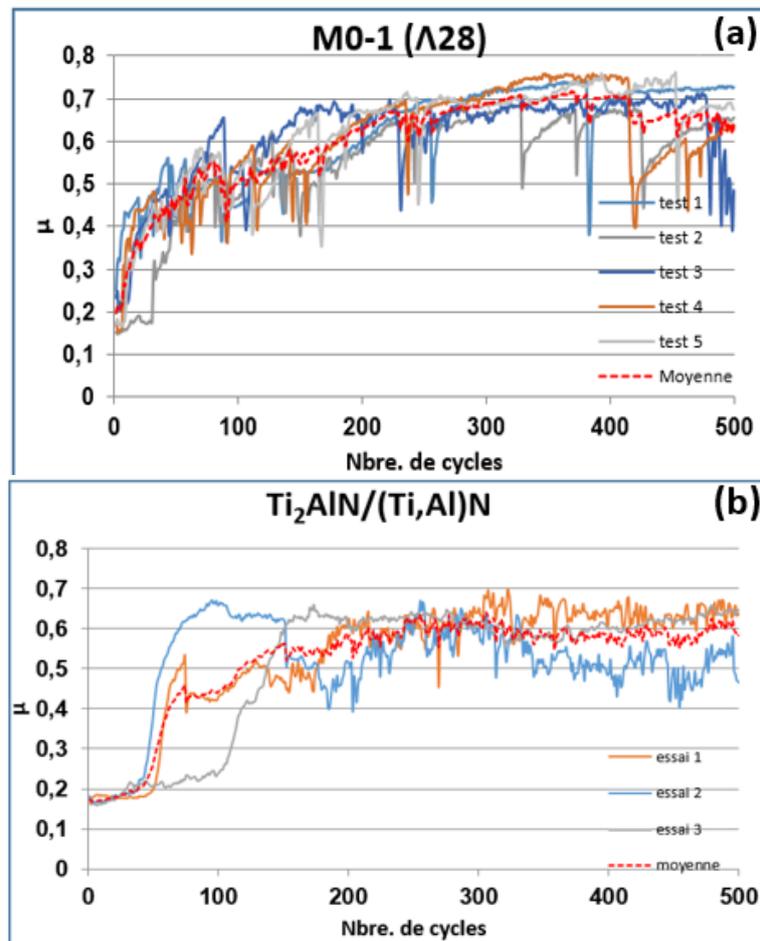


Figure 81 : Evolution de μ de (a) : -avant recuit, passe de 1mm- M0-1 ($\Lambda 28$) et (b) : -après recuit, passe de 0,1mm- Ti₂AlN/(Ti,Al)N d'e = 2,1 μ m

La formation de la phase MAX influence le comportement à l'usure du revêtement comme le montre la Figure 81 qui présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage. On remarque que ce coefficient de frottement possède une valeur initiale proche de 0,18, puis augmente rapidement, mais jamais avant une cinquantaine de cycles puis se stabilise autour de 0,6. Ces valeurs montrent que la création de débris est retardée par le recuit et la valeur finale moyenne du coefficient de frottement est légèrement inférieure à celle obtenue pour le revêtement (M0-1) non recuit. La présence de la phase MAX Ti₂AlN, est bénéfique sur le comportement tribologique du film. Ces résultats encourageants nous ont incités à aller plus loin dans cette étude ; nous avons donc déposé des films multicouches de même composition et périodes mais avec une épaisseur de 400 nm et nous avons aussi effectué un recuit et un refroidissement plus long, de 24 heures afin d'éviter le phénomène de craquelage observé

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

auparavant. Pour compléter l'étude, nous avons étudié le comportement mécanique de ces nouvelles multicouches de 400 nm d'épaisseur avant qu'elles subissent le recuit.

IV. Propriétés mécaniques des films M0-1 d' $e = 400$ nm avant recuit

1. Usure et test de rayure

La Figure 82 montre les résultats du coefficient de frottement en fonction du nombre de passage des films M0-1 aux deux périodes 10 et 24 nm. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées au chapitre 5, c'est-à-dire une longueur de passe de 1 mm et un nombre de cycles aller-retour de 500, ce qui fait un parcours total de 1 m.

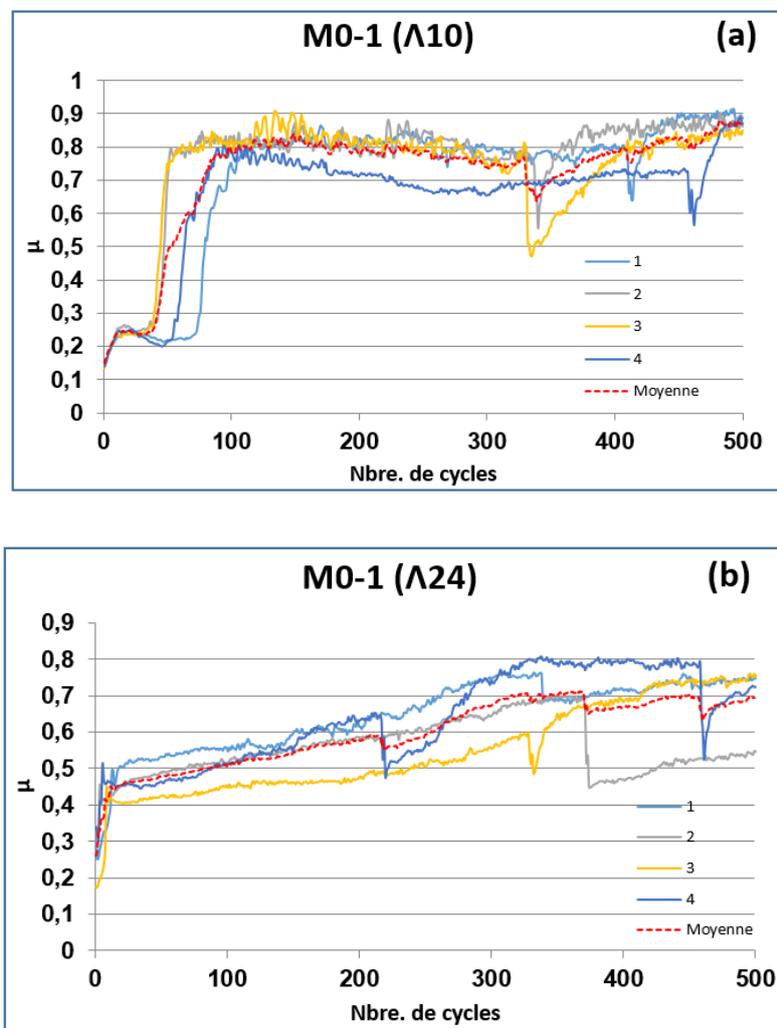


Figure 82 : Evolution de μ des multicouches TiAl/(Ti,Al)N d' $e = 400$ nm ; (a) : $\lambda = 10$ nm et (b) : $\lambda = 24$ nm)

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Le coefficient de frottement du film M0-1 ($\Lambda 10$) commence à une valeur faible, augmente rapidement après une trentaine de cycle pour atteindre une valeur proche de 0,8 et s'y stabilise. Concernant le film à grande période, le coefficient de frottement possède une valeur initiale légèrement plus grande (entre 0,2 et 0,3) puis augmente très rapidement à une valeur proche de 0,5 dans les 10 premiers cycles ; ensuite, il continue d'augmenter d'une manière plus lente et ne semble pas se stabiliser même après 500 cycles.

Le Tableau 20 présente les résultats des tests de rayures effectués sur les films de composition M0-1 de 400 nm d'épaisseur et de périodes 10 nm et 24 nm avec les indenteurs Rockwell de deux rayons différents (200 μm et 400 μm , l'indenteur de rayon 200 μm a été utilisé après avoir remarqué que les dépôts sont tenaces et ne délaminent pas lorsqu'ils sont soumis à un effort de 30N) :

r Indenteur	Film	Lc1 (N)	Lc2 (N)
200 μm	M0-1 ($\Lambda 10$)	11,0 \pm 1,0	-
	M0-1 ($\Lambda 24$)	11,5 \pm 1,0	-
400 μm	M0-1 ($\Lambda 10$)	26,0 \pm 1,0	-
	M0-1 ($\Lambda 24$)	23,6 \pm 1,0	-

Tableau 20 : Résultats des tests de rayure pour les films multicouches M0-1 d'épaisseur 400 nm

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

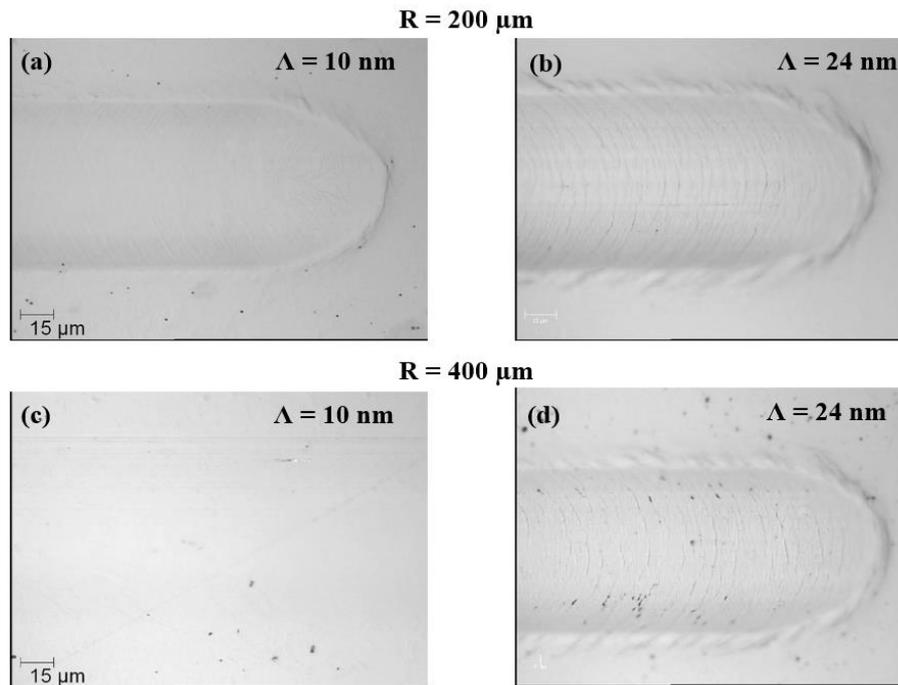


Figure 83 : Images de microscopie optique du test de rayure sous différentes charges des films MO-1 d' $e = 400$ nm aux $\Lambda = 10$ nm et 24 nm avec des indenteurs aux différents rayons sous 30 N

D'après les résultats du Tableau 20, on remarque que les films sont tenaces quelle que soit la période. Les valeurs d'apparition des premières fissures sont élevées et proches pour les deux périodes étudiées. Pour les deux dépôts, il n'y a pas eu de délamination même sous une force de 30 N avec un indenteur de $r = 200$ μm . L'utilisation de l'indenteur de rayon plus faible nous a permis d'observer les mêmes fissures, à des valeurs plus basses bien entendu, néanmoins, la délamination n'apparaît pas malgré une augmentation importante de la densité linéique de fissures semi-circulaires. Attestant d'une bonne tenacité de ces revêtements. Bien que les deux films présentent le même type de mécanisme d'endommagement, il semble que le film de grande période soit moins tenace, en effet on observe des déformations plus marquées et plus importantes dans ce film comparé au film de petite période (Figure 83). Le même résultat a été observé au chapitre précédent concernant les dépôts à 2 μm d'épaisseur.

2. Test de nano-indentation

En utilisant les mêmes conditions expérimentales et la même méthode d'interprétation des résultats, la dureté et le module d'élasticité des films multicouches d'épaisseur 400 nm ont été mesurés. La Figure 84 présente les résultats obtenus en fonction de la profondeur de pénétration de l'indenteur.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

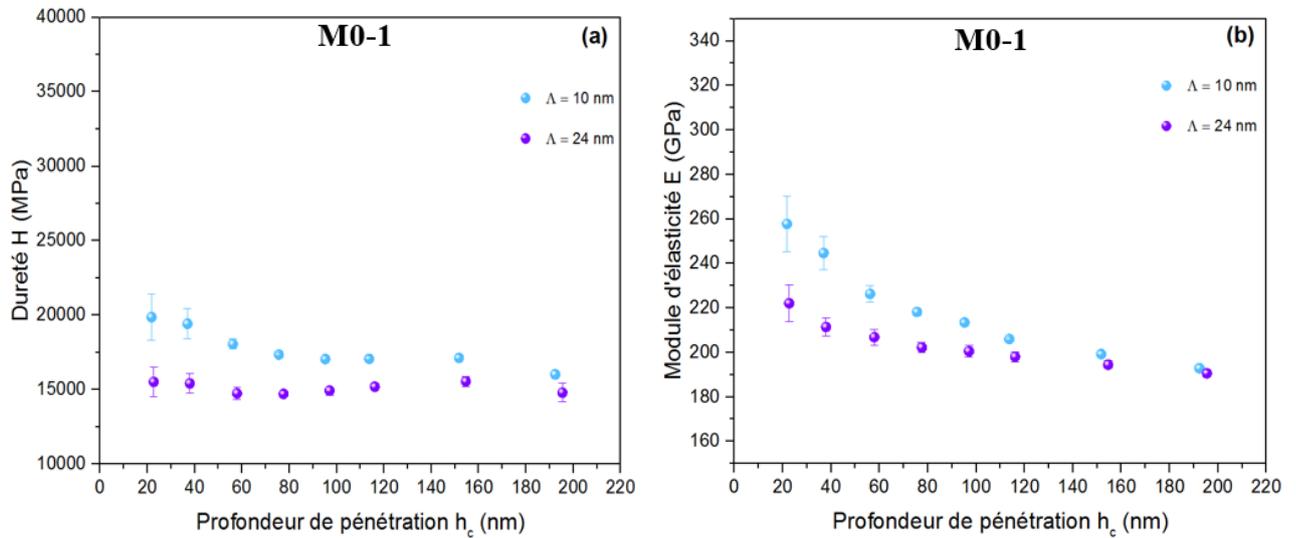


Figure 84 : Résultats de tests de nano-indentation sur des films M0-1 d' $e = 400$ nm ; (a) : dureté ; (b) : module d'élasticité

On observe que les deux films M0-1 ont des duretés faibles comparables aux duretés des mêmes films d'épaisseur 2 μm , ce qui provient essentiellement des liaisons métalliques de la phase TiAl(N) très pauvre en azote qui a une dureté très faible de l'ordre de 10 GPa comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. De plus, on voit que la dureté est plus importante quand la période est faible, c'est-à-dire quand l'épaisseur de la couche de TiAl est faible. En effet, pour le film de petite période, la quantité la phase de TiAl présente dans le revêtement est tellement faible que l'analyse DRX ne la montre pas ; comme pour les films de 2 μm d'épaisseur, ce résultat prouve qu'on a une alternance de couches de $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}_y$ avec une quantité très faible d'azote et de couches stœchiométriques en azote $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}$. Les modules d'élasticité obtenus pour les films M0-1 sont inférieurs à ceux obtenus pour les films M04-1, en accord avec les résultats sur les films de 2 μm étudiés au chapitre V. En effet, le module d'élasticité débute à une valeur de 260 GPa pour une profondeur de pénétration de 20 nm pour le film M0-1 ($\Lambda 10$) et 220 GPa pour le film M0-1 ($\Lambda 24$) ; nous observons aussi un effet du substrat bien marqué pour les deux films en comparaison avec les films de 2 μm d'épaisseur en raison de la faible épaisseur des dépôts.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

V. Etudes structurale et mécanique des films recuits

1. Identification de phases par DRX

La Figure 85 présente les diffractogrammes des deux films M0-1 aux deux périodes avant et après recuit. La formation de la phase MAX Ti_2AlN est mise en évidence par le pic (0006) vers 40° (Figure 85-b). Le pic de l'orientation $\{111\}$ de la phase tétragonale $TiAl$ apparaît très peu intense prouvant que c'est cette phase qui se transforme en Ti_2AlN par les mécanismes expliqués dans la section précédente. L'orientation $\{200\}_c$ de la phase cubique $(Ti,Al)N$, elle, demeure présente et des pics supplémentaires apparaissent et correspondent au substrat d'acier. Ces pics du substrat d'acier n'apparaissent pas aux diffractogrammes des échantillons avant recuit car ces derniers sont effectués sur les films déposés sur le substrat de silicium.

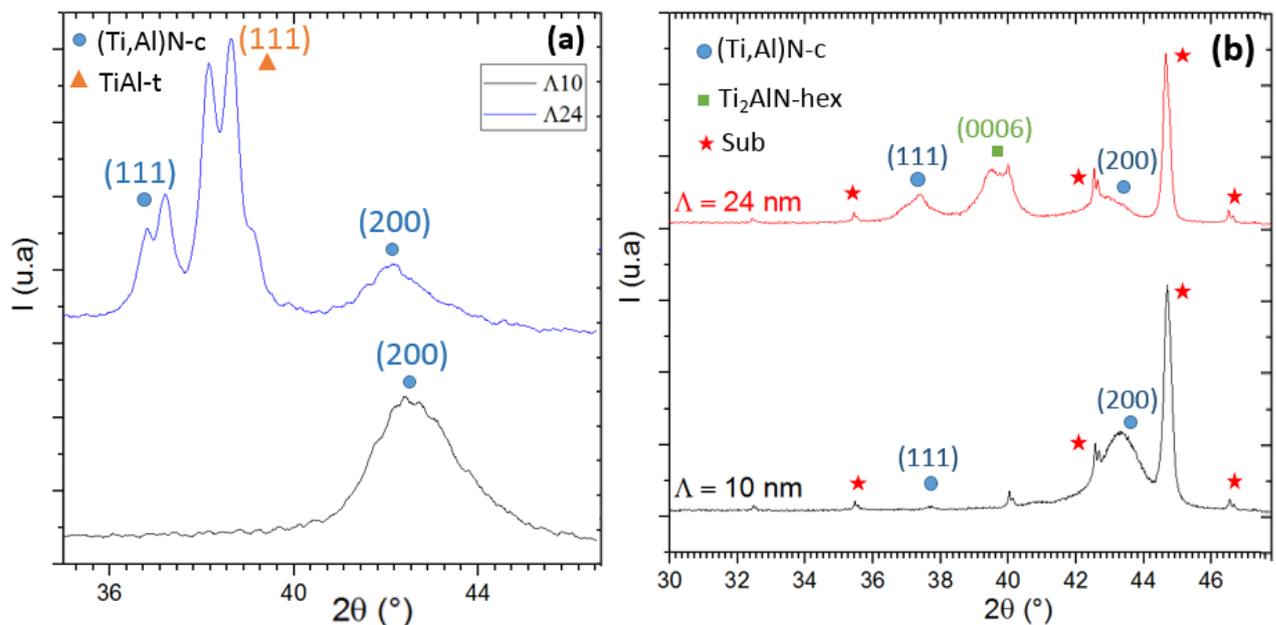


Figure 85 : Diffractogrammes des films M0-1 : (a) : avant recuit ; (b) : après recuit

2. Comportement à l'usure des revêtements M0-1 après recuit

Après avoir constaté la formation de la phase MAX Ti_2AlN suite au recuit des films M0-1 de 400 nm d'épaisseur, ils ont été testés à la tenue à l'usure (Figure 86). Le revêtement de petite période présente un bon comportement avec une faible valeur de μ qui débute autour de 0,15, puis s'élève rapidement à une valeur moyenne de 0,3 après une dizaine de cycles ; ce qui est une amélioration remarquable par rapport au résultat obtenu sur le film M0-1 avant relaxation des contraintes. De plus, en effectuant le recuit à une température de $700^\circ C$, les contraintes

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

sont relaxées, ce qui peut contribuer aussi à l'amélioration de la résistance à l'usure. Pour le revêtement à grande période, la valeur finale est certes du même ordre de grandeur que celle trouvée avant recuit ; en revanche, on observe en moyenne un retardement de l'augmentation de μ qui débute à 0,15 puis augmente à 0,3 après 20-30 cycles avant qu'il ne continue à augmenter après 200 cycles, cet effet peut être attribué à la phase MAX.

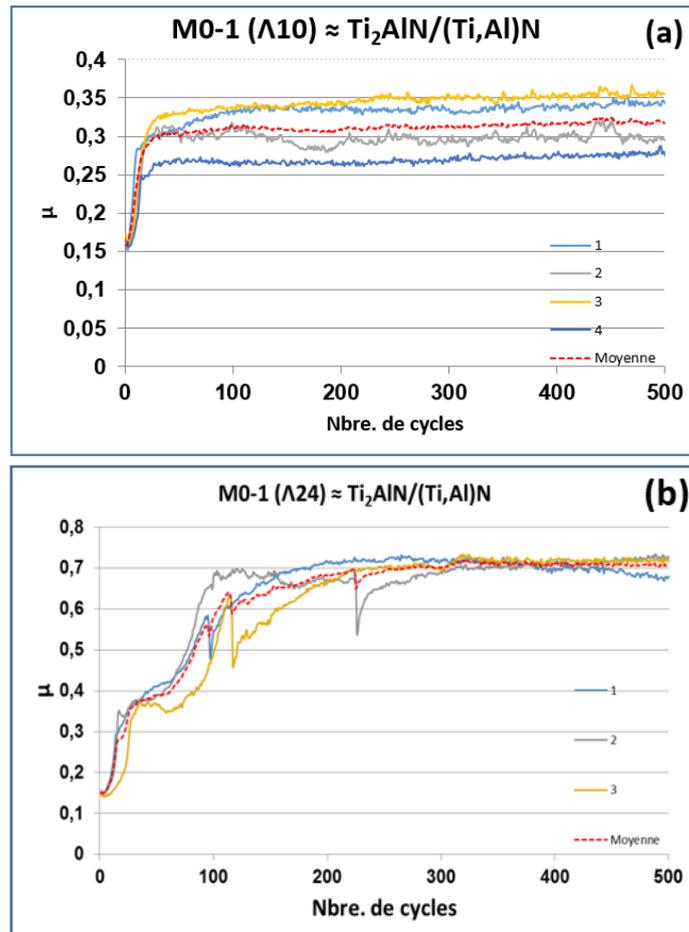


Figure 86 : Evolution de μ des films MO-1 d' $e = 400$ nm après recuit

Après avoir mesuré le coefficient de frottement, l'adhésion du film après recuit a été évaluée. Le Tableau 21 montre la moyenne des valeurs Lc1 et Lc2 pour ces revêtements avec un indenteur de rayon $400 \mu m$ et $200 \mu m$.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Epaisseur du film (nm)	Période Λ (nm) du film TiAl/(Ti,Al)N	Rayon de l'indenteur (μm)	Lc1 (N)	Lc2 (N)
400	10	200	$2,3 \pm 0,2$	$17,0 \pm 1,5$
		400	$4,3 \pm 0,3$	$20,5 \pm 1,0$
	24	200	$2,6 \pm 0,1$	$15,5 \pm 0,2$
		400	$4,0 \pm 0,0$	$28,5 \pm 0,0$

Tableau 21 : Tableau de résultats de tests de rayure sur les multicouches $\text{Ti}_2\text{AlN}/(\text{Ti,Al})\text{N}$

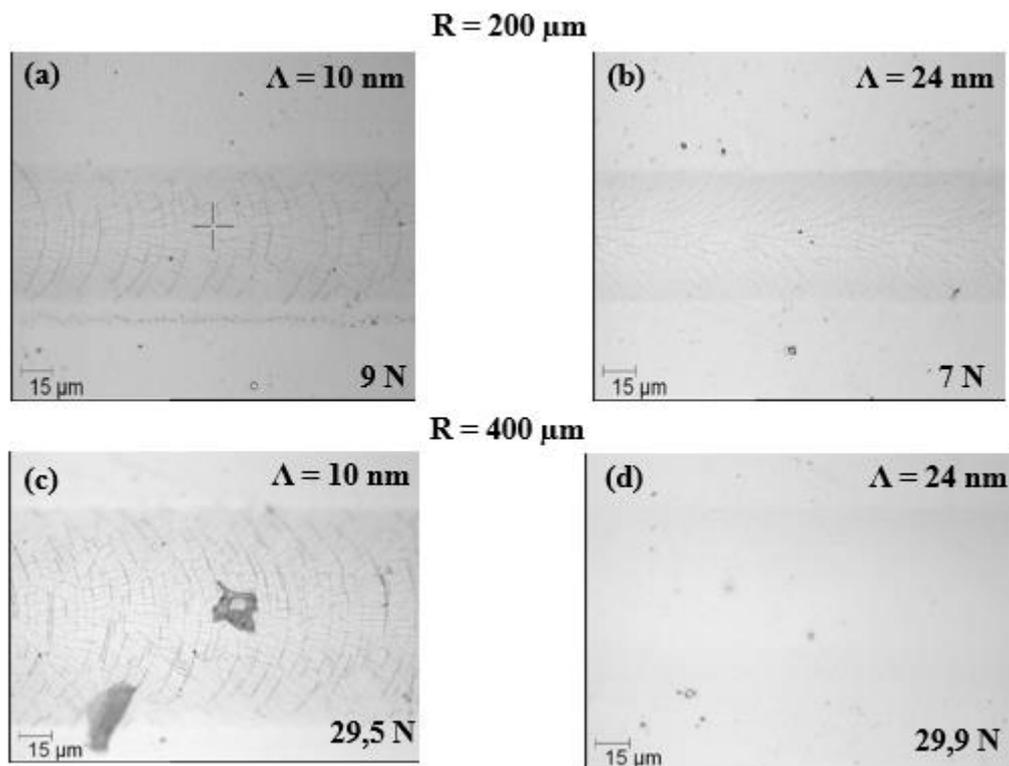


Figure 87 : Images de microscopie optique des traces de rayure de films $\text{TiAl}/(\text{Ti,Al})\text{N}$ recuits

D'après le tableau ci-dessus, nous remarquons d'abord que les essais réalisés sont assez reproductibles vu les valeurs faibles des incertitudes. Nous remarquons aussi qu'à l'exception de la charge de délaminage du film (Lc2) sous l'indenteur de $r = 400 \mu\text{m}$ ($28,5 \pm 0,0 \text{ N}$), où elle a été trouvée supérieure au film à grande période, la périodicité n'a pas eu d'influence sur les résultats d'adhésion et de délaminage du dépôt. Pour les deux périodes, on observe le même type d'endommagement pour des charges similaires (Figure 87 et Tableau 21). Les valeurs de Lc1 et Lc2 sont toujours inférieures avec indenteur de $r = 200 \mu\text{m}$ qu'avec un rayon

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

de 400 μm , en raison de la plus grande pression appliquée au revêtement pour un même effort en appliquant un certain effort. Néanmoins, les résultats obtenus restent acceptables même s'il est clair que le recuit fragilise les revêtements.

VI. Discussion

Pour les films M0-1 non recuits, il a été trouvé que leur dureté est faible, ce qui s'explique par la formation de la phase TiAl ou par l'appauvrissement en azote. En revanche, la différence observée entre les deux périodes s'explique par le phénomène de Hall-Petch qui indique que la dureté des films multicouches est inversement proportionnelle à la racine carrée de la période. Malgré l'absence de la phase tétragonale TiAl selon la DRX, il existe sans doute des interfaces dues à la coupure de l'azote aboutissant à une alternance de couches nitrures de stœchiométries différentes. La légère diminution des duretés des deux films aux faibles profondeurs de pénétrations provient du fait que la dureté de ces deux dépôts est proche à celle du substrat. Les résultats de résistance à l'usure et des tests de rayure sont similaires à ceux trouvés pour les films d'épaisseur de 2 μm étudiés au chapitre précédent.

L'analyse des films multicouches sur le substrat d'acier, après les avoir recuit, a montré, dans le cas du film de grande période, la formation d'une phase MAX Ti_2AlN issue de la diffusion des atomes d'azote dans la phase de TiAl qui se transforme presque complètement [2]. Cette phase MAX a été plus marquée dans le film de grande période en raison de la grande quantité de TiAl présente dans cet échantillon. Malheureusement, par manque de temps, nous n'avons pas pu aller plus loin dans l'analyse structurale de la nouvelle multicouche formée.

Au niveau du comportement mécanique, les deux revêtements après recuit semblent moins adhérents et se délaminent du substrat plus facilement par rapport à ce qui a été observé sur le dépôt M0-1 qui se déforme plastiquement en raison des couches métalliques qui font partie de l'empilement. Ceci est dû, dans le cas du film de grande période, à la disparition des couches de TiAl qui se sont transformées avec la diffusion de l'azote en couche de Ti_2AlN ; cela est valable à la fois pour les couches du réseau multicouche et aussi pour la sous-couche métallique (buffer) de TiAl qui a été déposée à la base pour renforcer l'adhésion du film. La faible adhésion observée sur les films contenant la phase MAX provient essentiellement de la disparition des couches métalliques TiAl qui empêchaient les revêtements de se fissurer. Néanmoins, une amélioration du coefficient de frottement a été observée dans le film de petite période.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Malheureusement, nous n'avons pas pu comparer nos résultats vu l'inexistence de travaux dans la littérature sur les propriétés mécaniques de la phase MAX Ti_2AlN . Il a été reporté que certaines phases MAX, comme Ti_3SiC_2 , permettent d'avoir un coefficient de frottement de l'ordre de 0,15-0,45 [24] voire des valeurs extrêmement basses de l'ordre de 0,005 [25,26].

VII. Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre de perspectives des films multicouches synthétisés avec RGPP. Moins épais que les revêtements étudiés aux chapitres IV et V, ces échantillons de 400 nm d'épaisseur ont été réalisés dans les mêmes conditions afin d'avoir les mêmes compositions et périodes. Ils ont été par la suite caractérisés mécaniquement par des tests de nano-indentation, de rayures et de frottements. La dureté a été trouvée relativement basse en raison de la présence des couches de TiAl et la différence entre les deux périodes a été expliquée avec le phénomène de Hall-Petch.

Les revêtements M0-1 déposés sur le substrat d'acier ont subi un recuit, qui a conduit à la formation d'une phase MAX Ti_2AlN dans le cas du film de grande période. Pour le film de petite période, c'est l'effet de la relaxation des contraintes qui a été plutôt étudié. La formation de la phase MAX et la relaxation des contraintes ont contribué à l'amélioration du coefficient de frottement des films, par contre leur adhésion au substrat a été affaiblie. Très peu étudiée dans la littérature malgré la mise en œuvre des méthodes de synthèse de couche minces dans plusieurs travaux, il faudra étudier davantage la structure de cette phase MAX de Ti_2AlN par des techniques plus pertinentes comme la microscopie électronique en transmission et la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons afin de mieux comprendre la nanostructure du matériau et l'optimiser dans un réseau multicouche pour obtenir un revêtement avec de meilleures propriétés mécaniques.

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

Références bibliographiques

- [1] H. Nowotny, *Prog Solid St. Chem.* 27 (1970).
- [2] V. Dolique, M. Jaouen, T. Cabioc'h, F. Pailloux, P. Guérin, V. Pélosin, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 1–10. doi:10.1063/1.2894589.
- [3] M.W. Barsoum, *Prog Solid St. Chem.* 28 (2000) 201–281.
- [4] M.W. Barsoum, T. El-raghy, *Am. Sci.* 89 (2001) 334–343.
- [5] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, *J. Am. Cera. Soc.* 79 (1996) 1953–1963.
- [6] A.T. Procopio, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, *Metall. Mater. Trans. A.* 31 (2000) 373–378.
- [7] M.W. Barsoum, L. Farber, I. Levin, A. Procopio, T. El-raghy, A. Berner, *J. Am. Sci.* 82 (1999) 2545–2547.
- [8] M.W. Barsoum, M. Radovic, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 195–227. doi:10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- [9] Z.M. Sun, *56* (2011) 143–166. doi:10.1179/1743280410Y.0000000001.
- [10] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 1851–1878. doi:10.1016/j.tsf.2009.07.184.
- [11] P.O.A. Persson, S. Kodambaka, I. Petrov, L. Hultman, *Acta Mater.* 55 (2007) 4401–4407. doi:10.1016/j.actamat.2007.04.006.
- [12] M. Beckers, N. Schell, R.M.S. Martins, A. Mücklich, W. Möller, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 111–114. doi:10.1063/1.2335681.
- [13] M. Magnuson, M. Mattesini, S. Li, C. Höglund, M. Beckers, L. Hultman, O. Eriksson, *Physical.* 76 (2007) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.76.195127.
- [14] O. Wilhelmsson, P. Eklund, H. Ho, *56* (2008) 2563–2569. doi:10.1016/j.actamat.2008.01.036.
- [15] Theodore H. Scabarozi Jr., *Combinatorial investigation of nanolaminate ternary carbide thin films*, Drexel University by, 2009.
- [16] Vincent Dolique, *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN*, Université de Poitiers, 2007.
- [17] C. Höglund, M. Beckers, N. Schell, J. Borany, J. Birch, L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 1–4. doi:10.1063/1.2731520.
- [18] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baetz, J. Jensen, L. Hultman, *Rapid Res. Lett.* 123 (2010) 121–123. doi:10.1002/pssr.201004100.
- [19] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, P. Schaaf, *Mater. Lett.* 82 (2012) 74–77. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.055.
- [20] A. Piotrowska, M.A. Borysiewicz, I. Pasternak, R. Jakiela, E. Dynowska, *Acta Phys. Pol. A.* 114

Chapitre VI : Recuit de revêtements et son influence sur leurs propriétés mécaniques

(2008) 1061–1066.

- [21] T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch, L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–4. doi:10.1063/1.1882752.
- [22] T. Joelsson, A. Flink, J. Birch, L. Hultman, *J. Appl. Phys.* 102 (2007). doi:10.1063/1.2785958.
- [23] M. Alkazaz, Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique – Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC, Université de Poitiers, 2014.
- [24] T. El-raghy, P. Blau, M.W. Barsoum, *Wear.* (2000) 125–130.
- [25] S. Myhra, *Mater. Lett.* (1999) 6–11.
- [26] A. Crossley, E.H. Kisi, J.W.B. Summers, *J. Appl. Phys.* 32 (1999) 632–638.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Cette étude s'inscrivait dans la continuité des travaux de l'équipe du LPMT sur les dépôts dans le système Ti-Al-N. En particulier, les précédentes études avaient permis d'établir les conditions de dépôts conduisant à l'obtention de revêtements aux propriétés mécaniques optimisées pour une composition $Ti_{0.54}Al_{0.46}N$ en utilisant une cible frittée de composition Ti_2Al . L'objectif de ce travail de thèse était alors d'étudier la possibilité d'améliorer encore les propriétés mécaniques de ces revêtements via la synthèse de systèmes multicouches à l'aide du procédé RGPP. Dans ce dernier, la variation périodique du débit de gaz réactif injecté (ici l'azote) permet en effet d'envisager de moduler périodiquement la stœchiométrie du film déposé. Pour y parvenir, nous avons choisi d'utiliser trois débits d'azote différents (0 ; 0,4 et 1 sccm) avec la même cible frittée. Les travaux menés ont alors consisté en la caractérisation de la microstructure des revêtements obtenus lorsqu'on maintenait constant ce débit d'azote tout au long du dépôt (revêtements références R0, R04 et R1) et lorsque le débit d'azote était périodiquement modifié entre 0 et 1 sccm ou entre 0,4 et 1 sccm (revêtements multicouches notés respectivement M0-1 et M04-1). Pour tous ces revêtements, nous avons également étudié des propriétés mécaniques, à savoir la dureté, la résistance à l'usure et à la délamination. La valeur de ce travail de recherche repose essentiellement dans l'utilisation d'une grande variété d'instruments et de techniques de caractérisation, et ce sur trois sites différents.

Tant au niveau de la microstructure, qu'à celui des propriétés mécaniques, les différences observées lorsque nous avons fait varier le débit d'azote entre 0,4 et 1 sccm se sont avérées très faibles. Dans tous les cas, pour les revêtements références ou multicouches, nous avons ainsi obtenu des stœchiométries similaires ($Ti_{0.52}Al_{0.46}N_{1.02}$) et des films de structure cubique possédant une orientation préférentielle (200). Les premières observations au MET de coupes transverses de revêtements M04-1 laissaient pourtant présupposer que l'obtention de systèmes multicouches était possible via ce changement de débit d'azote. En effet, des contrastes typiques d'un système multicouche étaient observés sur les 400 premiers nm de dépôts. Une analyse plus fine de la composition des films par spectroscopie EDS a en fait révélé que ces contrastes pouvaient leur origine dans la présence d'oxygène résiduel dans le circuit d'azote. Cette observation ouvre une perspective à ce travail de thèse puisqu'elle indique que des revêtements multicouches, avec des débits d'azote non nuls, seraient plus facilement obtenus via le procédé

Conclusion et perspectives

RGPP dans le système quaternaire Ti-Al-O-N que dans le système ternaire Ti-Al-N que nous avons étudié.

Des résultats beaucoup plus complexes sont obtenus lorsque nous avons fait varier périodiquement le débit d'azote entre 0 et 1 sccm. En effet, des variations notables de concentration en azote sont observées et la synthèse de réels systèmes multicouches devient alors possible sur toute l'épaisseur du revêtement. La microstructure des revêtements dépend fortement de la périodicité avec laquelle est injecté l'azote. Nous avons recherché dans ce travail à obtenir des revêtements multicouches possédant des périodes Λ de 10 et 24 nm.

Pour la plus faible période visée (M0-1($\Lambda = 10$ nm)), la formation de la phase TiAl à structure quadratique (ou tétragonale) n'a pas été obtenue et seule la structure cubique de (Ti,Al)N avec une orientation préférentielle (200) était caractérisée par DRX. Ce résultat indique que la concentration en azote résiduel reste importante sur un laps de temps relativement important après l'interruption d'azote dans l'enceinte, en particulier en raison de l'empoisonnement de la cible lors de la phase de dépôt avec injection de 1 sccm d'azote. Cependant, la présence de plusieurs épaulements sur le pic de diffraction (200), phénomène caractéristique de l'obtention d'un système multicouche, indique que des variations périodiques de composition chimique sont obtenues. Nous pouvons en particulier proposer sur la base de nos résultats que la couche déposée s'enrichisse progressivement en titane et s'appauvrit en azote après l'interruption de l'injection de l'azote dans l'enceinte.

Dans le cas de la plus grande période (M0-1($\Lambda = 28$ nm)), la structure quadratique de la phase TiAl est observée, systématiquement avec une orientation préférentielle (111) comme dans le cas du revêtement de référence (R0). La durée des étapes de dépôt sans injection d'azote est alors suffisante pour que la concentration d'azote résiduel dans l'enceinte devienne suffisamment faible pour empêcher la formation de la phase cubique de (Ti,Al)N. Les clichés de diffraction électronique obtenus dans le MET indiquent également la présence d'une faible quantité de phase MAX Ti_2AlN . L'observation de la présence de la phase TiAl s'accompagne d'un total changement dans l'orientation préférentielle pour les couches de (Ti,Al)N qui devient (111) tout du moins lorsque les couches de TiAl sont bien cristallisées. De nouveau, la présence d'oxygène résiduel dans le circuit d'azote semble jouer un rôle prépondérant sur la microstructure des couches obtenues. En effet, pour les premières couches déposées, la phase TiAl est très mal cristallisée et une orientation préférentielle (200) est observée pour les couches

Conclusion et perspectives

de (Ti,Al)N. Pour la composition M0-1, la structure multicouche a été maintenue tout au long du dépôt mais avec une épaisseur de la couche (Ti,Al)N plus importante que celle de TiAl ; ceci provient du temps nécessaire à la cible pour sa transition du régime empoisonné au régime non empoisonné.

Concernant l'étude des propriétés mécaniques, trois propriétés mécaniques ont été évaluées pour tous les films. La résistance à l'usure qui consiste à la mesure du coefficient de frottement sur plusieurs passages en mouvement alternatif, l'adhésion des films qu'on peut évaluer avec des tests de rayure et finalement la dureté que l'on a mesurée avec des tests de nano-indentation.

Pour les films monocouches de références, le coefficient de frottement et la dureté sont les plus faibles pour le film métallique TiAl (R0) en raison respectivement de son comportement plastique et des liaisons métalliques. Les deux films de nitrures sont remarquablement plus durs grâce aux liaisons covalentes qui se forment avec les atomes d'azote. Les valeurs élevées du coefficient de frottement des films de nitrures proviennent des contraintes en compression. En ce qui concerne le comportement au rayage, bien que les deux revêtements de nitrures soient de composition très similaire, le film R1 est plus tenace que le film R04. Cette différence provenant des contraintes résiduelles plus faibles pour le film R1 pour lequel lors du dépôt le débit d'azote était plus important.

L'évolution du coefficient de frottement en fonction des passages successifs du frotteur (bille d'alumine) pour les films multicouches M04-1 est indépendante de la période choisie et s'apparente à celle des monocouches de nitrures, R04 et R1. La structure cristalline cubique orientée préférentiellement (200) et une composition quasi identique pour les 3 films explique ces similitudes de réponse à l'usure. Pour ces films, la variation de débit d'azote n'est pas suffisante pour permettre aux films d'acquérir des propriétés mécaniques différentes à celles obtenues pour R04 et R1. Les seules différences observées résident dans les résultats au test de rayage et sont dues aux contraintes internes résiduelles des films.

La résistance à l'usure des revêtements M0-1 présente un comportement intermédiaire entre le comportement des films références R0 et R1. La plasticité des couches métalliques TiAl joue aussi un rôle dans l'adhésion de ces revêtements multicouches qui sont très adhérents au substrat. En effet, les films M0-1 ne délaminent que sous des charges importantes (30N pour M0-1 ($\Lambda 28$)) ou ne délaminent pas pour des charges inférieures ou égales à 30N pour le film

Conclusion et perspectives

de petite période. Les films M0-1, contiennent des couches TiAl ou (Ti,Al)N pauvres en azote respectivement pour la grande et petite période sont les films les moins durs, à cause du plus grand nombre de liaisons métalliques. Le film de petite période est plus dur que le film de grande période en raison du phénomène Hall-Petch où la dureté est inversement proportionnelle à la période, en raison de l'augmentation du nombre d'interfaces.

Comme perspectives à ce travail, nous avons effectué un recuit des films multicouches M0-1 sous des conditions bien précises (température de 700°C pendant 1 heure et refroidissement de 0,5 °C/min). Cette opération a abouti à la formation d'une nouvelle phase dans le matériau correspondant à la phase MAX Ti_2AlN suite à la diffusion de l'azote dans la couche TiAl. L'étude mécanique du nouveau revêtement a montré une amélioration au niveau de la résistance à l'usure. La dureté n'a pas pu être mesurée pour des contraintes de temps d'une part, et d'autre part, vu que le recuit se fait sur des substrats en acier (surface très rugueuse) et non pas sur silicium car ce dernier réagit avec le film à partir d'une température de 500 °C. il serait donc sans doute intéressant de mesurer la dureté de ces échantillons pour mieux évaluer l'influence de la phase MAX formée sur leur comportement mécanique.