

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département de Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Sciences des Matériaux

**SYNTHESE ET CARATERISATION DES COUCHES MINCES
DE NITRURE DE TITANE REALISEES PAR PULVERISATION
MAGNETRON REACTIVE RF (13.56 MHz).**

Par

AMARI Sid Ahmed

Devant le jury composé de

M ^r M. HADJI	Professeur à U.S.D. Blida	Président
M ^r S. BOUTARFAYA	Maître de recherche au C.D.T.A. Alger	Examineur
M ^r D. SAIDI	Maître de recherche au COMENA/CNRD Alger	Examineur
M ^r N. BACHA	Professeur à U.S.D. Blida	Rapporteur

Blida, Mars 2007

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté Des Sciences De L'ingénieur

Département de Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Sciences des Matériaux

**SYNTHESE ET CARATERISATION DES COUCHES MINCES
DE NITRURE DE TITANE REALISEES PAR PULVERISATION
MAGNETRON REACTIVE RF (13.56 MHz).**

Par

AMARI Sid Ahmed

Devant le jury composé de

M ^r M. HADJI	Professeur à U.S.D. Blida	Président
M ^r S. BOUTARFAYA	Maître de recherche au C.D.T.A. Alger	Examineur
M ^r D. SAIDI	Maître de recherche au COMENA/CNRD Alger	Examineur
M ^r N. BACHA	Professeur à U.S.D. Blida	Rapporteur

Blida, Mars 2007

RESUME

La déposition de revêtements minces de type TiN par pulvérisation magnétron s'inscrit dans l'objectif de notre travail. Cependant, il faut optimiser et contrôler les nombreux paramètres opératoires liés à ce procédé dans une atmosphère réactive.

Dans ce travail, nous avons étudié les principaux paramètres opératoires suivants : la pression totale et partielle des gaz plasmagènes, la polarisation des substrats, la puissance appliquée, la rugosité des substrats.

La microscopie optique et électronique à balayage, la spectroscopie de dispersion d'énergie, la diffraction aux rayons-X, la micro dureté, la dureté Rockwell, l'essai d'usure pion sur disque ont été réalisés pour caractériser les dépôts minces obtenus.

L'étude de la composition chimique des dépôts déterminée par EDS a montré que la teneur des dépôts en azote augmente sensiblement avec l'augmentation de la pression partielle de l'azote dans l'enceinte. Une faible variation de la composition de ces dépôts a été aussi enregistrée en variant le potentiel de polarisation des substrats. La diffraction aux rayons X montre que les dépôts de TiN élaborés sont toujours stœchiométriques à l'exception ceux obtenus en variant la composition de l'atmosphère plasmagène qui présentent un changement de phase. La variation des autres paramètres produit le changement de la texture des dépôts réalisés. Une analyse de la morphologie des dépôts au microscope électronique à balayage MEB a montré que les dépôts réalisés présentent toujours un aspect lisse. Des craquelures et même des écaillages des dépôts de TiN dus aux fortes contraintes résiduelles ont été observées pour les dépôts réalisés sans sous couche d'accrochage. Ceci est dû principalement à l'incohérence des réseaux cristallins du TiN et du substrat. L'insertion d'une sous couche de Ti pur entre le dépôt et le substrat améliore sensiblement l'adhérence de ces dépôts. Cette adhérence a été vérifiée en optant à deux méthodes de caractérisation : l'indentation Rockwell et le test d'usure pion sur disque. Les résultats obtenus montrent une adhérence satisfaisante de ces dépôts.

تلخيص

عملية وضع الطليات الحامية بالرد المغنط تندرج في أهداف هذه الدراسة. و لهذا يجب أولا التحكم في عوامل التشغيل العديدة المتعلقة بهذا الأسلوب في جو متفاعل.

في هذا العمل قمن بدراسة تأثيرات عوامل التشغيل التالية : الضغط الكلي و الجزئي للغازات المكونة للجو البلازمجيني، تقطيب القطع، الاستطاعة المطبقة و خشونة أسطح العينات.

المجهر العدسي و الإلكتروني الماسح MEB، طيف تشتت الطاقة للأشعة السينية EDS، الكسر بالأشعة السينية DRX، الميكروصلادة، صلادة روكول و تجربة احتكاك عصي على قرص قد تم استعمالهم لدراسة و تصنيف الطليات الرقيقة المتحصل عليها.

دراسة التركيبية الكيميائية لهذه الطليات باستعمال تقنية EDS بينة أن كمية الأزوت المكونة للطليات تزداد مع تزايد الضغط النسبي للأزوت داخل الوعاء الحاوي. تغير طفيف قد سجل في تركيبية هذه الطليات و ذلك مع تغير كمون تقطيب العينات. الكسر بالشعاع السيني DRX بين أن رواسب نترات التيتانيوم المكونة هي دوما متكافئة stœchiométrique ما عدى تلك المكونة في تركيبات مختلفة للمحيط البلازمجيني و التي تظهر تغيرات في أطوار البنية. تغير باقي العوامل ينتج عنها تغيير في نسج الطليات المنجزة. تحليل مورفولوجيا الطليات بالمجهر الإلكتروني الماسح بينة أن الطليات المنجزة تظهر دوما في مظهر ناعم. لاحظنا تشققات و حتى انسلاخ طليات نترات التيتانيوم بسبب الإجهاد المتخلف للطليات بدون طبقة الإتساق نتيجة عدم توافق شبكات بلورات التيتانيوم TiN و العينات. إدراج طبقة تحتية من التيتانيوم Ti بين العينات و الطليات قد حسن بشكل ملموس إتساق هذه الطليات. هذا الإتساق تم معاينته اعتمادا على طريقتين مختلفتين : صلادة روكول و تجربة احتكاك دبوس (عصي) على اسطوانة. و كانت نتائج الإتساق لهذه الطليات جد مرضية.

ABSTRACT

The deposition of TiN thin films by pulverization magnetron inscribed into the objective of our work. However, it is necessary to optimize and control the many operational parameters related to this process in a reactive atmosphere. In this work, we studied the principal operational parameters: pressure total and partial of plasma-producing gases, the substrates polarization, applied power, the roughness of the substrates.

The electronic scanning microscopy and optical microscopy, the energy dispersion X-ray spectroscopy, X-rays diffraction, micro hardness, Rockwell hardness, the wear test pin on disc were carried out to characterize the obtained thin films.

The chemical composition study of the films determined by EDS with shown that the increases of nitrogen content appreciably with the increase in the partial pressure of nitrogen in the enclosure. A weak variation of the composition of these films was also observed by varying the bias potential of substrates. Diffraction with x-rays shows that the elaborate deposits of TiN are always stoichiometric composition except those obtained by varying the plasma composition atmosphere which presents a shift phase. The variation of the other parameters produces the change of the deposits texture carried out. An analysis of the deposits morphology under the scanning electron microscope SEM showed that the deposits carried out always present a smooth aspect. Cracks and peeling of the TiN deposits due to high residual stresses were observed for the deposits carried out without under tack coat. This is due mainly to the incoherence of the crystal lattices of TiN and the substrate. The insertion of under layer of pure Ti between the deposit and the substrate appreciably improves adherence of these deposits. This adherence was checked while choosing with two methods of characterization: the Rockwell indentation and the test of wear pin on disc. The results obtained show a satisfactory adherence of these deposits.

A mon père

A ma mère

A ma très chère BAHIA

A mes frères et sœurs

REMERCIEMENTS

Cette étude a été menée au sein des laboratoires du centre de développement des technologies avancées CDTA Baba Hassen, dont j'ai eu le plaisir de travailler dans un cadre agréable. Par cette occasion, je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Karim HENDA, Maître de Recherche pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire de physique de plasma.

Je voudrais aussi exprimer toute ma gratitude à Monsieur Nacer Eddine BACHA, professeur à l'Université de SAAD DAHLEB de m'avoir proposé ce sujet, encadré et soutenu durant ce mémoire, de m'avoir transmis son savoir-faire. Je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Je suis reconnaissant à Monsieur Mohamed HADJI, professeur à l'Université de SAAD DAHLEB de l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance de magistère.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Monsieur D. SAIDI, Maître de Recherche au centre de recherche COMENA/CNRD Draria, Alger ; qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

J'exprime ma vive reconnaissance à monsieur S. BOUTARFAYA Maître de Recherche au CDTA pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie particulièrement M^{elle} Nadia SAOULA, chercheuse au laboratoire des milieux ionisés au CDTA, qui a participé à l'encadrement de ce mémoire au sein du laboratoire des milieux ionisés au CDTA et qui a su me faire profiter de ses connaissances.

La réalisation de ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide de Monsieur ZEKARA et Monsieur LAID. Je tiens ici à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur participation active au travail réalisé. Merci à tous les deux.

Parmi les autres membres du laboratoire CDTA qui ont apporté leur contribution à ce travail, je tiens à remercier M^{me} BELLAROUSSI pour la considérable assistance qu'elle m'a apportée pour la caractérisation de mes dépôts, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également les membres du laboratoire de métallurgie du centre de recherche de CSC, Chéraga - Alger, pour leur accueil et leur soutien, notamment Brahim, Halim, Read et Kheir-Eddine. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes remerciements.

Enfin, je voudrais remercier l'ensemble des enseignants du département de génie mécanique, Université de SAAD DAHLEB, pour tout ce qu'ils ont fait pour nous, afin que nous soyons arrivés à ce stade. Je n'oublie pas non plus de remercier tout mes amis, surtout Adel, Khier-Eddine, Sid Ali, Nadir et Saïd qui m'ont toujours soutenu moralement, sans oublier mes autres amis.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	12
CHAPITRE 1 : LA PULVERISATION CATHODIQUE.....	14
1.1. Introduction.....	14
1.2. Histoire du dépôt des couches minces.....	14
1.3. Techniques de pulvérisation cathodique.....	16
1.3.1. La pulvérisation cathodique diode en courant continu.....	17
1.3.2. La pulvérisation cathodique triode.....	25
1.3.3. La pulvérisation cathodique haute fréquence.....	28
1.3.4. Effet du magnétron.....	28
1.3.5. La pulvérisation réactive.....	29
1.3.6. L'interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible.....	30
1.3.7. Les différents régimes de pulvérisation.....	31
CHAPITRE 2 : DEPOT DE NITRURE DE TITANE EN COUCHE MINCE.....	32
2.1. Introduction.....	32
2.2. Propriétés et performances du revêtement recherché.....	33
2.3. Origine des contraintes résiduelles ou internes dans les revêtements.....	34
2.4. Texture ou orientation préférentielle d'un matériau.....	35
2.5. Rugosité de substrat.....	36
2.6. Caractéristiques et propriétés du nitrure de titane.....	36
2.6.1. Structure cristalline.....	36

2.6.2. Les composés TiN_x dans le diagramme de phase Ti–N.....	37
2.6.3. Domaines d'applications.....	39
2.6.4. Procédés d'élaboration.....	39
2.7. Morphologie des couches minces.....	39
2.7.1. Modèle SZM.....	40
2.7.2. Modèle de Thornton.....	41
2.8. Dépôt de TiN élaboré par pulvérisation.....	41
2.8.1. Influence de la pression partielle du gaz réactif.....	41
2.8.2. Influence de la polarisation de substrat.....	43
2.8.3. Influence de la puissance de pulvérisation.....	43
2.8.4. Influence de la pression totale.....	44
2.9. Conclusion.....	45
CHAPITRE 3 : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	47
3.1. Le bâti de pulvérisation.....	47
3.1.1. La chambre de pulvérisation.....	48
3.1.2. Procédure de dépôt.....	49
3.1.3. Les mesures prélevées pour la décharge RF.....	51
3.2. Préparation des substrats.....	52
3.2.1. Polissage.....	52
3.2.2. Nettoyage des substrats.....	53
3.3. Elaboration d'une couche de Ti.....	53
3.4. Elaboration de films de TiN.....	54
3.5. Techniques de caractérisations.....	54
3.5.1. Mesure de la micro dureté.....	54
3.5.2. Mesure de la rugosité par palpation mécanique.....	55
3.5.3. Microscopie électronique à balayage MEB et micro-analyse par EDS.....	55
3.5.4. Diffraction des rayons X.....	56
3.5.5. Test d'adhérence.....	57
3.5.6. Test d'usure.....	58
CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	59
4.1. Optimisation des paramètres opératoires.....	59

4.2. Propriété de la couche de Ti élaborée.....	62
4.3. Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur Les propriétés des couches de TiN.....	65
4.3.1. Influence de la rugosité des substrats.....	65
4.3.2. Influence de la puissance RF sur les propriétés des dépôts.....	68
4.3.3. Influence de polarisation de substrats.....	72
4.3.4. Influence de la composition de l'atmosphère plasmagène sur les propriétés des dépôts élaborés.....	78
4.3.5. Influence de la pression totale.....	85
4.4. Etude de l'adhérence des films élaborés.....	90
4.5. Meure de dureté.....	92
4.6. Teste d'usure.....	93
 CONCLUSION.....	 95
ANNEXE A	
ANEEEXE B	
ANEEEXE C	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Diagrammes schématiques de techniques de dépôt physique	17
Figure 1.2	Le système de pulvérisation de type "diode"	18
Figure 1.3	La courbe tension/courant entre les deux électrodes	19
Figure 1.4	Courbe de Paschen	21
Figure 1.5 (a)	Les différentes zones de la décharge lumineuse	22
Figure 1.5 (b)	L'évolution des paramètres entre les deux électrodes	24
Figure 1.6	Principe de la décharge lumineuse entre les deux électrodes	25
Figure 1.7	Schéma de principe du système triode	26
Figure 1.8	Principe de la pulvérisation radiofréquence	28
Figure 1.9	Principe de la pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron	29
Figure 1.10	Mécanisme de pulvérisation	30
Figure 1.11	Les trois régimes de la pulvérisation	31
Figure 2.1	Classification des matériaux durs	32
Figure 2.2	Structure cristalline de type cfc présenté par TiN	36
Figure 2.3	Diagramme de phase du système Ti–N	37
Figure 2.4	Modèle structural proposé par Thornton	41
Figure 3.1	Représentation schématique du dispositif de pulvérisation	47
Figure 3.2	Le réacteur de pulvérisation	48
Figure 3.3	Dispositif de mesure de la pression dans l'enceinte	50
Figure 3.4	Plages de travail pression–vitesse de pompage pour certaines méthodes de dépôts et de gravures de couches minces	50

Figure 3.5	Variation de la tension d'auto polarisation de la cible en fonction de la puissance appliquée	52
Figure 3.6	Principe de diffraction aux rayons-X	56
Figure 3.7	Classification de l'adhérence par le test d'indentation HRC	57
Figure 3.8	Tribomètre et pion utilisé dans ce travail	58
Figure 4.1. :	Dépôt obtenu avant l'optimisation des paramètres opératoires	60
Figure 4.2. :	Problème d'écaillage des revêtements réalisés sans sous couche de Titane	63
Figure 4.3.	Diffractogrammes des couches de titane réalisées	63
Figure 4.4	Micrographie de la surface du dépôt de titane reposant sur un substrat en Acier A40	64
Figure 4.5	Effet de la forte rugosité sur la croissance des films de TiN	66
Figure 4.6	Influence de la rugosité des substrats sur la qualité des dépôts	67
Figure 4.7	Influence de la puissance RF sur les films réalisés	69
Figure 4.8	Micrographie des dépôts réalisés a des différentes puissances de plasma	71
Figure 4.9	Influence de la polarisation des substrats	74
Figure 4.10	Micrographies des dépôts réalisés a différents potentiels de polarisation	76
Figure 4.11	Influence du potentiel V_s sur de la composition des films élaborés	78
Figure 4.12	Ti:N dans le dépôt en fonction du rapport N_2/Ar formant l'atmosphère plasmagène	79
Figure 4.13	Teneur des dépôts en Azote en fonction de la composition de l'atmosphère	80
Figure 4.14 :	Micrographies des dépôts réalisés à des différentes proportions de N_2/Ar	82
Figure 4.15	Diffractogrammes des dépôts réalisés à des différentes proportions de N_2/Ar	84
Figure 4.16	Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la composition de l'atmosphère réactive	85
Figure 4.17	Diffractogramme des couches de nitrure de titane réalisées à des différentes pressions totales	87

Figure 4.18 : Micrographies de la surface des films réalisées à des différentes pressions totales	89
Figure 4.19 : Photographies des empreintes d'indentation HRC 100 kg (a, b) et HRC 150 kg (c, d) sur dépôts de nitrure de titane	91
Figure 4.20 : Aspect d'un sillon usé d'un dépôt testé sur une machine pion sur disque	94
Tableau 2.1 : Propriétés et caractéristiques du nitrure de Titane	38
Tableau 4.1 : Conditions opératoires des films de TiN élaborés dans des conditions optimum	61
Tableau 4.2: Propriétés comparées du Titane et de l'acier constituant les substrats	64
Tableau 4.3 : rugosité mesurée avant et après dépôt	68
Tableau 4.4 : Dépôts élaborés à des différents potentiels de polarisation V_S	72
Tableau 4.5 : Caractéristiques des dépôts réalisés à différentes V_S	72
Tableau 4.6 : Composition chimique et épaisseur des dépôts de nitrure de titane en fonction du rapport N_2/Ar	80
Tableau 4.7 : Variation des propriétés de films élaborés à différentes pressions de travail	86
Tableau 4.8 : Epaisseur de dépôt en fonction du temps de déposition.	92
Tableau 4.9 : Valeurs de dureté relative mesurée des dépôts de nitrure de titane	93

INTRODUCTION

Afin de répondre à des sollicitations extérieures, les performances d'un matériau constituant une pièce sont améliorées soit par la fabrication d'un matériau massif présentant les propriétés recherchées, ou bien par un traitement de surface en utilisant un revêtement montrant d'excellentes caractéristiques pour une application donnée. L'objectif principal de la modification des propriétés de la surface est de les adapter à l'application envisagée, en gardant les propriétés du métal constituant la pièce et en profitant de son bas prix. Dans ce cas, les surfaces et les interfaces jouent un rôle important lors de la fabrication ou de l'utilisation des matériaux dans le domaine de la protection des surfaces. La rugosité, la morphologie, la structure et l'état de contraintes sont les paramètres clés qui déterminent les propriétés de ces revêtements. Il est donc d'un intérêt primordial de les étudier pour mieux connaître leurs influences.

Dans ce travail, la protection d'un acier au carbone par une couche mince de nitrure de titane, en utilisant la technique de pulvérisation magnétron, est notre but. Cette technique est l'une des procédés PVD souvent utilisé pour le dépôt des couches minces de différents matériaux. Elle offre de nombreuses perspectives ; d'une part, elle permet d'étendre le domaine de la composition des alliages au-delà des limites imposées par les règles de la thermodynamique à l'équilibre grâce au désordre atomique induit par le processus de la pulvérisation. D'autre part, elle procure une excellente adhésion du film sur tout substrat et donne finalement accès à des transformations à température ambiante qui sont rendues possibles par l'originalité du transfert de charge et d'énergie au sien d'un plasma froid. Dans ce cas, il est important de contrôler les propriétés des dépôts, tel que : la microstructure, l'orientation cristallographique et les contraintes résiduelles. Ceci n'est possible que lorsqu'on contrôle les phénomènes physiques et l'influence des paramètres de dépôt. Notre travail a été mené d'une façon à comprendre l'influence de certains paramètres sur caractéristiques de ces dépôts, qui sont :

- la composition de l'atmosphère plasmagène ;
- la puissance de plasma ;

- la polarisation de substrat ;
- la pression de travail ;
- la rugosité des substrats.

Le mémoire est divisé en trois parties. La première partie est consacrée pour la recherche bibliographique. Cette dernière est subdivisée à son tour en deux parties. Dans la première, nous avons présenté une vue générale des procédés de dépôts de couches minces. Ensuite, la technique utilisée dans ce travail. A travers cette partie, on essaye de comprendre le phénomène de la pulvérisation, le processus de dépôt et ainsi les facteurs entrant en jeu pour le réglage des conditions de dépôt.

La deuxième partie est destinée pour la présentation des propriétés et caractéristiques de nitrure de titane et aussi l'influence des paramètres opératoires représentée sous forme de travaux effectués par certains chercheurs. En outre, cette partie fournit le nécessaire de connaissance théorique utilisé pour l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

Une troisième partie, par laquelle nous avons exposé les techniques et matériels utilisés, les préparations et réglages effectués et les paramètres opératoires choisie afin de réaliser ce travail. Nous nous intéressons d'abord au dispositif de dépôt qui a permis l'élaboration des films. Puis les différents appareils de caractérisations utilisés sont présentés et détaillés. Le choix des paramètres est effectué sur la base d'une série d'expérience qui a pour but de les optimiser. Par suite, nous avons pu fixer les débits de l'argon et l'azote, la valeur du module et phase ainsi la puissance pour lesquelles un plasma stable règne entre les deux électrodes. Les autres paramètres sont variés afin d'étudier leur influence.

Enfin, dans la quatrième partie, nous développons les résultats obtenus suite aux différentes caractérisations effectuées sur les revêtements réalisés.

CHAPITRE 1 LA PULVERISATION CATHODIQUE

1.1. Introduction

Les films de **TiN** sont habituellement réalisés par diverses techniques qui sont généralement classées sous deux grandes familles : dépôt en phase vapeur chimique (**CVD**) et dépôt en phase vapeur physique (**PVD**). Cependant, la plupart des procédés **CVD** exigent des températures élevées pour réaliser le dépôt, qui parfois engendre des endommagements des films déposés à cause des contraintes élevées d'origine thermique. D'autre part, cette élévation de température limite le nombre de substrats qui peuvent être traités par ce procédé. Par conséquent, des méthodes de dépôt à basse température (ou bien à froid) de substrat telles que la pulvérisation cathodique ont été largement appliquées.

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques d'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique (dépôt physique en phase vapeur).en premier lieu, le principe de la pulvérisation sera développé en soulignant les avantages et les inconvénients de cette technique. Ensuite, nous présentons en détail la technique adaptée pour la réalisation du présent travail, dit « *pulvérisation magnétron* ». Une attention particulière sera portée au mécanisme de la décharge luminescente afin de bien comprendre les conditions qui permettent l'obtention d'un plasma stable. Et enfin, nous présentons les différentes propriétés d'un dépôt **TiN** utilisé comme revêtement protecteur et terminer par conclusion récapitulative.

1.2. Historique du dépôt des couches minces

Le dépôt physique en phase vapeur (**PVD**) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**), par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution. L'objectif de ce procédé est au

transfert contrôlable d'atomes d'une source à un substrat où la formation et la croissance du dépôt sont bâties à l'échelle atomique [1]. Dans l'évaporation, les atomes sont enlevés de la source par des moyens thermiques, tandis que dans la pulvérisation, ils sont expulsés de la surface d'une cible solide (source) par l'impact des ions gazeux. Les premières expérimentations dans les deux techniques de dépôt peuvent apparemment être tracées à la même décennie du dix-neuvième siècle [2]. C'est en 1852 que *Grouve* et plus tard *Plucker* montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. L'observation de *Grouve* ne fut reprise que cent ans plus tard pour être étudié et développée pour la production des couches minces.

D'autre part, exactement cinq ans après, *Faraday* en expérimentant avec des fusibles éclatant en fils métallique dans une atmosphère inerte, produit des couches minces évaporées.

Ensuite, les premiers travaux en 1882 sur la sublimation sous vide ont été effectués par *Hertz*. Il a observé que la vitesse de sublimation du mercure (**Hg**) était proportionnelle à la différence entre sa pression d'équilibre (pour une température superficielle du mercure) et la pression hydrostatique régnant dans l'enceinte (s'exerçant donc sur la surface d'**Hg**).

L'avancement dans le développement des équipements de pompage du vide et la fabrication des sources de chaleur par effet joule appropriées, d'abord faites à partir de platine et puis du fil de tungstène ont stimulés le progrès de la technologie d'évaporation. L'intérêt scientifique pour le phénomène de l'évaporation et les propriétés des films minces en métal a été bientôt suivi de la production industrielle des composants optiques tels que des miroirs, des miroirs semi-réfléchissants, et plus tard, des revêtements anti-réflexion. Simultanément, la pulvérisation cathodique a été employée dès 1877 pour revêtir des miroirs.

Jusqu'aux années 60, l'évaporation a clairement surpassé la pulvérisation comme la technique préférée de dépôt de films. Des taux de dépôt plus élevés, un meilleur vide, et ainsi, des environnements plus propres pour la formation et la croissance de films, et l'applicabilité générale à toutes les classes des matériaux étaient certaines raisons de la

puissance des méthodes d'évaporation. Cependant, les films utilisés pour des applications magnétiques et microélectroniques ont rendu nécessaire l'utilisation des alliages avec des limites de stoechiométrie rigoureuses, qui ont dû conformément couvrir et adhérer convenablement sur les surfaces des substrats. Ces exigences en conjonction avec l'introduction de la radiofréquence (**RF**), la variante de polarisation, et de magnétron, ont renforcé les possibilités de la pulvérisation cathodique. La disponibilité des cibles et gaz de travail de grande pureté, ont aidé pour favoriser la popularité du dépôt pulvérisé.

1.3. Techniques de pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescente, dans un gaz maintenu à pression réduite. Cette technique permet le dépôt de tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70 °C) [1,3]. Le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide (et plus rarement d'une poudre) par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (généralement des ions d'argon). La source de ces ions peut être un plasma intérieur à l'enceinte de dépôt, ou une source d'ions (extérieure ou intérieure) ; elle peut être utilisée pour attaquer les surfaces (*etching*) ou pour déposer des couches minces [4, 5].

L'idée d'utiliser la pulvérisation cathodique pour faire des dépôts métalliques de couches minces remonte à 1877 (*Wright*), mais cette idée n'a pas trouvé beaucoup d'applications pour deux raisons :

- La très faible vitesse de dépôt ;
- La contamination fréquente des films obtenus (par des nitrures ou des oxydes).

Actuellement, les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé **CVD** au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire [6].

Diverses modifications apportées à la pulvérisation cathodique donnent lieu à divers procédés d'élaboration. Ainsi, les techniques de dépôts physiques en phase vapeur sont devenues très nombreuses, certains d'entre elles sont présentées dans la figure 1.1 [7, 8] :

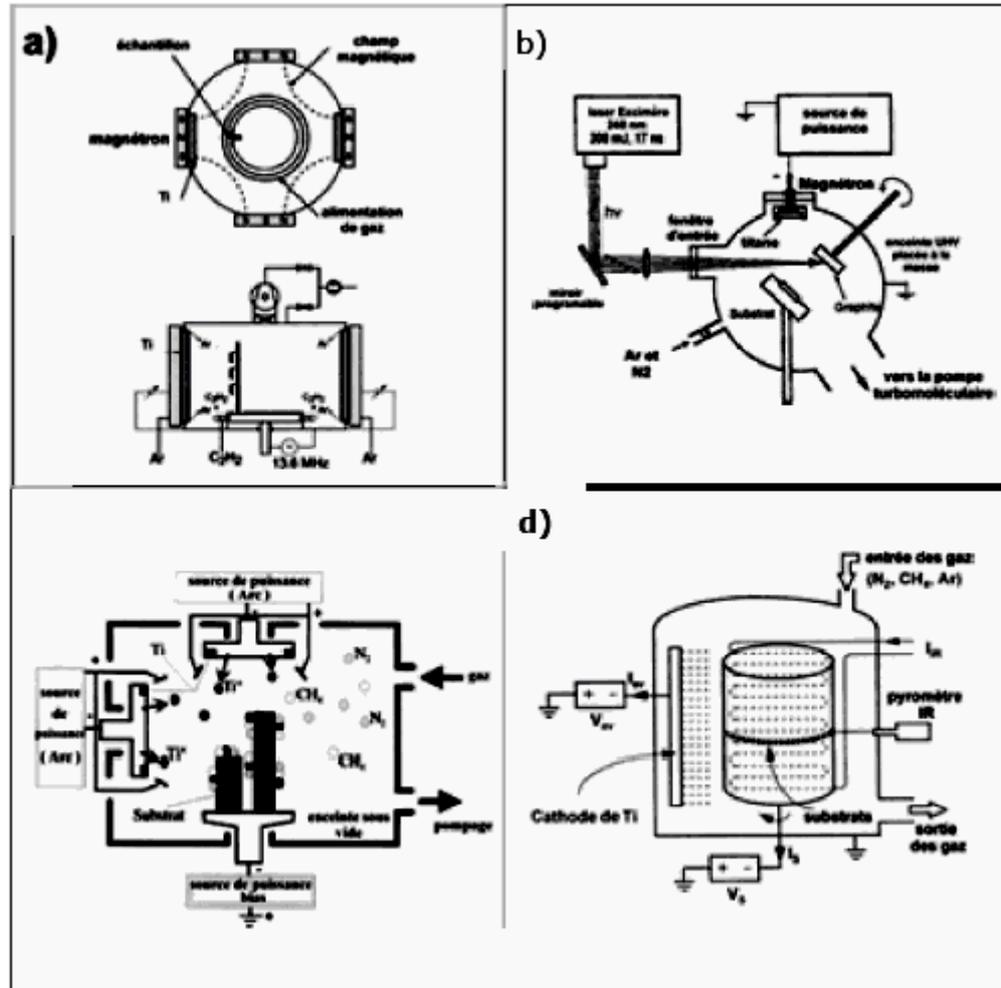


Figure 1.1 : Diagrammes schématiques de techniques de dépôt physique :

- a) pulvérisation magnétron, b) pulvérisation magnétron assistée par un laser pulsé, c) dépôt ionique assisté par un système multi arc et d) pulvérisation assisté par un arc.

1.3.1. La pulvérisation cathodique diode en courant continu

1.3.1.1. Description du dispositif

Un dispositif de pulvérisation cathodique diode est décrit sur la figure 1.2. Ce dispositif est composé d'une enceinte à vide où règne une pression résiduelle inférieure à

10^{-3} torr, dans laquelle ont été disposées deux électrodes planes, cathode et anode, distantes de quelques centimètres [6, 9] ; la cathode est reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension (3 à 5 kV). Le matériau que l'on veut déposer est fixé sous forme de plaque sur la cathode. Le substrat est fixé sur l'anode qui est à son tour relié à la masse [1,5].

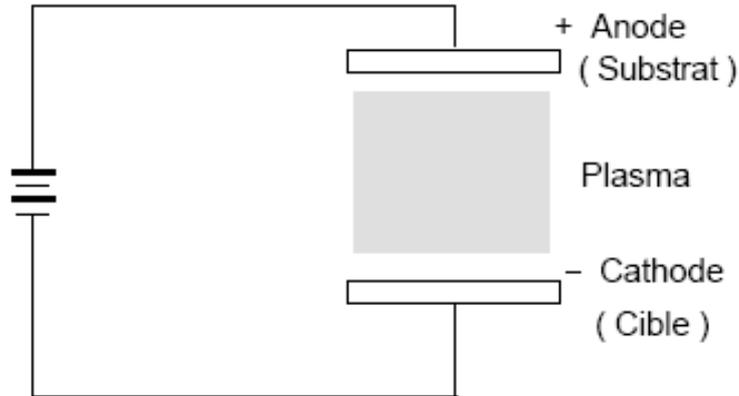


Figure 1.2 : Le système de pulvérisation de type "diode"

1.3.1.2. La décharge lumineuse

Une fois le vide établi dans l'enceinte, on laisse remonter la pression jusqu'à environ 10^{-1} ou 10^{-2} torr en introduisant un flux contrôlé d'argon et en gardant un pompage dynamique pour maintenir une circulation de gaz pur, qui serait constamment renouvelé [1]. Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique [8]. Un très faible courant électrique circule en premier temps à cause d'un faible nombre de porteur de charge initiaux dans le système (faible densité d'électron). Au fur et à mesure que la tension augmente, une énergie suffisante est donnée aux électrons pour ioniser le gaz. La décharge est autoentretenu grâce aux collisions des ions avec la cathode, qui libèrent des électrons secondaires, et par l'ionisation par l'impact des électrons sur les atomes neutres [1, 2, 10]. Pour bien comprendre ces phénomènes, nous allons expliquer ceci en présentant la courbe courant/tension décrite sur la figure 1.3.

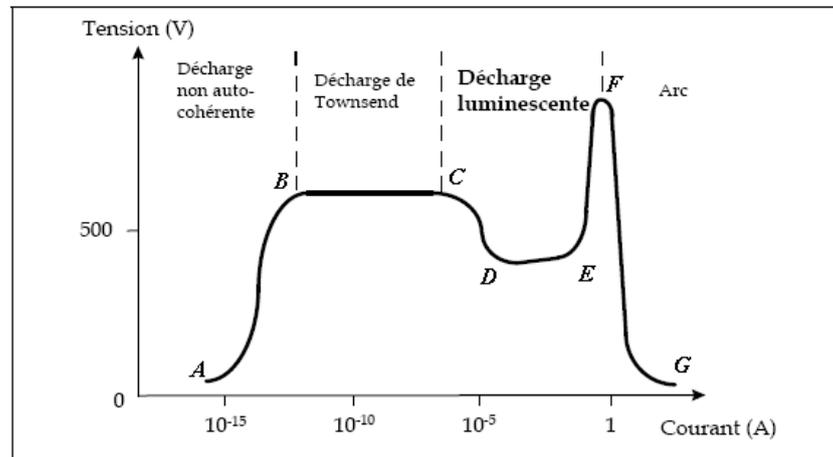


Figure 1.3 : La courbe tension/courant entre les deux électrodes lors d'une décharge luminescente dans un dispositif de pulvérisation cathodique diode

1.3.1.2.1. La décharge obscure

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forme un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente très lentement avec la tension car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules. Donc la densité de courant reste constante dans la gamme de 10^{-16} à 10^{-14} ampère/cm². Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence. C'est la zone AB de la figure 1.3. Cette zone s'appelle la décharge obscure [2, 6, 8].

1.3.1.2.2. La décharge Townsend (ou Thompson)

Quand la tension appliquée est supérieure à 600 volts, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît rapidement car les collisions entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique ; mais le potentiel, limité par l'impédance du générateur de puissance, reste constant. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par les champs électriques, ce qui provoque de nouvelles ionisations [2, 6]. C'est la zone BC de la figure 1.3. Elle est non luminescente, caractérisée par une très faible densité ionique. C'est ce type de décharge qu'utilisent les jauges à ionisation [1].

1.3.1.2.3. La décharge luminescente normale

Au-delà du point C, le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone de transition CD, suivie de zone DE où il apparaît une décharge luminescente normale [6]. A ce stade, un grand nombre d'électrons et d'ions sont créés. Eventuellement, quand il y a assez d'électrons générés par collision des atomes avec les atomes neutres, ils produisent suffisamment d'ions pour régénérer le même nombre d'électrons initiaux, la décharge devient autoentretenu même avec des tensions très faibles. Le gaz devient de plus en plus rouge [2].

Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression. L'intensité de courant croît avec la pression dans ce régime de la décharge luminescente normale. Si la surface de la cathode a une forme concave, l'intensité de courant peut être quelques dizaines de fois plus grande que celle d'une cathode plate et lisse.

La zone cathodique est le siège d'une très forte concentration en ions positifs qui se déplacent beaucoup moins vite que les électrons [6, 8]. Partout ailleurs, les deux densités spatiales positives et négatives ont le même ordre de grandeur et se neutralisent respectivement sauf au voisinage de l'anode où il y a une concentration d'électrons. Ainsi chaque électrode est entourée d'une sorte de « gaine » d'ions de signe contraire à celui de sa charge.

Dans la zone DE, l'intensité du courant est encore faible car la chute cathodique reste constante tant que la gaine cathodique luminescente ne recouvre pas complètement la surface de la cathode. Afin de disposer d'un fort courant anodique, la pulvérisation cathodique fonctionne dans la zone EF où l'on observe le régime de la décharge luminescente [6, 8].

1.3.1.2.4. La décharge luminescente anormale

Initialement, le bombardement ionique de la cathode n'est pas uniforme, mais il est concentré tout près des coins de la cathode ou sur autre irrégularité surfacique. Lorsque la puissance appliquée augmente, le bombardement s'étend sur la totalité de la surface et il devient approximativement uniforme [2] ; donc, dans le régime de la décharge anormale

(zone EF), la surface de la cathode est complètement recouverte par le bombardement ionique. Dans cette zone, si l'on augmente le courant au-delà du point E, la tension augmente. La chute de potentiel de la cathode dépend de l'intensité du courant et de la pression du gaz parce que dans la décharge luminescente normale, quand le courant s'accroît au-delà d'une certaine valeur, la luminescence remplit toute la région de la cathode. Si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre, ceci diminue la distance de la cathode et les couches d'ions d_n . En conséquence il faut augmenter la chute de potentiel de la cathode pour que les ions aient une plus grande énergie de bombardement de la cathode. Ceci produit beaucoup d'électrons secondaires ce qui augmente le courant. Pour un gaz et un matériau donné, la tension d'allumage V ne dépend que du produit de la pression du gaz P et la distance D entre les deux électrodes : $V = PD$. Cette relation s'appelle la loi de **Paschen** comme indiqué sur la figure 1.4.

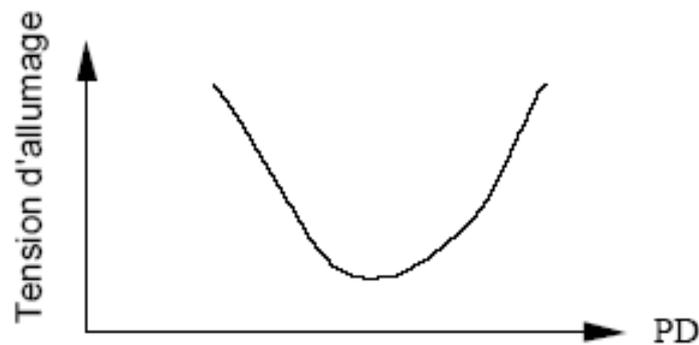


Figure 1.4 : Courbe de Paschen

Sur la figure 1.4, on trouve que la tension d'allumage passe par une valeur minimum. Si la pression est trop basse ou si la distance entre les électrodes est trop petite, les électrons secondaires ne peuvent pas provoquer de collision ionisante avant de rejoindre l'anode. Si la pression est trop haute ou si la distance entre les électrodes est trop grande, les ions produits par choc peuvent perdre leur énergie à cause des collisions inélastiques. Ces ions ont alors une énergie trop faible pour provoquer l'ionisation d'électrons secondaires au contact de la cathode. Dans la plupart des dispositifs de pulvérisation cathodique, il vaut mieux que le produit PD soit à droite de la tension minimum d'allumage. Dans les dispositifs où la distance entre les électrodes est petite, il faut augmenter la pression afin de provoquer le démarrage de la décharge luminescente.

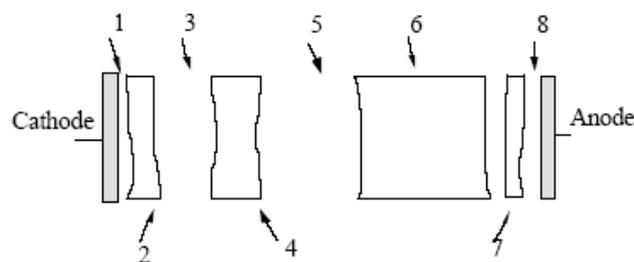
Pour déposer un film uniforme, la pulvérisation cathodique doit être réalisée dans une condition de décharge lumineuse anormale pour que la surface de la cathode puisse être couverte complètement afin de couvrir le substrat uniformément [6].

1.3.1.2.5. La décharge lumineuse d'arc

Elle est utilisée en soudure ou en métallurgie en raison de sa température élevée, elle est très peu utilisée en dépôt sous vide en raison de son instabilité [1]. Donc, si l'on travaille en régime de décharge lumineuse anormale, une augmentation du courant risque de transformer la décharge lumineuse anormale en décharge lumineuse d'arc. La tension entre les deux électrodes s'abaisse alors brutalement et le courant augmente rapidement comme s'il y avait un court-circuit entre les deux électrodes. En effet, la décharge d'arc provoque l'émission d'une grande quantité d'électrons à la surface de la cathode. Ceux-ci provoquent à la fois des ionisations et des recombinaisons dans les couches ioniques, ce qui fait disparaître la chute de potentiel de la cathode: c'est le court-circuit. La décharge se concentre alors dans la zone entourant la cathode. Cette brutale augmentation de courant peut être à l'origine de la destruction de la cathode et du circuit d'alimentation électrique. Le contrôle du courant par un dispositif électronique doit donc être conçu de manière à supporter ce régime de court-circuit [6].

1.3.1.3. Les différentes zones de la décharge lumineuse [2, 6]

Les différentes zones de la décharge lumineuse sont décrites dans la figure 1.5 (a).



- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1- zone obscure d'Aston | 2- zone lumineuse cathodique |
| 3- zone obscure de Crooke | 4- zone lumineuse négative |
| 5- zone obscure de Faraday | 6- zone colonne positive |
| 7- zone lumineuse anodique | 8- zone obscure anodique |

Figure 1.5 (a) : Les différentes zones de la décharge lumineuse

La formation de ces zones peut être expliquée de la manière suivante : au début, la tension appliquée entre les deux électrodes est faible, les quelques électrons émis par la cathode provoquent l'ionisation des atomes. Donc tout près de la zone cathodique se forme une zone obscure d'*Aston*. Dans un système diode où il n'y a pas de filament pour émettre des électrons, la zone d'*Aston* est large et dans un système à cathode chaude, cette zone est étroite. Juste après la zone obscure d'*Aston* se situe une zone brillante. C'est la zone luminescente de la cathode car les électrons accélérés provoquent l'excitation des atomes et ces atomes excités émettent un rayonnement lumineux : la "luminescence cathodique". Si les électrons sont encore accélérés par un champ électrique, ils provoquent l'ionisation par le choc inélastique sur les atomes neutres. Dans cette zone, les ions positifs qui viennent de la zone luminescente négative et qui possèdent une faible vitesse, peuvent se recombiner avec les électrons en provoquant la luminescence.

Après avoir traversé la zone luminescente, les électrons sont accélérés. Ils ont donc des difficultés à se recombiner avec les ions, et donc ils traversent une zone sans luminescence : c'est là l'origine de la zone obscure de *Crooke*. Quand ces électrons quittent celle-ci, ils ont acquis une énergie suffisante pour provoquer des ionisations.

Par suite de la valeur élevée de leur masse, les ions se déplacent lentement vers la cathode. Ils forment une charge d'espace qui s'accumule dans cette zone. C'est pourquoi c'est dans cette région que s'effectue la plus grande partie de la chute de potentiel. Parce que la densité des ions est très forte, les électrons vont perdre une grande partie de leur énergie par suite des chocs inélastiques avec les ions. Dans cette zone, il y a donc une grande probabilité de recombinaisons des électrons avec les ions, ce qui provoque la luminescence négative. Après avoir traversé la zone luminescente négative, la plupart des électrons ont perdu leur énergie et seule une faible proportion d'entre eux peut sortir de cette zone.

Ces électrons sont accélérés progressivement après avoir passé la zone obscure de *Faraday* et provoquent l'ionisation par choc avec les atomes. Parce que cette quantité d'électrons est très faible, ces ions ne peuvent former une charge d'espace dense, donc le reste de la décharge est quasiment équipotentielle. L'évolution du potentiel est présentée sur la figure 1.5 (b) [2].

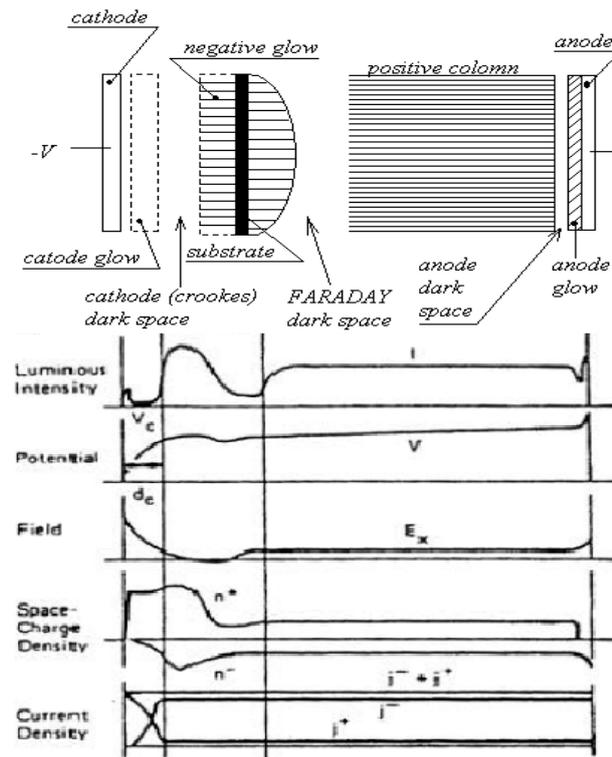


Figure 1.5 (b) : L'évolution des paramètres entre les deux électrodes

Une présentation simplifiée du principe de la décharge lumineuse entre deux électrodes est présentée sur la figure 1.6. C'est donc dans la zone obscure de *Crooke* que les ions, formés dans le plasma par choc avec les électrons, sont accélérés. En fait, seule une très faible proportion des atomes d'argon est ionisée: environ un pour dix mille. Ces ions bombardent la cathode avec une énergie de plusieurs kilo-électron-volts (keV) provoquant l'éjection des atomes de la cathode. Si l'on désire modifier la direction incidente des ions bombardant la cathode, il faudra donc agir à son voisinage, dans la zone de *Crooke*.

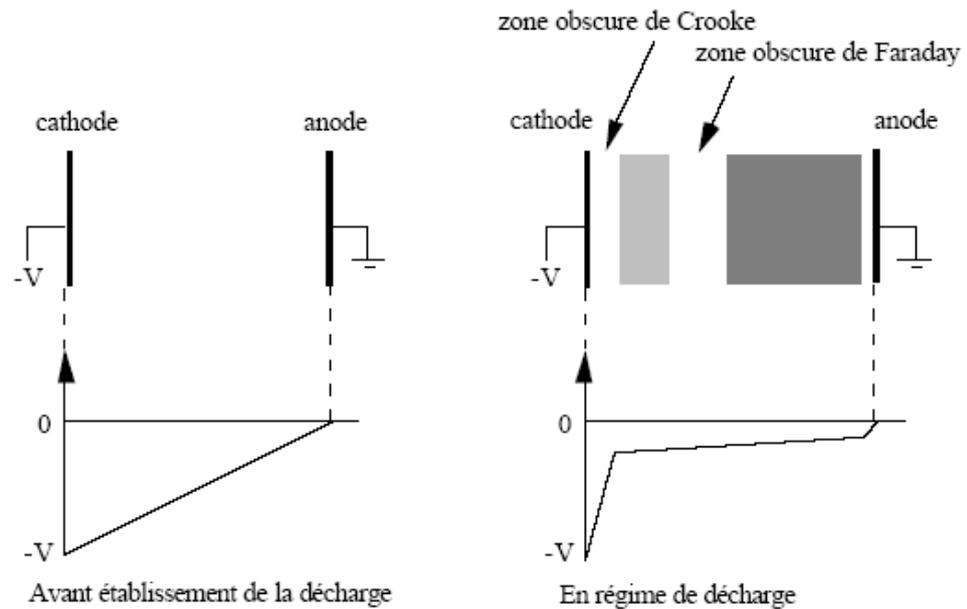


Figure 1.6 : Principe de la décharge lumineuse entre les deux électrodes

1.3.2. La pulvérisation cathodique triode [1,6]

Dans les procédés diode DC ou haute fréquence, le plasma est produit au moyen d'une décharge à cathode froide. Ce procédé de production des ions exige l'utilisation de tensions relativement élevées ce qui est un inconvénient dans certains cas. De plus il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma. Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure 1.7, on produit la décharge au moyen d'électrons émis à partir d'une cathode chaude et accélérés dans un champ électrique créé par une anode qui est un cylindre porté à un potentiel d'environ +150 volts. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz, se trouvant entre ces deux électrodes.

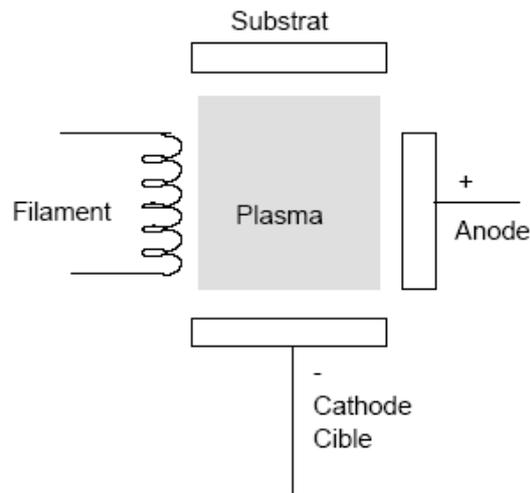


Figure 1.7 : Schéma de principe du système triode

La cathode est un filament de tungstène chauffé par effet Joule à une température de l'ordre de 2500 °C. Un champ magnétique superposé au champ électrique permet d'allonger les trajectoires électroniques en les rendant spirales et d'augmenter ainsi leur probabilité d'ionisation par choc. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte. L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine générant le champ magnétique, est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Dans le système triode, la décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC diode : de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} torr, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz utilisé pour former le plasma. De plus, ce système présente une très grande souplesse d'utilisation : la cible, indépendante du plasma, est bombardée à des énergies faibles, ce qui n'est pas le cas dans le système diode.

1.3.3. La pulvérisation cathodique haute fréquence

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation diode DC, mais on remplace le champ électrique continu par un champ électrique alternatif à haute fréquence de l'ordre du mégahertz (par exemple : 1 MHz, 13.56 MHz...etc.). On peut ainsi maintenir la charge jusqu'à une pression inférieure à 10^{-3} torr [11]. D'autre par la pulvérisation DC de matériaux isolants provoque rapidement la polarisation de la cible. En effet, les ions Ar^+ vont s'accumuler sur la surface de la cible, ils ne vont pas pouvoir être neutralisés par les électrons provenant du système extérieur ; elles y créent un champ

électrique qui repoussent les ions du plasma, ce qui a pour effet de réduire considérablement l'efficacité de la pulvérisation et jusqu'à la disparition du plasma. La polarisation alternative de la cible faite que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la changeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. La pulvérisation haute fréquence permet le dépôt de matériaux isolants ou faiblement conducteurs [3]. Si l'on ajoute un champ magnétique continu au champ électrique haute fréquence, on peut maintenir une décharge stable jusqu'à quelques 10^{-4} torr [6].

Ceci est un avantage considérable car le libre parcours moyen des molécules gazeuses est d'environ 50 cm. L'avantage essentiel du procédé est de permettre la pulvérisation de n'importe quel matériau, qu'il soit conducteur ou isolant [1].

Une des applications les plus fréquentes de cette méthode est la réalisation de films multicouches isolant/conducteur avec des machines équipées de plusieurs cibles haute fréquence. Ces machines sont utilisées pour la réalisation de condensateurs en couches minces. Les vitesses de dépôt obtenues grâce à ce procédé sont directement proportionnelles à la puissance appliquée sur la cible ; le courant ionique est lui aussi directement proportionnel à la puissance dissipée dans la cible [11]. Ces procédés nécessitent l'utilisation de générateurs haute fréquence de puissance, de dispositifs d'adaptation d'impédance de cible, et de toute la technologie propre aux ondes haute fréquence [6].

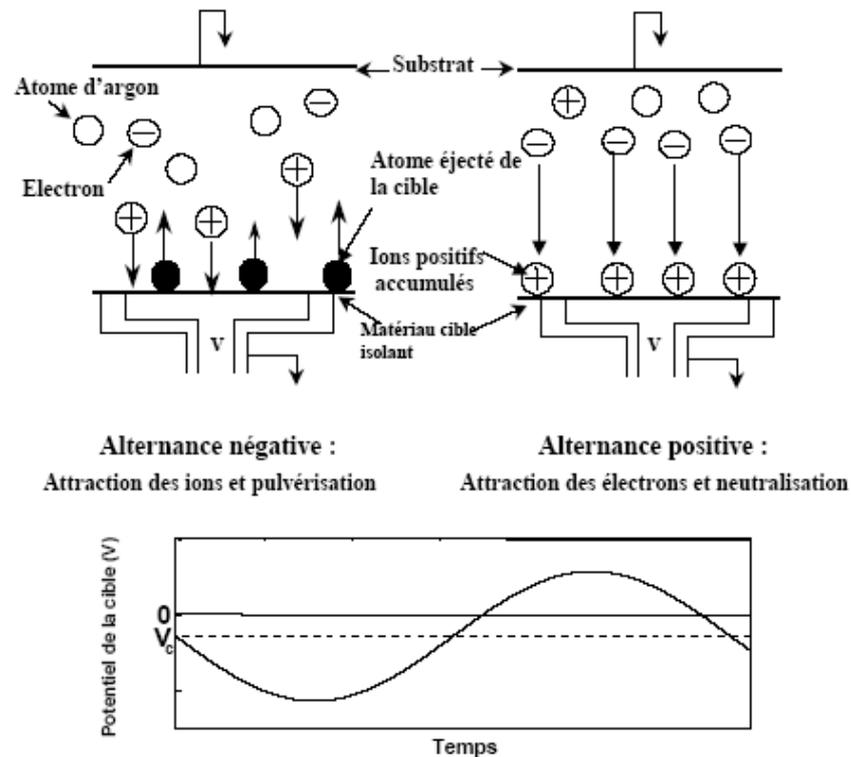


Figure 1.8 : Principe de la pulvérisation radiofréquence.

1.3.4. Effet du magnétron

Une décharge diode DC est entretenue par les électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz s'éloignent perpendiculairement de la cathode et sont captés par l'anode.

La cathode magnétron constitue un perfectionnement de la cathode qui permet d'accroître la vitesse de dépôt en combinant un champ magnétique intense perpendiculairement au champ électrique. Le nombre de particules éjectées de la cible dépend du nombre d'ions Ar^+ présents dans le plasma et surtout à proximité de la cible. Si on superpose au champ électrique un champ magnétique parallèle à la cathode (en plaçant des aimants sous celle-ci), les trajectoires électroniques vont s'enrouler autour des lignes de champ magnétique, ce qui augmente considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Une zone de plasma intense est ainsi créée au voisinage de la cible [1].

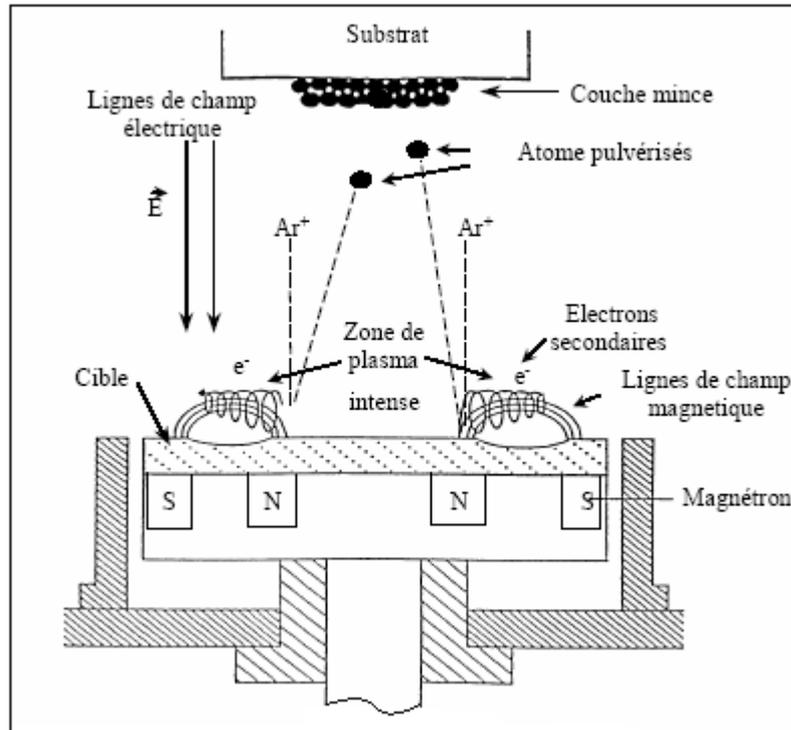


Figure 1.9 : Principe de la pulvérisation radiofréquence à cathode magnétron.

1.3.5. La pulvérisation réactive [1, 3]

Le procédé de pulvérisation réactive consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif :

- De l'oxygène pour déposer des oxydes ;
- De l'hydrogène pour déposer des hydrures ;
- De l'azote ou NH_3 pour déposer des nitrures ;
- De l'hydrogène sulfuré (H_2S) pour déposer des sulfures ;

Cette technique peut être utilisée soit pour pulvériser le métal en présence du gaz actif pour synthétiser un matériau, soit pour pulvériser un composé en présence du gaz actif pour maintenir sa composition. Il arrive que la pulvérisation soit opérée dans le gaz actif à l'état pur, mais il arrive aussi que l'on introduise seulement un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon [12]. Les conditions de la réaction dépendent très fortement de la pression partielle du gaz actif ; par conséquent l'utilisation de ce procédé impose un contrôle très sévère de l'alimentation en gaz.

1.3.6. L'interaction entre les ions d'argon et la surface de la cible

Les particules incidentes peuvent être réfléchies par la surface. Lors de la réflexion, les ions alors neutralisés perdent la plus grande partie de leur énergie. Si les ions sont suffisamment énergétiques, ils pourront alors être implantés dans la cible. A ce moment-là, des réarrangements structuraux peuvent intervenir au niveau de la cible. Des électrons secondaires peuvent être émis de la cathode sous l'impact du faisceau incident. Ils sont nécessaires à l'entretien de la décharge. En plus des électrons, des particules de la surface peuvent être arrachées par les particules incidentes si elles sont suffisamment énergétiques, la pulvérisation est obtenue à ce moment [9].

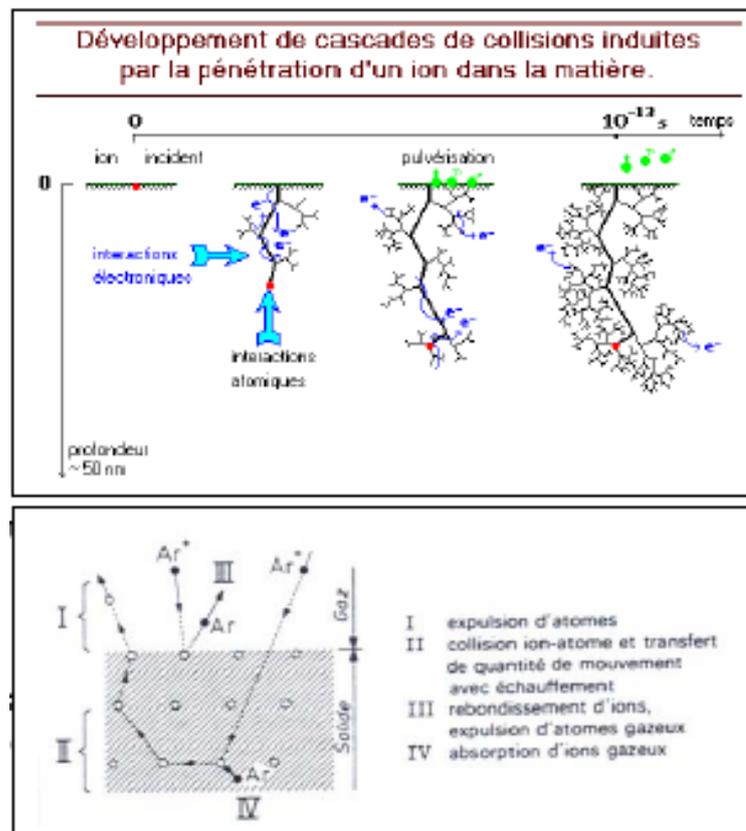


Figure 1.10 : Mécanisme de pulvérisation : processus en compétition au niveau de la cible

L'interaction entre l'ion et la surface de la cible est rendue complexe par la présence de plusieurs processus concurrents. Dans une décharge lumineuse basse pression, quand

un ion du plasma, qui a une énergie incidente E_i , bombarde la surface de la cible, les effets cinématiques de l'interaction présentent les cinq aspects suivants [6] :

- Emission d'électrons secondaires injectés dans le plasma ;
- réflexion des électrons et des atomes neutres ;
- éjection des atomes de la cible ;
- implantation d'ions argon dans la cible ;
- changement progressif de la topographie de la surface, par suite de l'érosion du matériau de la cible et modification de la structure et de la composition.

L'impact des ions incidents déclenche des cascades de collisions atomiques dans la peau de la cible. Par conséquent et à partir de deux modèles théoriques, trois différents régimes de pulvérisation peuvent être déterminés.

1.3.7. Les différents régimes de pulvérisation [9]

Les collisions entre les particules incidentes qui pénètrent dans le réseau et les atomes du solide ont pour conséquence de déplacer des atomes du solide de leur position dans le réseau ; ces atomes sont appelés atomes de recul. Si l'énergie de ces atomes de recul primaires est suffisante, ils vont créer à leur tour des atomes de recul secondaires, c'est ainsi que la cascade collisionnelle se produit. La pulvérisation a lieu si de tels atomes atteignent la surface et si leur énergie dépasse l'énergie de liaison. Trois régimes de pulvérisation peuvent être identifiés : le régime à atomes de recul unique (a), le régime linéaire de cascades collisionnelles (b) et le régime de pic thermique (c). Ils sont schématisés sur la figure 1.11.

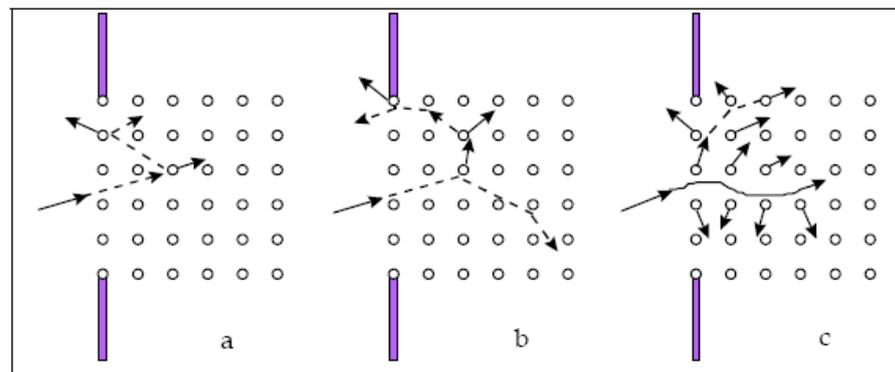


Figure 1.11 : Les trois régimes de la pulvérisation

CHAPITRE 2 DEPOT DE NITRURE DE TITANE EN COUCHE MINCE

2.1. Introduction

Les revêtements protecteurs doivent répondre à un ensemble de divers besoins selon les applications spécifiées. Les composés en métal de transition, en particulier les nitrures, fournissent un éventail de propriétés qui peuvent être adaptées pour des fonctions bien précises [4]. En général, les matériaux possédant une dureté élevée sont susceptibles d'être utilisés comme revêtements protecteurs, ces matériaux ont été classés par *Holleck* [13] en fonction de leurs liaisons chimiques, comme le montre la figure 2.1 [8]:

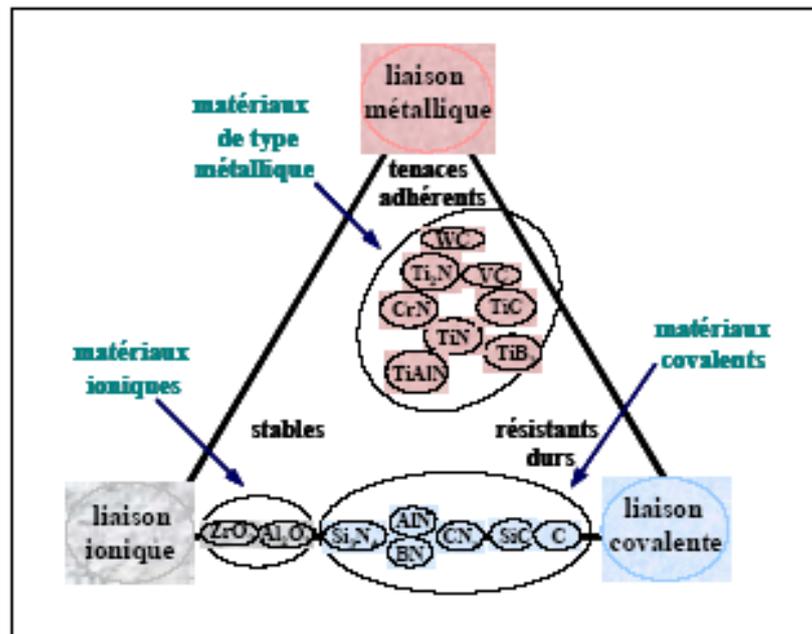


Figure 2.1 : Classification des matériaux durs [13].

- Matériaux à **caractère métallique**: (borures, carbures et nitrures de métaux de transition);
- Matériaux à **caractère covalent** : (borures, carbures et nitrures de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant);

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

Les propriétés d'un matériau varient en fonction de la position de celui-ci dans la figure (2.1). Ainsi, les matériaux à caractère métallique présentent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence, car, les interfaces cohérentes ou semi cohérentes (présentent une faible énergie d'interface) sont développées avec les substrats métalliques. Ces matériaux possèdent une bonne conductivité électrique et thermique, ce qui les rend candidats d'être dans des applications spécifiques tel que le domaine des composants électroniques, mis à part la protection des surfaces. Les matériaux à caractère covalent montrent une dureté très élevée et enfin, les matériaux à caractère ionique présentent une bonne stabilité chimique [8].

Cette classification sert à comprendre le comportement de ces matériaux comme revêtements durs pour une application particulière. L'application de ce type de films pour la protection des surfaces a connu un grand essor depuis une vingtaine d'années [9].

2.2. Propriétés et performances du revêtement recherché

Les fonctions préalablement attribuées a un revêtement doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels, en lien avec des propriétés chimiques, mécaniques et physiques quantifiables et/ou qualifiables. Généralement, il est évident qu'un revêtement protecteur doit présenter [8, 14.] :

- Une ténacité élevée ;
- Une parfaite adhérence sur le substrat ;
- Une grande résistance à la formation et à la propagation des fissures;
- Une dureté élevée et une grande résistance à l'usure ;
- Une épaisseur adéquate ;
- Une bonne couverture du substrat pour une bonne protection contre la corrosion ;
- Un faible coefficient de frottement ;
- Une bonne résistance et stabilité chimique à haute température.

Le choix du matériau qui sera appliqué comme revêtement sera effectué d'une façon à satisfaire à la majorité des propriétés citées ci-dessus, car il est très difficile de satisfaire toutes les propriétés simultanément, voire impossible.

Compte tenu des propriétés recherchées, le **TiN** satisfait la majorité des critères ; car il est établi que les borures, nitrures et carbures des métaux de transition (ex. : **TiB₂**, **TiN**, **TiC**) sont bien connus comme matériaux réfractaires possédant une dureté et un module d'Young élevés couplés avec une bonne ténacité (matériaux à caractère métallique) et une bonne stabilité chimiques (barrière de diffusion) [15].

2.3. Origine des contraintes résiduelles ou internes dans les revêtements

Les performances et durée de vie de ces films dépendent fortement de ces caractéristiques, à partir de la composition chimique, pureté jusqu'aux autres propriétés mécaniques et physiques telles que l'épaisseur, structure cristalline, texture de grain, les contraintes résiduelles et morphologie de surface [4].

Les contraintes ou tensions mécaniques, qui existent dans une couche mince peuvent avoir plusieurs origines [2]. Ils sont la résultante d'une composante thermique, due à la différence des coefficients de dilatation thermique (**CDT**) et des propriétés physiques (module d'élasticité longitudinal : **E** et coefficient de Poisson : **ν**) entre le substrat et la couche, et une composante intrinsèque à la couche induite lors de la croissance (incorporation des impuretés et/ou des défauts structuraux) [8].

Les coefficients de dilatation thermique très différents entraînent des contraintes entre la couche et le substrat. Si la couche est déposée à une température de substrats élevés, les effets résultants des dilatations thermiques, ou la résilience des couches, doivent être compatibles avec l'emploi à la température ambiante, voire à des températures plus basses [16].

Il est indispensable, pour obtenir une bonne adhérence, que la couche superficielle et le substrat aient des coefficients de dilatations thermique comparables. De façon générale, la valeur des contraintes résiduelles dans une couche est inversement proportionnelle à la qualité d'adhérence du revêtement. Afin d'obtenir une meilleure adhésion, il est donc nécessaire d'obtenir des contraintes résiduelles de compression aussi bien au niveau de la

surface de substrat qu'au niveau du revêtement. L'adhésion sera aussi d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible [8, 17].

La technique de diffraction aux rayons-X est un outil non destructif souvent utilisé pour faire une évaluation du niveau de contraintes résiduelles sur la région de pénétration de rayon-X (quelques microns) dans les matériaux polycristallins par la méthode de $\sin^2\psi$ [18, 19]. Pour pouvoir déterminer les macro-contraintes résiduelles dans une couche, un processus semblable à la mesure de la texture doit être effectué [18, 20].

2.4. Texture ou orientation préférentielle d'un matériau

Dans un matériau polycristallin chaque grain possède une orientation cristallographique différente vis-à-vis de ces voisins. L'orientation présente dans la totalité du matériau est dite orientation aléatoire. En revanche, une orientation privilégiée sur la surface d'un matériau est appelée orientation préférentielle ou bien texture [8].

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

Une orientation préférentielle particulière dans le cas de texture de fibre : les cristallites individuelles dans un fil métallique étiré sont tellement orientées que la même direction cristallographique $[u\ v\ w]$ dans la plupart des grains est parallèle ou presque parallèle à l'axe du fil, où « $u\ v\ w$ » sont les indices de *MILLER* [8, 21].

Dans le cas des couches minces, la texture cristalline est surtout importante pour des matériaux non cubiques. En effet, il existe dans ce cas nettement moins de possibilité de glissement. Les couches élaborées sous vide sont, dans la majorité des cas, fortement texturées. En général, les couches les plus denses sont souvent parallèles à la surface de substrat. Ainsi, le **TiN (111)** a une dureté plus grande que le **TiN (110)**. Ainsi une même composition de revêtement peut conduire à des performances très variables [4].

2.5. Rugosité de substrat

Des rugosités importantes (du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement) sont dommageables pour l'adhésion des couches minces. En effet, les courbures multiples que doit épouser la couche superficielle sont une source de contraintes résiduelles importantes au sein de la couche, ainsi qu'à l'interface lors des sollicitations.

2.6. Caractéristiques et propriétés du nitrure de titane

2.6.1. Structure cristalline

Les composés TiN_x se cristallisent dans le système cubique à faces centrées *cfc*, de type **NaCl**. Son groupe spatial est **Fm3m** [8]. Il existe trois différentes combinaisons de nitrure de titane [23]

- nitrure de structure tétragonale : Ti_2N ;
- nitrure de structure "hexagonal compacte" : $\delta\text{-TiN}$;
- nitrure de type cfc : **TiN**.

Ce dernier (c. a. d. **TiN**) existe sur un large éventail de pourcentage d'azote à partir de 28% jusqu'à >50% at. de **N**, et son groupe spatial est **Fm3m**, avec un paramètre de maille de $a_{\text{TiN}}=0,4241$ nm [8, 19]. Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure 2.2) [8] :

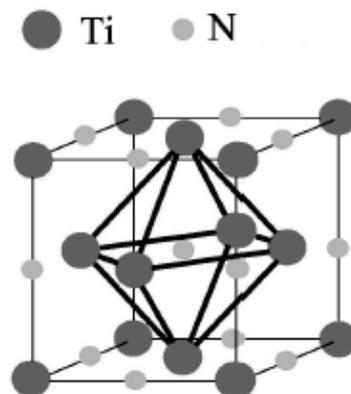


Figure 2.2 : Structure cristalline de type CFC présenté par TiN.

Bien que le TiN soit classé comme matériau à liaison métallique, il a aussi un degré de liaison covalente [8]. De ce fait, la dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique le sont par le caractère métallique. La nature exacte d'un dépôt est largement influencée par l'exacte composition chimique ; ceci est visible sur les propriétés du matériau tel que le module d'Young E , le coefficient de poisson ν et le domaine élastique (l'élasticité). Pour ce type de matériau, le module d'Young varie entre 256 et 640 GPa [21, 22].

2.6.2. Les composés TiN_x dans le diagramme de phase Ti–N

Le diagramme d'équilibre du système Ti–N est montré dans la figure (2.3) :

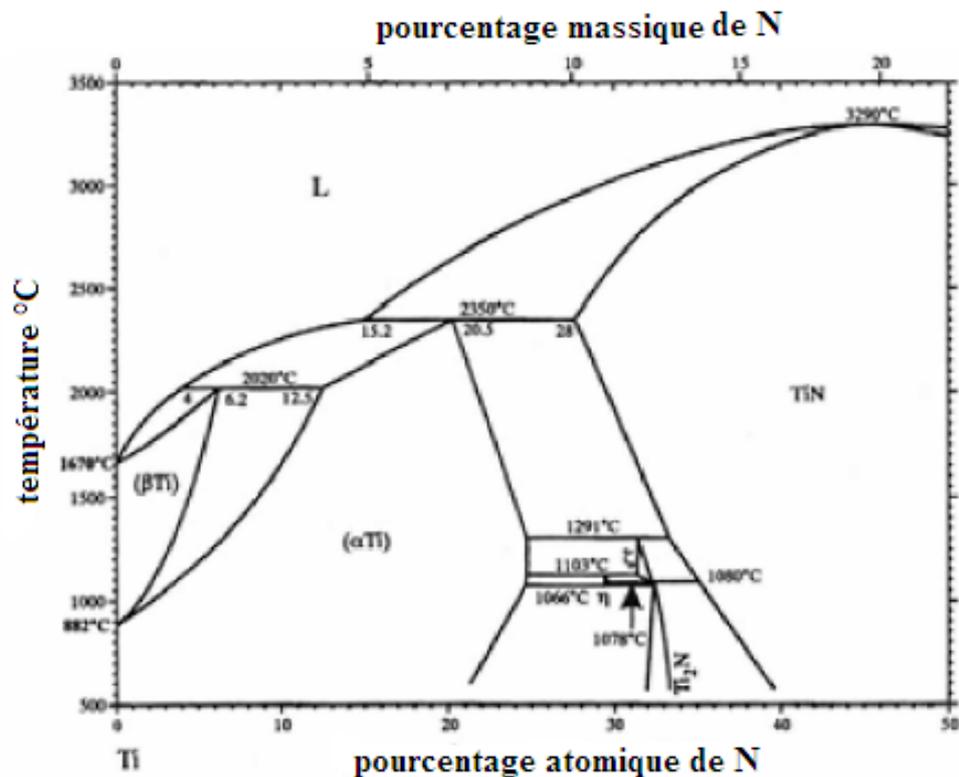


Figure 2.3 : Diagramme de phase du système Ti–N.

Les solutions solides de titane, de basse température ($\alpha\text{-Ti}$, avec une structure hexagonale compacte) et de haute température ($\beta\text{-Ti}$, avec une structure cubique centrée) présente un large domaine de composition. La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine d'existence $\text{TiN}_{0.6}$ et $\text{TiN}_{1.1}$. Sa couleur est reliée à la teneur en azote. Ainsi la coloration dorée est présente quand il s'agit de la phase stoechiométrique, argentée quand

$x < 1$ et cuivrée quand $x > 1$. Les propriétés mécaniques et physiques sont données dans le tableau (2.1) [8, 5] :

Tableau 2.1 : Propriétés et caractéristiques du nitrure de titane.

Caractéristiques et propriétés	TiN
Structure cristalline	<i>Cfc</i> de type NaCl
Paramètre de maille	$a = 0.424$ nm
Groupe spatial	Fm3m
Composition	TiN _{0.6} à TiN _{1.1}
Masse moléculaire (g/mol)	64.95
Densité	5.40
Point de fusion (°C)	2950
Energie de liaison, E_0 (eV)	13.24
Chaleur spécifique (C_p J/mol K)	33.74
Chaleur de formation ($-\Delta H_f$) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	338 19.2
Conductivité thermique, K (W/m °c)	9.35
Coefficient de dilatation thermique, CDT $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	20 ± 10
Résistivité électrique ($\mu\Omega$ cm)	5.6
Température de transition de supraconductivité (K)	18 – 21
Dureté Vickers (GPa)	251
Module d'élasticité (GPa)	0.191
Coefficient de poisson	
Résistance à l'oxydation	Elle commence à partir de 800 °C à l'air
Résistance chimique	Stable à température ambiante et légère attaque avec solutions acides.

2.6.3. Domaines d'applications

Le nitrure de titane est un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Un résumé des applications est donné comme suit :

- Revêtement dur pour outils de coupe, organes de machines en mouvement, disques durs, ... etc., grâce à sa dureté élevée ;
- Revêtement décoratif à cause de sa couleur dorée ;
- Utilisé dans le domaine de l'électronique comme barrière de diffusion et matériau de contact, par suite de ses intéressantes propriétés physiques ;
- Revêtement des implantations chirurgicales en raison de sa biocompatibilité ;
- Revêtement anticorrosion du fait de sa stabilité et résistance chimique, ...etc.

2.6.4. Procédés d'élaboration

Ces revêtements (en couches minces) sont élaborés par de nombreuses techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur **CVD** [23] et le dépôt physique en phase vapeur **PVD** [1]. Une présentation de la technique adoptée dans ce travail a été rapportée dans le chapitre 1.

2.7. Morphologie des couches minces

La morphologie des dépôts pulvérisés est contrôlé généralement par une multitude de paramètres : la présence et la nature des gaz [21], la pression partielle et totale des gaz [22, 24], la distance inter-électrode [25], l'énergie cinétique des atomes [26], la température de substrat [27, 25], le taux de pulvérisation [28], la composition élémentaire des atomes [25], la rugosité des substrats, mode de pulvérisation (**DC** ou **RF**) ...etc.

Les premiers travaux qui ont permis de relier la microstructure d'une couche mince à la température du substrat ont été réalisés par *Movchan* et *Demchishin* ; ils sont à l'origine du modèle dit **SZM** (modèle de zone structurale) [4]. Cette classification est utilisée comme moyen classique pour la description et surtout la comparaison des morphologies

obtenues par différentes techniques de dépôts comme la **PVD** et la **CVD**. Le modèle **SZM** a été modifié ensuite par *Thorton* [4].

2.7.1. Modèle SZM

L'élaboration d'un film par pulvérisation cathodique se déroule suivant trois étapes successives. Chaque étape est préférentiellement influencée par certains paramètres de dépôt. La première considère le déplacement des atomes de la cible au substrat. Cette étape est essentiellement influencée par la pression totale du gaz plasmagène et la puissance du magnétron. Les deux étapes suivantes consistent en l'incorporation des atomes sur le substrat ou dans la couche et à leur diffusion dans le film jusqu'à leur position d'équilibre. Ces deux étapes sont influencées par l'énergie des atomes incidents et la température du substrat. Une fois qu'un film continu est formé, l'évaporation suit son cours jusqu'à la structure finale suivant le modèle de *Movchan* et *Demchishin*. Ce modèle propose trois zones pour la description de la microstructure développée en fonction de la température homologue T/T_{film} , où T est la température du substrat et T_{film} est la température de fusion du matériau déposé [8, 1].

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

➤ *Zone II* ($0.3 < T/T_{film} < 0.5$) : une température plus élevée active et favorise la diffusion de la surface. De ce fait, la taille des grains et la compacité augmentent. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire avec une surface plus lisse.

➤ *Zone III* ($0.5 < T/T_{film} < 1.0$) : dans cette zone les phénomènes de diffusion, relaxation et recristallisation deviennent prépondérants. Les couches obtenues sont très compactes avec des grains équiaux sur toute l'épaisseur.

2.7.2. Modèle de Thornton

Thornton a ajouté une dimension au modèle **SZM** en introduisant comme variable la pression dans l'enceinte pour les dépôts par pulvérisation. Les films ont été observés au microscope électronique à balayage (**MEB**) en section transverse.

Il a observé les mêmes phénomènes que *Movchan* et *Demchishin*, mais une zone supplémentaire (région de transition) a été mise en évidence, appelée zone **T**. Celle-ci est constituée de grains avec une forme fibreuse sans microporosité observée dans la zone **I**, figure (2.4). Dans ce cas, la diffusion des atomes est juste suffisante pour éliminer les effets d'ombre du substrat [4, 1].

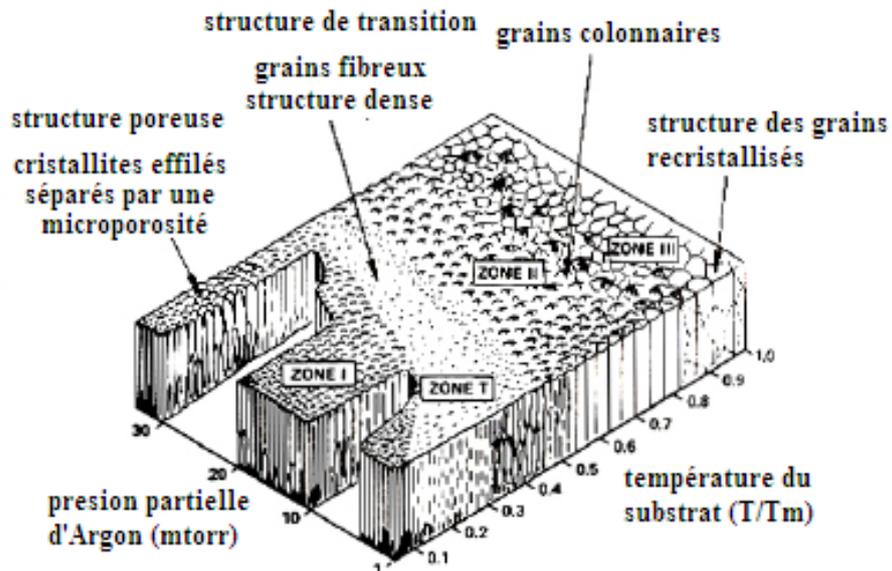


Figure 2.4 : Modèle structural proposé par Thornton.

2.8. Dépôt de TiN élaboré par pulvérisation

2.8.1. Influence de la pression partielle du gaz réactif

Un des paramètres le plus important à contrôler dans le procédé de la pulvérisation cathodique est la pression partielle du gaz réactif qui est souvent liée au débit de gaz introduit. Même si aucune évolution de la microstructure des dépôts élaborés ne peut être observée de manière rigoureuse, la composition des revêtements, en fonction de la pression partielle de gaz réactif, évolue sensiblement. L'introduction croissante d'azote dans le réacteur provoque logiquement une augmentation de la concentration en métalloïde dans

les revêtements, au détriment des éléments métalliques jusqu'à une concentration maximale où il n'y aura pas de variations importantes de la composition.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'influence de la pression partielle sur les propriétés des dépôts (*F. Vaz et al.* [24]). Dans leur étude, ils ont élaboré des films de **TiN** dans une atmosphère réactive Ar/N_2 avec une variation du débit d'azote de 0 à 8 sccm toute en maintenant les autres paramètres constants. Ils ont remarqués que l'augmentation de la concentration d'azote dans l'atmosphère plasmagène a comme conséquence l'augmentation de la teneur des couches élaborées en azote d'une valeur nul jusqu'à 45% at., ce qui a été démontré également par d'autres auteurs [28]. Ceci est lié à l'insertion de l'azote dans le réseau cristallin de **Ti**, même dans le cas d'un faible flux d'azote. La phase $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, existe seulement pour un rapport d'azote très particulier. Au fur et à mesure que l'azote **N** est inséré au **Ti**, il y aura une transformation de la phase $\alpha\text{-Ti}$ à la phase $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, et ensuite à la phase $\delta\text{-TiN}$ (voir le diagramme d'équilibre). Dans cette étude, La phase hexagonale $\alpha\text{-Ti}$ se développe avec une forte orientation (002) pour une faible teneur d'azote. Pour des teneurs en azote de 20 et 30% at., la phase $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ apparaît avec une orientation préférentielle (002). En outre, et bien qu'il ne semble pas clairement évident, la phase $\delta\text{-TiN}$ pourrait déjà se développer dans cette gamme de teneur d'azote.

S. Inoue et ses collègues [23] ont étudiés l'effet de la pression partiel de l'azote sur la structure cristalline et les contraintes internes des dépôts de **TiN** réalisés par pulvérisation magnétron RF dans une atmosphère réactive. La pression partielle d'Argon P_{Ar} est fixée à 0.4 Pa, par contre, celle de l'azote est variable. Ils ont observés qu'à la basse pression partielle d'azote, $P_{\text{N}_2}=10^{-5}$ Pa, seule la phase hexagonale $\alpha\text{-Ti}$ est obtenue à l'exclusion de toute autre phase existante dans le système **Ti-N**. L'absence de l'insertion d'azote dans le réseau cristallin du titane peut être expliquée par la faible pression partielle de l'azote. L'augmentation de cette pression a comme résultat l'apparition des films composés de titane et d'azote. Cette teneur augmente au fur et à mesure que le flux d'azote augmente. Lorsque la pression P_{N_2} était supérieure à 1×10^{-3} Pa (0.3%), des films de **TiN** stoechiométrique ont été obtenus.

2.8.2. Influence de la polarisation de substrat

En appliquant un potentiel de polarisation DC (négatif) ou RF au porte-substrat, les champs électriques au voisinage de ce dernier seront modifiés. Par conséquent, l'énergie cinétique et le flux des espèces chargées (ions) seront, par suite, modifiés. Pour des tensions appliquées à une cible de -1000 V et -3000 V, des tensions de polarisation de substrat de -50 V à -300 V sont typiquement employées. L'application de ce potentiel est possible pour toutes les configurations de pulvérisation cathodique (DC, RF, magnétron et réactive) [2].

Dû à l'échange dans l'espace d'obscurité de l'anode, des ions et des neutres d'une large distribution d'énergie, bombardent le film en croissance [2]. *E.K. Tentardini et al.* [29] ont effectués une étude sur les modifications structurales des dépôts de **TiN** induites par le potentiel de polarisation appliqué au substrat. Tous les paramètres de dépôt sont maintenus constants sauf la polarisation des substrats qui a été varié de -100V à +100V en passant par une polarisation nulle. Ils [29] ont conclu que les films déposés à un potentiel de polarisation de substrat négatif sont le siège d'un bombardement par des ions énergétiques (Ar^+ et N_2^+). Par contre, pour un potentiel de polarisation de substrat positif, ce sont les électrons qui bombardent le film. Probablement, dans l'échantillon polarisé à -100 V, le substrat subit la pulvérisation par les ions Ar^+ et ainsi celle de N_2^+ , ceci peut expliquer la différence d'épaisseur et du rapport Ti:N de ces films qui est inférieur aux échantillons polarisés à +100V et 0V. Cependant, d'après l'analyse chimique, l'échantillon polarisé à +100V a une plus faible concentration en azote, parce que ce film n'a pas été bombardé par des atomes de N_2 . Un échauffement de substrat a eu lieu à cause de l'énergie élevée des ions Ar^+ qui bombardent le substrat, ce qui explique la diffusion du **Ti** à l'intérieur du substrat. Les films de **TiN** déposés par pulvérisation magnétron **RF** présentent des valeurs de dureté élevées et une bonne adhérence. Ces mêmes remarques ont été signalées par certains chercheurs [26].

2.8.3. Influence de la puissance de pulvérisation

La pulvérisation d'un matériau donné n'est possible qu'au-delà d'un certain seuil de puissance. En général, la vitesse de dépôt augmente ensuite linéairement avec la puissance appliquée dans un large domaine. Cette augmentation conduit à une densité de plasma plus élevée et ainsi à une quantité plus grande d'ions Ar^+ arrivant sur la cible. Le fait qu'il existe

une relation linéaire entre la puissance et la vitesse de dépôt dans les conditions appliquées signifie que l'énergie des ions Ar^+ est telle que ces derniers n'arrachent que les particules à la surface de la cible. Dans le cas où la puissance est plus élevée, les énergies des ions incidents atteignant des valeurs si élevées qu'ils puissent pénétrer à l'intérieur de la cible, ce qui entraîne une diminution du rendement de pulvérisation et un échauffement de la cible. En prenant en compte la corrélation qui existe entre la puissance appliquée et la tension d'autopolarisation, une relation proportionnelle entre le potentiel d'autopolarisation de la cible et la vitesse de dépôt aussi peut être établie [3]. Donc, afin d'augmenter la vitesse de dépôt, il est tentant d'augmenter la puissance appliquée à la cible à la limite que l'échauffement de la cible ne soit pas très important (il y a un risque de fissuration de la cible), ainsi que le régime de la pulvérisation reste toujours stable.

2.8.4. Influence de la pression totale

La manière dont la vitesse de dépôt évolue en fonction de la pression totale lors d'une pulvérisation cathodique dépend beaucoup du matériau à déposer et des conditions expérimentales. Dans les conditions standards, la vitesse de dépôt diminue linéairement quand la pression augmente. En générale, les diverses évolutions du taux de pulvérisation en fonction de cette pression peuvent s'expliquer aisément si nous prenons en compte deux phénomènes opposés qui ont lieu, en la augmentant [3, 6]. :

- D'une part, le nombre d'ions Ar^+ qui vont bombarder la cible est plus grand. Par conséquent, le nombre de particules éjectées par unité de temps est plus grand.
- D'autre part, le libre parcours moyen λ des particules pulvérisées devient plus petit (λ étant inversement proportionnel à la pression totale). Ainsi, la probabilité que ces particules subissent des collisions va être plus grande, ce qui diminue le nombre de particules qui vont atteindre les substrats.

2.9. Conclusion

Dans cette première partie, nous avons vu une description générale concernant la technique de pulvérisation et les propriétés des films de **TiN** élaborés. Cette étude nous a permis de remarquer que les propriétés d'un revêtement protecteur dépendent fortement des paramètres opératoires. Donc, il devient nécessaire d'élaborer des revêtements en contrôlant leurs propriétés (pour notre cas : mécaniques et structurales). Aussi, il ressort de cette étude que le gaz réactif le plus utilisé pour l'élaboration de films de **TiN** est un mélange azote/argon ou bien l'azote pur (moins utilisé à cause de risque de contamination de la cible et du faible taux de pulvérisation). En ce qui concerne les techniques de pulvérisation réactive, il a été observé que la vitesse de pulvérisation augmente légèrement avec la pression totale des gaz mais la vitesse de dépôt diminue lorsque la pression augmente, car le libre parcours moyen diminue. Il y a donc deux effets contradictoires qui s'équilibrent. Le rendement de la pulvérisation, étant le nombre d'atomes éjectés de la cible par rapport au nombre d'ions incidents, diminue lorsqu'on ajoute un gaz réactif, car le numéro atomique Z_i et la masse moléculaire M_i du gaz réactif "i" sont très inférieurs aux Z_{Ar} et M_{Ar} de l'argon [21].

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

Etant donné que la température de dépôt dans la technique **PVD** est relativement basse, l'énergie pour activer la formation d'un composé et pour favoriser un effet de diffusion est assurée par différents moyens, par exemple : la polarisation de substrat [29] et/ou le changement du gaz de pulvérisation [21].

D'autre part, les paramètres de maille d'un dépôt peuvent avoir des valeurs plus ou moins grandes que celles du **TiN** massif (l'état d'équilibre). Ceci est engendré par les conditions opératoires dont ce film a été réalisé. Pour un film ayant une composition presque stoechiométrique, la cause de la déviation du paramètre de maille la plus probable est les contraintes intrinsèques engendrées par : une petite taille de grain, une densité élevée

de défauts ou l'incorporation de l'argon ou de l'azote dans les interstices du réseau cristallin, ...etc.

Si le film est exposé au bombardement ionique pendant la croissance, la taille des grains tend normalement à diminuer au fur et à mesure que l'énergie cinétique des ions incidents augmente. Une énergie cinétique plus élevée a comme conséquence une plus grande densité de défauts produits sur la surface, augmentant de ce fait le nombre de sites de nucléation et diminuant par conséquent la taille des grains. Cependant, non seulement l'énergie des ions est importante, mais également le nombre d'ions ou la densité du courant ionique. De plus, d'autres paramètres tels que la pression, la vitesse de croissance, la pression des gaz résiduels (impureté) affecte la taille de grain [30].

CHAPITRE 3 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

3.1. Le bâti de pulvérisation

Dans le présent travail, le procédé utilisé pour l'élaboration de nos films de nitrure de titane est le système de pulvérisation magnétron réactif en régime radiofréquence. La figure (3.1) montre le schéma du dispositif expérimental.

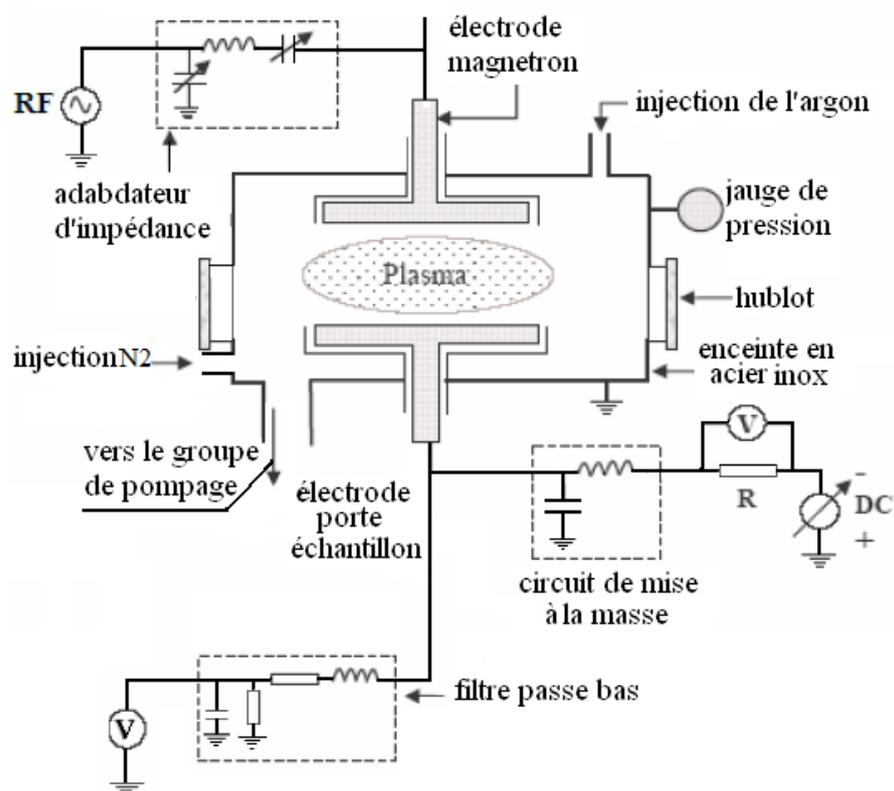


Figure 3.1 : Représentation schématique du dispositif de pulvérisation.

Cette installation comprend les éléments suivants :

- Une enceinte à vide (chambre d'ionisation) en acier inoxydable ;
- Un groupe de pompage : primaire et secondaire ;
- Un générateur de fréquence RF (13,56 MHz) ;
- Un générateur de courant continu DC ;

- Un adaptateur d'impédance.

3.1.1. La chambre de pulvérisation

L'enceinte est en acier inoxydable austénitique (amagnétique) ayant une forme cylindrique d'un diamètre de 230 mm et d'une hauteur de 350 mm (figure 3.2). Elle est munie de deux hublots diamétralement opposés de 50 mm de diamètre. Des traversées sur les côtés permettent le montage de la jauge de pression et d'arrivée d'azote. Une vanne à papillon installée au-dessous de la pompe à diffusion permet le réglage de la vitesse de pompage. Autour de la paroi latérale sont disposés 12 lignes d'aimants en ferrite, d'une façon symétrique, ayant des polarités inverses, dans le but de produire un champ multipolaire pour le confinement du plasma. Cette enceinte est équipée de deux électrodes entre lesquels est créée la décharge. La première est une électrode magnétron (**AJA, International, modèle A330-UA RF/DC**) de diamètre 72 mm par où est injecté l'argon et la seconde est le porte substrat de diamètre 100mm, qui est protégé par un cache branché à la masse ; ils sont distants de 50 mm. L'électrode magnétron est alimentée par un générateur radiofréquence d'une puissance allant jusqu'à 600 watts à travers un adaptateur d'impédance pour un transfert maximal de puissance. Le porte-substrat est alimenté par un générateur DC. Les mesures du courant d'auto polarisation " V_{dc} " sont effectuées en utilisant un multimètre. Par contre, le potentiel de polarisation de substrat est indiqué directement sur le générateur DC.

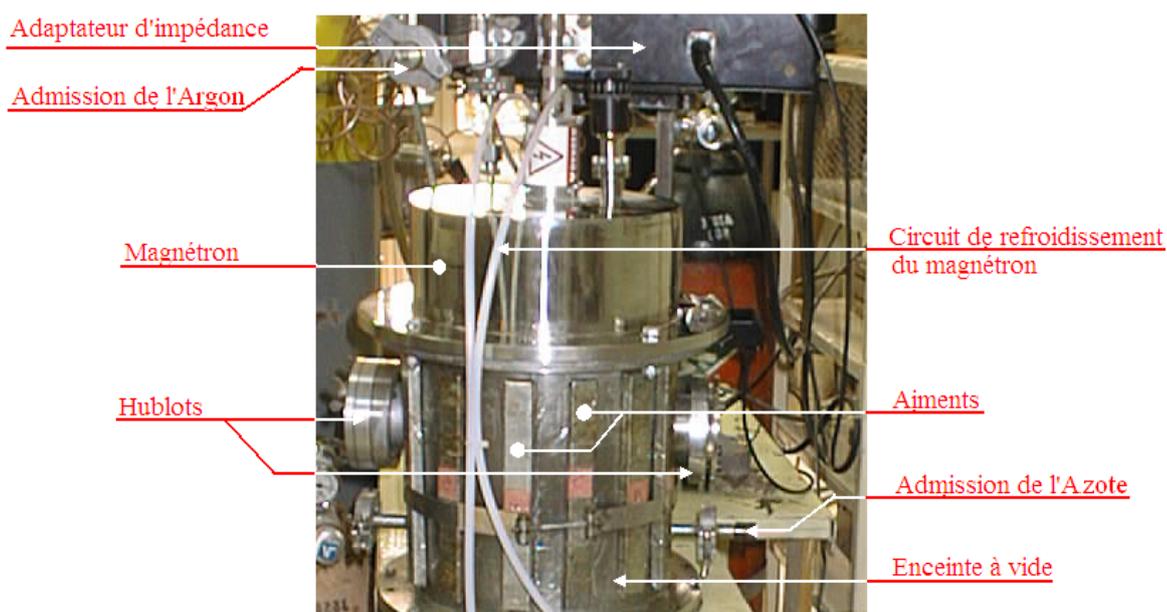


Figure 3.2 : Le réacteur de pulvérisation.

3.1.2. Procédure de dépôt

La première étape consiste au prélèvement et polissage des substrats découpés d'un barreau d'acier au carbone A40 puis à leur nettoyage. Un nettoyage chimique est effectué dans deux bains ultrasons. Une fois les échantillons prêts, ils sont placés dans le réacteur sur le porte-substrat. Un décapage ionique est alors effectué sous un flux d'argon pur. Le dépôt d'une sous couche de titane et une couche de nitrure de titane est ensuite élaboré.

Une distance cible-substrat a été fixée à 5cm, le choix a été effectué en basant sur le travail de *H.C. BARCHILIA et les autres* [31]. Cette distance permet de réaliser des dépôts avec une vitesse de croissance importante. Avant de débiter la procédure de dépôt, un vide primaire et ensuite secondaire sont réalisés. Une pompe chimique (*Alcatel CFN 221*) est utilisée pour atteindre un vide primaire d'environ 1.3×10^{-3} mbar, la pompe secondaire (de diffusion d'huile de type *Alcatel FA 101*) peut être ensuite mise en marche. Il faut alors attendre environ 1 heure pour atteindre une pression résiduelle d'environ 1.3×10^{-5} mbar. Avant l'injection des gaz (**Ar** et **N₂**) formant l'atmosphère de décharge dans l'enceinte, nous devons ajuster les débitmètres aux valeurs choisies. A cet instant, le réacteur est prêt pour effectuer un dépôt.

Les gaz utilisés pour l'élaboration de nos couches de **TiN** sont l'argon et l'azote *N60* d'une pureté de 99,999990 %. L'admission de ces gaz dans l'enceinte est contrôlée par deux débitmètres massiques (*MKS 1259C*), il est ainsi possible de contrôler avec précision la composition de l'atmosphère en ajustant le débit d'admission de chacun d'eux.

La pression de travail (ou total) est ajustée en variant la vitesse de pompage par l'intermédiaire de la vanne à papillon située au dessus de la pompe secondaire en étranglant progressivement l'écoulement des gaz et en présence d'un flux du mélange de gaz (**Ar+N₂**) admis dans l'enceinte ; par suite, on peut régler la pression totale pour pouvoir allumer aisément la décharge, en assurant un mélange de gaz frais, ainsi que pour le maintien de la décharge durant la manipulation. Une jauge de pression (*Alcatel*) (Figure 3.4) permet la mesure de cette pression à l'intérieur de l'enceinte.

Jauge de pression



Figure 3.3 : Dispositif de mesure de la pression dans l'enceinte.

L'amorçage du plasma n'est possible que pour un intervalle de pression bien défini (voir figure 3.4). Dans notre dispositif, le réglage de la pression est contrôlé par l'étranglement de la vitesse de pompage par l'intermédiaire de la vanne à papillon. Une fois une pression dans l'enceinte d'environ 10^{-2} mbar est atteinte, la décharge peut être établie. Lorsque le plasma s'allume, on peut augmenter la puissance appliquée jusqu'à la valeur désirée; on doit veiller à ce que la puissance réfléchie soit toujours nulle en ajustant l'impédance de l'adaptateur. Ensuite, on abaisse la pression dans l'enceinte jusqu'à la valeur fixée pour le dépôt.

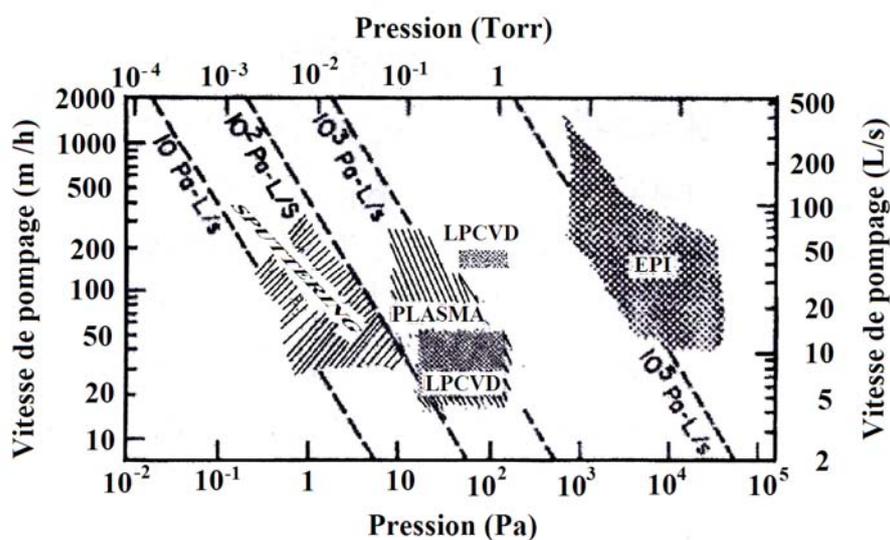


Figure 3.4 : Plages de travail pression–vitesse de pompage pour certaines méthodes de dépôts et de gravures de couches minces.

3.1.3. Les mesures prélevées pour la décharge RF

Dans une décharge RF, les paramètres opératoires sont nombreux, et leurs influences sur les propriétés des dépôts élaborés sont très importantes. La connaissance de certains d'eux est indispensable pour le contrôle du bombardement ionique lors du processus de dépôt. Le potentiel de la décharge, dit V_{dc} , est l'un des principaux facteurs entrant en jeu lors de la décharge, appelé aussi tension d'auto polarisation ou encore auto-bias voltage. La mesure de V_{dc} est assurée en utilisant un filtre passe bas (Figure 3.1) et un multimètre digital ayant une impédance d'entrée de $10M\Omega$. Le filtre passe bas empêche le passage de la tension V_{rf} (tension crête RF appliquée) afin d'éviter toute perturbation de la mesure. Ce potentiel a été toujours surveillé pendant l'élaboration des couches minces. Au cours d'un dépôt, le potentiel était relativement stable avec une très légère tendance à augmenter (en valeur absolue). Pour une puissance RF maintenue constante, on a remarqué aussi que le potentiel d'auto polarisation varie en fonction du potentiel de polarisation de substrat V_s , la pression de travail et la composition du gaz réactif (**Ar+N₂**).

L'auto-bias voltage est une sonde sensible pour suivre les changements qui peuvent intervenir au cours du processus de pulvérisation [32]. Dans notre cas, le potentiel varie linéairement avec la puissance entre 100 et 400 Watts ensuite il y a une augmentation anormale au delà de 400Watts. Ceci indique que les dépôts réalisés à des puissances inférieures à 400 Watts, sont effectués à un régime de pulvérisation stable et homogène (figure 3.5). Ainsi, on a remarqué une instabilité de plasma lors des manipulations à des puissances $P \geq 400$ Watts : la puissance réfléchie augmente progressivement et par conséquent, la décharge s'éteint. Cette perturbation affecte la qualité des dépôts. Pour cette raison et après ces remarques, on a fixé au maximum la puissance à 300Watts pour réaliser nos revêtements.

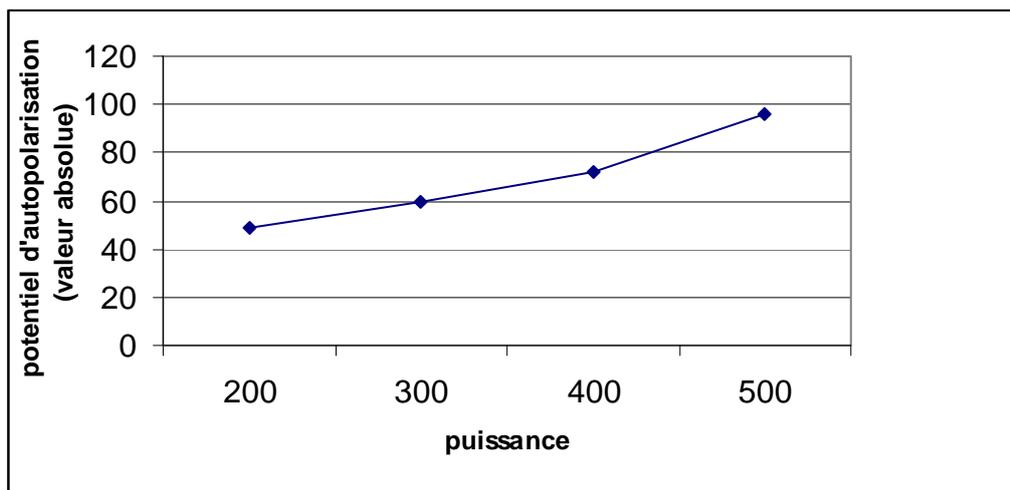


Figure 3.5 : Variation de la tension d'auto polarisation de la cible en fonction de la puissance appliquée.

3.2. Préparation des substrats

L'état de surface est un facteur très important entrant en jeu pour la qualité des dépôts. Comme il a été cité dans la partie bibliographique (chapitre 2), pour minimiser les contraintes résiduelles et par conséquent augmenter l'adhérence de ses couches aux substrats notamment pour les aciers au carbone, un soigneux polissage doit être effectué; c'est-à-dire un poli miroir dans les meilleurs des cas. D'autre part et dans le but d'améliorer d'avantage l'adhérence des couches réalisées, on doit effectuer un nettoyage soigneux, dans des bains ultrason, des substrats avant qu'ils ne soient revêtus. Les étapes de préparation sont détaillées dans le paragraphe suivant.

3.2.1. Polissage

Les substrats en acier (A40) sont utilisés comme support de dépôt des couches minces de **TiN**. Ils ont une forme d'un disque de 15mm de diamètre et 7mm d'épaisseur, qui sont découpés à l'aide d'une micro tronçonneuse. Afin de réduire la rugosité de la surface des échantillons, ils sont ensuite polis manuellement par des disques abrasifs de carbure de silicium d'une granulométrie décroissante (de 220 jusqu'à 1200). Le polissage de la surface de ces substrats a été ensuite achevé avec un feutre imprégné par une suspension d'alumine de 1 μ m de diamètre pour atteindre une rugosité d'environ Ra=0,4 μ m.

3.2.2. Nettoyage des substrats

Afin d'obtenir des dépôts de bonne qualité, quelque soit le procédé de dépôt, il est nécessaire d'avoir des substrats dont la surface est soigneusement nettoyée pour éliminer toute trace d'impuretés ou d'oxydes qui pourraient être présents. Dans notre travail, le nettoyage a été effectué selon le processus suivant.

Avant d'introduire les substrats dans l'enceinte, le nettoyage effectué comprend deux bains sous ultrasons de 5 min pour chacun. Le premier est réalisé dans un bain d'eau désionisé et le second dans un bain d'éthanol pur. Un séchage sous un flux d'air chaud est ensuite effectué en prenant soin d'éviter toute trace de solvant. Ce nettoyage est effectué au laboratoire de métallurgie du centre de soudage et contrôle « CSC » de Chéraga. Le transport de ces échantillons de Chéraga à Baba Hasen sans les mettre à l'abri de la vapeur présente dans l'atmosphère peut provoquer l'oxydation de ses surfaces et par suite affecter la composition et l'adhérence des dépôts qui seront déposés. L'analyse chimique de ces dépôts par EDS n'a révélée aucune trace d'oxygène dans les dépôts réalisés. A ce moment, le substrat est prêt à être introduit dans le réacteur.

3.3. Elaboration d'une couche de Ti

La première phase de la procédure d'élaboration d'une couche de **TiN** consiste à atteindre une pression suffisamment basse afin que des impuretés (H_2O , CO_2 , O_2 , ...etc.) présentes dans l'atmosphère ne puissent pas affecter les dépôts ou la décharge. Dans notre cas, une pression de 1.3×10^{-5} mbar est suffisante pour satisfaire la qualité des dépôts voulue pour l'application envisagée.

Dans une seconde phase, l'argon est admis dans l'enceinte avec un débit de 20 sccm en ouvrant l'électrovanne. La pression est réglée à $1,2 \times 10^{-1}$ mbar en réglant la vitesse de pompage par l'intermédiaire de la vanne à papillon.

Lorsque la pression est stable, le porte-substrat est alimenté par un potentiel de -200V par rapport à l'enceinte; une très faible décharge d'argon s'établie. Ainsi, un décapage ionique des substrats est effectué. La durée de ce décapage est de 3 min.

Une fois le décapage est terminé, on procède au décapage de la cible en éliminant toute contamination possible par l'azote lors de la manipulation précédente ou par le décapage des échantillons. Ceci est réalisé sous une décharge RF à une puissance de 100 Watts pendant 5 min. à ce moment, un dépôt de **Ti** peut être réalisé.

Le dépôt d'une sous couche de titane pur est nécessairement élaboré dans le but d'améliorer l'adhérence de la couche de **TiN**, surtout dans le cas des aciers. Le dépôt de cette couche est réalisé sous une décharge d'argon à une puissance RF de 200Watts pendant 10 min à une pression de $1,1 \times 10^{-2}$ mbar.

Lorsque le temps prévu pour le dépôt est écoulé, la source RF est désactivée, le flux d'argon est annulé. La chambre est ensuite mise sous vide secondaire pendant 5min. A ce moment, on se prépare à déposer une couche de **TiN**.

3.4. Élaboration de films de TiN

Les dépôts ont été élaborés par pulvérisation magnétron RF dans une atmosphère réactive. Ils sont réalisés en deux étapes ; la première représente la phase d'optimisation des paramètres, la deuxième est l'élaboration des dépôts de **TiN** dans des conditions optimum. Au début, les dépôts réalisés ont généralement une couleur cuivrée métallique. Une fois ces conditions sont optimisées, des films stoechiométriques d'une couleur dorée ont été réalisés. Ces dépôts sont systématiquement observés au microscope optique et microscope électronique à balayage afin d'examiner sa surface et par suite analysé sa composition par **EDS**. Ensuite, ils sont caractérisés par le profilomètre. Ainsi, des mesures de la dureté ont été effectuées par un microduromètre.

3.5. Techniques de caractérisations

3.5.1. Mesure de la micro dureté

La micro dureté a été réalisée sur un appareil d'une marque *Bueller* (modèle *Micromètre 3*) avec un pénétrateur *Vickers* en diamant, pour lequel la mise en charge de 16 secondes est automatisée. Les mesures de microdureté ont été prises sur des échantillons nus et revêtus. Ceux effectuées sur substrats nus ont pour but d'avoir une moyenne de la dureté du substrat en appliquant une série de pénétration (8 points) aléatoirement dispersés sur toute la surface sous une charge de 10 grammes. Pour mesurer la dureté du dépôt, la

profondeur de l'empreinte ne doit dépasser en aucun cas 10% de l'épaisseur du dépôt [36]. Sachant que les dépôts sont des couches minces ($<1\mu\text{m}$), de très faibles charges doivent être appliquées. Pour satisfaire ce critère, on doit utiliser la nano-indentation ; elle permet l'application d'une charge qui varie entre 0 et 1 gramme. Malheureusement, l'indisponibilité de tel équipement nous oblige d'utiliser la micro-dureté. Une charge de 10 grammes est utilisée pour les mesures de dureté rendant l'influence de la dureté du substrat inévitable. Donc les valeurs représentées dans les résultats sont des valeurs de dureté du couple dépôt/substrat. Une moyenne arithmétique est ensuite calculée pour chaque échantillon.

3.5.2. Mesure de la rugosité par palpation mécanique

Une des caractéristiques importantes pour les revêtements est l'état de surface que présente le matériau déposé. Il existe plusieurs techniques pour évaluer cet état. Dans notre travail, un profilomètre à palpation mécanique est utilisé. Le principe de cette technique est celui d'une tête de lecture de tourne-disque [33, 34] : une pointe en diamant, généralement conique, suit les irrégularités de la surface suivant une ligne et traduit ses oscillations verticales en un signal électrique.

Des mesures de la rugosité ont été prises sur des échantillons avant et après dépôt en utilisant un profilomètre. Le palpeur est une pointe en diamant à un rayon de courbure de $1\mu\text{m}$, la charge appliquée est de 1 gramme. Cette technique peut être utilisée pour mesurer l'épaisseur des dépôts en mesurant la marge entre la surface de substrat nu (qui a été préalablement masqué par un captant) et la surface du dépôt. Les résultats obtenus seront présentés et discutés ultérieurement.

3.5.3. Microscopie électronique à balayage MEB et micro-analyse par EDS

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est une technique traditionnellement utilisée dans l'analyse des couches minces. Elle permet d'examiner la morphologie de la couche, la microstructure, les défauts de croissances, ...etc. L'observation et l'inspection de l'état structural des dépôts réalisés a été effectués en utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360-LV avec une résolution optimale de 3nm équipé d'un système de microanalyse EDS (EDAX). Dans notre cas, des micrographies en mode

contraste chimique et topographique des dépôts réalisés ont été prises. La composition chimique de ces dépôts est par suite effectuée par EDS selon deux modes : cartographie général et local. En utilisant cette technique, nous avons rencontré un problème de quantification de titane et d'azote composant les dépôts. Ce problème réside à la superposition des pics $K\alpha$ de rayons X émis par le titane et l'azote.

3.5.4. Diffraction des rayons X

Dans le but de déterminer la structure cristallographique et l'orientation cristalline (ou texture) présente dans le dépôt, nous avons utilisé un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE, du laboratoire des milieux ionisés, CDTA Baba Hassan. Ce dernier est composé d'un tube à rayon X, d'un porte échantillon et d'un détecteur des rayons X doté d'un filtre $K\beta$, il permet de travailler dans des conditions symétriques (figure 3.6).

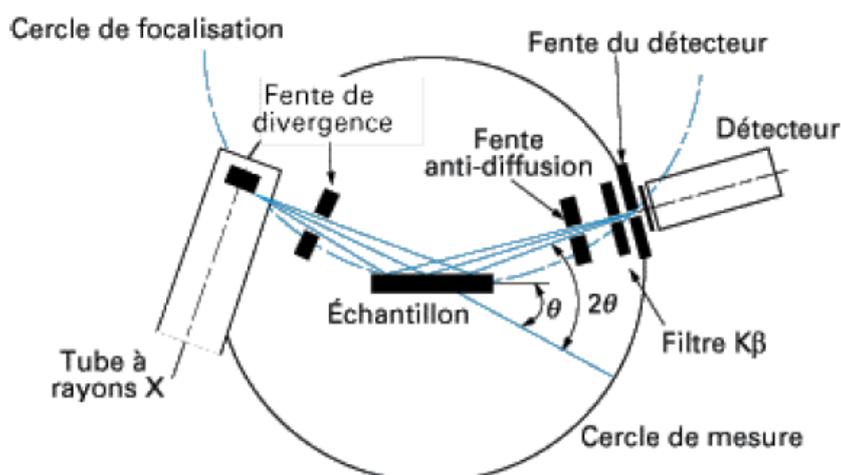


Figure 3.6 : Principe de diffraction aux rayons-X

Dans la plupart des cas, l'étude des couches minces (épaisseur $\leq 2 \mu\text{m}$) par diffraction X en géométrie $\theta - 2\theta$ est peu adaptée à cause de la faible quantité de matière à analyser. Afin de surmonter cette limitation, il est possible d'effectuer des analyses soit avec un faisceau incident beaucoup plus intense (générateur avec une anode tournante), soit avec un rayonnement synchrotron ou bien en incidence rasante ($1^\circ \leq \omega \leq 5^\circ$) [3]. Dans notre cas, le dépôt de TiN réalisé a été analysé par diffraction de rayons X en incidence rasante.

3.5.5. Test d'adhérence

Un des exigences fondamentales d'un revêtement **PVD** est l'adhérence adéquate du dépôt au substrat, un état qui peut être défini par les forces inter-faciales (entre le substrat et le revêtement). Plusieurs méthodes de caractérisation existent pour mesurer cette adhérence. La méthode la plus répandue dans le domaine des couches minces s'appelle « *scratch-test* ». D'autres méthodes existent, mais elles sont moins utilisées. Dans notre travail, on a adopté la technique de l'indentation d'un cône. Cette méthode a été développée par les laboratoires *Mercedes*, elle utilise un appareil standard de contrôle de dureté *HRC* sous une charge de 100 et 150 kg.

L'examen se fait par microscope optique, la comparaison se fait par rapport à des modèles d'empreintes classifiées de 1 à 6 selon la forme et l'entourage de cette empreinte (figure 3.7). Les deux premiers cas (1 et 2) correspondent à une adhérence appropriée. Cette méthode donne les résultats rapidement et avec un minimum d'effort. Les résultats obtenus seront discuté ultérieurement.

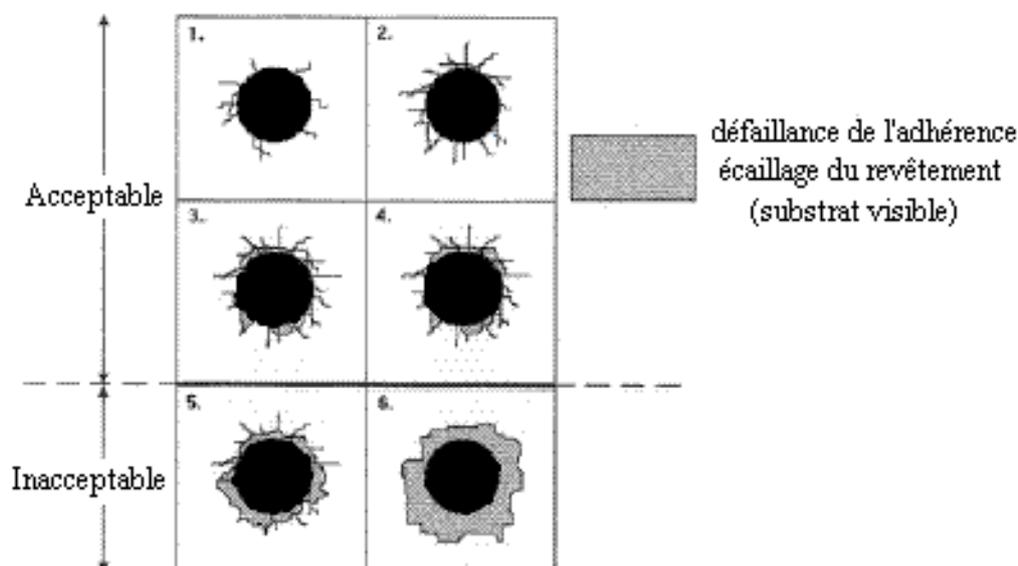


Figure 3.7 : Classification de l'adhérence par le test d'indentation HRC.

3.5.6. Test d'usure

Il existe de nombreuses méthodes d'essais tribométriques qui permettent une caractérisation de l'usure. Les essais réalisés dans cette étude sont de type pion sur disque à mouvement de rotation continu (pin-on-disc), comme il est représenté sur la figure (3.8.a), dans des conditions de température ambiante et de pression atmosphérique. Ces essais ont été réalisés au laboratoire de traitement de surface et matériau (**LTSM**) à l'université de Blida. L'utilisation de ce test est complémentaire pour les mesures de dureté prise sur les échantillons réalisés dans des diverses conditions opératoires. Deux pions en acier à outil sont utilisés dans ce travail ayant une dureté de 60 et 75 HRC. La figure (3.8.b) représente un schéma de la forme de ces pions. Le pion est en contact avec l'échantillon sous une charge défini. Le frottement est réalisé en faisant tourner le plateau porte échantillon. L'usure est quantifiée par le calcul de perte de masse en utilisant une balance d'une marque OHAUS d'une précision de 10^{-4} gramme.

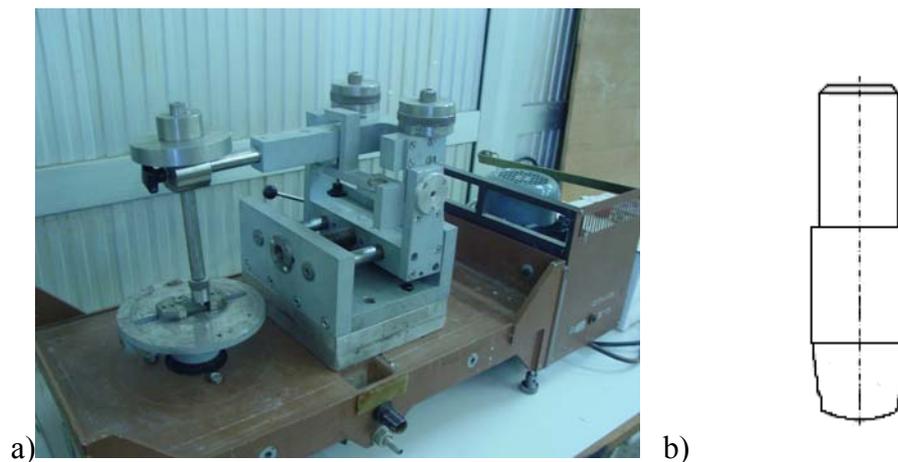


Figure 3.8 : Tribomètre (a) et pion (b) utilisé dans ce travail

Les conditions appliquées sont comme suit :

- charge appliquée est de 76 grammes ;
- vitesse de rotation est 700 tr/min ;
- dureté des pions est 60 et 75 HRC ;
- cadence de peser chaque 2 min.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces obtenues tant de point de vue propriétés physico-chimique, que propriétés mécaniques. Dans un premier lieu, nous développons la réalisation des films de TiN et l'optimisation des paramètres de dépôt ainsi que la caractérisation physico-chimique des couches obtenues. Dans un second lieu, nous présentons les caractérisations tant au niveau physico-chimique qu'au niveau mécanique.

4.1. Optimisation des paramètres opératoires

Dans le but d'avoir des dépôts d'une composition stoechiométrique, de propriétés mécaniques et physiques acceptables, nous avons effectué une série d'expérience. Au début, les dépôts obtenus ont une faible densité et une structure sous forme d'un chou-fleur (figure 4.1). Pour obtenir des dépôts d'une meilleure densité, il existe plusieurs techniques. Dans ce travail, le matériel utilisé n'autorise que deux possibilités : l'utilisation d'un porte-substrat doté d'un élément chauffant et/ou l'augmentation de l'énergie cinétique des particules pulvérisées bombardant le dépôt en croissance. Dans le réacteur utilisé, le moyen de chauffer les substrats est indisponible. L'abaissement de la pression totale ainsi que la polarisation des substrats augmente l'énergie cinétique. D'autre part, l'augmentation de la puissance appliquée à la cathode fait croître la quantité des particules pulvérisées de la cible ce qui engendre une augmentation du flux et densité des particules bombardant le substrat. De ce fait, une plus grande densité de sites de nucléation sera créée et conséquemment, la densité des dépôts réalisés sera modifiée.

Pour obtenir des dépôts de TiN stoechiométrique, nous avons varié les débits des gaz introduits dans l'enceinte. La variation de ces débits a comme effet le changement de la

composition de l'atmosphère plasmagène et par suite la composition des dépôts élaborés. Au début, les dépôts obtenus ont des compositions sous ou sur stoechiométrie. Un certain nombre d'expérience a été nécessaire pour déterminer la composition de l'atmosphère plasmagène permettant de réaliser des dépôts stoechiométriques. L'optimisation des autres paramètres opératoires a été effectuée afin d'améliorer la qualité des dépôts en variant la puissance RF, la pression total des gaz plasmagènes ainsi que la polarisation des substrats. Après l'optimisation, les conditions opératoires utilisées pour la réalisation de nos dépôts sont présentées dans le tableau 4.1.

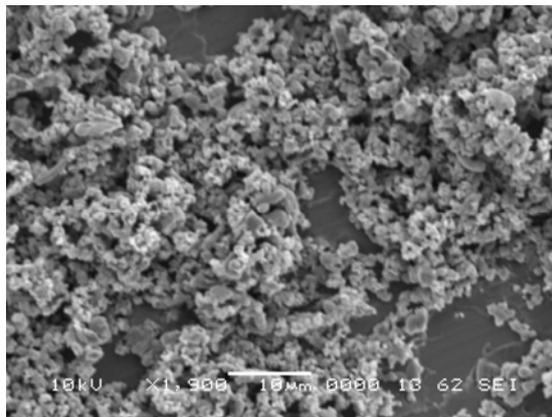


Figure 4.1. : Dépôt obtenu avant l'optimisation des paramètres opératoires.
($P_{Ar+N_2}=3,6 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc}= - 94$ V, $P= 400$ watts,
 $V_s= -75$ V)

Tableau 4.1 : Conditions opératoires des films de TiN élaborés dans des conditions optimum.

Ech. N° :	Pression résid. (mbar)	Pression total Ar (mbar)	Débit Ar (sccm)	Puiss. (watts)	V _{dc} (V)	V _s (V)	Durée de dépôt (min)	Pression Ar+N ₂ (mbar)	Débit Ar+N ₂ (sccm)	Puiss. (watts)	V _{dc} (V)	V _s (V)	Durée de dépôt (min)
E4; D3	7x10 ⁻⁶	1.1x10 ⁻²	20	100	-30	-25	5	3.6x10 ⁻²	20+2	500	-94	-75	15
E6; D5	8x10 ⁻⁶	1.1x10 ⁻²	20	100	-32	-25	15	1.4x10 ⁻²	20+2	400	-72	-25	30
E7; E8	10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-43	-25	20	1.3x10 ⁻²	20+2	300	-68	-100	30
E9; E10; E11	8x10 ⁻⁶	1x10 ⁻²	20	200	-48	-25	20	1.3x10 ⁻²	20+2	300	-60	-50	30
E12; E13; E14	2x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-46	-25	20	1.2x10 ⁻²	20+2	300	-59	-75	60
E15; E16; E17	8x10 ⁻⁶	1.1x10 ⁻²	20	200	-46	-25	20	1.2x10 ⁻²	20+2	300	-68	-75	30
E18; E19; E20	10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-47	-25	20	1.3x10 ⁻²	20+2	300	-57	-70	30
E21; E22	2x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-54	-25	25	1.3x10 ⁻²	20+2	300	-60	-75	45
E23; E24; E25	2x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-59	-25	20	1.4x10 ⁻¹	20+2	300	-57	-75	20
E26; E27; E28	1x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-51	-25	20	5x10 ⁻²	20+2	300	-68	-75	30
E29; E30; E31	4x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-51	-25	20	1.4x10 ⁻²	20+2	300	-59	-75	30
E32; E34	10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-51	-25	20	1.2x10 ⁻²	20+2	300	-60	-50	30
E33; E35	2x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-50	-25	20	1.2x10 ⁻²	20+2	300	-67	-25	30
E36; E37	3x10 ⁻⁵	1.1x10 ⁻²	20	200	-50	-25	20	1.2x10 ⁻²	20+2	300	-58	0	30

4.2. Propriétés de la couche de Ti élaborée

Nous avons déposé dans un premier temps, des revêtements de TiN directement sur les substrats. Les dépôts obtenus ainsi sont de piètre qualité. L'adhérence est très faible, un écaillage important des dépôts est visible sur toute la surface déposée causé par la fissuration des films liées aux fortes contraintes internes. La figure 4.2 obtenue par MEB montre un exemple d'écaillage des dépôts.

Notre recherche bibliographique [35] nous a permis d'identifier la cause de ce phénomène. Lorsque le paramètre de maille du dépôt est très différent de celui du substrat, un problème d'incohérence se pose entre les deux réseaux cristallins. Comme dans notre cas, nous employons un substrat en acier au carbone qui possède un paramètre de maille de 2,8664 Å (tableau 4.2) et du TiN massive (état d'équilibre) avec un paramètre de maille de 0,4240 Å (annexe C), la différence des paramètres de maille est très grande ceci confirme les mauvaises qualités des dépôts de TiN obtenus.

Pour garder ces couples (dépôt TiN/substrat A40) en adhérence pour les besoins de nos expériences, on doit atténuer leurs différences physiques en intercalant entre eux un matériau de propriétés physique intermédiaire (couche d'accrochage).

Il est connu en traitement de surface, qu'en général, la déposition d'une sous couche d'accrochage entre le substrat et le dépôt améliore sensiblement l'adhérence de ce dernier. La sous couche possède des propriétés mécaniques et physique intermédiaire. Dans le présent travail, nous avons utilisé ce principe en déposant une sous couche d'accrochage de titane pur. Les conditions d'élaboration de cette couche de titane sont présentées dans le tableau 4.2. Cette couche a été caractérisée en utilisant le microscope électronique à balayage MEB et la diffraction des rayons X.

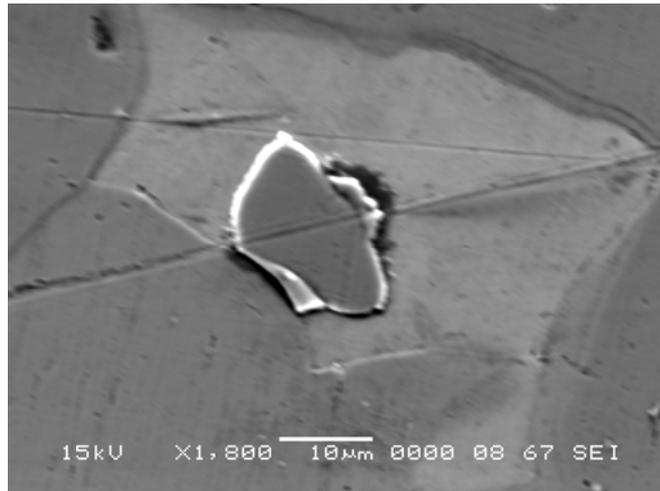


Figure 4.2. : Problème d'écaillage des revêtements réalisés sans sous-couche de titane. ($P_{Ar}=1,6 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $D_{N_2}=2$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc} = -82$ V, $P=400$ watts, $V_s = -50$ V)

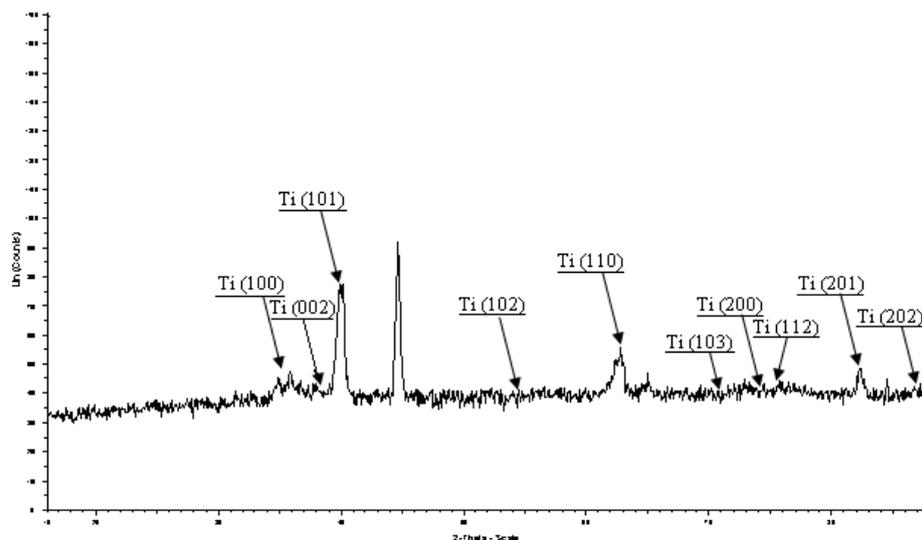


Figure 4.3. : Diffractogramme des couches de titane réalisées.
 ($P_{Ar}=1,1 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc} = -43$ V, $P=200$ watts, $V_s = -25$ V)

Les conditions de dépôt ont été choisies et maintenues fixes, en basant sur les expériences effectuées lors de l'optimisation des paramètres opératoires. Le diffractogramme de la couche de titane déposé à une pression totale de $1,1 \times 10^{-2}$ mbar dans une atmosphère d'argon pur et à la température ambiante est montré dans la figure 4.3. Une structure α -Ti est obtenue, son réseau cristallin est hexagonal compact (tableau 4.2). A partir de ce diffractogramme, on distingue l'existence des plans (100), (002), (101) et (110) avec une orientation nettement préférée selon les plans (101). En général, la morphologie

des couches minces dépend surtout de la pression totale et la température de déposition (voir le modèle SZM). On a examiné cette morphologie en utilisant le microscope électronique à balayage (figure 4.4). Les dépôts obtenus présentent un aspect lisse qui correspond à la zone de transition représentée dans le modèle SZM. Cette structure est favorisée vu la faible pression totale qui augmente l'énergie cinétique des particules heurtant le substrat et par suite la compaction des couches en croissances. Quelques micro-dômes sont observés sur la surface de ces dépôts qui sont dus probablement à des croissances localement privilégiés.

Tableau 4.2: Propriétés comparées du titane et de l'acier constituant les substrats
($P_{Ar}=1,1 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc}= -43$ V, $P=200$ watts, $V_s= -25$ V)

matériau	Débit Ar (sccm)	Pression total (mbar)	Puissance (watts)	Réseau cristallin	Paramètre de maille (Å)
Ti	20	$1,1 \times 10^{-2}$	200	hexagonal	a=b= 2,9505 c=4,6826
acier	/	/	/	cubique centré	a=b=c=2,8664

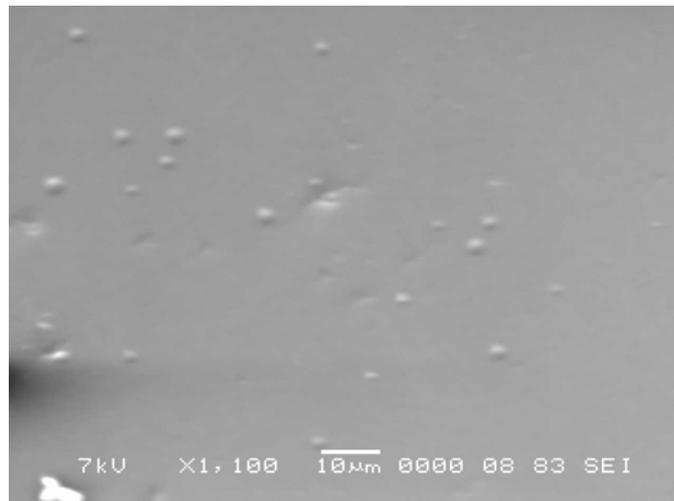


Figure 4.4 : Micrographie de la surface du dépôt de titane reposant sur un substrat en acier A40. ($P_{Ar}=1,1 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc}= -43$ V, $P=200$ watts, $V_s= -25$ V)

4.3. Etude de l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des couches de TiN

L'utilisation de nitrure de titane autant qu'un revêtement protecteur est de plus en plus vaste dans de diverses applications industrielles, telles que la décoration, l'anti-usure, l'anti-corrosion, barrière de diffusion, ... etc. Plusieurs recherches ont été élaborées afin d'étudier le processus de formation des couches de TiN par divers systèmes de pulvérisation cathodique. La réalisation d'une couche de TiN ayant des caractéristiques (mécaniques, physiques et chimiques) bien maîtrisées n'est possible que lorsqu'on comprend l'effet de chaque paramètre opératoire de la déposition par pulvérisation magnétron sur la formation des couches minces.

4.3.1. Influence de la rugosité des substrats

Comme nous l'avons décrit (paragraphe 2.1.6), une rugosité élevée des substrats peut induire, dans le cas des couches minces, des contraintes résiduelles élevées et même le dommage des revêtements. L'endommagement se traduit par la fissuration du film. En allant plus loin, des décollements du film peuvent se présenter. D'autre part, une rugosité élevée favorise le phénomène d'ombre, ce qui engendre une faible densité des premières couches en croissance et par conséquent une mauvaise adhérence du dépôt sur le substrat. Dans ce sens, nous avons voulu vérifier à quel point la rugosité est néfaste pour les couches minces.

Des substrats ayant des rugosités décroissantes ont été préparés par polissage, qui a été effectué en utilisant des papiers abrasifs d'une granulométrie décroissante (de 400 jusqu'à 1200). Les échantillons sont classés par ordre décroissant selon la valeur de leur rugosité qui a été mesurée par un profilomètre mécanique. La puissance RF, la polarisation des substrats et la pression totale et partielle des gaz plasmagène sont maintenus constants. On a remarqué que les dépôts réalisés sur des substrats ayant des rugosités de même ordre de grandeur que leurs épaisseurs présentent de faible densité et une mauvaise adhérence provoquée par l'effet d'ombre. La figure 4.5 représente une micrographie d'un film réalisé sur un substrat ayant une rugosité de 97 nm.

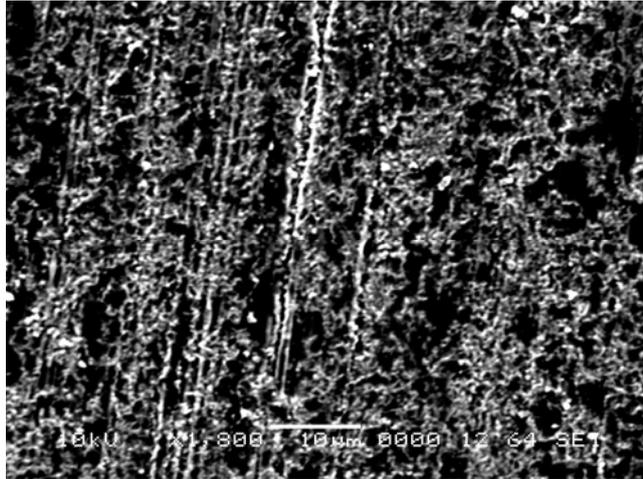
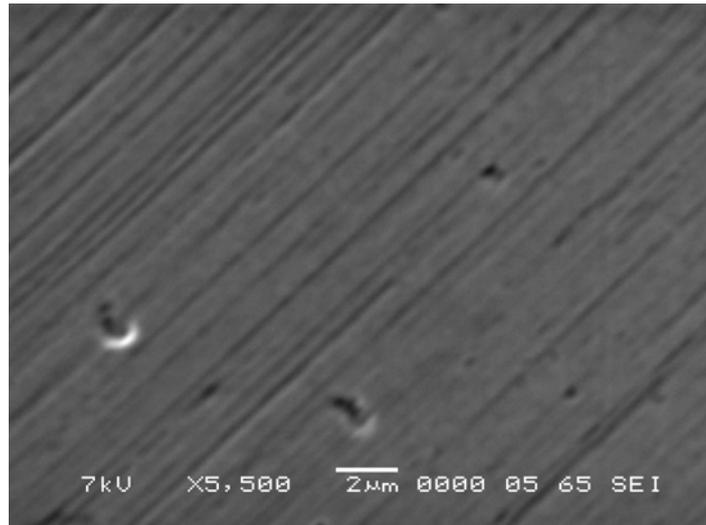
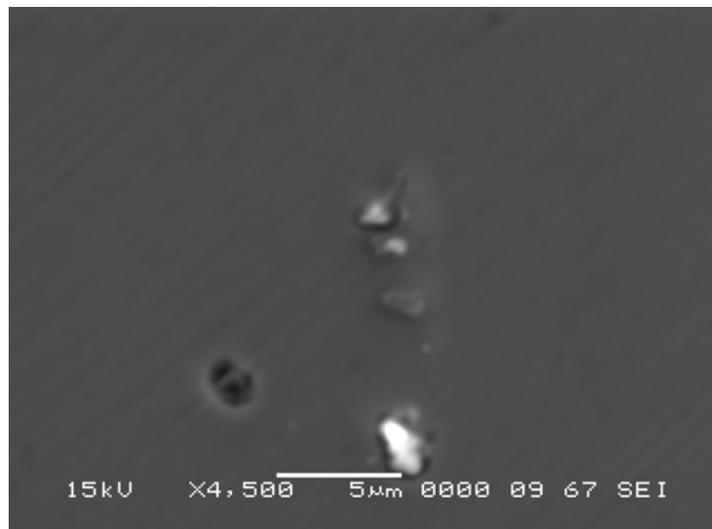


Figure 4.5: Effet de la forte rugosité sur la croissance des films de TiN ($R_a = 47,55$ nm).

En allant vers des valeurs plus faibles ($6 \text{ nm} < R_a < 40 \text{ nm}$) [voir tableau 4.3], l'effet d'ombre est moins important. L'observation de ces films par MEB permet de distinguer la différence entre les films réalisés à cet intervalle par rapport aux précédents (figure 4.6.a). A partir des micrographies obtenues, l'aspect de ces dépôts montre une densité plus importante et un état de surface plus lisse. A partir de la diffraction aux rayons X, des distances interréticulaires plus grandes que celle d'un TiN massif est obtenue ($a=4,240 \text{ \AA}$), c'est-à-dire la maille est sous une contrainte de traction. Dans ce cas, nous avons rencontré le problème d'écaillage et de décollement de ces dépôts. Probablement, l'origine de ce problème peut être reliée à deux causes. La première est la forte concentration des contraintes résiduelles à l'interface dépôt/substrat vu l'importante rugosité se qui provoque le décollement. La deuxième cause peut être liée à la faible densité des premières couches vu que l'effet d'ombre reste toujours important. Les dépôts réalisés sur des substrats ayant des rugosités $R_a < 6 \text{ nm}$ présente une adhérence nettement meilleure. Par conséquent, on doit préparer nos substrats, en veillant à ce que le polissage soit soigneusement effectué, jusqu'à l'obtention d'un polis miroir comme le montre la figure 4.6.b.



a) dépôt réalisé sur substrat ayant une rugosité Ra=39,5 nm.



b) dépôt réalisé sur substrat ayant une rugosité Ra=6 nm.

Figure 4.6 : Influence de la rugosité des substrats sur la qualité des dépôts.
($P_{Ar}=1,1 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $D_{Ar}=2$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc}=-43$ V, $P=200$ watts, $V_s=-25$ V)

Tableau 4.3 : Rugosité mesurée avant et après dépôt.

($P_{Ar}=1,1 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $D_{Ar}=2$ sccm, $t=20$ min, $V_{dc}= -43$ V, $P= 200$ watts, $V_s= -25$ V)

Ech. N°	Ra avant dépôt	Ra après dépôt
Ep1	25 nm	19,8 nm
Ep2	6 nm	4,7 nm
Ep3	39,5 nm	21 nm
Ep4	37,5 nm	20,3 nm
Ep5	47,55 nm	29,1 nm

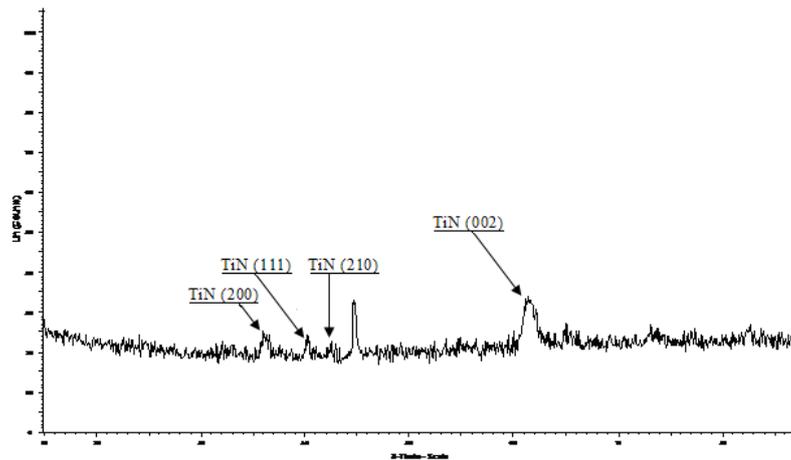
4.3.2. Influence de la puissance RF sur les propriétés des dépôts

L'un des paramètres entrant en jeu lors de la déposition d'une couche mince est la puissance de décharge plasma. Afin d'étudier son influence sur les propriétés d'un film, nous avons effectué des variations de cette puissance de 100 jusqu'à 500 watts avec un pas de 100 watts. Dès les premières manipulations, nous avons constaté que les fortes puissances du plasma conduisent à son instabilité. Donc, on a limité cette puissance à 300 watts.

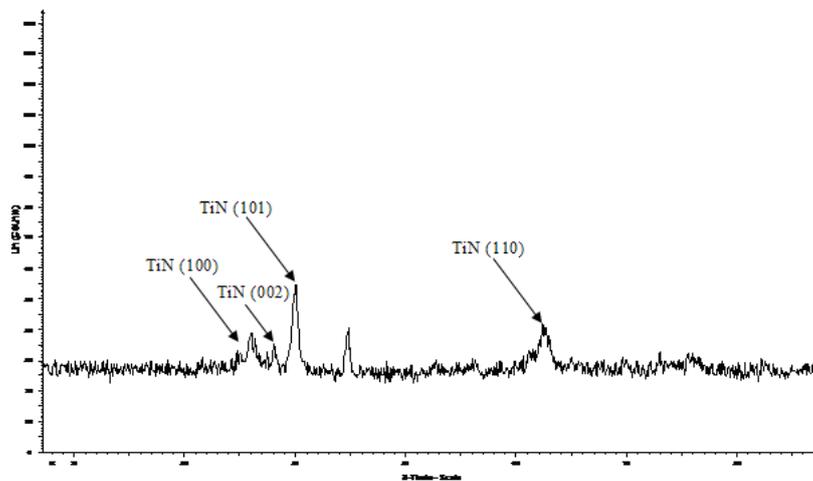
En gardant tout les autres paramètres constants, les dépôts ont été réalisés à des puissances qui varient entre 100 et 300 watts. L'investigation des films élaborés a été effectuée en utilisant la diffraction aux rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Les résultats de la diffraction aux rayons-X montrent toujours la présence de TiN, mais sa structure change avec la puissance. Ainsi, une structure hexagonale est dominante pour une puissance de 100 watts. Par contre, la structure tétragonale est dominante pour des puissances de 200 et 300 Watts. Les diffractogrammes des films réalisés sont présentés dans la figure 4.7.

A partir de ces diffractogrammes, nous distinguons la présence des pics (111), (002), (002), (101) et (110) ...etc. correspondant aux cristallites de TiN et qui sont observés dans tous les films réalisés. Ces diffractogrammes montrent, qu'à une puissance de 100 watts, la croissance des films ne présente aucune orientation préférentielle. Par contre, une croissance selon les plans (101) est nettement privilégiée dans le cas des films élaborés à

une puissance de 200 watts. La puissance de 300 watts ne fait qu'accentuer cette orientation. Ces modifications sont probablement liées au changement de l'énergie surfacique des substrats lors du bombardement des particules pulvérisées. En augmentant la puissance, un plus grand nombre d'atomes sera pulvérisé. En arrivant à la surface des substrats, le nombre des sites de nucléation créés sera automatiquement plus important. Par conséquent, les films élaborés auront une probabilité d'orientations préférentielles différentes avec l'augmentation de la puissance.

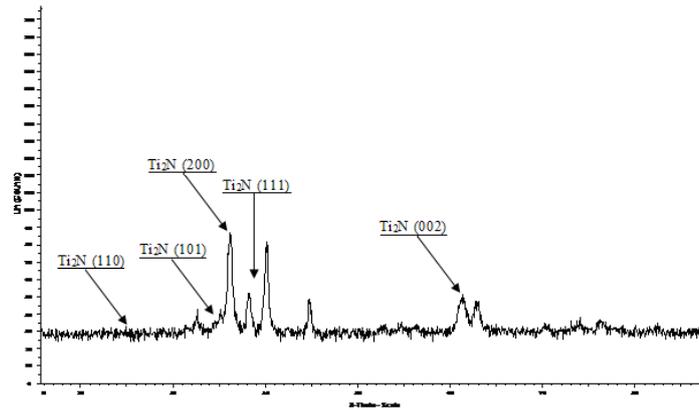


a) dépôt réalisé à une puissance de 100 watts.



b) dépôt réalisé à une puissance de 200 watts.

Figure 4.7 : Influence de la puissance RF sur les films élaborés.
($P_{Ar}=1,3 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $D_{Ar}=2$ sccm, $t=30$ min, $V_{dc}=-60$ V, $V_s=-50$ V)

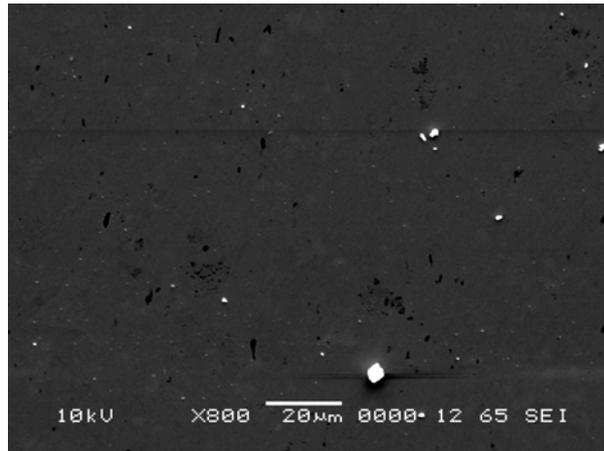


c) dépôt réalisé à une puissance de 300 watts.

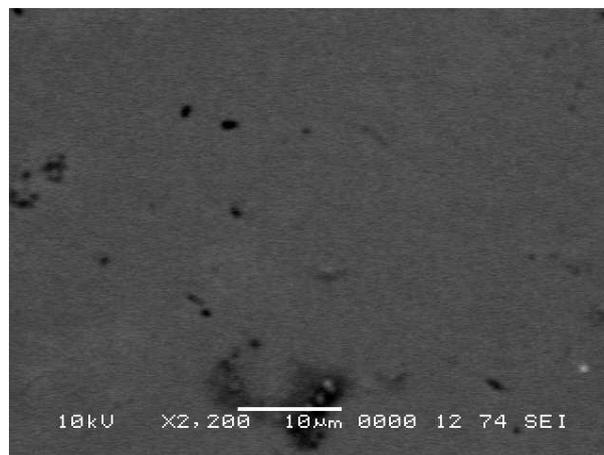
Figure 4.7 : Influence de la puissance RF sur les films élaborés (suite).
($P_{\text{RF}}=1,3 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{\text{Ar}}=20$ sccm, $D_{\text{N}_2}=2$ sccm, $t=30$ min, $V_{\text{dc}}= -60$ V, $V_{\text{s}}= -50$ V)

L'utilisation de la spectroscopie de dispersion d'énergie pour l'analyse chimique des dépôts de TiN n'a révélé aucun changement de la composition des dépôts en variant la puissance RF. Sachant que cette technique (EDS) présente une faible précision dans le cas du TiN à cause de la suppression des pics K_{α} du titane et de l'azote.

D'autre part, l'observation de la microstructure de ces dépôts par MEB ne montre aucune évolution. Ils ressemblent à celui de la zone de transition T du modèle SZM. Les micrographies de ces dépôts sont représentées dans la figure 4.8.



a) dépôt réalisé à une puissance de 100 watts.



b) dépôt réalisé à une puissance de 200 watts.



d) dépôt réalisé à une puissance de 300 watts.

Figure 4.8 : Micrographies des dépôts réalisés à des différentes puissances de plasma (suite)
($P_{Ar}=1,3 \times 10^{-2}$ mbar, $D_{Ar}=20$ sccm, $D_{Ar}=2$ sccm, $t=30$ min, $V_{dc}=-60$ V, $V_s=-50$ V)

4.3.3. Influence de polarisation de substrats

Dans le but d'étudier l'influence de ce paramètre ; des films de TiN ont été élaborés à différents potentiels de polarisation V_s , tout en gardant la même puissance appliquée à la cathode, la même composition de l'atmosphère plasmagène et la même pression totale comme paramètres fixes, le potentiel de polarisation a été varié de 0 à -100 V. Les conditions de dépôt choisies sont résumées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Dépôts élaborés à des différents potentiels de polarisation V_s .

Echantillon N°	E36	E33	E10	E29	P10
V_s (V)	0	-25	-50	-75	-100
Puissance (Watts)	300	300	300	300	300
Durée de déposition (min)	30	30	30	30	30
Débit d'Ar+N2 (sccm)	20+2	20+2	20+2	20+2	20+2

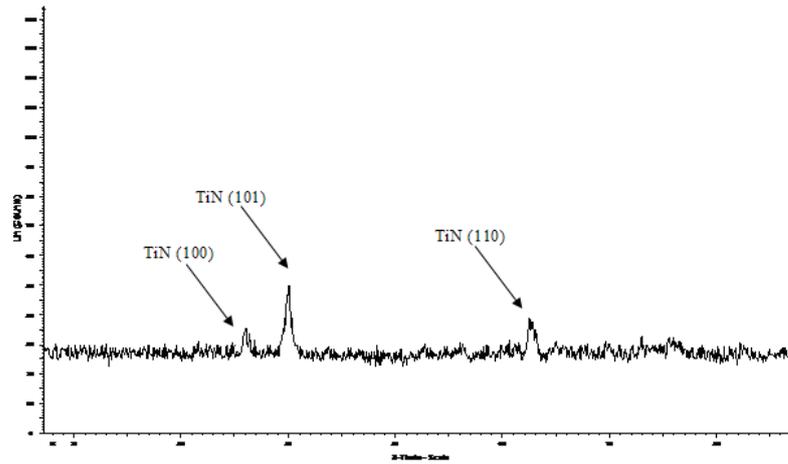
Dans cette partie, la microstructure des dépôts élaborés a été examinée en utilisant la DRX, le MEB et l'EDS. La diffraction aux rayons-X des films de TiN élaborés montre que le réseau cristallin change avec le changement du potentiel de polarisation. A une polarisation nulle, un réseau de structure tétragonale est dominante. Le réseau cristallin change en augmentant le potentiel de polarisation. Pour un potentiel de -25 V et -50 V, un réseau hexagonal compact est dominante. Par contre, les dépôts réalisés à un potentiel de -75 V et -100 V, une structure de type cfc est dominante. Les propriétés du réseau cristallin sont présentées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Caractéristiques des dépôts réalisés à différentes V_s .

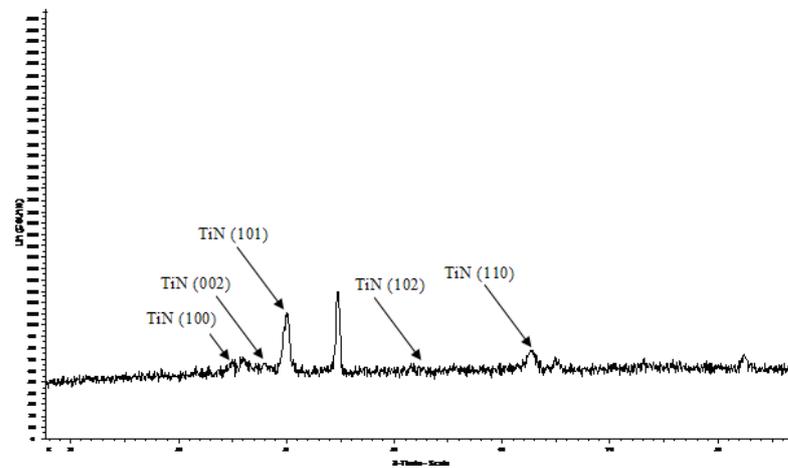
Echantillon	E36	E33	E10	E29	P10
Structure cristalline	tétragonale	hexagonal	hexagonal	cfc	cfc
Composition	Ti ₂ N	TiN _{0,3}	TiN _{0,3}	TiN	TiN
Paramètres de maille Å	a=b=4,9452 c=3,0342	a=b=2,9737 c=4,7917	a=b=2,9737 c=4,7917	a=b=c=4,24173	a=b=c=4,24173

A partir des résultats de diffraction aux rayons-X (figure 4.9), on a remarqué que la texture des dépôts change en changeant le potentiel de polarisation. Les films élaborés à un potentiel nul ont une tendance d'être texturé selon les plans (101) qui sont en concurrence avec l'orientation (110). En appliquant un potentiel de -25 V, les films ont une tendance à croître de façon aléatoire sauf que l'orientation (101) reste toujours la plus prépondérante. Un potentiel de -50 V favorise une texture selon les plans (200), au détriment des autres orientations. Une importante croissance selon les plans (221) est aussi bien distinguée. L'augmentation de ce potentiel jusqu'à -75 V favorise davantage ces deux orientations. Par contre, une orientation privilégiée selon les plans (111) a été remarquée lors de l'application d'un potentiel de -100 V. Donc, l'augmentation du potentiel de polarisation provoque le changement de l'orientation préférentielle. Une orientation selon les plans (101) à une valeur nulle, se transforme aux plans (200) à -50 V et -75 V et ensuite aux plans (111) à -100 V.

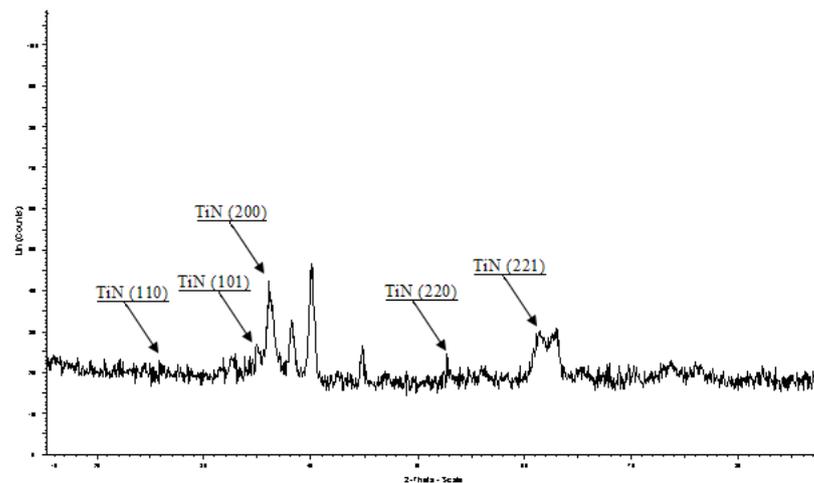
Souvent, les dépôts en couches minces élaborés par les techniques PVD et CVD sont texturés (et rarement sont à l'état amorphe), la croissance de ces couches s'effectue généralement plus ou moins suivant une orientation privilégiée selon les conditions opératoires choisies par l'opérateur. La texture de ces dépôts aura une grande influence sur les performances de ces dépôts en service. Dans le cas du nitrure de titane, une dureté maximale est obtenue pour un dépôt réalisé avec une orientation préférentielle selon les plans (111) qui, en principe, présente une bonne résistance à l'usure. V. Imbeni et ses collaborateurs [36] ont étudiés le comportement au frottement et à l'usure d'une variété de dépôts élaborés par évaporation. L'évaluation de l'usure des dépôts de TiN, texturé selon les plans (111), par un teste dit micro-abrasion a été effectuée sous une charge de 2,5 à 10 N et une vitesse de 0,3 m/s. ils ont constatés que la profondeur maximale des sillons d'usure diminue avec l'augmentation de la dureté des dépôts ainsi que la profondeur maximale d'usure augmente également avec la charge appliquée.



a) dépôt réalisé à une polarisation nulle.

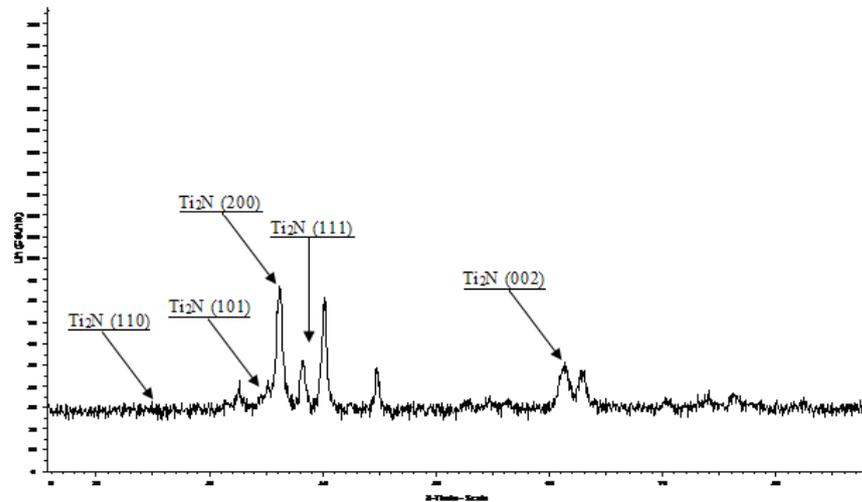


b) dépôt réalisé à une polarisation -25 V.

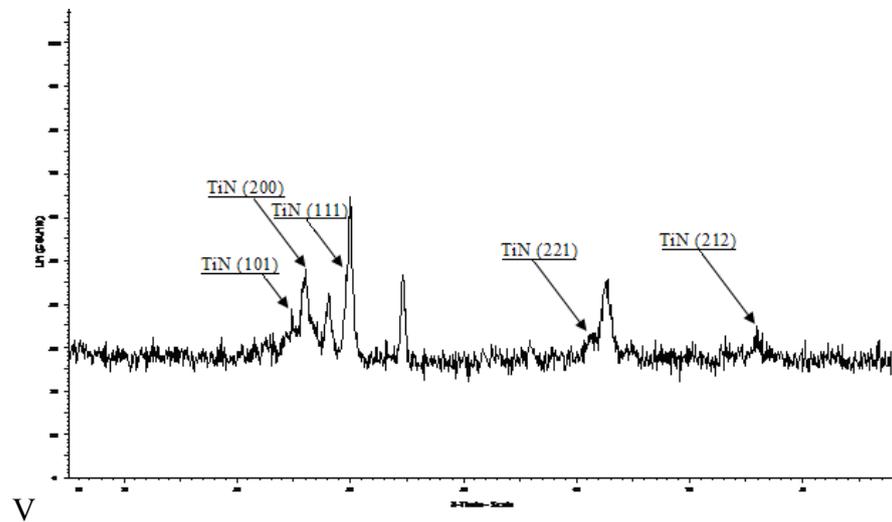


c) dépôt réalisé à une polarisation -50 V

Figure 4.9 : Influence de la polarisation des substrats.
($P=300\text{W}$; $D_{\text{Ar}+\text{N}_2}=20+2\text{ sccm}$; $P_t=1,2\times 10^{-2}\text{ mbar}$).



d) dépôt réalisé à une polarisation -75



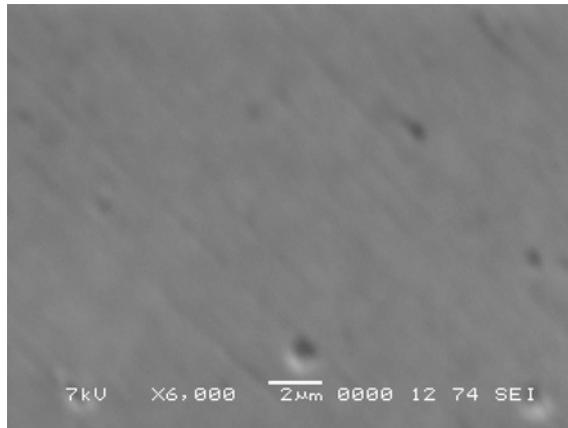
e) dépôt réalisé à une polarisation -100 V.

Figure 4.9 : Influence de la polarisation des substrats (suite).

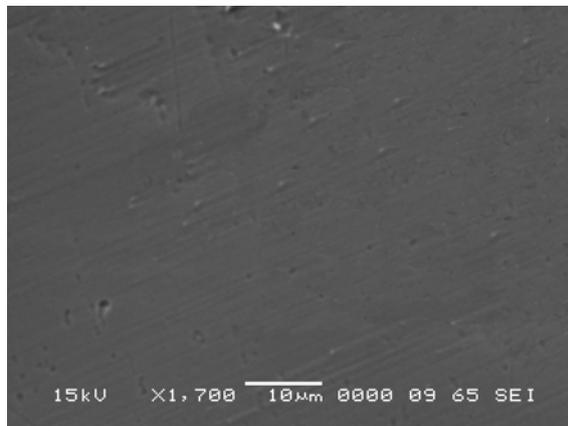
($P=300\text{W}$; $D_{\text{Ar}+\text{N}_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar).

L'examen de la microstructure des dépôts observé par MEB montre que la surface ayant un aspect lisse qui correspond à la zone de transition du modèle SZM pour toutes les valeurs (figure 4.10). Cet aspect est favorisé davantage par la polarisation des substrats, à cause de l'important échauffement des échantillons qui a été remarqué après chaque manipulation. L'origine de cet échauffement est la faible distance inter-électrode et aussi la faible pression de travail qui rend le libre parcours moyen des particules pulvérisées largement supérieur à celle de l'interélectrode. Ceci est traduit par l'énergie cinétique des particules qui viennent frappées la surface des échantillons avec une importante énergie

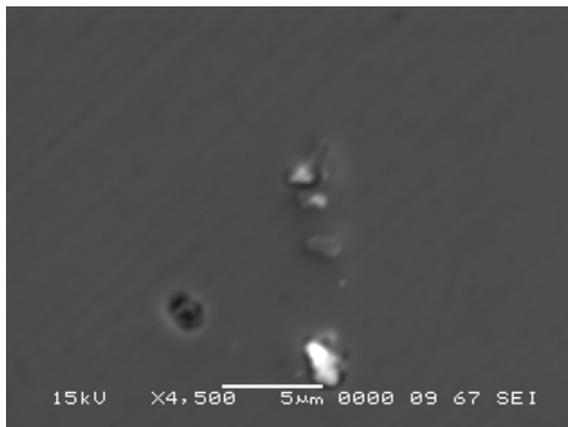
cinétique. La polarisation négative des substrats augmente encore l'énergie cinétique des particules qui se traduit par l'augmentation de la température des substrats.



a) dépôt réalisé à une polarisation nulle.



b) dépôt réalisé à une polarisation -25 V.



c) dépôt réalisé à une polarisation -75 V.

Figure 4.10 : Micrographies des dépôts réalisés à différents potentiels de polarisation.

($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_i=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)



d) dépôt réalisé à une polarisation -100 V.

Figure 4.10 : Micrographies des dépôts réalisés à différents potentiels de polarisation (Suite). $P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar

D'autre part, des analyses de la composition des films élaborés ont été effectuées par la spectroscopie de dispersion d'énergie EDS. En utilisant cette technique, on a rencontré des difficultés de quantification de la composition de ces films, car les pics K_α qui correspondent au titane et à l'azote sont superposés. Dans ce cas, le recours à d'autres techniques tel que RBS, XPS et XRF... sont fortement conseillés. Mais malgré cela, les résultats obtenus sont satisfaisants et nous permettent de suivre l'évolution de la composition des dépôts.

La polarisation des substrats a affecté directement la composition des films de TiN. L'évolution de la composition est représentée à la figure 4.11. A une polarisation nulle, nous avons obtenu des films de TiN avec une composition d'environ 48,98% at. de N. Cette valeur a augmenté pour atteindre environ 49,38% at. de N pour les films sous une polarisation égale à -25 V. Une composition de 50,16% at. de N est obtenue pour les films polarisés à -100V. Par contre, une composition de Ti:N=1:1 représente celle des dépôts réalisés aux potentiels de -50 V et -75 V.

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par certains chercheurs. Selon E.K Tentardini [29] et collaborateurs, l'origine de cette augmentation est le bombardement du film, au cours de sa croissance et dans le cas de polarisation négative, par des ions énergétique d' Ar^+ et particulièrement celle de N^+ . Ce bombardement est traduit par un net échauffement des substrats. L'énergie de ces ions croît avec l'augmentation du potentiel.

Les films réalisés sans polarisation ne subit pas ce bombardement, ce qui explique les faibles teneurs en azote. Dans notre cas, des dépôts de TiN stoechiométrique sont toujours préférés vu leurs stabilités chimiques et caractéristiques physiques et mécaniques intéressantes.

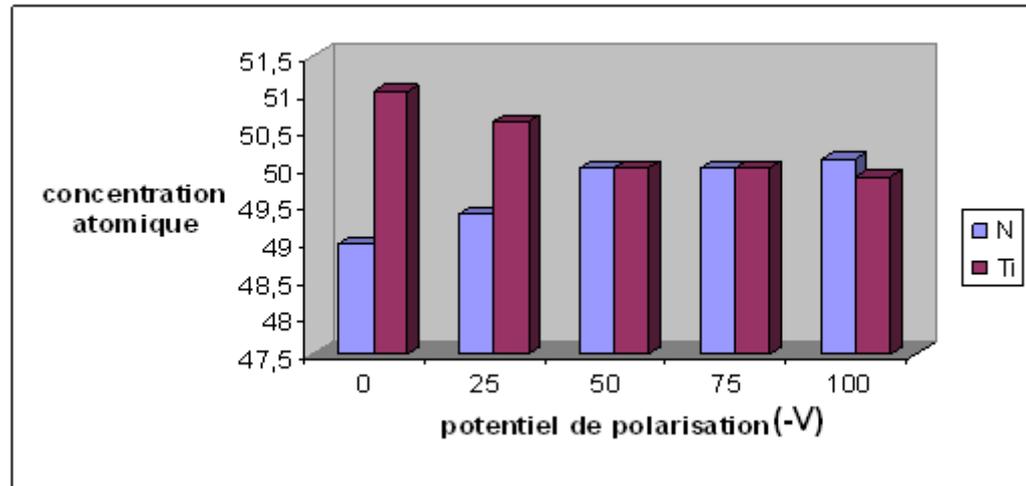


Figure 4.11 : Influence du potentiel V_S sur la composition des films élaborés.

($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)

4.3.4. Influence de la composition de l'atmosphère plasmagène sur les propriétés des dépôts élaborés

Dans le but de chercher une composition de dépôt stoechiométrique, nous avons effectué une série d'expérience, en variant la proportion de débits des gaz Ar et N_2 . Pour aboutir à cet objectif, nous avons fixé le débit de l'argon à 20 sccm toute en variant le débit de l'azote à travers le réglage du débitmètre massique. Une pression totale minimale est choisie comme paramètre fixe ($1,2 \times 10^{-2}$ mbar). Cette variété de conditions nous a permis de suivre l'évolution des propriétés des dépôts en fonction du rapport de débits N_2/Ar . Dans cette partie, on vérifie l'influence de la composition de l'atmosphère du plasma sur la composition chimique des dépôts élaborés. La figure 4.12 est un histogramme représentatif de l'évolution de la composition chimique des dépôts de TiN élaborés dans différentes proportions de N_2/Ar . L'analyse est réalisée par spectroscopie de dispersion d'énergie EDS.

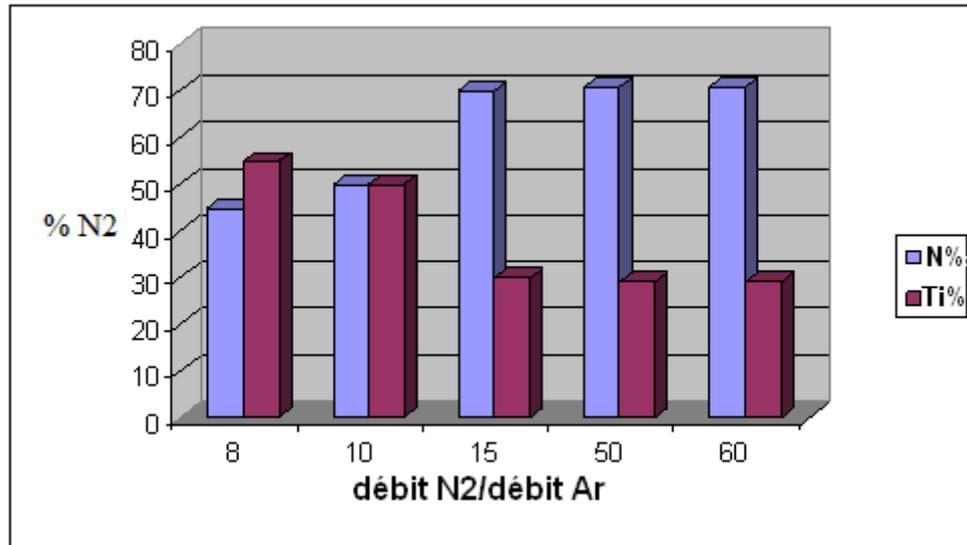


Figure 4.12 : Ti:N dans le dépôt en fonction du rapport "débit N₂/débit Ar" formant l'atmosphère plasmagène. (P=300 W; D_{Ar+N₂}=20+2 sccm; P_t=1,2x10⁻² mbar)

Mise à part l'effet des impuretés adsorbées par la surface, la qualité de l'adhérence d'un dépôt est fortement infectée par la différence des propriétés mécaniques et physiques entre le dépôt et le substrat. Malgré cela, au cours de l'optimisation des paramètres opératoires, nous avons réalisé des dépôts sans sous couche d'accrochage afin de pouvoir analyser leur composition chimique par EDS du dépôt uniquement. Dans cette technique, la pénétration des électrons incidents générés pour effectuer l'analyse chimique est largement supérieure à l'épaisseur du dépôt rendant inévitable la réflexion des éléments autres que celle appartenant au dépôt TiN. Dans ce cas, le recours à d'autres techniques permettant le contrôle de la profondeur analysée est indispensable.

Les couches minces obtenues ont différentes couleurs, qui changent en fonction de la composition de l'atmosphère plasmagène (voir le tableau 4.6). Des films de couleur cuivrée ont été obtenues à une proportion N₂/Ar égale à 15%, 50% et 60% ; ainsi, une couleur dorée a été obtenue à un pourcentage plus faible (N₂/Ar=8% et 10%). Comme il a été décrit dans la partie bibliographique, cette couleur est en fonction de la teneur des dépôts en azote [21, 37]. La couleur de TiN_x est argentée pour x<1, et cuivrée pour x>1, tandis que la couleur dorée est une caractéristique de TiN stoechiométrique. Ces remarques ont été confirmées par analyse chimique de ces couches en utilisant la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS). Les résultats montre la présence de titane avec une teneur en

azote d'environ 45%, 50%, 70%, 71% et 71% pour un rapport de débits N_2/Ar de 8%, 10%, 15%, 50% et 60% respectivement. La figure 4.13 montre cette variation de la teneur de ces dépôts en azote pour les films déposés à des différentes proportions de débits N_2/Ar . D'autre part, l'analyse chimique par EDS des dépôts réalisés ne présente aucune trace d'oxygène ou de composé d'oxyde. Cette remarque n'est valable qu'à la limite de résolution de cette technique. Par conséquent, on peut dire que la mise sous vide de l'enceinte à une pression de 10^{-5} mbar, avant de fixer la pression totale à environ 1.2×10^{-2} mbar en contrôlant la vitesse de pompage par l'intermédiaire de la vanne à papillon située en dessous de l'enceinte et après avoir injecté les gaz plasmagène, est suffisante pour éliminer au maximum l'oxygène, sachant que les gaz utilisés présentent une pureté élevée 99,999990 % (N_2 : N60 et Ar : Ar5.5).

Tableau 4.6 : Composition chimique et épaisseur des dépôts de nitrure de titane en fonction du rapport de débit N_2/Ar .

Proportion N_2/Ar (sccm)	Epaisseur (μm)	Aspect du dépôt	Composition (%at.)	
			Ti	N
8%	0,74	Doré	55	45
10%	0,72	Doré	50	50
15%	0,59	Cuivré clair	30	70
50%	0,40	Cuivré foncé	29	71
60%	0,42	Cuivré foncé	29	71

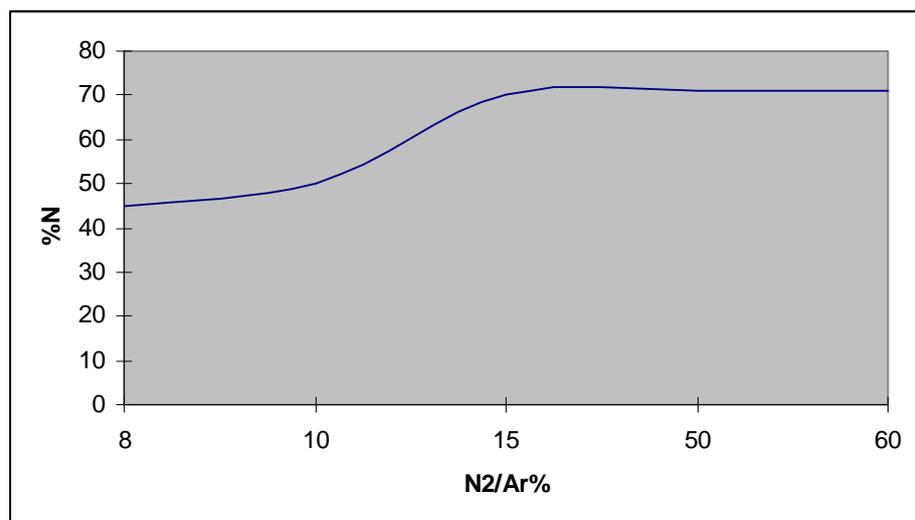
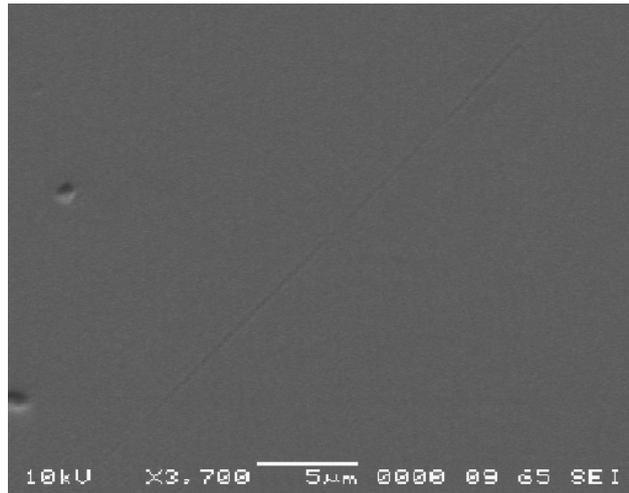
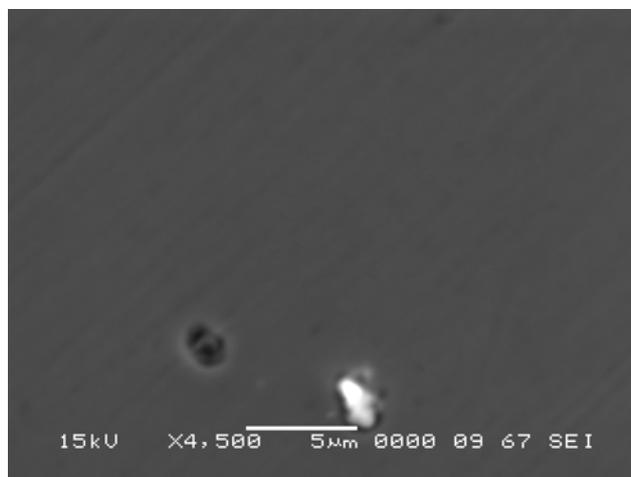


Figure 4.13 : Teneur des dépôts en azote en fonction de la composition de l'atmosphère plasmagène. ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)

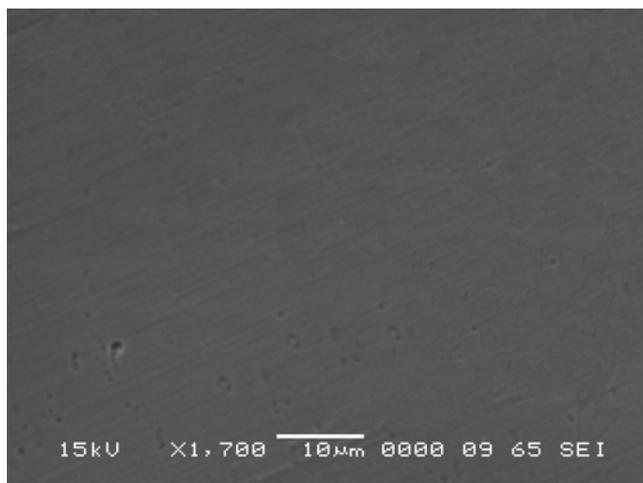
La surface des dépôts observés par MEB présente un aspect lisse. La comparaison de cet aspect avec le modèle *SZM* indique que les dépôts obtenus correspondent à la zone de transition T. Une telle structure est favorisée soit en augmentant la température de substrat, ou en diminuant la pression de travail, ou bien encore en augmentant l'énergie cinétique des particules heurtant le substrat. Dans ce travail, une faible distance inter-électrode a été choisie. Une pression de travail d'une valeur variant entre $1,1 \times 10^{-2}$ mbar et $1,4 \times 10^{-1}$ mbar permet un libre parcours moyen [annexe A] largement supérieure à la distance inter-électrode. Selon E.K. TENTARDINI et ses collaborateurs [29], les particules pulvérisées viennent frapper le substrat avec une énergie élevée, ce qui a comme conséquence la compaction de la couche, et elle peut provoquer la repulvérisation du dépôt lorsqu'elle a une énergie suffisante. D'autre part, une partie de cette énergie est transformée par dissipation en énergie thermique qui augmente la température des échantillons, ce qui favorise d'avantage cet aspect. La polarisation des substrats par un potentiel négatif augmente davantage cette énergie. L'effet de ce paramètre est traité et sera discuté ultérieurement.



a) dépôt réalisé à une proportion de 10% de N_2/Ar .



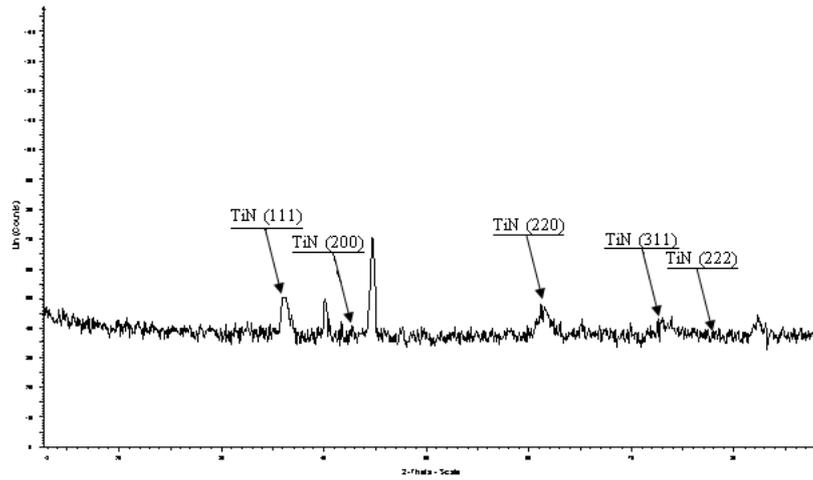
b) aspect d'un dépôt réalisé à une proportion de 15% de N_2/Ar .



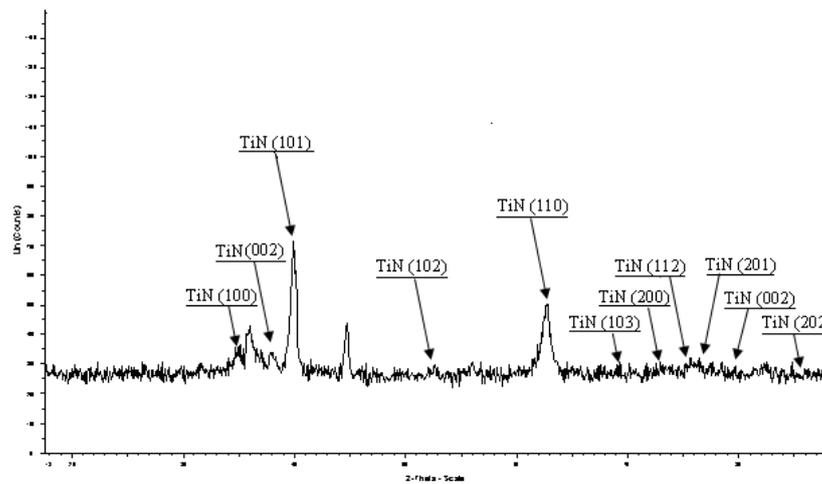
c) aspect d'un dépôt réalisé à une proportion de 60% de N_2/Ar .

Figure 4.14 : Micrographies des dépôts réalisés à des différentes proportions de débit N_2/Ar . ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)

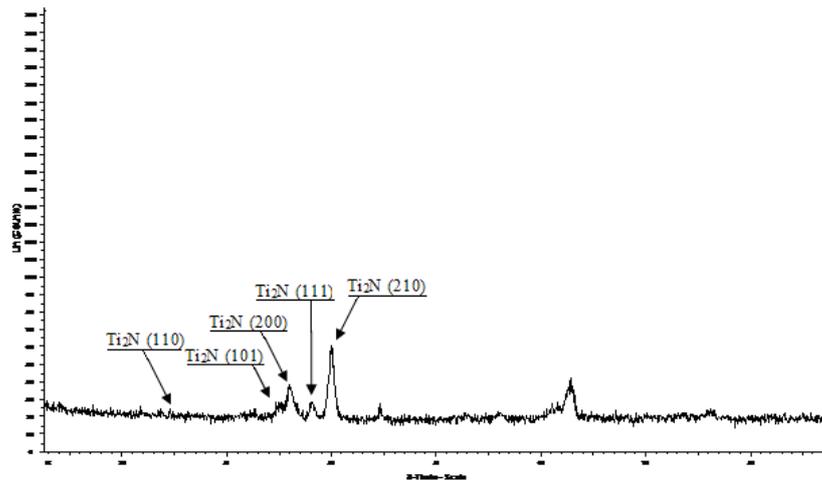
Selon les diffractogrammes, la structure des dépôts de TiN élaborés dans cette partie est toujours de type NaCl. L'évolution de la structure en fonction de la composition de l'atmosphère réactive est présentée dans la figure 4.15. D'après ces diffractogrammes, on peut dire que le changement de la composition de l'atmosphère provoque le changement de l'orientation de croissance des films de TiN. Pour 10% de N₂/Ar, une croissance selon l'orientation (111) était favorisée. Dans le cas de 15% de N₂/Ar, l'orientation (101) est nettement privilégiée. Par contre, une structure fortement texturée selon les plans (210) est le cas des films déposés dans une atmosphère de 60% de N₂. L'état amorphe n'était pas révélé dans nos dépôts réalisés. La courbe représentée dans la figure 4.13 montre la variation de la teneur en azote dans les dépôts en fonction du rapport N₂/Ar. De cette courbe, on peut dire que la teneur d'azote augmente rapidement pour des faibles proportions de débits N₂/Ar jusqu'à un seuil pour lequel le réseau cristallin de Ti sera saturé.



a) dépôt réalisé à une proportion de 10% de N_2/Ar .



b) dépôt réalisé à une proportion de 15% de N_2/Ar .



c) dépôt réalisé à une proportion de 60% de N_2/Ar .

Figure 4.15 : Diffractogrammes des dépôts réalisés à des différentes proportions de débit N_2/Ar . ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)

D'autre part, le taux de dépôt en fonction de la composition de l'atmosphère de pulvérisation a été étudié. Comme il est montré dans la figure 4.16, le taux de dépôt est inversement proportionnel à l'augmentation de la teneur de l'atmosphère en azote. M. Kawamura et ces collaborateurs [37] expliquent la diminution du taux de dépôt par la nitruration de la surface de la cible de titane, diminuant par conséquent le taux de pulvérisation. D'autre part, cette diminution peut être expliquée lors de l'augmentation de la teneur de l'azote dans l'atmosphère plasmagène du fait de sa faible masse atomique par rapport à celle de l'argon, ceci influence directement l'énergie cinétique des particules bombardant la cible et par conséquent le taux de pulvérisation.

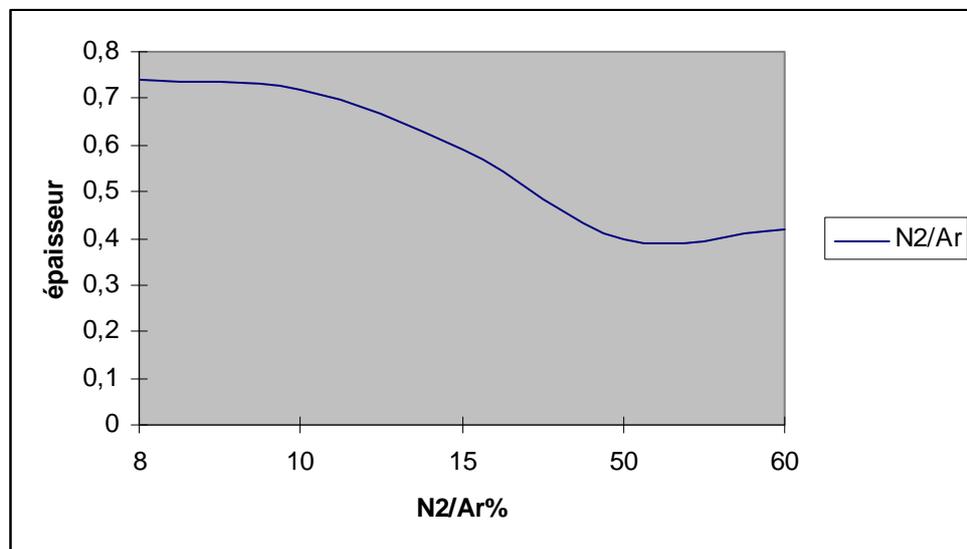


Figure 4.16 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la composition de l'atmosphère réactive. ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $P_t=1,2 \times 10^{-2}$ mbar)

4.3.5. Influence de la pression totale

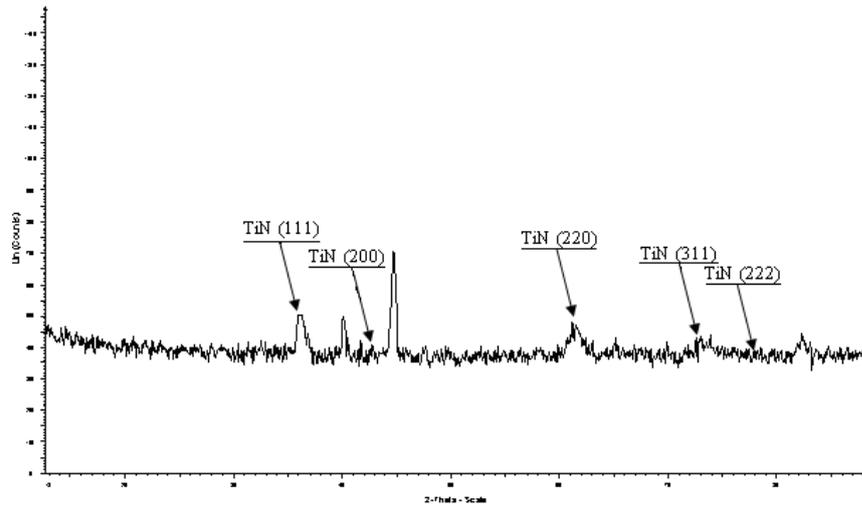
Des dépôts de nitrure de titane ont été élaborés en variant la pression totale de $1,2 \times 10^{-2}$ mbar jusqu'à $1,4 \times 10^{-1}$ mbar. Ces deux valeurs sont des pressions limites pour lesquelles on a obtenu des plasmas stables. La puissance de plasma a été fixée à 300 watts, le débit des gaz argon et azote était de 20 sccm et 2 sccm respectivement. La polarisation des substrats était fixée à -75 V. L'autopolarisation enregistrée varie entre -57 et -68 V.

Pour les dépôts réalisés à une pression totale de $1,2 \times 10^{-2}$ mbar, les résultats de diffraction des rayons-X (figure 4.17) montrent la présence d'une phase cfc (structure de

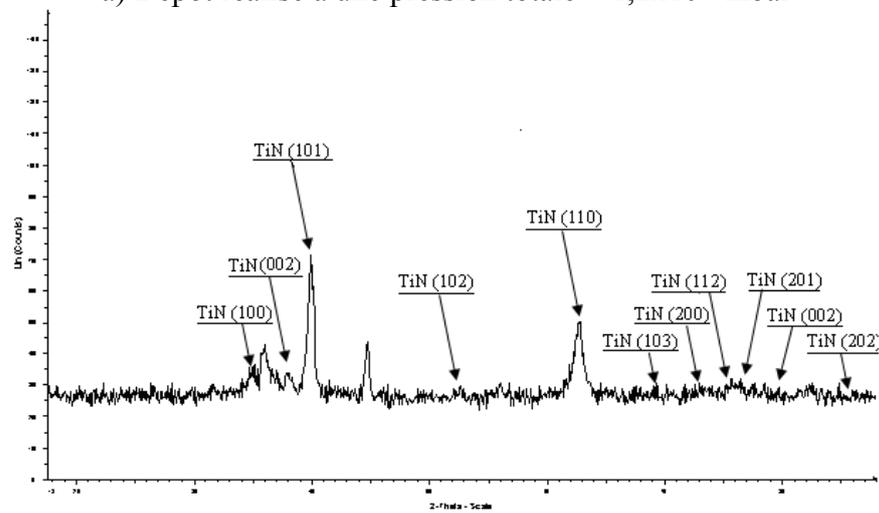
NaCl) d'un TiN stoechiométrique avec une orientation préférentielle selon les plans (111). Pour les dépôts réalisés à une pression de 5×10^{-2} mbar, une phase de $\text{TiN}_{1,1}$ d'une structure hexagonal a été détecté. Dans ce cas, les cristallites développées ont une forte orientation suivant les plans (101). Par contre, les dépôts réalisés à une pression de $1,4 \times 10^{-1}$ mbar, la phase obtenue est $\text{TiN}_{1,1}$ d'une structure tétragonale, une texture selon les plans (200) est favorisée. L'intensité des pics change de manière significative. Dans le cas des dépôts réalisés à une pression $1,2 \times 10^{-2}$ mbar, les pics de TiN (111) sont les plus intenses. Les pics des plans (220) ont une intensité relativement importante, comparativement aux plans (111). Par contre, pour les dépôts réalisés à une pression 5×10^{-2} mbar, une forte intensité des pics des plans (101) a été détectée. Cette orientation est en concurrence avec les plans (110). Enfin, une forte intensité des plans (200) a été distinguée dans le cas des dépôts réalisés à une pression de $1,4 \times 10^{-1}$ mbar. Le tableau 4.6 résume les propriétés des dépôts obtenus.

Tableau 4.7 : Variation des propriétés de films élaborés à différentes pressions de travail. (P=300 W; $D_{\text{Ar}+\text{N}_2}=20+2$ sccm; $V_s = -75$ V; $V_{dc} = -57$ à -68 V)

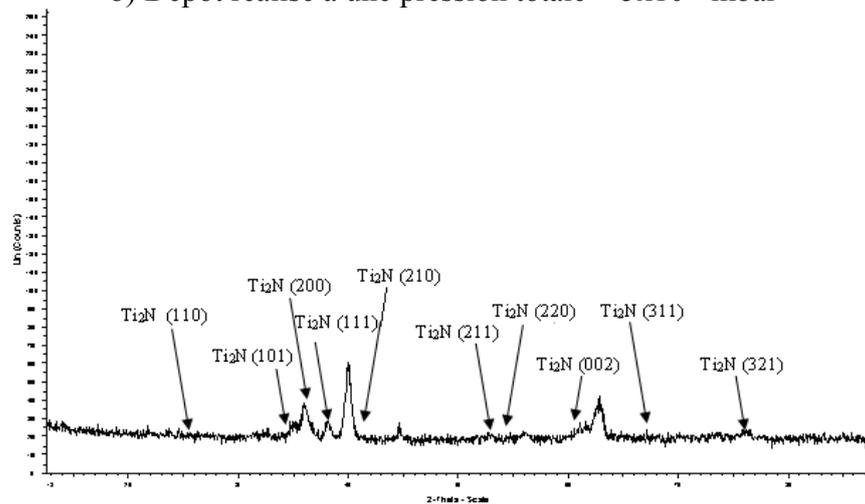
Echant. N°	Pression total (mbar)	Nitrure obtenu	Réseau cristallin	Paramètres de maille (Å)	Groupe spatial
E19	$1,2 \times 10^{-2}$	TiN (stoechio.)	cfc	$a=b=c=4,24173$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Fm3m
E27	5×10^{-2}	$\text{TiN}_{1,1}$	hexagonal	$a=b=2,9737$ $c=4,7917$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	P63/mmc
E25	$1,4 \times 10^{-1}$	$\text{TiN}_{1,1}$	tétragonale	$a=b=2,9737,$ $c=4,7917$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	P42/mnm



a) Dépôt réalisé à une pression totale = $1,2 \times 10^{-2}$ mbar



b) Dépôt réalisé à une pression totale = 5×10^{-2} mbar



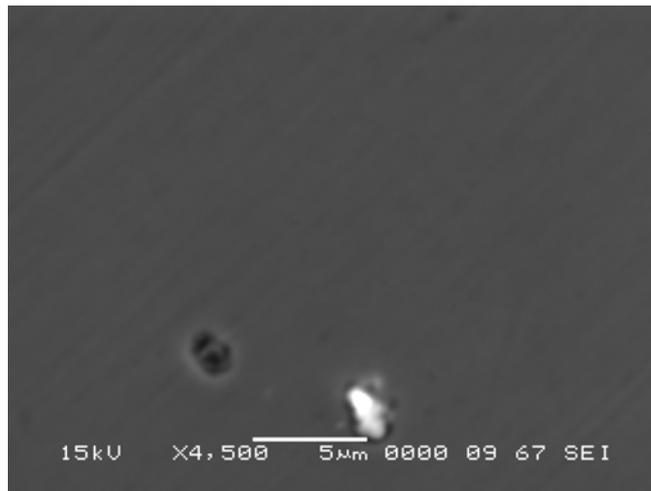
c) Dépôt réalisé à une pression totale = $1,4 \times 10^{-1}$ mbar

Figure 4.17 : Diffractogramme des couches de nitrure de titane réalisées à différentes pressions totales. ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $V_s = -75$ V; $V_{dc} = -57$ à -68 V)

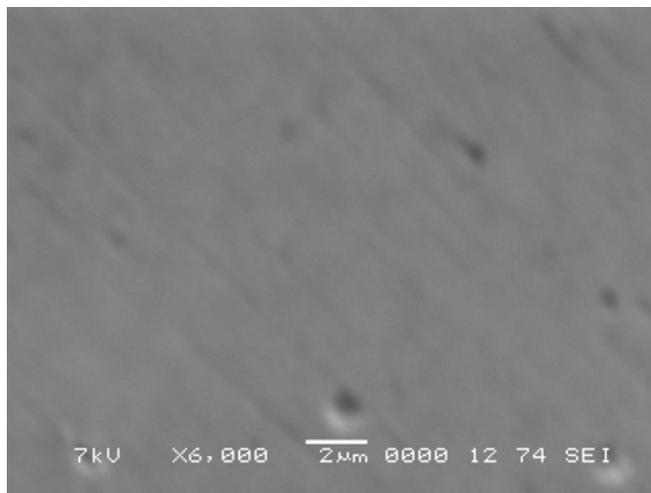
De ces résultats, on remarque que la structure change totalement en fonction de la pression de travail. Selon R. Banerjee et ces collaborateurs [21] l'énergie des ions est un facteur très important influençant le mode de croissance et la taille des cristallites. En diminuant la pression et par conséquent augmentant l'énergie des ions incidents, une densité plus élevée de sites de nucléation sera créée dans le substrat à cause d'un plus grand nombre d'atomes pulvérisés de la cible arrivant au substrat. Ceci a comme effet la diminution de la taille des cristallites et le changement de la composition des dépôts. Dans notre cas, le changement du réseau cristallin révélé peut être expliqué de la même façon.

Les revêtements obtenus ont différentes couleurs. Celui réalisé à une pression totale égale à $1,2 \times 10^{-2}$ mbar à une couleur dorée ; par contre, cette couleur devenue de plus en plus cuivrée lorsqu'on augmente la pression totale, ce qui explique l'augmentation de la teneur de ces dépôts en azote. L'analyse chimique par EDS a révélé une légère augmentation de la teneur de ces dépôts en azote en augmentant la pression totale. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de l'adsorption de l'azote par les dépôts au cours de leurs croissances en augmentant cette pression. D'autre part, la diminution de la teneur des dépôts en titane, en augmentant la pression totale, est due à la diminution du libre parcours moyen, en particulier celui du titane pulvérisé. Par conséquent, la quantité du titane arrivant au substrat est diminuée (voir annexe B). L'inspection de ces dépôts par la microscopie optique n'a révélé aucune trace de défaut de recouvrement. En allant plus loin et en utilisant la microscopie électronique à balayage (figure 4.18), des micro-cratères ont été observés. La surface de ces revêtements présente un aspect lisse (absence de micro-dômes) qui ressemble à celle de la zone de transition *T* représentée dans le modèle *SZM*.

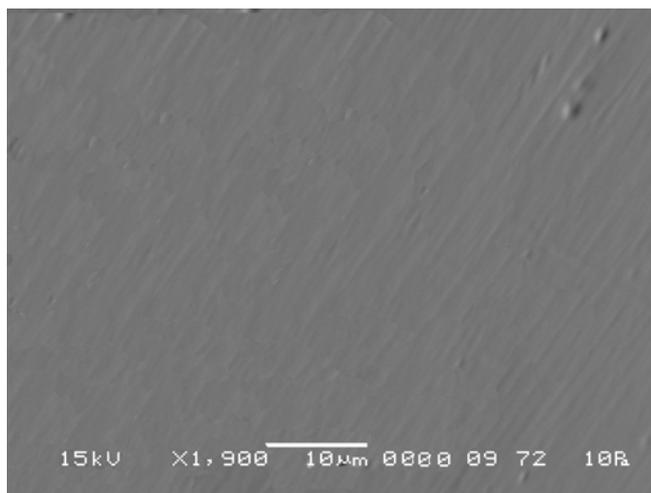
D'autre part, l'augmentation de la pression totale a diminué la teneur des dépôts en titane. Ceci est dû à la diminution du libre parcours moyen, en particulier celui du titane pulvérisé. Par conséquent, la quantité du titane arrivant au substrat est diminuée (voir annexe B). La couleur des dépôts réalisés à une pression de $1,2 \times 10^{-2}$ mbar est dorée. Par contre, cette couleur est de plus en plus cuivrée lorsqu'on augmente la pression totale ; ce qui explique l'augmentation de la teneur en azote de ces dépôts.



a) dépôt réalisé à $1,2 \times 10^{-2}$ mbar



b) dépôt réalisé à 5×10^{-2} mbar



c) dépôt réalisé à $1,4 \times 10^{-1}$ mbar

Figure 4.18 : Micrographies des surfaces des dépôts réalisés à différentes pressions totales ($P=300$ W; $D_{Ar+N_2}=20+2$ sccm; $V_s = -75$ V; $V_{dc} = -57$ à -68 V)

4.4. Etude de l'adhérence des films élaborés

Nous savons que l'adhérence des couches minces sur des substrats en acier notamment le nitrure de titane est très délicate. Pour améliorer cette adhérence il y a deux solutions [35] :

- soit en intercalant une sous couche de titane pur entre le substrat et la couche de TiN ;
- ou bien en créant une couche intermédiaire par inter-diffusion des éléments de la couche et du substrat, formant ainsi une couche de propriétés intermédiaires.

Pour créer une sous-couche par inter-diffusion, on doit réaliser le dépôt à haute température. Dans notre cas, le dépôt est réalisé à la température ambiante qui rend l'intercalage d'une sous couche de titane pur la seule solution possible.

Comme nous l'avons cité précédemment, il existe diverses techniques pour évaluer l'adhérence des couches minces. Dans ce travail, on a choisi la méthode d'indentation Rockwell sous charges de 100 kg et de 150 kg avec un cône en diamant sur des dépôts élaborés à différentes conditions.

Les micrographies de la figure 4.19, ont permis d'avoir des renseignements concernant l'adhérence des revêtements réalisés. Sous une charge de 100 kg, figures 4.19.a et 4.19.b, aucun décollement autour de l'empreinte n'est observée. Ainsi, on a obtenu les mêmes résultats sous une charge de 150 kg (figures 4.19.c et d). Sur les échantillons préparés à une polarisation de substrat inférieur à -50 V, l'écaillage des dépôts tout autour des empreintes a été observé. Bien que ce test reste qualitatif, on peut dire que les couches élaborées ont une bonne adhérence. Notant que les dépôts réalisés sans sous-couches d'accrochage (titane pur) présentent une très mauvaise adhérence (figure 4.2).

On peut remarquer aussi, à partir de ces figures, qu'aucune trace de fissure n'est observée sur ces revêtements autour des empreintes d'indentation, signe de faibles contraintes internes. En les comparant avec le modèle présenté par la figure 3.9, on peut dire que ces dépôts ont une très bonne adhérence aux substrats.

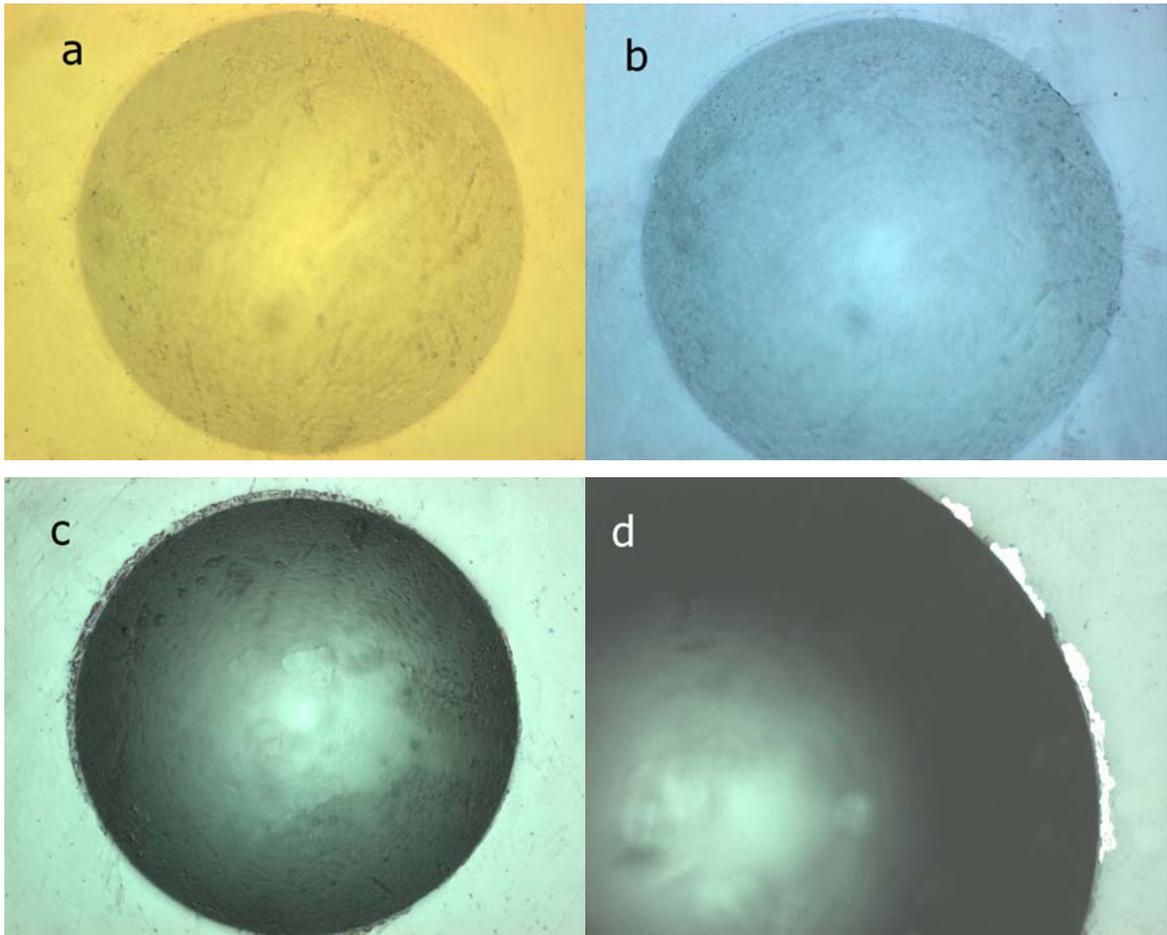


Figure 4.19 : Photographies des empreintes du pénétrateur HRA 100 kg (a, b) et HRC 150 kg (c, d) sur dépôt de nitrure de titane

Il est connu qu'une épaisseur importante peut induire une détérioration de l'adhérence ou un décollement de la couche en raison des contraintes internes du matériau qui devient de plus en plus élevées. Pour cette raison et afin d'étudier cet effet, nous avons testé l'adhérence des dépôts réalisés à différents temps de déposition (15, 20, 30, 45, 60 min). Les épaisseurs des échantillons élaborés ont été mesurées par MEB sur les sections transversales polies. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 4.8. L'écaillage du dépôt n'est observé que pour une polarisation inférieure à -50 V. Les autres dépôts ne présentent aucun décollement du dépôt.

Tableau 4.8 : Epaisseur de dépôt en fonction du temps de déposition.

Echantillon N°	E10	E13	E21	E24	E33	E36
Puissance (watts)	300	300	300	300	300	300
V_s (V)	-50	-75	-75	-75	-25	0
Durée de dépôt (min)	30	60	45	20	30	30
Epaisseur (μm)	0,36	0,80	0,62	0,32	0,40	0,74

4.5. Mesure de la microdureté Vickers

Des mesures de microdureté *Vickers* avec une charge de 10 grammes ont été prises sur des échantillons élaborés sous différents paramètres opératoires. Les résultats obtenus (tableau 4.9) montrent que la dureté a été améliorée d'une valeur représentant environ quatre fois celle de l'acier constituant les substrats. Bien que l'essai de microdureté utilise une charge de 10 grammes, le pénétrateur s'enfonce au-delà de la couche mince pour aller se noyer dans la masse du substrat. Théoriquement, la profondeur de pénétration du pénétrateur ne devrait en aucun cas dépasser 10% de l'épaisseur du film [38]. Il aurait fallu employer un nano indentation qui utilise des charges variant de 0 à 1 grammes pour atteindre cet objectif.

Dans notre cas, la dureté de l'acier utilisé comme substrat à une moyenne égale à 130 HV₁₀. Cette valeur est très faible par rapport à celle de nitrure de titane reporté dans la littérature comme étant égale à 2300 HV.

D'après les résultats présentés dans le tableau 4.9, on remarque que la dureté relative augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Ceci peut être expliqué par l'influence de l'épaisseur sur la dureté relative du couple dépôt/substrat. Car, les mesures effectuées par micro-dureté ne révèlent pas la variation de la dureté des dépôts à cause de grandes charges utilisées par cette technique.

Tableau 4.9 : Valeurs de dureté relative mesurée des dépôts de nitrure de titane.

Ech. N°	E4	E24	E26	E21	E13
Temps de déposition	15	20	30	45	60
Dureté mesurée (Hv)	420 Hv	430 Hv	465 Hv	490 Hv	530 Hv
Epaisseur du film (μm)	0,40	0,42	0,59	0,72	0,74

4.6. Essai d'usure

Les essais tribologiques sont utilisés pour déterminer les frottements engendrés par les surfaces en contact animées d'un mouvement relatif. Elles permettent d'obtenir une idée sur le comportement du revêtement vis-à-vis du frottement et l'usure mais aussi de confirmer la grande dureté des revêtements TiN qui devait se traduire par une bonne tenue à l'usure. Le nitrure de titane produit par pulvérisation magnétron est caractérisé par une dureté élevée (2300 HV). L'objet de cette étude est de confirmer aussi la qualité de l'adhérence de dépôt au substrat, leur niveau de dureté et leur résistance à l'usure adhésive. De ce fait, nous avons effectués des tests d'usure type pion sur disque dans les conditions citées précédemment. Un nettoyage par acétone suivi d'un séchage sous air comprimé est préalablement effectué avant de peser les échantillons. Ces derniers sont ensuite examinés par microscopie optique. La figure 4.20.a montre une micrographie de l'échantillon testé sous une charge de 76 grammes avec un pion d'une dureté de 60 HRC. Les résultats obtenus prouvent que ce dépôt possède une dureté élevée ; ceci est expliqué par le transfert de matière du pion vers l'échantillon testé. Ce transfert est traduit par l'augmentation de poids après chaque test jusqu'à une valeur déterminer où il se stabilise. Aussi, cette expérience prouve la bonne adhérence des revêtements réalisés, une mauvaise adhérence aurait conduit à l'éclat des dépôts sous une forte charge. Le teste effectuer sous la même charge en utilisant un pion en acier allié ayant une dureté de 75 HRC à montré les mêmes résultats (figure 4.20.b), une augmentation du poids est enregistrée après chaque teste et il se stabilise après 6 min d'expérience. Ceci vient consolider les remarques enregistré précédemment et indique que la dureté de ces revêtements est très élevée ainsi que l'adhérence est suffisamment élevée.

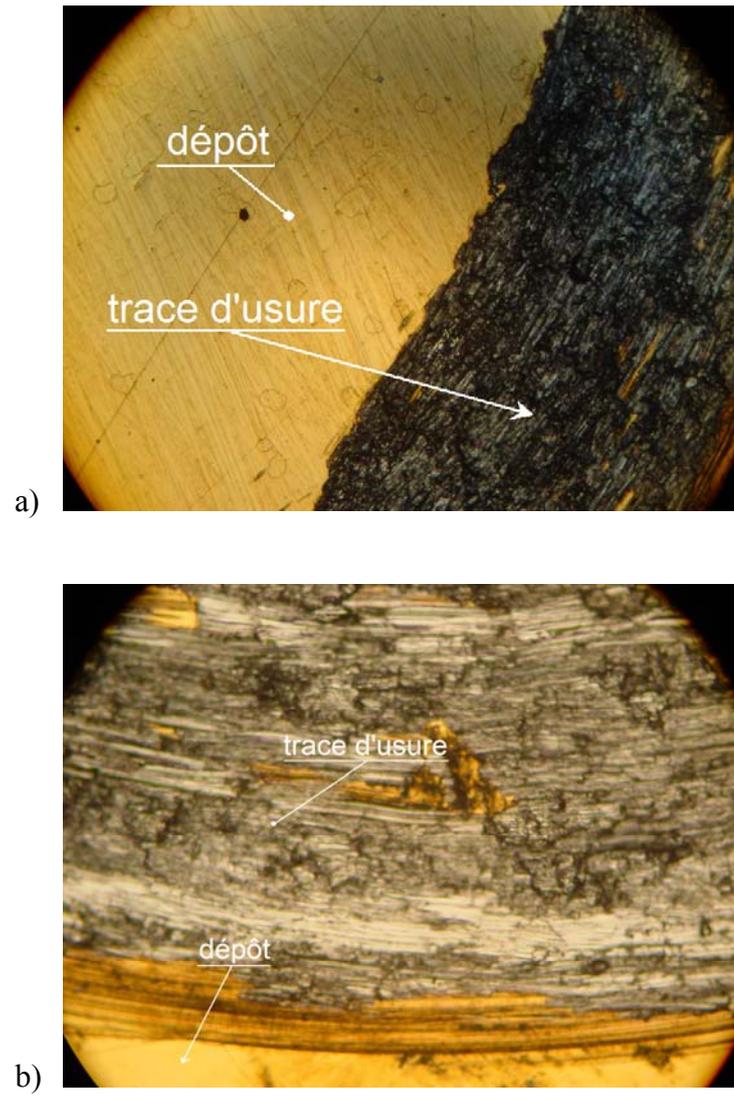


Figure 4.20 : Aspect d'un sillon usé d'un dépôt testé sur une machine pion sur disque en utilisant : a) pion de 60 HRC, b) pion de 75 HRC.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail était la synthèse et la caractérisation des revêtements de nitrure de titane élaborés par pulvérisation magnétron RF dans une atmosphère réactive. Dans un premier temps, notre travail a consisté à participer au montage et mise en marche du nouveau magnétron reçu par le laboratoire des couches minces de CDTA ; et par suite, à trouver les points de fonctionnement expérimentaux du réacteur. Dans le but de maîtriser les principaux paramètres opératoires, tels que la pression totale et partielle des gaz plasmagènes, la polarisation des substrats, la puissance appliquée, ...etc. Nous avons ensuite, développé et optimisé ces paramètres en cherchant des dépôts de meilleures caractéristiques.

Des caractérisations structurales, mécaniques et tribologiques des dépôts élaborés ont été menées afin d'étudier l'influence de chaque paramètre sur les propriétés de ces dépôts. D'après les résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Une importante rugosité de substrat détériore la qualité de l'adhérence. dans notre cas, nous avons trouvé qu'une meilleure adhérence est obtenue à des faibles rugosités (R_a inférieur à environ 60 Å). Pour des rugosités plus importantes, nous avons observé des craquelures et même l'écaillage du dépôt.
- Les dépôts réalisés directement sur substrats présentent une mauvaise adhérence, ceci est dû à l'incohérence des réseaux cristallins du dépôt et du substrat. Pour améliorer cette adhérence, nous avons intercalé une sous couche d'accrochage en titane pur. Cette dernière présente des caractéristiques intermédiaires permettant d'améliorer sensiblement l'adhérence des dépôts aux substrats.
- Avec l'équipement employé et pour une distance inter-électrode de 50 mm, nous recommandons l'emploi de puissance inférieur à 400 watts. Au-delà de cette puissance, le plasma devient instable.

- En variant la puissance, des changements de la texture des dépôts sont observés. Le choix de la structure dépendra de l'application du dépôt dans son environnement de travail envisagé.
- Les potentiels de polarisations des substrats permettent de contrôler la structure cristalline des dépôts. Un réseau tétragonal est obtenu pour un potentiel nul, devient cfc de type NaCl à un potentiel de -75 V et plus. La teneur des films en azote augmente aussi avec l'augmentation de ce potentiel.
- La composition chimique d'un dépôt est très sensible à l'atmosphère plasmagène. A des faibles proportions de N₂/Ar, la composition chimique du film de TiN augmente rapidement jusqu'à une valeur qui détermine la teneur maximale en azote dans un dépôt (71 % at. de N). Une composition stoechiométrique a été obtenue pour un débit de 20 sccm pour l'argon et 2 sccm pour l'azote.
- Une dureté relative du couple dépôt/substrat d'environ trois à quatre fois plus grande que celle de l'acier est obtenue. Ces valeurs malgré qu'elles ne représentent pas celle du dépôt seul, donne une idée sur la valeur qualitative de la dureté du dépôt.
- L'adhérence a été évaluée par indentation d'un cône sous une charge de 100 kg et 150 kg. Les résultats qualitatifs obtenus, montrent que les dépôts réalisés présentent une bonne adhérence. Au voisinage des empreintes, aucun décollement n'a été observé sauf ceux réalisés à des faibles potentiels de polarisation ($V_{\text{sub}} < 50$ volts).
- La résistance à l'usure des dépôts a été effectuée en utilisant un tribomètre de type pion sur disque, sous une charge de 76 grammes. Les résultats obtenus montrent que ces dépôts ont une bonne résistance à l'usure. D'autre part, une acceptable résistance au décollement du revêtement du substrat est notée surtout pour ceux réalisés sous une polarisation de substrat d'une valeur ≥ -75 V.

Pour mieux représenter ce travail et afin d'éviter certains problèmes liés aux matériels inadéquats à ce type de dépôt, nous recommandons l'utilisation de techniques mieux adaptées à ces dépôts, telles que XPS, RBS pour analyser la composition chimique ; la nano indentation pour mesurer la dureté ; la diffraction des rayons-X réalisés dans des

conditions hors symétrie pour mieux déterminer la texture ; ainsi que le scratch test pour l'évaluation de l'adhérence.

Comme perspective, certains paramètres ne sont pas développés dans le présent travail, ils peuvent être réalisés et considérés comme une suite logique de ce mémoire. L'étude de l'influence de la distance interélectrode sur les paramètres opératoires et par suite sur les caractéristiques des dépôts élaborés est l'un de ces paramètres. L'évolution de la cinétique de dépôt (vitesse de dépôt) en fonction de la distance interélectrode est un autre paramètre qu'on peut développer. La réalisation des dépôts à des températures plus élevées et/ou sous une polarisation RF ainsi que l'utilisation d'un porte-substrat muni d'un dispositif permettant le déplacement des échantillons sous la décharge plasma peut être l'objet d'une autre étude. Enfin, on peut réaliser et étudier des dépôts multicouches ou nanostructurées telles que TiN/TiC, TiN/CrN, TiN/AlTiN, ... etc, en développant les mêmes paramètres.

ANNEXE A LISTE DES ABREVIATION

Ar : argon

Ar⁺ : ion d'argon

CDT : coefficients de dilatation thermique

CDTA : Centre de Développement des Technologies Avancées

CO₂ : dioxyde de carbone

CVD : dépôt chimique en phase vapeur

DC : courant continu

DRX : diffraction aux rayons-X

E : module d'élasticité longitudinale

EDS : la spectroscopie à énergie dispersive

Hg : mercure

HV₁₀ : dureté Vickers sous une charge de 10 grs

H₂O : l'eau

H₂S : hydrogène sulfuré

LTSM : Laboratoire de Traitement de Surface et Matériaux

MEB : microscope électronique à balayage

M_i : la masse moléculaire

N : azote

NaCl : chlorure de sodium

N₂ : di-azote

N₂⁺ : ion d'azote

O₂ : l'oxygène

PVD : dépôt physique en phase vapeur

RF : radiofréquence

SZM : structure zone modèle

T : température de fusion du matériau constituant le substrat

T_{film} : température de fusion du matériau constituant le film

Ti : titane

TiB₂ : borure de titane

TiC : carbure de titane

TiN : nitrure de titane

[u v w] : direction cristallographique

V_{dc} : potentiel d'autopolarisation

V_{rf} : tension rf appliquée a la cathode

V_{sub} : potentiel de polarisation de substrat

Z_i : le numéro atomique

v : coefficient de Poisson

ANNEXE : B
PHYSIQUE FONDAMENTAL DE LA PULVERISATION

A-1/ Création du plasma et interaction entre l'électron et la molécule du gaz

L'effet d'une décharge électrique dans un gaz ionisé, ou « plasma », contenant des ions, des électrons et des particules neutres. Le plus souvent ces particules sont dans des états excités, avec des densités respectives N_i , N_e et N_n . l'ensemble est électriquement neutre, c'est-à-dire que la densité des ions N_i est égale à la densité des électrons N_e [1]. Les particules chargées tendent à se mouvoir rapidement en retour pour réduire ces différences de potentiel. La « longueur de Debye » définit la distance sur laquelle des écarts à la neutralité peuvent exister du fait d'agitation thermique agissant sur les électrons du plasma [2]. Elle est déduite par l'expression [1] :

$$D_e = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{N_e q_e^2}} \dots\dots\dots (A-1)$$

Où :

ϵ_0 : est le constant diélectrique du vide

k_B : est la constante de Boltzman: $1,38 \cdot 10^{-38}$ J/K,

T_e : est la température d'électron ($T_e=23200$ K \sim 2 eV),

N_e : est la densité des électrons (en cm^{-3}), q_e est la charge de l'électron (en coulombs).

La neutralité électrique n'existe donc qu'à une échelle d'observation supérieure à D_e . Un calcul simple montre d'ailleurs que pour séparer un électron d'un ion sur une distance égale à D_e , l'énergie dépensée contre la force de rappel électrostatique est de l'ordre de l'énergie thermique $k_B T_e$. C'est-à-dire que l'agitation thermique des électrons ne peut provoquer la séparation des charges que sur une distance inférieure à D_e . En revanche, bien que les particules de chacune des espèces soient à l'équilibre thermodynamique, les différentes espèces ne sont pas à l'équilibre thermodynamique entre elles, mais dans un état stationnaire pour lequel les trois espèces de particules ont des températures T_e , T_i et T_n différentes.

$$T_e = 23200 \text{ K}$$

$$T_i = 500 \text{ K}$$

$$T_n = 293 \text{ K}$$

Ces valeurs typiques de la température ont été calculées d'après la formule ci-dessous [1].

$$\frac{1}{2} M_j V_j^2 = \frac{3}{2} k_B T_j (j = i, e, n) \dots\dots\dots (A-2)$$

Où:

M_j : est la masse de l'espèce j ;

T_j : est la température absolue de l'espèce j ;

V_j : est la vitesse de l'espèce j .

Les électrons libres sont accélérés dans le champ électrique crée par l'anode ont une certaine probabilité d'entrer en collision avec les molécules d'argon constituant le gaz de basse pression contenu dans l'enceinte. Quatre processus conduisent à des échanges d'énergie entre les électrons et les molécules gazeuses d'argon : ionisation, recombinaison, excitation et relaxation [3]. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la formation des ions, c'est à dire l'ionisation et l'excitation, puisque seules ces particules chargées sont sensibles à l'action du champ électrique de la cible qu'elles bombardent.

Avant de décrire le mécanisme de collisions entre l'électron et la molécule du gaz, nous présentons d'abord un rappel sur la notion de libre parcours moyen dans un plasma.

A-2/ Libre parcours moyen λ

Le tableau (A-1) présente les vitesses moyennes calculées en utilisant la formule (II-4) pour une série de gaz :

Tableau (A-1) Vitesses moyennes pour différents gaz

Gaz	He	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂	Ar	CO	CO ₂	Hg
Vitesse moyenne à 15 °C, en m/s	1200	1700	570	450	430	380	450	360	170

Ce tableau montre que les vitesses moyennes pour la plupart de gaz sont plus grandes que la vitesse de son (environ 340 m/s). Mais en réalité, les molécules de gaz ne se dispersent pas par cette vitesse calculée. Cette contradiction a été résolue par Clausius en introduisant le concept de libre parcours. Le libre parcours est la distance parcourue par un atome d'un gaz entre deux collisions avec les atomes de ce même gaz. Comme après chaque choc, la direction de son mouvement peut être changée, sa trajectoire est chaotique comme l'indique la figure (A-1) :

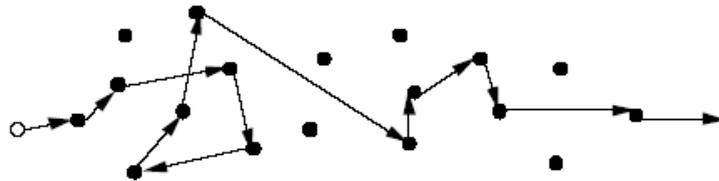


Figure A-1 : Trajectoire en ligne brisée décrivant le libre parcours d'une molécule.

Le processus de collision est aléatoire. Une valeur moyenne de ce libre parcours est calculée, il s'agit du libre parcours moyen. La formule (A-3) en donne l'expression pour les molécules d'un gaz de diamètre d à pression P et à température T :

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = 2,331 * 10^{-20} \frac{T}{d^2 P} \text{ (en cm)} \dots\dots\dots (A-3)$$

k_B : est la constante de Boltzman: $1,38.10^{-38}$ J/K,

T : est la température absolue (en kelvins),

P : est la pression (en torr),

D : est le diamètre de molécule (en cm).

Dans le cas où la pression s'abaisse, la densité du gaz diminue, c'est-à-dire que la probabilité pour un atome de rencontrer les atomes du gaz résiduel diminue, alors le libre parcours moyen s'allonge. Par contre si la pression s'élève, le libre parcours moyen diminue.

Par exemple, pour une molécule d'argon dont le diamètre d est égal à $3,68.10^{-8}$ cm, pour une pression de $P= 10^{-3}$ torr et pour une température $T=300$ K, nous obtenons une valeur de λ égale à 5,1 cm. Le tableau (A-2) ci-dessous montre l'évolution du libre parcours moyen avec la pression :

Tableau (A-2) : l'évolution du libre parcours moyen avec la pression.

Pression (torr)	lpm λ (cm)
10^{-3}	5
10^{-2}	0,5
10^{-1}	0,05
1	0,005

On voit clairement que dans la gamme de pression que nous utilisons ($P= 10^{-3}$), le libre parcours moyen sera de l'ordre de la distance cible/substrat (5 cm).

La notion de libre parcours moyen pour un gaz est bien plus simple que pour le cas d'un plasma froid parce que les espèces en présence ions, électrons, atomes ont à la fois de sections efficaces de collision et de vitesses différentes. De plus, ce gaz de particule est chargé et les effets d'écran de Debye jouent un rôle considérable. Par exemple, le libre parcours moyen pour un ion d'argon Ar^+ entre deux chocs avec les molécules de gaz est donné par la formule (A-4) :

$$\lambda_i = \frac{1}{n\pi d^2} = \sqrt{2}\lambda \dots\dots\dots (A-4)$$

Où λ est le libre parcours moyen pour une molécule d'argon. Supposons que le diamètre de l'ion et celui de la molécule soit tous deux égal à d . la vitesse des ions est plus grand que celle des molécules à cause de l'effet du champ électrique. Donc la formule dérivée dans le cas de la pulvérisation cathodique d'un métal pur est rigoureuse pour les ions [1].

Quant aux électrons, leur vitesse est beaucoup plus grande que celle des molécules à cause de l'effet de champ électriques et de leurs faibles masses. On peut donc considérer que les molécules ne bougent pas par rapport aux électrons. On pose que le diamètre de l'électron est $\frac{d}{2}$, plus petit que d (le diamètre d'un ion ou d'une molécule). Le libre parcours moyen pour un électron percutant une molécule du gaz est donc :

$$\lambda_e = \frac{1}{n\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2} = 4\sqrt{2}\lambda \dots\dots\dots (A-5)$$

Le tableau (A-3) présente le libre parcours moyen d'une molécule, d'un ion et d'un électron pour une famille de gaz à la température de 25 °C et pour une pression de 1 torr.

Tableau (A-3) : libre parcours moyen des molécules, ions et électrons pour une famille de gaz

Gaz	He	H ₂	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	air	Hg
λ (10 ⁻³ cm)	14,72	9,31	10,45	5,40	5,3	3,34	5,09	3,8
λ (10 ⁻³ cm)	20,9	10,32	14,8	7,67	7,52	4,75	7,22	5,4
λ (10 ⁻³ cm)	84	53	59,2	30,2	30,2	18,9	28,8	21,6

A-3/ Interaction entre l'électron et la molécule

Les collisions entre les électrons et les autres espèces (chargés ou neutres) dans un plasma défini les propriétés de la décharge luminescente. Ces collisions sont soit élastiques ou inélastiques, ceci dépend de la quantité de l'énergie interne préservée de l'espèce entrant en collision. Les collisions élastiques ne jouent aucun rôle dans le domaine de la pulvérisation cathodique. Par contre, les collisions inélastiques donnent naissance à des réactions conduisant à la création d'atomes excités : les ions [3]. Ces ions sont accélérés par le champ électrique de l'espace sombre de cathode et vont bombarder la cible, éjectant des atomes superficiels et des électrons secondaires. Ces électrons sont accélérés à leur tour par le potentiel de l'espace sombre de la cathode et pénètrent dans le plasma où ils entre en collision avec les atomes, les ionisant, et contribuant ainsi à entretenir la décharge [4].

A-3-1/ Collision inélastique [1]

Dans le cas d'un choc inélastique, une particule chargée de masse M_p et de vitesse V_p percute un atome de masse M_a et de vitesse $V_a=0$; la conservation de l'impulsion est calculée par :

$$M_p V_p \cos \theta = M_p V_{p1} + M_a V_{a1} \dots\dots\dots (A-6)$$

La conservation de l'énergie au cours d'un choc inélastique s'écrit :

$$\frac{1}{2} M_p V_p^2 = \frac{1}{2} M_p (V_{p1}^2 + V_p^2 \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} M_a V_{a1}^2 + ?U \dots\dots\dots (A-7)$$

Où ? U est l'énergie gagnée par la molécule pendant le choc.

En combinant les formules (A-6) et (A-7), on peut calculer l'expression de l'énergie transférée ef :

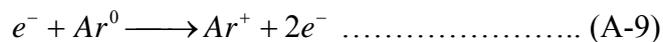
$$ef = \frac{E_a}{E_p} = \frac{M_a V_{a1}^2}{M_p} \left(\frac{2M_a V_a}{\frac{M_a}{M_p} (M_a + M_p) V_{a1}^2 + 2\Delta U} \right)^2 \dots\dots\dots (A-8)$$

On voit ici que l'énergie transférée peut être importante même si les masses sont très différentes. C'est la raison du rôle essentiel joué par les transferts d'énergie inélastique dans les plasmas froids.

A-3-2/ L'ionisation

Si un électron est accéléré entre deux points dont les potentiels différents de x volts, cet électron possède une énergie de x électrons-volts. Pendant le choc avec une ou plusieurs molécules du gaz d'argon, cet électron peut perdre son énergie potentielle et gagner une quantité d'énergie cinétique équivalente. Le choc peut provoquer des ionisations, des excitations, des transitions Auger ou des transitions résonantes [1]. Quand cette énergie est très petite, le choc entre cet électron et une molécule du gaz d'argon provoque seulement des transitions Auger et des transitions résonantes. Quand l'énergie de l'électron est assez grande, typiquement de l'ordre de 16 eV pour l'argon, l'atome d'argon est ionisé suivant le processus indiqué par les deux formules (A-9) et (A-10) [3] :

Ionisation simple :



Ionisation double :



Les deux électrons produits par la première collision peuvent alors être accélérés par le champ électrique, grâce à l'anode portée à un potentiel de 150 volts, jusqu'à ce que ces deux électrons provoquent à leur tour une nouvelle ionisation. C'est par cette multiplication des chocs que le plasma et la décharge luminescente sont maintenus. Bien entendu, pendant l'intervalle de temps qui sépare le premier choc du choc suivant, une faible proportion des ions Ar^+ peut absorber un électron et se recombiner en des atomes

neutres d'argon. La durée de vie des ions varie avec la nature des processus de recombinaison.

A-3-3/ L'excitation [1, 3]

Dans ce cas l'énergie de l'électron est inférieure à 11,56 eV ; l'atome ne peut pas être ionisé. Mais il peut être excité sur un niveau Auger, l'atome (d'argon Ar^*) n'est pas stable, il va retourner à son état fondamental en émettant de la lumière ($1eV=12345 \text{ \AA}$), comme l'indique la formule (A-11) :



A-3-4/ Relaxation [1]

C'est pourquoi l'on observe une lueur associée au plasma. C'est le processus de relaxation. On voit donc ici que le processus d'excitation est inverse de celui de la relaxation. Le caractère fondamental de la décharge luminescente est lié au processus d'ionisation, mais seul un atome sur dix mille peut être ionisé. L'ensemble du gaz est électriquement neutre. La densité de courant est de l'ordre de 1 mA/cm^2 .

Référence de l'Annexe B

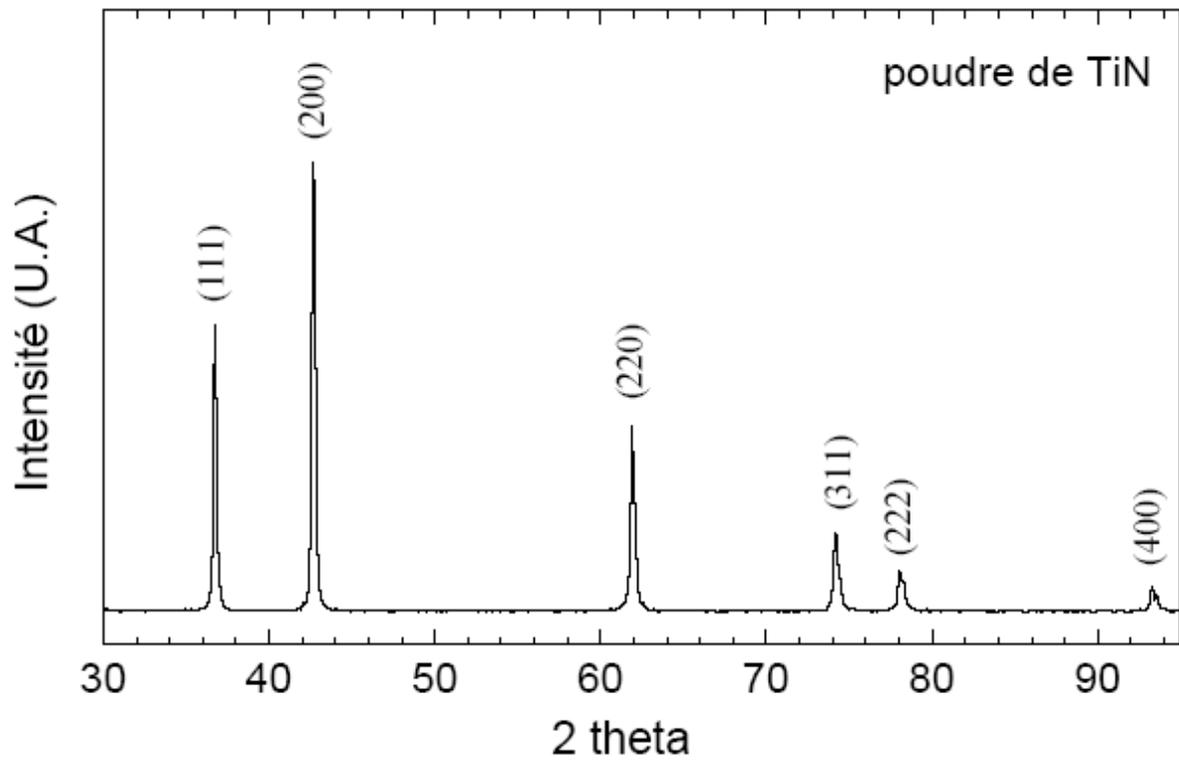
[1] : Yang-mei JIANG : « pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Université de PARIS Sud, centre d'ORSAY, 4 décembre 1992.

[2] : Clarisse DUCRUET « Étude de Plasmas Générés par Laser, Soumis à des Champs Magnétique et Électrique. Utilisation Possible en Techniques de Dépôts. », Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 10 Juillet 2003.

[3]: « the materials science of thin films », Milton OHRING, Academic press, USA, 1992.

[4] : Catherine BRIGOULEIX « élaboration et étude de couches minces électrochromes déposées par pulvérisation cathodique mise en œuvre de démonstrateurs sur substrat flexible », BORDEAUX, 14 janvier 2003.

ANNEXE C
DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X D'UNE POUDRE DE TiN



REFERENCES

1. « dépôts par pulvérisation cathodique », Jean-Jacques BESSOT, Techniques de l'ingénieur, M1657.
2. Milton OHRING : « the materials science of thin films », Academic press, USA, 1992.
3. M. V. Venkatasamy REDDY : « étude de couches minces de type LiNiVO_4 utilisables en tant qu'électrode négative dans des micro batteries au lithium », Université de BORDEAUX I, 31 Mars 2003.
4. « la pratique du vide et des dépôts de couches minces », Aimé RICHAUDT et Anne-Marie DURAUD, Edition IN FINE, PARIS, 1995.
5. Jörg NEIDHARDT : « comparison of structure and properties of various carbon-enriched TiN, TiAlN based coating systems », Westsächsische Hochschule Zwickau (FH) Fachbereich physikalische Technik/Informatik Fachgruppe physikalische Technik, 25/10/1999.
6. Yang-mei JIANG : « pulvérisation cathodique assistée par ordinateur », Université de PARIS Sud, centre d'ORSAY, 4 Décembre 1992.
7. Anne-Sophie LOIR : « ELABORATION DE COUCHES MINCES DE CARBONE PAR ABLATION LASER FEMTOSECONDE POUR APPLICATION AUX BIOMATERIAUX IMPLANTABLES » Université Jean Monnet de Saint Etienne, 13 Février 2004.

8. Javier-Arturo MONTE DE OCA-VALERO : « élaboration du carbure et de nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure », Université de BORDEAUX I, 5 Novembre 2002.
9. Sylvain AUDICIO, Marcel CAILLET, Alain GALERIE, Henri MAZILLE, presses polytechniques et universitaires ROMANDES, LAUSANE, 1999.
10. P.J. KELLY, R.D. ARNELL, « magnetron sputtering : a review of recent developments and applications », vacuum, Vol. 56, (2000), P.159-172.
11. Céline D'ORLEANS, « élaboration par implantation ionique de nano particules de cobalt dans la silice et modifications de leur propriétés sous irradiation d'électron et d'ions de haute énergie », Université de LOUIS PASTEUR, STRASBOURG I, 11 Juillet 2003.
12. F. Garrelie, A.S. Loir, Donnet, F. Rogemond, R. Le-Harzig, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, Surface & Coatings Tech., Vol. 163-164 (2003), 306-312.
13. H. Holleck, V. Schier, Multilayer PVD Coatings for Wear Protection, Surf. Coat. Technol., Vol. 76-77, P. 328-336 (1995).
14. J. NICKEL, A.N. SHUAIB, B.S. YILBS, S.M. NIZAM, « evaluation of the wear of plasma-nitrided and TiN-coated HSS drills using conventionna land Micro-PIXE techniques » WEAR, Vol. 239, (2000), P. 155-167.
15. « matériaux et contacts » : G. ZAMBELLI et L. VINCENT.
16. communication : J.-A. MONTES DE OCA-VALERO, Y. LE PETITCORPS, J.-P. MANAUD, « conception et réalisation des revêtements de matériaux réfractaires ».
17. Derek D. HASS : « thermal barreir coatingd via directed vapor deposition », the Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of VIRGINIA, May 2001.

18. L. LUTTEROTTI, D. CHATEIGNER, S. FERRARI, J. RICOTE, « texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-Ray analysis », thin solid films, Vol. 450 (2004), P. 34-41.
19. P. S. PREVÈY, « X-ray diffraction residual stress », Metals Handbook, 1986, P. 380-392.
20. E. ZOESTBERGEN, « X-ray analysis of protective coating », Rijksuniversiteit Groningen, 15 Décembre 2000.
21. R. BANERJEE, R. CHANDRA, P. AYYUB, «influence of pulverisation gaz on preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films », thin solid films, vol. 405 (2002), P. 64-72.
22. S. Inoue, T. Ohra, H. Takata, K. Koterzawa, « effect of partial pressure on the internal stress and the crystallographic structure of r.f. reactive sputtering Ti-N films », thin solid films, Vol. 343-344 (1999), P. 230-233.
23. techniques de l'ingénieur : « Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse » M 1660.
24. F. Vaz, J. Ferrera, E. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J.A. Mendes, E. Alves, Ph. Goudean, J.P. Rivière, F. Ribeiro, I. Montinho, K. Pischow, J. De Rijk, « influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films », Surface & Coatings Technology, vol. 191 (2005), p. 317-323.
25. L.F. Senna, C.A. Achete, F.L. Freire Jr, T. Hirsch, « the effect of deposition parameters on the chemical composition and corrosion resistance of TiC_xN_y coatings produced on high-speed steel substrates », Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 18, N° 4 (2001).
26. Z.O. Ma, Q. Zhang, « surface partition of ion energy during the growth of TiN_x thin films », Solid State Communication, Vol. 132 (2004), P. 347-350.

27. Su-Shia Lin, Low-Lay Huang, Ding-Fwu Lii, « effect of substrate temperature on the properties of Ti-doped ZnO films by simultaneous R.F. and D.C. magnetron sputtering », materials chemistry and physics, vol. 90 (2005), P. 22-30.
28. P. Barquinha, L. Periera, H. Aguas, E. Fortunato, R. Martins, « influence of the deposition conditions on the properties of titanium oxyde produced by R.F. magnetron sputtering », Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 7 (2004), P. 243-247.
29. E. K. Tentardini, E. Blondo, R. Hubler, « TiN structural modifications induced by bias voltage in new dynamic controlled magnetron sputtering apparatus », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 175-177 (2001), P. 626-629.
30. J.-E. SUNDGREN : METALLURGICAL AND PROTECTIVE COATINGS, Thin Solid Films, Vol. 128 (1985), P. 21-44.
31. Harish C Barshilia and K.S. Rajan, « deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive D.C. magnetron sputtering », Bull. Mater. Sci., Vol. 26, N° 2, February 2003, p. 233-237.
32. Su-Shia Lin, Low-Lay Huang, Ding-Fwu Lii, « effect of substrate temperature on the properties of Ti-doped ZnO films by simultaneous r.f. and dc magnetron sputtering », materials chemistry and physics, vol. 90 (2005), p. 22-30.
33. A. Cornet et J.P. Deville : « physique et ingénierie des surfaces ».
34. A. BENATMANE, « éveloppement de la microscopie interférométrique pour une meilleur analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs et optiques », Université de Louis Pasteur – Strasbourg I, Décembre 2002.
35. J. Musil et J. Vilcek. « a perspective of magnetron sputtering in surface engineering », Surface and Coating Technology, Vol. 112, P. 162-169, (1999).

36. V. Imberni, C. Martini, E. Lanzoni, G. Poli, I.M. Hutchings, « tribological behaviour of multi-layered PVD nitride coatings », WEAR, Vol. 251, P. 997-1002 (2001).
37. M. kawamura, Y. Abe , H. Yanagisawa , K. Sasaki, « characterisation of TiN films prepared by a convetional magnetron sputtering system : influence of nitrogen flow percentage and electrical properties », Thin Solid Films, Vol. 287, P. 115-119 (1996).
38. L.W. Ma, J.M. Carney, M. Hoffman, P.R. Munroe, « deformation mechanisms opérating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrates », Surface & Coatings Technology, Vol. 192 (2005), P. 11-18.