

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

CDTA

Département de Métallurgie

CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Synthèse et caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation : Etude de l'effet de la polarisation du substrat

Réalisé par :

M. TIGHIDET Essaid Chakib

Sous la direction de :

Mme N. SAOULA & M. M.E. DJEGHLAL

Présenté et soutenu publiquement le 07/07/2019

Composition du Jury :

Président	M.CHITROUB	Pr	ENP
Promoteurs	N.SAOULA	Chercheuse	CDTA
	M.E.DJEGHLAL	Pr	ENP
Examineurs	K.ABADLI	Dr	ENP
	M.KASSER	Dr	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie
CENTRE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES AVANCEES

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux

Synthèse et caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation : Etude de l'effet de la polarisation du substrat

Réalisé par :
M. TIGHIDET Essaid Chakib

Sous la direction de :
Mme N. SAOULA & M. M.E. DJEGHLAL

Présenté et soutenu publiquement le 07/07/2019

Composition du Jury :

Président	M.CHITROUB	Pr	ENP
Promoteurs	N.SAOULA M.E.DJEGHLAL	Chercheuse	CDTA
Examineurs	K.ABADLI M.KASSER	Pr	ENP
		Dr	ENP
		Dr	ENP

Dédicace :

Je dédie ce travail à celle qui m'a le plus soutenu dans ma vie, ma mère.

Remerciement

Je remercie du fond du cœur, Mm SAOULA Nadia, pour son impressionnante implication et soutien lors de ce travail ainsi que M.AZIBI Mourad pour la formation qu'il m'avait apporté, et M. JEGHLAL Mohammed Elamine pour sa disposition lors de ces 3 derniers mois. Et aussi tous mes professeurs du département qui m'ont apporté du savoir c'est 3 dernière année.

Merci à toute l'équipe du Milieux Ionisés et Lasers du CDTA lieu où j'ai appris autant de connaissances scientifiques que de valeurs humaines.

Merci aussi à tous ceux qui m'ont aidé à l'aboutissement de ce travail de près ou de loin, un merci est un minimum de ma part.

ملخص:

في هذا العمل، رسبت الأغشية الرقيقة من نيتريد الزركونيوم عن طريق التفاحر المغنطروني عالي القدرة والنبضي على الفولاذ المقاوم للصدأ 316L ومن ثم ميزت الخواص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية بدراسة تأثير الاستقطاب على بهدف استخدام الطببة الحيوية.

تم استخدام خصائص مختلفة: المسح المجهرى للإلكترون ، الفحص المجهرى للقوة الذرية ، حيود الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للرامان ، دراسة النانو ، دراسة كهروكيميائية في محلول هانكس.

الكلمات المفتاحية: غشاء رقيقة مغنطرونية استقطاب الرقيقة - مواد حيوية.

Abstract :

In this work, thin films of zirconium nitride were deposited by high power, pulse magnetron sputtering (HiPIMS) on 316L stainless steel, and then characterized to study the effect of polarization on the physical, chemical and biological properties with the goal of biomedical use.

Various characterizations were used: scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, nanoindentation, electrochemical study in a Hanks solution.

Key words: - Thin films -Magnetron sputtering – HIPIMS - Polarization of the substrate. Biomaterials

Résumé :

Dans ce travail, des couches minces de nitrure de zirconium ont été déposées par pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion (HiPIMS) sur de l'acier inoxydable 316L puis caractérisées pour étudier l'effet de la polarisation sur les propriétés physiques, chimiques et biologiques avec l'objectif d'une utilisation biomédicale.

Diverses caractérisations ont été utilisées : microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, diffraction à Rayon X, Spectroscopie Raman, la nanoindentation, étude électrochimique dans une solution Hanks.

Mots clés : couche mince - pulvérisation au magnétron -HIPIMS - ZrN-Polarization du substrat -Biomatériaux.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction.....	12
Chapitre 1 : Généralités et méthodes d'élaboration de couches	
1.1 Que sont les couches minces ?.....	15
1.2 Comment déposer des couches minces?.....	16
1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	16
1.2.2 Dépôt physique en phase vapeur.....	17
1.3 La pulvérisation :	17
1.3.1 Principes de base	17
1.3.2 Plasma PVD pour le dépôt des couches minces.....	19
1.3.3 La pulvérisation au magnétron	22
1.3.4 Pulvérisation cathodique DC et RF.....	27
1.3.5 Pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion HIPIMS	27
1.3.5.1 Principe de base	27
1.3.5.2 Avantages du HIPIMS	30
1.3.5.3 Inconvénients et problèmes	31
1.3.6 Pulvérisation réactive.....	32
1.4 Matériau étudié : ZrN.....	33
Chapitre 2 : Élaboration et caractérisation des couches minces ZrN	
2.1 Élaboration des couches minces de ZrN	37
2.1.1 Préparation des substrats	37
2.1.2 Dispositif de dépôt	38
2.1.3 Procédure de dépôt.....	39
2.2 Caractérisation des couches minces de ZrN.....	41
2.2.1 Microscopie électronique à balayage :	41
2.2.2 Microscope à force atomique AFM.....	42
2.2.3 Diffractométrie de rayons X (DRX).....	43
2.2.4 Spectroscopie Raman	45
2.2.5 Nanoindentation	45
2.2.6 Electrochimie	47
Chapitre 3 Résultats et interprétation	
3.1 Microscopie électronique à balayage	51
3.2 Microscope à force atomique AFM.....	54
3.3 Diffractométrie de rayons X (DRX).....	56

3.4 Spectroscopie Raman	60
3.5 Nanoindentation	61
3.6 Électrochimie	64
Conclusion	70
Références bibliographiques.....	72
Annexe.....	79

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : 1 : Schéma d'un système de dépôt par pulvérisation simple.....	18
Figure 1.2 Effets du bombardement d'ions ou d'atomes neutres sur une surface [1].....	20
Figure 1.3. Le principe de la pulvérisation Trois régimes d'énergie ont été identifiés. (a) Simple coup de poing (basse énergie), (b) cascade linéaire, (c) pointe (haute énergie). De P. Sigmund [9].....	21
Figure 1.4 magnétron circulaire Cathodique plane montrant la forme du champ magnétique, les densités de courant et le chemin de dérive résultant.	22
Figure 1.5 Représentation schématique du rapprochement plasmatique observé dans les magnétrons conventionnels et non équilibrés.	25
Figure 1.6 Double configuration de magnétron non équilibré.	26
Figure 1.7 Un exemple de traces de courant et de tension provenant de la décharge HIPIMS.	29
Figure 1.8 Schéma d'une alimentation HIPIMS. De Helmersson et al. [22].....	30
Figure 1.9 : Structure cristalline de ZrN.....	34
Figure 2.1 : substrats d'Acier 316L après polissage	38
Figure 2.2: intérieur de l'enceinte à vide	39
Figure 2.3:dispositif de déposition	40
Figure 2.4 : photos des échantillons après dépôt	40
Figure 2.5 : Schéma de la colonne d'électrons du MEB montrant le canon à électrons, les lentilles et le système de déviation.	41
Figure 2.6 Principe de l'AFM [2].	42
Figure 2.7 : Illustration schématique de la diffraction selon Loi de Bragg.	44
Figure 2.8 : le déplacement de pénétration en fonction de la force appliquée	46
Figure 3.1 : Micrographies des différentes couches de ZrN déposées sous 0V, -25V et -50V.	51
Figure 3.2 : Images MEB de la coupe transversale des couches ZrN déposées sous 0V, -25V et -50V.....	52
Figure 3.3 : Images AFM des couches ZrN à des tensions de polarisation des substrats de 0 V, -20 V et -50V.....	55
Figure 3.4 : Diagrammes DRX des couches ZrN déposées avec trois tensions de polarisation du substrat.	56
Figure 3.5 : Les coefficients de texture Harris calculés, T_c (hkl), de (111), (200) et (220) (311) des couches ZrN par rapport à la tension de polarisation.....	58
Figure 3.6 : Spectres Raman obtenus pour les films mince de ZrN.....	60
Figure 3.7 : le déplacement de pénétration en fonction de la force appliquée	61
Figure 3.8 : Dureté et Module de Young des couches de ZrN en fonction de la polarisation appliqué	62

Figure 3.9 : Dureté en fonction de la taille des grains	63
Figure 3.10 : Tracé potentiodynamique de ZrN de polarisation variable dans une solution HANKS.	65
Figure 3.11: observation optique des échantillon avant et après teste électrochimique.....	68

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 : composition chimique de l'acier 316L	37
Tableau 2-2 : Condition de dépôt.....	39
Tableau 2-3 : composition de la solution de Hanks	48
Tableau 3-1 :Épaisseur et vitesse de dépôt des couches de ZrN en fonction de la polarisation du substrat	53
Tableau 3-2 : rugosité de surface pour les films de ZrN déposés à des tensions de polarisation des substrats de 0 V,-20 V et-50V.....	55
Tableau 3-3 : Taille des cristallites et paramètre de maille	59
Tableau 3-4 : rapport H^3/ E^2 et H / E	64
Tableau 3-5 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, pour l'acier non revêtu et les échantillons d'acier revêtus de ZrN en milieu physiologique (HANKS à 37°C).	66

Liste des abréviations

AFM : Atomic Force Microscopic

ASTM : normes publiés par l'American Society for Testing and Materials.

CA : Courant Alternatif

CDTA : Centre de recherche et de Développement des Technologies Avancées.

CD : Compacted Disc.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DC : Direct Current.

cfc : cubique à face centrée

DRX : Diffraction des Rayons X.

HiPIMS : High Pulsed Impulsion Magnetron Sputtering.

IR : Infra-Rouge.

LMH : Largeur à Mi-Hauteur.

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

NMT : Nitrures de Métaux de Transition.

PACVD : CVD assisté par plasma.

PECVD : CVD amélioré par plasma

PVD : Physical Vapor Deposition.

PIMA : Produits Industriels Métallurgiques d'Algérie.

RF : Radio-Fréquences

Introduction Général

L'élaboration de couches minces par différents procédés sous différentes conditions et l'étude de leurs propriétés physiques et chimiques et biologiques constituent un domaine de recherche particulièrement actif, en lien avec les demandes sociétales et industrielles dans les technologies de l'information, de l'environnement et de la santé. La dynamique d'innovation dans ce domaine repose sur les avancées techniques réalisées dans l'élaboration et sur la mise en évidence de propriétés nouvelles tout en avançant des explications à celles-ci.

Il existe un grand nombre de procédés de dépôt, le choix est fait selon la nature du matériau déposé, les propriétés spécifiques recherchées et bien d'autres paramètres.

L'éventail des méthodes d'analyse en physique des couches minces lui aussi semble être infini. Les films minces peuvent être analysés pour leur microstructure, leur composition chimique, leur liaison chimique ou leurs propriétés thermiques, électriques et optiques ainsi que mécaniques. Ainsi, le choix de la méthode de caractérisation dépend non seulement du sujet, mais également de la nature du film mince et du substrat. Les couches minces sont aujourd'hui utilisées dans une vaste gamme d'applications, telles que les revêtements pour outils, les revêtements décoratifs et optiques, les applications de cellules solaires et les couches de diffusion dans les circuits intégrés.

Dans ce travail qui s'inscrit dans un thème de recherche réalisé au sein du (CDTA) centre de recherche et de développement des technologies avancées, des couches minces de ZrN ont été déposées par pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion réactif (HiPIMS) sur des substrats en acier inoxydable, plusieurs dépôts ont été réalisés avec variation de la polarisation des substrats, les autres paramètres restant fixes.

Le but de ce travail, après dépôt et caractérisation de couches minces, est d'observer l'effet de la polarisation des substrats sur les propriétés des couches minces et comparer les résultats trouvés entre eux et avec les travaux d'autres chercheurs et aussi d'essayer d'apporter des explications à ces variations.

Le travail que vous allez lire est composé de 3 chapitres. Le premier traite sur les méthodes de dépôt des couches minces en générale avec une attention particulière pour la déposition par pulvérisation, un passage sur le plasma utilisé dans la déposition PVD et sur les propriétés du

ZrN. Le deuxième chapitre traite sur la préparation des substrats et le processus de déposition et une présentation des principes des méthodes de caractérisation utilisées. Le dernier chapitre donne les résultats concernant la morphologie, la structure, les propriétés mécaniques et électrochimiques des couches tirés de la caractérisation avec des explications.

Chapitre 1

Chapitre 1 : Généralités et méthodes d'élaboration de couchesminces

1.1 Que sont les couches minces ?

À mesure que la demande de produits de haute technologie augmente, des matériaux plus avancés sont nécessaires. L'utilisation de couches minces est un moyen efficace, et le plus souvent moins coûteux, de répondre à cette demande croissante. Les couches minces sont des couches de matériaux dont l'épaisseur varie de quelques couches atomiques (~ nm) à quelques micromètres. Ces couches, déposées sur un autre matériau appelé « substrat », auront des propriétés physiques différentes par rapport à l'état massif. Aujourd'hui, les couches minces peuvent être synthétisées à partir de n'importe quel matériau pour une large gamme d'applications, par exemple : couches optiques, décoratives, électriques, thermiques, ou de protection contre l'usure et de protection contre la corrosion. En effet, les couches minces, sous une forme ou une autre, sont aujourd'hui utilisées dans pratiquement tous les produits de haute technologie, par exemple : électronique à base de semi-conducteurs, montres, lunettes, CD, téléviseurs, équipements médicaux, etc. La croissance des couches minces peut être contrôlée à l'échelle atomique, ce qui fournit des outils pour la synthèse de matériaux aux propriétés exceptionnelles. Pendant la croissance d'une couche mince, des atomes ou des ions individuels se déposent sur une surface. En modifiant l'environnement de dépôt, par exemple la température ou l'énergie cinétique des espèces entrantes, la structure et, par conséquent, les performances de la couche peuvent être fortement affectées. Par exemple, des couches minces peuvent être déposées dans des structures cristallographiques aux propriétés remarquables, mais difficiles à produire en vrac. Par exemple, la formation d'une structure en diamant à partir d'un échantillon de graphite massif nécessite une haute pression, alors que la synthèse d'une couche mince de type diamant est un processus assez simple [1].

Il existe différents types de couches minces sur le marché en fonction de l'application. Les couches de protection contre l'usure qui sont souvent à base de nitrures, d'oxydes ou de carbures de métaux de transition, tels que TiN, Al_xO_y ou TiC, mais diverses combinaisons sont aussi disponibles [2]. La combinaison de différents éléments ouvre la possibilité d'adapter la couche à des applications spécifiques. Pour des couches de protection, le substrat procure une stabilité mécanique et la couche donne une surface inerte protectrice contre l'usure avec un

frottement réduit. Les couches optiques et décoratives sont utilisées pour réfléchir, transmettre ou absorber la lumière [3]. Des exemples d'applications optiques sont les miroirs de divers types, les couches antireflets sur les verres ou les téléviseurs, les couches de contrôle du flux de chaleur sur les fenêtres et les films à base d'interférences pour la coloration. Les couches décoratives les plus courants sont les oxydes de métaux et les nitrures dans diverses combinaisons. Aujourd'hui, tous les équipements électriques modernes utilisent des films sous une forme ou une autre, que ce soit en tant que conducteur, isolant ou semi-conducteur.

1.2 Comment déposer des couches minces ?

Les couches minces peuvent être déposées par de nombreux procédés. Les plus couramment utilisés sont les procédés de dépôt chimiques (CVD pour ChemicalVaporDeposition) ou physiques (PVD pour PhysicalVaporDeposition). D'autres procédés de dépôt existent mais ne seront pas abordés ici.

1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

Dans ce procédé chimique CVD, des gaz volatils (précurseurs) sont introduits dans la chambre de dépôt et réagiront afin de former le matériau de revêtement souhaité sur un substrat. Cela se fait normalement à des températures élevées, ce qui signifie que le processus se déroule à un niveau proche de l'équilibre thermique.

Le procédé CVD est couramment utilisé dans l'industrie, il est capable de produire efficacement des revêtements épais et homogènes, également sur des substrats présentant des géométries complexes. L'un des inconvénients les plus graves des procédés CVD conventionnels est toutefois les températures élevées utilisées. Ceci interdit l'utilisation de substrats thermosensibles et peut poser des problèmes lors du refroidissement des substrats, par exemple en raison des coefficients de dilatation thermique différents de la couche et du substrat [4]. Il existe des techniques CVD dans lesquelles on a tenté de surmonter ce problème, par exemple en utilisant un plasma (au lieu de la température) pour activer le processus. Ceci est connu sous le nom de CVD amélioré par plasma (PECVD) ou CVD assisté par plasma (PACVD).

1.2.2 Dépôt physique en phase vapeur

Dans les procédés PVD, le matériau est vaporisé (sous vide) d'une source solide ou liquide et transporté vers le substrat, où il se condense pour former un film mince. Les procédés PVD peuvent être utilisés à des températures de substrat nettement inférieures à celles du procédé CVD, ce qui permet de réaliser des dépôts sur une gamme plus étendue de substrats, y compris des matériaux thermosensibles [4]. Cela signifie également que le processus peut fonctionner loin de l'équilibre thermique, ce qui permet, par exemple, la formation de phases métastables. Une gamme de différents types de méthodes PVD existe. Les plus simples reposent sur l'évaporation (ou la sublimation) du matériau source. Dans ce cas, le matériau à déposer est simplement alimenté en énergie thermique suffisante pour former une vapeur qui se condense ensuite sur le substrat. Ceci peut être réalisé, par exemple, par chauffage résistif ou par faisceau d'électrons. Cependant, avec les exigences croissantes en matière de revêtement et de propriétés de traitement, et avec le désir de pouvoir déposer une gamme plus étendue de matériaux, les méthodes de PVD au plasma plus flexibles et efficaces sont devenues de plus en plus courantes. Parmi ceux-ci, les plus utilisées sont : l'évaporation, l'ablation laser, l'implantation ionique et la pulvérisation.

Pour ce travail, nous avons retenu cette dernière méthode qui permet d'obtenir un dépôt sur un acier inoxydable à température ambiante. Dans la partie qui suit nous allons détailler cette méthode.

1.3 La pulvérisation :

1.3.1 Principes de base

Dans le processus de pulvérisation de base, une plaque cible (ou cathode) est bombardée par des ions énergétiques générés dans un plasma à décharge luminescente situé devant la cible. Le processus de bombardement provoque la pulvérisation, des atomes cibles, qui peuvent ensuite se condenser sur un substrat sous forme de couche mince. Des électrons secondaires sont également émis par la surface de la cible à la suite du bombardement ionique, et ces électrons jouent un rôle important dans le maintien du plasma [5]. Les paramètres contrôlant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- La pression du gaz partiel
- La composition du gaz partiel.

- La puissance appliquée sur la cible.
- La tension de polarisation du porte-substrat.
- La densité de courant.
- L'angle d'incidence des particules de bombardement.
- La présence ou non des champs magnétiques.

Le procédé de pulvérisation cathodique de base est connu depuis de nombreuses années et de nombreux matériaux ont été déposés avec succès avec cette technique [6,7], mais ils sont limités par de faibles taux de dépôt et de faibles rendements d'ionisation dans le plasma et l'effet de chauffage élevés du substrat [5]. Ces limitations ont été surmontées par le développement de la pulvérisation cathodique par magnétron et, plus récemment, par la pulvérisation cathodique magnétron asymétrique.

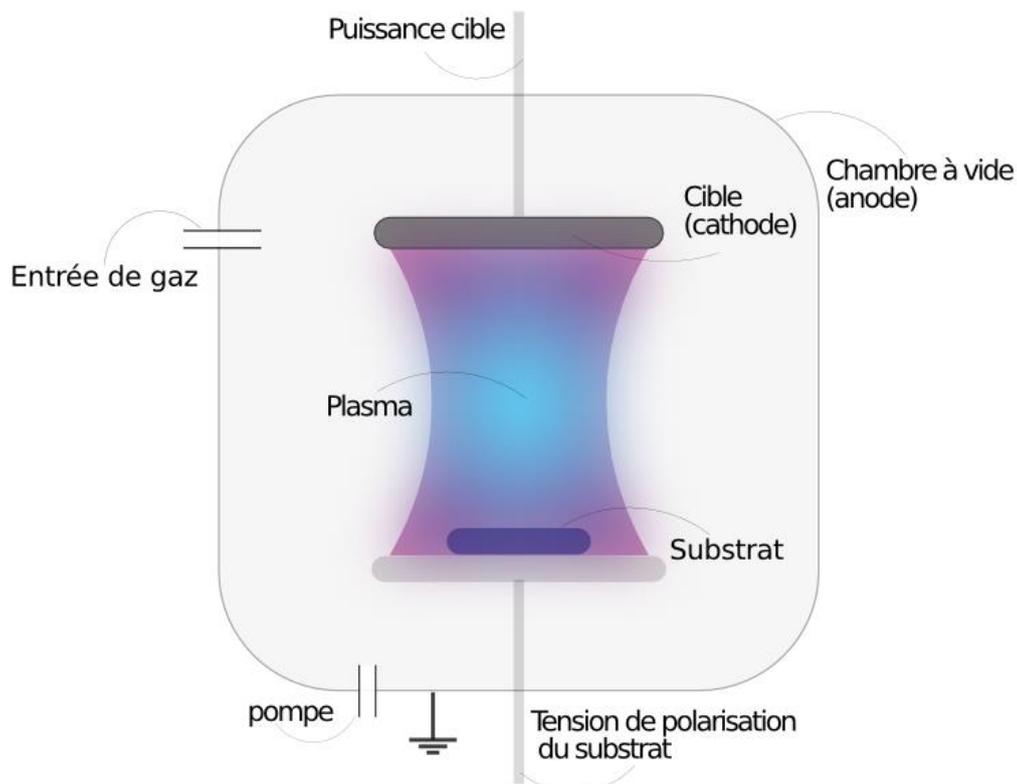


Figure 1.1 : Schéma d'un système de dépôt par pulvérisation simple

1.3.2 Plasma PVD pour le dépôt des couches minces

Le terme plasma désigne un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles pour assurer globalement neutre. Le plus simple des plasmas est celui d'hydrogène [8], forme d'électrons et de protons libres en concentrations égales. Ainsi définis, les plasmas se confondent donc avec le quatrième état de la matière, faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques, solide, liquide et gaz. Les propriétés spéciales des plasmas sont dues au long rayon d'action de la force entre particules (force coulombienne) : un électron ou un ion du plasma interagit à chaque instant avec beaucoup d'autres. Pour amorcer un plasma, un gaz de décharge est introduit. Le gaz est souvent inerte afin d'éviter des réactions indésirables avec le matériau cible, mais peut également contenir une fraction d'un gaz réactif si un film de composition diatomique est souhaitée. Le gaz le plus couramment utilisé dans les processus de pulvérisation est l'argon Ar, mélangé à N_2 ou à O_2 pour obtenir un nitrure ou un oxyde. Un champ électrique est ensuite appliqué entre la source de pulvérisation cathodique (cathode) et une anode. Souvent, la paroi de la chambre est utilisée comme anode dans le système. Même à température ambiante, le gaz contiendra une petite fraction d'ions et quelques électrons libres. Les ions et les électrons sont ensuite accélérés vers la cathode et l'anode respectivement. Les électrons génèrent alors de nouveaux ions et électrons via des collisions avec les atomes de gaz. De plus, de nouveaux électrons sont également générés à la surface de la cathode. Lorsque les ions atteignent une distance proche de la surface de la cathode (quelques Angströms), les électrons peuvent se détacher de l'énergie correspondant à l'énergie d'ionisation de l'ion libéré. Cette énergie peut ensuite être transmise à un électron de surface via un processus Auger [1]. Si le potentiel d'ionisation de l'ion est supérieur au travail d'électron, de nouveaux électrons peuvent être émis dans le gaz. Ces électrons sont appelés électrons secondaires [1]. Les électrons sont ensuite accélérés par le champ électrique et génèrent de nouveaux ions et électrons libres. Par l'ajout et l'accélération de nouveaux électrons. Une "avalanche" d'ionisations a commencé. Si la puissance appliquée est suffisamment élevée, un plasma est créé. Ce processus s'appelle la décomposition du plasma. Le plasma s'ajuste alors en fonction de la température, de la densité et de la distribution dans l'espace jusqu'à ce qu'il atteigne un équilibre entre les pertes de charge et l'énergie fournie.

Aujourd'hui, les plasmas sont utilisés de différentes manières dans la production de couches minces et la modification de surfaces. Considérons un objet inséré dans un plasma. Si l'objet est soumis à un potentiel électrique négatif par rapport au corps du plasma, les ions chargés

positivement dans le plasma seront accélérés vers l'objet. Un certain nombre de processus et de combinaisons de ceux-ci peuvent se produire à la surface de l'objet, voir figure 1.2.

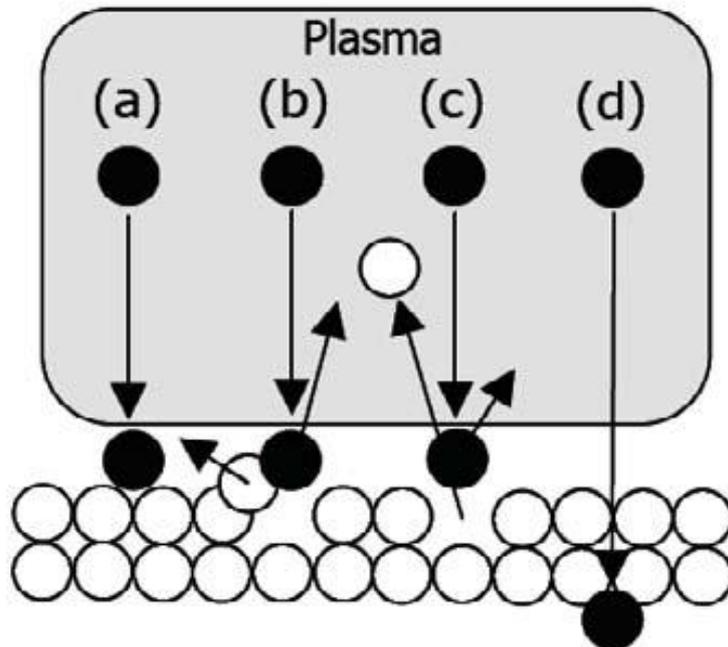


Figure 1.2 Effets du bombardement d'ions ou d'atomes neutres sur une surface [1]

En (a), l'ion arrivant (ou le neutre) est adsorbé sur la surface et une liaison chimique ou physique est créée. L'espèce entrante peut également transférer une partie de son élan à l'un des atomes de la surface (b) et provoquer son déplacement à la surface (déplacement). Si l'énergie de l'ion entrant est suffisamment élevée, elle peut commencer à éliminer une partie des atomes de surface (pulvérisation cathodique, représentée en (c)), et si l'énergie est augmentée encore plus, l'ion entrant peut être implanté (d) [1]. En outre, il peut également y avoir un certain nombre de combinaisons de ces processus. L'adsorption est généralement un processus à faible énergie, dominant autour de quelques dizaines d'eV ou moins. La pulvérisation est déclenchée lorsque l'énergie de l'atome ou de l'ion entrant est de l'ordre de 100 eV, tandis que l'implantation a lieu à environ 1 keV [9]. Naturellement, il n'y a pas de frontière distincte entre les différents processus, mais en réalité ils se chevauchent. De plus, ces processus dépendent fortement des propriétés chimiques et physiques des atomes et des ions impliqués. Ces processus sont importants dans de nombreuses techniques de croissance de films minces assistées par plasma et ont été à la base de la plupart des applications basées

sur les plasmas dans le domaine de la croissance des films minces et de la modification de surface.

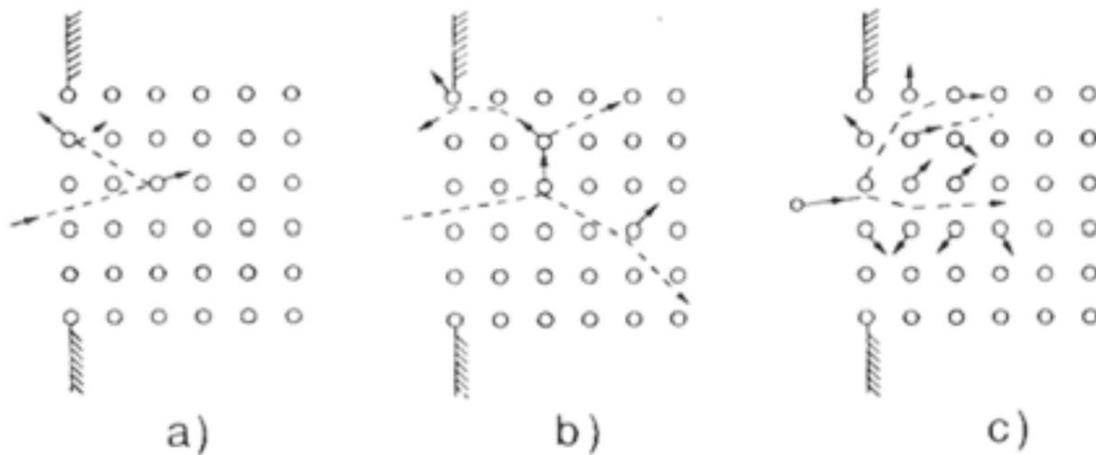


Figure 1.3. Le principe de la pulvérisation Trois régimes d'énergie ont été identifiés. (a) Simple coup de poing (basse énergie), (b) cascade linéaire, (c) pointe (haute énergie). De P. Sigmund [9].

La pulvérisation cathodique est le processus par lequel des ions individuels entrent en collision avec une surface. Quand un impact ionique établit un train d'événements de collision dans la cible, conduisant à l'éjection des atomes de la matrice, on parle de pulvérisation cathodique. La pulvérisation a été signalée pour la première fois en 1852 par W. R. Grove [10]. Étant donné que la pulvérisation cathodique est le résultat d'un transfert d'élan, elle a été correctement comparée à un «pool atomique», dans lequel l'ion brise le groupe d'atomes très compacts, en dispersant certains vers l'arrière, pour quitter la surface. Les principaux processus de pulvérisation sont illustrés à la figure 1.3

Les processus exacts se produisant à la surface de la cible dépendent de l'énergie de l'ion entrant. Trois régimes différents ont été identifiés, à savoir : (a) un simple basculement (basse énergie), (b) une cascade linéaire et (c) un pic (haute énergie) [9]. Les atomes pulvérisés deviennent alors partie intégrante du plasma, sous forme d'atomes neutres ou d'ions (s'ils sont ionisés). Les atomes pulvérisés sont alors disponibles pour le dépôt. La pulvérisation

cathodique est généralement une décharge à haute tension et à faible courant (des centaines de volts et des dizaines de mAcm^{-2}).

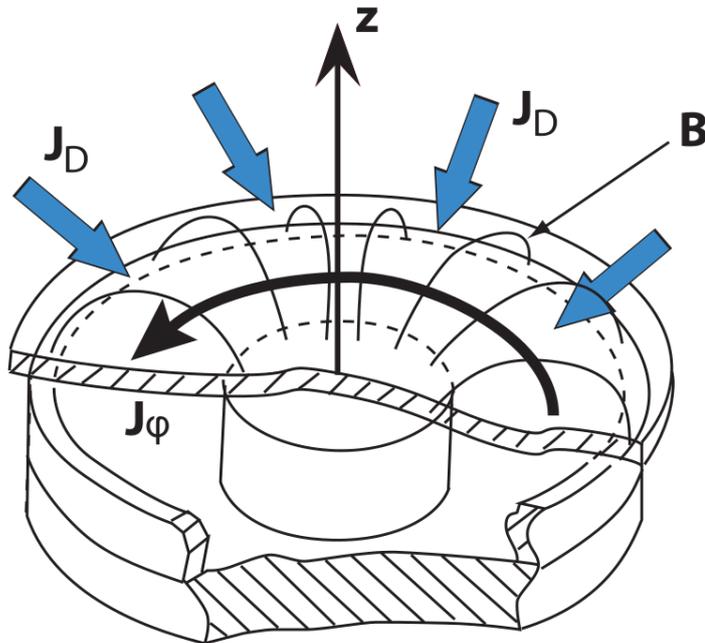


Figure 1.4 magnétron circulaire Cathodique plane montrant la forme du champ magnétique, les densités de courant et le chemin de dérive résultant [5].

1.3.3 La pulvérisation au magnétron

La pulvérisation au magnétron s'est développée rapidement au cours de la dernière décennie, au point de devenir le procédé de choix pour le dépôt d'un large éventail de revêtements d'importance industrielle. Ce développement a été motivé par la demande croissante de films fonctionnels de haute qualité dans de nombreux secteurs du marché. Dans de nombreux cas, les films pulvérisés au magnétron dépassent maintenant les films déposés par d'autres procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) et peuvent offrir la même fonctionnalité que des films beaucoup plus épais produits par d'autres techniques de revêtement de surface [5]. Par conséquent, la pulvérisation magnétron a maintenant un impact significatif sur les domaines d'application, notamment les revêtements durs et résistants à l'usure, les revêtements à faible frottement, les revêtements résistants à la corrosion, les revêtements décoratifs et les revêtements présentant des propriétés optiques ou électriques spécifiques.

Les magnétrons utilisent le fait qu'un champ magnétique configuré parallèlement à la surface de la cible peut contraindre le mouvement des électrons secondaires au voisinage de la cible. Les aimants sont disposés de manière à ce qu'un pôle soit positionné au niveau de l'axe central de la cible et que le second pôle soit formé par un anneau d'aimants autour du bord extérieur de la cible comme le montre la figure 1.4. Le piégeage des électrons de cette manière augmente considérablement la probabilité qu'une collision ionisante électron-atome se produise. L'efficacité accrue de l'ionisation d'un magnétron entraîne la formation d'un plasma dense dans la région cible. Ceci, à son tour, conduit à un bombardement ionique accru de la cible, donnant des taux de pulvérisation plus élevés et, par conséquent, des taux de dépôt plus élevés sur le substrat. De plus, l'efficacité d'ionisation accrue obtenue dans le mode magnétron permet de maintenir la décharge à des pressions de fonctionnement plus basses (typiquement, 10^{-3} mbar, par rapport à 10^{-2} mbar) et à des tensions de fonctionnement plus basses (typiquement, -500V par rapport à -2 à -3 kV) que ce qui est possible dans le mode de pulvérisation cathodique de base [5].

Les différences de conception entre un magnétron conventionnel et un magnétron non équilibré ne sont que minimales. Cependant, la différence de performance entre les deux types de magnétron est très importante [5]. Dans un magnétron conventionnel, le plasma est fortement confiné à la région cible. Une région de plasma dense s'étend généralement à environ 60 mm de la surface de la cible [5]. Les films développés sur des substrats situés dans cette région seront soumis à un bombardement ionique simultané, ce qui, peut fortement influencer la structure et les propriétés du film en croissance. Les substrats placés en dehors de cette région se situeront toutefois dans une zone de faible densité plasmatique. Par conséquent, le courant ionique tiré sur le substrat (typiquement, <1 mA / cm²) est généralement insuffisant pour modifier la structure du film [5]. Il est possible d'augmenter l'énergie des ions bombardant en augmentant la polarisation négative appliquée au substrat. Cela peut entraîner des défauts dans le film et une contrainte accrue du film, et donc nuire aux propriétés globales du film, il est donc difficile de déposer des films entièrement denses sur des composants volumineux ou complexes utilisant des magnétrons classiques [12].

Pour déposer des particules denses sans introduire de contraintes intrinsèques excessives, un flux élevé (>2 mA / cm²) d'ions à énergie relativement faible (<100 eV) est généralement

préférée [13]. Ces conditions sont facilement fournies par des magnétrons non équilibrés.

a. Magnétron non équilibré

Dans un magnétron non équilibré, la bague extérieure des aimants est renforcée par rapport au pôle central. Dans ce cas, toutes les lignes de champ ne sont pas fermées entre les pôles central et externe du magnétron, mais certaines sont dirigées vers le substrat et certains électrons secondaires peuvent suivre ces lignes de champ. En conséquence, le plasma n'est plus fortement confiné à la région cible, mais est également autorisé à s'écouler vers le substrat. Ainsi, des courants ioniques élevés peuvent être extraits du plasma sans qu'il soit nécessaire de polariser extérieurement le substrat. Des études antérieures avaient montré que, dans certaines conceptions de magnétrons, toutes les lignes de champ ne se fermaient pas toutes seules [14] (en fait, très peu de magnétrons, voire aucun, ne sont vraiment parfaitement équilibrés). Cependant, ce sont Windows et Savvides qui ont le premier compris l'importance de cet effet en modifiant systématiquement la configuration magnétique d'un magnétron classique [15]. Ils ont, ainsi que d'autres chercheurs, montré par la suite que des densités de courant des ions de substrat de 5 mA / cm ou plus, c'est-à-dire environ un ordre de grandeur supérieur à celui d'un magnétron conventionnel, peuvent être générées en routine avec l'utilisation d'un magnétron non équilibré [15, 16]. Une comparaison entre le confinement plasmatique obtenu dans différents modes de magnétron est représentée schématiquement à la figure 1.5. Ainsi, en plus de fournir un flux élevé d'atomes de revêtement (par rapport à une source de pulvérisation cathodique basique), un magnétron non équilibré joue également le rôle de source d'ions très efficace. De plus, le courant ionique tiré sur le substrat est directement proportionnel au courant cible. Le taux de dépôt est également directement proportionnel au courant cible. En conséquence, et contrairement à d'autres procédés de placage ionique [17,18], le taux d'arrivée d'ions sur atome sur le substrat reste constant avec l'augmentation de la vitesse de dépôt [19].

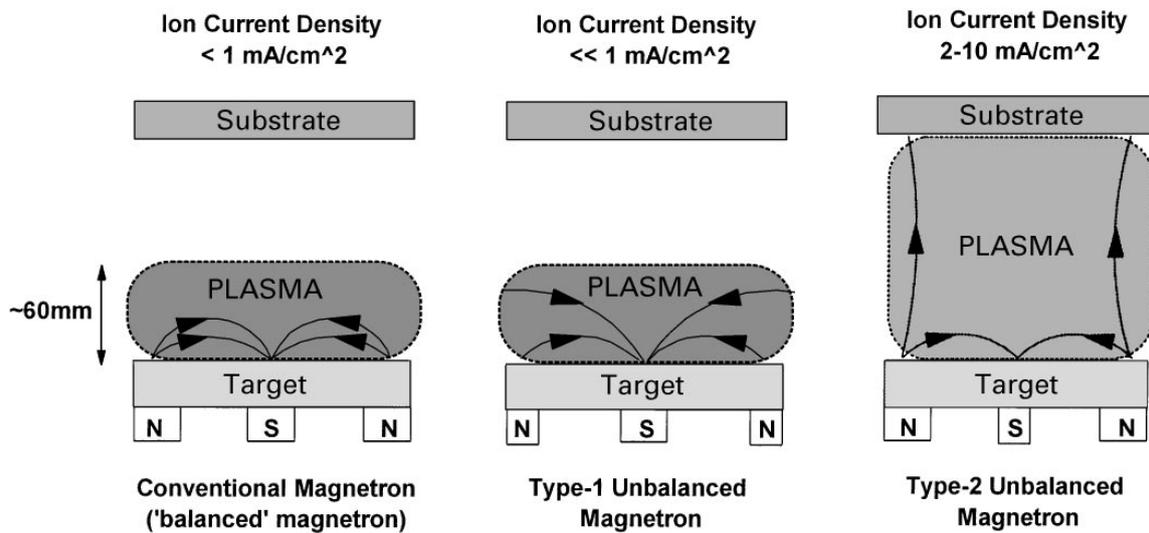


Figure 1.5 Représentation schématique du rapprochement plasmatique observé dans les magnétrons conventionnels et non équilibrés [5].

La conception du magnétron non équilibré décrite ci-dessus a été appelée «type 2» par Window et Savvides [5]. Cependant, ils ont également envisagé le cas contraire («type 1»), dans lequel le pôle central était renforcé par rapport au pôle extérieur. Dans ce cas, les lignes de champ qui ne se referment pas sur elles-mêmes sont dirigées vers les parois de la chambre et la densité du plasma dans la région du substrat est faible (voir figure 1.5). Cette conception n'est pas couramment utilisée, en raison des faibles courants ioniques résultants au niveau du substrat. Une étude systématique du processus de dépôt a permis de déterminer les conditions dans lesquelles les revêtements à porosité contrôlée et reproductible ont été obtenus. En effet, des revêtements présentant des porosités de l'ordre de 1000 fois supérieures à celles d'un matériau totalement dense ont été produits [20]. En outre, il a été montré que la température à laquelle ces revêtements réagissaient spontanément dans l'air dépendait de la surface efficace des films, comme déterminé par un test d'impédance CA. Les films de ce type ont un certain nombre d'applications potentielles diverses, telles que des catalyseurs, des dispositifs pyrophoriques ou des revêtements non réfléchissants.

b. Pulvérisation magnétron déséquilibré à champ fermé

Malgré les avantages offerts par les magnétrons déséquilibrés, il est toujours difficile d'appliquer une couche uniforme sur des composants complexes à des taux acceptables provenant d'une source unique. Par conséquent, afin d'exploiter commercialement cette technologie, plusieurs systèmes à magnétron ont été introduits. Dans un système à magnétrons multiples, les réseaux magnétiques dans les magnétrons adjacents peuvent être configurés avec des polarités magnétiques identiques ou opposées. Dans le premier cas, la configuration est décrite comme "en miroir" et dans le second, en "champ fermé", les deux configurations étant représentées à la figure 1.6. Dans le cas en miroir, les lignes de champ sont dirigées vers les parois de la chambre. Les électrons secondaires qui suivent ces lignes sont perdus, ce qui entraîne une faible densité de plasma dans la région du substrat. Inversement, dans la configuration en champ fermé, les lignes de champ sont reliées entre les magnétrons [5]. Les pertes au niveau des parois de la chambre sont faibles et le substrat se trouve dans une région de plasma à haute densité.

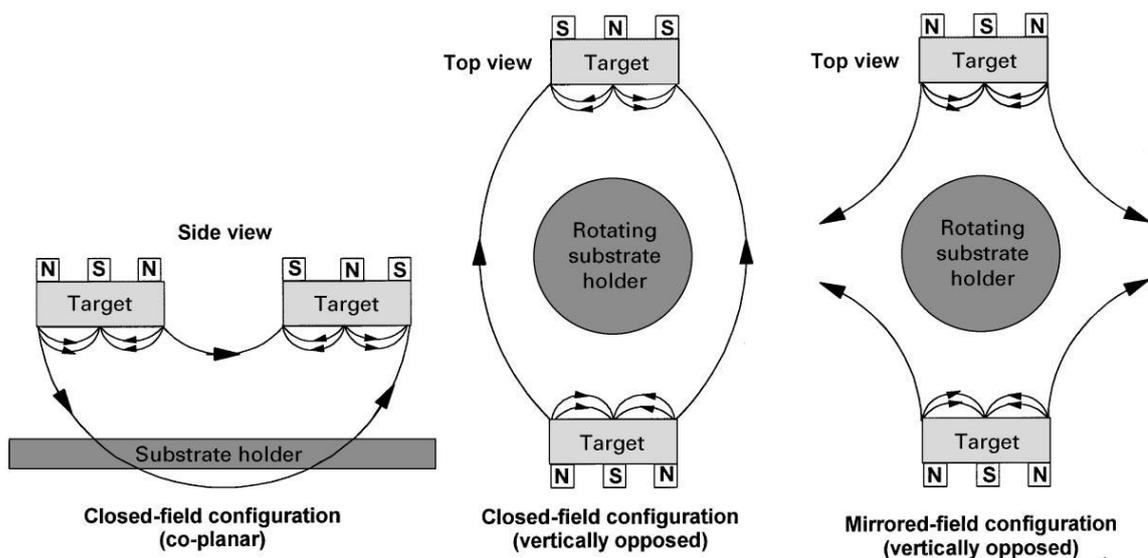


Figure 1.6 Double configuration de magnétron non équilibré [5].

1.3.4 Pulvérisation cathodique DC et RF

Le moyen le plus simple de procéder au dépôt par pulvérisation consiste à appliquer une tension constante entre la cible (cathode) et les parois de la chambre (anode). Ceci est connu sous le nom de pulvérisation en décharge à courant continu (DC). Cependant, dans certains cas, il est préférable d'utiliser une tension variant dans le temps. Par exemple, lors du dépôt réactif d'un matériau isolant à l'aide d'un gaz réactif et d'une cible métallique, des parties de la surface de la cible peuvent être recouvertes d'un film isolant [4]. En conséquence, la charge s'accumule sur la surface de la cible, ce qui finit par interrompre le processus de pulvérisation ou provoque une rupture du diélectrique (un arc) à la surface. Pour éviter cela, une puissance continue pulsée peut être appliquée [4]. Dans cette technique, une impulsion asymétrique est utilisée, qui décharge la surface pendant le cycle positif (généralement 10 à 20% du temps de cycle de tension total). Les fréquences typiques sont de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de kHz.

Lorsque le matériau cible que l'on souhaite utiliser est électriquement isolant, un courant ne peut plus être aspiré à travers celui-ci et une pulvérisation cathodique en courant continu est impossible. Cependant, on peut toujours transférer de l'énergie au plasma par couplage capacitif si des fréquences suffisamment élevées sont utilisées. La technique d'application de signaux radiofréquences sinusoïdaux à la cible est connue sous le nom de pulvérisation cathodique RF. Aux fréquences radio, les champs changent assez rapidement pour que les ions les plus lourds ne puissent plus suivre les champs, mais assez lentement pour que les électrons puissent le faire. Dans ce régime de fréquence, les électrons vont osciller avec le champ appliqué et transférer de l'énergie au plasma par le biais de collisions, provoquant, par exemple, des processus d'ionisation et d'excitation.

1.3.5 Pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion HIPIMS

1.3.5.1 Principe de base

HIPIMS est synonyme de pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion. La technique est parfois également mentionnée sous le nom de pulvérisation magnétron pulsé à haute puissance (HPPMS). HIPIMS a été signalé pour la première fois en 1999 par Kouznetsov et al. [21], qui ont également breveté la technique conjointement avec la société Chemfilt R & D (maintenant appelée Chemfilt Ion sputtering AB) [1]. La technique repose sur l'augmentation de la densité du plasma devant une source de pulvérisation et sur la

diminution de la distance moyenne d'ionisation des particules pulvérisées. L'augmentation de la densité du plasma est simplement obtenue en appliquant une puissance électrique élevée. La puissance électrique appliquée à la surface de la cible doit être suffisamment élevée pour que des densités électroniques de l'ordre de 10^{19} - 10^{20} m^{-3} soient atteintes au voisinage de la source de pulvérisation. En réalité, cela correspond à une puissance électrique de l'ordre de $kWcm^{-2}$ sur la surface de la cible, ce qui est trop pour pouvoir fonctionner en mode constant avec le refroidissement de la cible conventionnel. La solution à ce problème consiste à appliquer la puissance élevée dans des impulsions à faible facteur de service. Le facteur de service est le rapport entre le temps d'impulsion et le temps de cycle. Le refroidissement cible est limité par la puissance moyenne plutôt que par la puissance de pointe. En appliquant la puissance en impulsions, la puissance moyenne peut être maintenue à un niveau où le refroidissement est suffisant. Il faut noter que la décharge est uniformément répartie sur la surface cible. Cela est nécessaire pour éviter la formation de microgouttelettes [1].

Il faut noter aussi que la puissance de pointe qui doit être fournie à la cible est généralement de l'ordre de $kWcm^{-2}$, ce qui signifie que l'alimentation doit être en mesure de fournir une puissance électrique de pointe comprise entre 10kW et 5 MW, en fonction de la taille de la cible. La figure 1.7 montre les traces de tension et de courant issues d'une décharge HIPIMS. La décharge fonctionne sur une cathode de 150 mm de Ti. Les traces correspondent à une puissance maximale de 330 kW ou à une puissance moyenne de 440 W. L'impulsion est ensuite répétée avec une fréquence telle que la puissance moyenne reste basse.avec l'utilisation de 50Hz [1].

Une manière courante de définir la force de l'impulsion consiste à définir son énergie. L'énergie des impulsions peut être obtenue de plusieurs manières. L'une consiste à mesurer la tension et le courant et à multiplier les deux traces. Le résultat est la puissance de décharge en fonction du temps. L'intégration de cette courbe donne alors l'énergie de l'impulsion. Alternativement, on peut mesurer la tension ou le courant séparément, et avec la connaissance de la capacité de la batterie de condensateurs, l'énergie stockée peut être obtenue. Une valeur typique de l'énergie de l'impulsion est $\sim 50mJcm^{-2}$ [1].

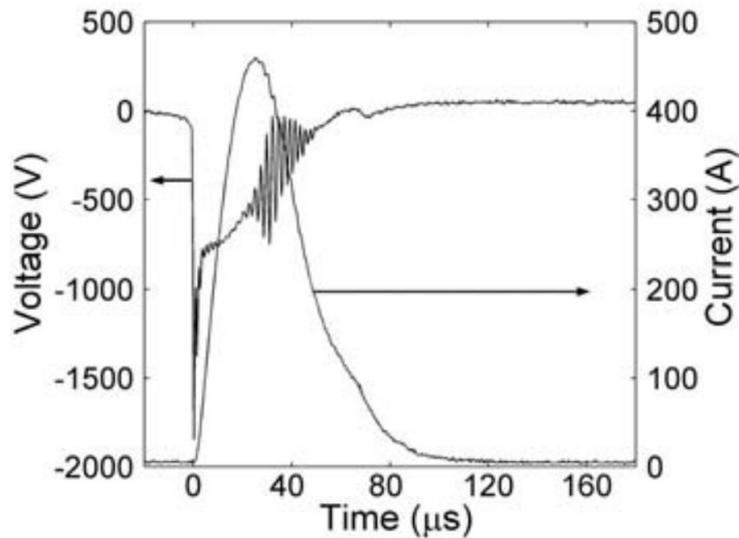


Figure 1.7 Un exemple de traces de courant et de tension provenant de la décharge HIPIMS [1].

Les impulsions électriques sont généralement générées en déchargeant une batterie de condensateurs via un commutateur à semi-conducteur. Les condensateurs sont chargés par une source d'alimentation et déchargés de manière répétitive. La taille de la batterie de condensateurs est généralement comprise entre 1 et 50 μF , en fonction de la taille de la cible. Un schéma d'une alimentation HIPIMS est présenté à la figure 1.8 [1].

Souvent, il y a aussi une inductance sur la sortie. La taille de l'inductance est typiquement de 20 à 50 μH [23]. L'inductance empêche que l'augmentation du courant soit trop forte et endommage le circuit (par exemple les condensateurs ou le commutateur). Certaines alimentations ont également la possibilité de détecter et de supprimer une transition vers une décharge en arc. Ces alimentations mesurent activement la tension ou le courant à la sortie et si elles s'écartent trop du fonctionnement normal, elles ouvrent l'interrupteur et la décharge est arrêtée. Les sources d'alimentation HIPIMS polyvalentes sont aujourd'hui disponibles dans le commerce via ChemfIlIonsputtering AB, avec une fréquence et une largeur d'impulsion variables [1].

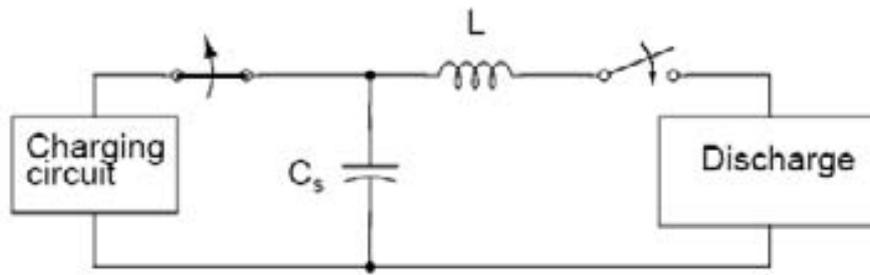


Figure 1.8 Schéma d'une alimentation HIPIMS [1].

1.3.5.2 Avantages du HIPIMS

Comme dans toute technique PVD, le principal avantage est le contrôle de l'énergie et de la direction du matériau de dépôt. Dans un certain sens, HIPIMS peut être considéré comme une méthode combinant les avantages de la pulvérisation par magnétron conventionnelle et de l'évaporation à arc. Il produit un plasma hautement ionisé sans gouttelettes. Comme mentionné précédemment, il existe aujourd'hui un certain nombre de procédés à base de plasma qui ionisent efficacement le matériau de dépôt. Le principal avantage de HIPIMS par rapport à ces méthodes est la simplicité. Tout système de dépôt à base de magnétron existant peut être transformé, directement avec peu de reconstruction, en un système PVD. C'est une caractéristique importante pour les applications industrielles à grande échelle. En principe, tout ce dont on a besoin est une alimentation HIPIMS. Les conditions hautement ionisées de HIPIMS peuvent être utilisées dans de nombreux domaines pour améliorer les propriétés et les performances des films minces.

Les conditions de plasma dans HIPIMS peuvent être utilisées pour la croissance de films en utilisant un bombardement d'ions du matériau cible lui-même, ce qui aboutit souvent à des films denses, sans gouttelettes. Dekoven et al. [24] ont constaté que les films de carbone produits par HIPIMS avaient une densité nettement supérieure (> 35%) par rapport aux films obtenus par pulvérisation au magnétron classique. Sproul et al. [25] ont démontré la possibilité de produire des films d'oxydes avec contrôle des paramètres optiques. Alami et al. [26] ont montré que les films de Ti-Si-C développés par HIPIMS présentaient une microstructure améliorée. Les films développés avec HIPIMS sur des surfaces inclinées ont montré une qualité améliorée [27].

Le film produit par HIPIMS présentait une microstructure dense, avec moins de structure en colonne. Aucune inclinaison des colonnes n'a été observée Ehiasarian et al. [28] ont montré que les films de CrN préparés par le prétraitement et le dépôt de HIPIMS se sont avérés d'excellentes propriétés d'adhérence, de haute densité et de protection contre la corrosion et l'usure.

Les conditions hautement ionisées dans HIPIMS sont également bien adaptées au prétraitement des matériaux. Dans le prétraitement conventionnel, le substrat est bombardé d'ions gazeux à haute énergie, généralement d'ions Ar. Les ions de bombardement pulvérisent la surface et éliminent la couche d'oxyde naturel qui existe sur la plupart des matériaux. Dans HIPIMS, une grande partie des ions plasmatiques provient du matériau cible. Ces ions peuvent être utilisés en prétraitement de surface, pour implantation. Au cours du processus de gravure, une partie des ions métalliques bombardant est implantée dans la région d'interface et crée un changement progressif de la composition entre le substrat et le film.

1.3.5.3 Inconvénients et problèmes

La version actuelle de HIPIMS présente deux problèmes principaux : la réduction du taux de dépôt et le passage à une décharge en arc. Le taux de dépôt de la décharge HIPIMS devrait se situer entre 30 et 80% par rapport à une décharge à magnétron classique, avec la même puissance moyenne. Bugaev et al. [29] ont rapporté au facteur une réduction d'un facteur 2 pour la pulvérisation de Cu et de Ti. Pour la pulvérisation réactive à partir d'une cible de Ti (films de TiO_2), une réduction de 4 à 7 fois a été observée.

Une explication de la réduction du taux de dépôt est qu'une partie du matériau ionisé est attirée vers la cathode. En présence d'un champ magnétique, comme dans une décharge de magnétron, toutes les pertes de potentiel ne se produisent pas au-dessus de la gaine, mais une fraction de la tension appliquée pénétrera dans le plasma en vrac et créera un gradient de potentiel de plasma. Si un atome pulvérisé est ionisé dans cette région, il doit disposer de suffisamment d'énergie cinétique pour dépasser ce potentiel et atteindre le substrat. Sinon, l'atome pulvérisé est renvoyé vers la cible et provoque ce que l'on appelle l'auto-pulvérisation. Dans ce cas, l'ion n'est plus disponible pour le dépôt et la vitesse diminue.

L'autre problème avec HIPIMS est la tendance à la formation d'arc sur la surface de la cathode. Il existe principalement deux types d'arcs. Les arcs lourds et les arcs légers. L'arc léger est un problème mineur, car il ne produit pas un grand nombre de microgouttelettes, contrairement à l'arc lourd. L'arc de lumière peut être vu comme une petite étincelle sur la surface de la cible qui ne s'étend pas plus loin dans le plasma en vrac. L'arc lourd peut cependant être un problème sérieux. Des arcs lourds peuvent parfois être observés sous forme de colonnes de plasma étendues allant de la cathode au plasma en vrac. L'arc chauffe localement la cible et des microgouttelettes peuvent être éjectées

L'origine des arcs n'a pas été complètement étudiée, mais il a été remarqué que la fréquence des arcs peut être liée à la pureté de la cible et à la morphologie de la surface. Les particules diélectriques à la surface de la cible peuvent être à l'origine d'arcs électriques, car elles peuvent être chargées jusqu'à une haute tension, puis déchargées. La décharge locale peut chauffer fortement la tâche et initier l'arc. Il a également été constaté que la fréquence des arcs dépend fortement du matériau cible. Les matériaux à point de fusion relativement élevé, tels que Ti, Ta et Cr, ont une très faible tendance à l'arc, tandis que les matériaux à point de fusion relativement bas, tels que Cu et Al, ont une tendance à l'arc plus élevée. Choisir un niveau de puissance modeste ou une durée d'impulsion plus courte peut réduire la fréquence d'arc. Il est également important de choisir un matériau cible pur. Parfois, une pré-pulvérisation cathodique avec du courant continu conventionnel peut être nécessaire. Une autre alternative pour réduire le problème d'arc consiste à utiliser une alimentation avec suppression d'arc.

1.3.6 Pulvérisation réactive

Lors du dépôt par pulvérisation d'un composé, tel qu'un nitrure ou un oxyde, il existe deux méthodes distinctes. Soit une cible composée est utilisée directement, soit une cible métallique associée à un gaz réactif tel que l'oxygène ou l'azote. Cette dernière méthode est connue sous le nom de pulvérisation réactive et est la technique préférée dans de nombreuses applications, car elle peut permettre l'utilisation de courant continu, ou pulsé, au lieu de la pulvérisation RF, et aboutit le plus souvent à des vitesses de dépôt plus élevées. Habituellement, un mélange d'un gaz de pulvérisation inerte ordinaire, tel que l'argon, et le gaz réactif est utilisé.

En raison des réactions qui se produisant entre le gaz réactif et les parois de la chambre et le substrat déposés en continu, le processus de pulvérisation réactive devient assez compliqué et de nombreux efforts ont été déployés pour trouver des moyens de contrôler efficacement le processus [30]. La complexité du processus est due aux exigences apparemment contradictoires du dépôt de films avec la stœchiométrie souhaitée, tout en évitant la formation d'une phase composée sur la cible appelée "empoisonnement de la cible". Par conséquent, un débit de gaz réactif trop faible entraînera la formation d'une couche sous-stœchiométrique, alors qu'un débit de gaz trop élevé entraînera la formation d'un composé à la surface de la cible, provoquant un arc électrique à la surface de la cible ou une réduction du taux de dépôt pour les mêmes raisons que lors du dépôt direct depuis une cible composée.

L'augmentation de la pression partielle du gaz réactif est négligeable lorsque le gaz réactif est introduit en premier, en raison de la consommation de gaz provoquée par la formation de composé entre le métal pulvérisé et le gaz réactif au niveau des parois de la chambre et du substrat. Cependant, lorsqu'une certaine valeur seuil est atteinte, les zones de collecte deviennent saturées et la pression augmente rapidement. Au-dessus de cette limite, la pression partielle variera linéairement avec le débit de gaz réactif. Si la pression diminue à nouveau, la chute d'une pression partielle inférieure se produira pour un écoulement de gaz inférieur à celui où l'augmentation soudaine s'est produite, de sorte qu'une boucle d'hystérésis se forme. En raison des mêmes arguments, une hystérésis sera également observée pour d'autres propriétés du processus, telles que la vitesse de dépôt et la stœchiométrie du film. Ces effets d'hystérésis conduisent à des propriétés de processus instables et à des difficultés pour obtenir une stœchiométrie et une vitesse de dépôt optimales du film.

1.4 Matériau étudié : ZrN

Les nitrures de métaux de transition (NMT) tels que le ZrN ont plusieurs propriétés physiques et mécaniques intéressantes communes. A savoir une dureté élevée, un point de fusion élevé, une stabilité thermique élevée, des propriétés esthétiques impressionnantes et une résistance à l'oxydation raisonnable.

Le nitrure de zirconium, ZrN, possède à la fois des caractéristiques céramiques et métalliques: point de fusion très élevé [31], dureté élevée [32], bonne résistance à l'usure [33], résistance à la corrosion [34], stabilité thermochimique élevée [35], faible résistance électrique [36] et bonne biocompatibilité [37]. De plus, en raison de sa faible section efficace pour les neutrons, il pourrait être utilisé comme revêtement protecteur pour les applications nucléaires [38]. Il a été suggéré que les films de ZrN pourraient être utilisés comme couches barrières à l'oxygène [39], il a été aussi désigné comme matériau de matrice nitrure inerte possible pour brûler du plutonium ou transmuter des actinides à vie longue dans des systèmes nucléaires submicroniques ou des réacteurs nucléaires rapides à commande par accélérateur [40]. Et en raison des propriétés de certains nitrures de métaux de transition, il a également été utilisé comme émetteurs de champ [31]. Plusieurs techniques ont été utilisées pour obtenir des couches minces de ZrN de haute qualité afin d'étudier leurs propriétés .

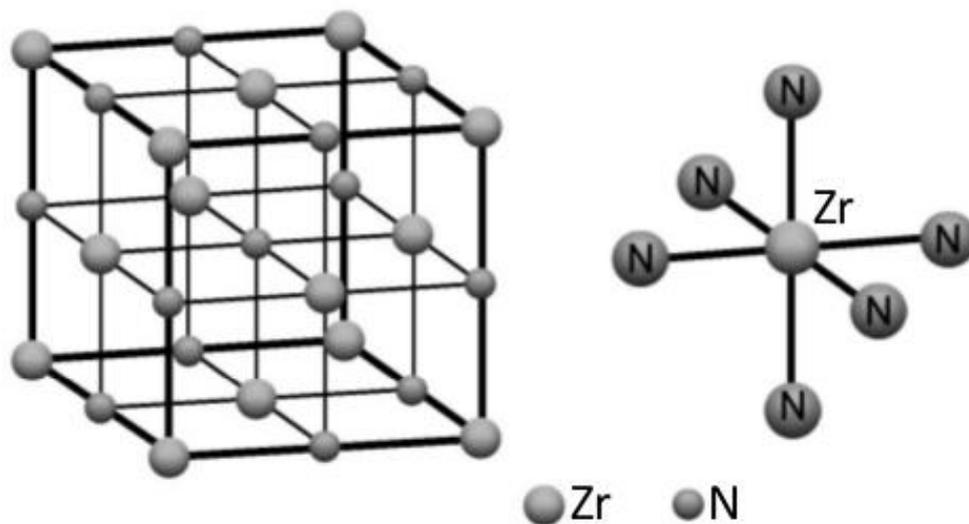


Figure 1.9 : Structure cristalline de ZrN.

Le nitrure de zirconium (ZrN) présentant des caractéristiques de liaison mixtes métalliques, ioniques et covalentes [42], cristallise dans une structure cristalline du type NaCl (B1). La structure cristalline et les propriétés mécaniques de ZrN ressemblent beaucoup à celles de TiN, mais ont un paramètre de réseau plus grand (ZrN, $a = 4.58 \text{ \AA}$ [43]). Le module de Young et la dureté du revêtement de ZrN ont été mesurés à environ 458 et 27,65 GPa respectivement [44]. Un point de fusion élevé de ($\sim 2980 \text{ }^\circ \text{C}$) [45]. Le revêtement ZrN surpasse le

revêtement TiN dans l'application de coupe d'alliages de titane [46]. ZrN a un avantage esthétique avec une couleur dorée agréable similaire à celle de l'or élémentaire, ce qui est un argument de vente intéressant pour l'industrie. La figure 1.9 montre la structure cristalline B1 de ZrN, chaque atome de Zr coordonnant six atomes de N et inversement.

Les revêtements à base de ZrN sont relativement nouveaux et moins étudiés. Des études théoriques et expérimentales récentes ont montré plusieurs faits intéressants sur les revêtements à base de ZrN. Le Zr-Al-N présente une enthalpie de mélange supérieure à celle de Ti-Al-N [47] et, partant, une force motrice plus importante pour la décomposition de la solution solide métastable, critère déterminant de l'évolution des nanostructures auto-organisées. Un autre phénomène intéressant observé dans Zr-Al-N est que w-AlN peut être développé de manière semi-cohérente avec c-ZrN, ce qui donne une dureté supérieure [48], ce qui est normalement cohérent dans Ti-Al-N avec une perte de dureté significative. . Ces faits intéressants ont motivé le choix des revêtements à base de ZrN.

Chapitre 2

Chapitre 2 : Élaboration et caractérisation des couches minces ZrN

2.1 Élaboration des couches minces de ZrN

2.1.1 Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont en acier inoxydable 316L de forme cylindrique de 1 cm de diamètre et de 0,8 cm d'épaisseur fournis par la société 'Produits Industriels Métallurgiques d'Algérie' (PIMA). Le Tableau 1 donne la composition selon la fiche technique remise par PIMA.

Tableau 2-1 : composition chimique de l'acier 316L

Composition	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S
%	17.3	13.7	2.68	0.029	0.63	1.7	0.025	<0.01

Les substrats sont obtenus par découpage d'une longue barre cylindrique, ils sont ensuite polis en utilisant une polisseuse manuelle. Pour le polissage, on commence par un papier abrasif de 1200 pour finir par 2800. Pour inspecter l'état de surface des substrats, nous avons utilisé un microscope binoculaire. Avant chaque dépôt les substrats subissent un nettoyage chimique qui permet d'éliminer toutes les impuretés et cela en plongeant les échantillons dans des bains successifs d'acétone puis d'éthanol et enfin les échantillons sont lavés à l'eau distillée, séchés et ainsi prêts pour le dépôt.

D'autres substrats ont aussi été utilisés, comme des substrats en verre (25 mm de longueur et 10 mm de largeur) et des substrats de silicium ceci pour pouvoir réaliser les différentes tests de caractérisation.



Figure 2.1 : substrats d'Acier 316L après polissage

2.1.2 Dispositif de dépôt

Le dispositif de dépôt est composé d'une enceinte à vide dont la partie du haut supporte une cathode magnétron refroidie par circulation d'eau, à laquelle est fixée la cible à pulvériser (diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm) c'est-à-dire : Zirconium. Quant à la partie basse de la chambre elle comporte le porte-substrat qui fait face à la cible. La distance entre le porte-substrats et la cible est environ 30 mm.

Le vide est effectué à l'aide d'un système de pompage : composé de deux pompes à vide (primaire et secondaire) montées en cascades : Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes de LEYBOLD heraeus D40B (débit : 40m³/h) qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10⁻³mTorr. Le vide secondaire est assuré, quant à lui, par une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 720m³/h) qui peut atteindre un vide résiduel de 10⁻⁶mTorr. Deux jauges munies de deux contrôleurs sont utilisées pour mesurer la pression primaire et secondaire.

Un dernier élément du système de dépôt est la partie électrique qui est assurée par une armoire électrique. Elle est composée de deux générateurs électriques : le générateur HiPIMS (Iaunotic) qui alimentera la cible à pulvériser et le générateur continu DC Hewlett-Packard (Harrison 6443) qui polarisera le substrat. Les parois de l'enceinte sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode.

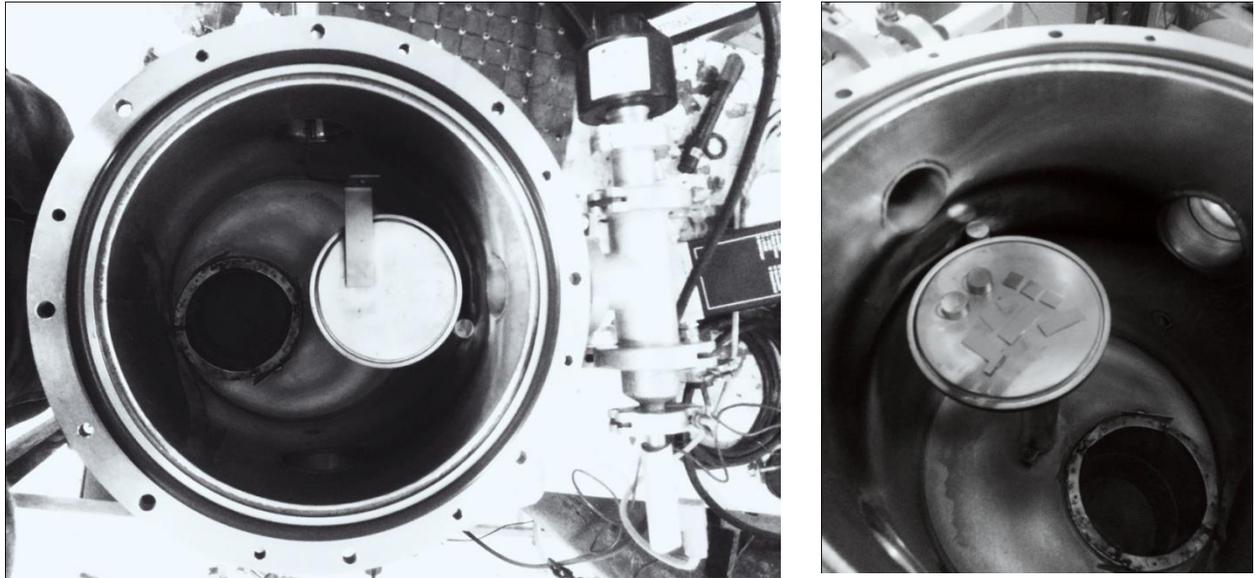


Figure 2.2 : intérieur de l'enceinte à vide

2.1.3 Procédure de dépôt

Pour réaliser notre dépôt, les substrats (Acier 316l, verre, silicium) sont introduits dans l'enceinte. Une fois que le vide est établi ($2 \cdot 10^{-6}$ Torr), les gaz (argon et azote) sont introduits dans la chambre à la pression de travail désirée (10mTorr) Pour ce travail la polarisation du substrat est le paramètre que nous voulons étudier, les autres étant constants (Tableau 2.2). Après 30 minutes d'expérience l'alimentation est arrêtée. Le retrait des échantillons peut se faire après refroidissement

Tableau 2-2 : Condition de dépôt

Pression	10 mTorr
Polarisation des substrats	(0,-20,-50,-75)V
Débit du gaz d'azote	5.4 sccm
Débit du gaz d'argon	16 sccm
(N ₂ /N ₂ +Ar)%	25

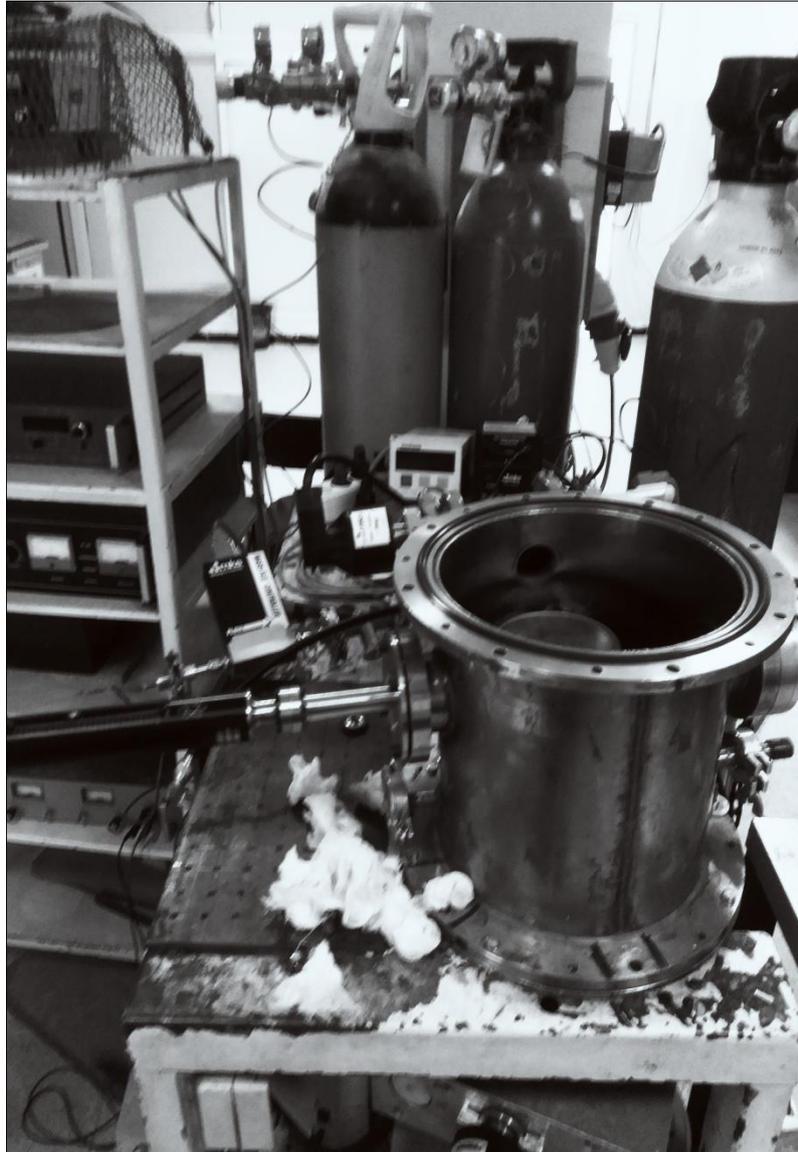


Figure 2.3 : dispositif de déposition



Figure2.4 : photos des échantillons après dépôt.

2.2 Caractérisation des couches minces de ZrN

L'éventail des méthodes d'analyse en physique des couches minces semble être infini. Les films minces peuvent être analysés pour leur microstructure, leur composition chimique, leur liaison chimique ou leurs propriétés thermiques, électriques et optiques ainsi que mécaniques. Ainsi, le choix de la méthode de caractérisation dépend non seulement du sujet, mais également de la nature du film mince et du substrat.

2.2.1 Microscopie électronique à balayage :

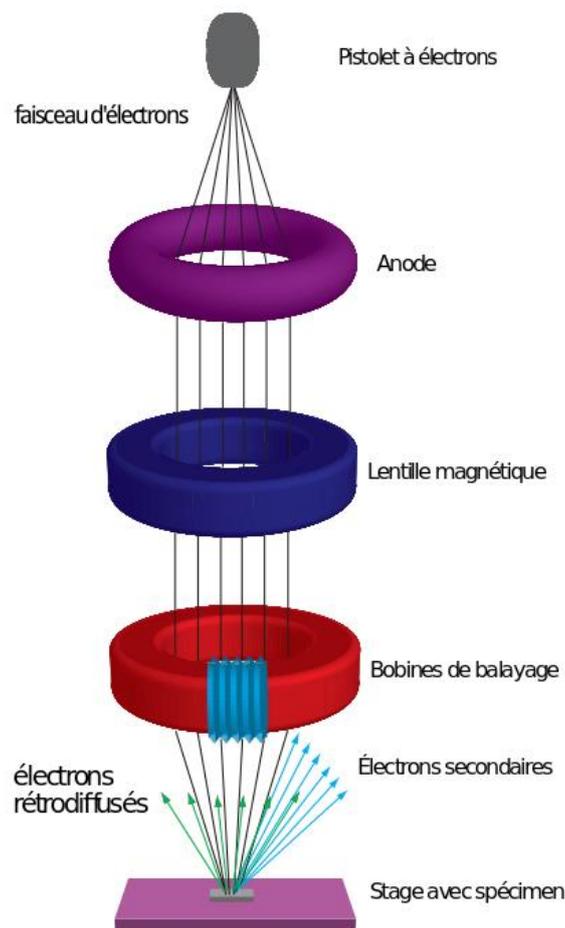


Figure 2.5 : Schéma de la colonne d'électrons du MEB montrant le canon à électrons, les lentilles et le système de déviation.

MEB est un outil polyvalent et largement utilisé car il permet d'étudier à la fois la morphologie et la composition des matériaux. Un faisceau d'électrons monochromatique est focalisé sur une sonde fine qui est balayée sur une zone rectangulaire de l'échantillon. Lorsque les électrons entrent en collision avec la surface, un certain nombre d'interactions se produisent, entraînant l'émission d'électrons et de photons à partir de la surface. L'intensité des électrons secondaires est mappée point par point sur un écran. Le faisceau d'électrons dans le tube à rayons cathodiques éclairant l'écran est synchronisé avec le faisceau d'électrons balayant l'échantillon. Des images haute résolution de la morphologie ou de la topographie d'un échantillon à très fort grossissement peuvent être obtenues. L'analyse de la composition d'un matériau peut également être obtenue en surveillant les rayons X secondaires produits par l'interaction spécimen électronique. Ainsi, des cartes détaillées de la distribution des éléments peuvent être produites à partir de matériaux multiphases. Une caractérisation de la matière fine en termes de taille, de forme et de distribution ainsi que des analyses statistique de ces paramètres peuvent être effectuées.

2.2.2 Microscope à force atomique AFM

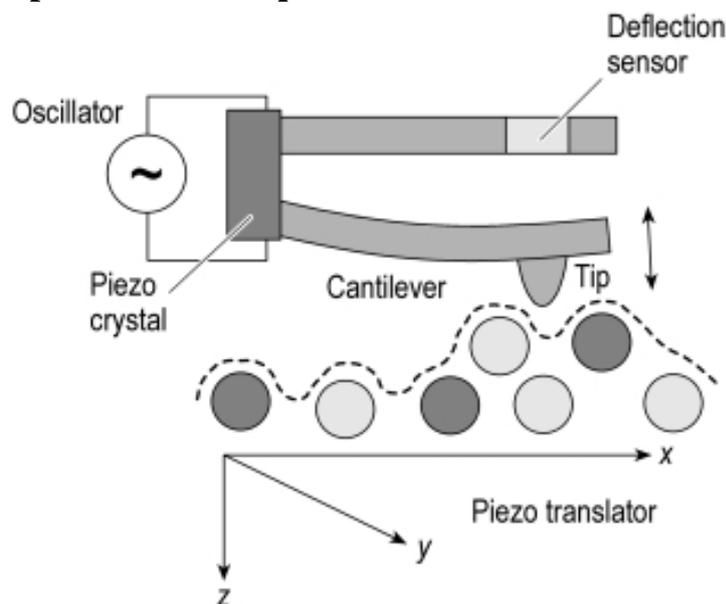


Figure 2.6 Principe de l'AFM [49].

L'AFM est utilisé pour produire des images topographiques d'une surface avec une résolution atomique dans les trois dimensions. Le principe de fonctionnement de l'AFM, dans sa forme la plus élémentaire, ressemble beaucoup au profilomètre à stylet, il consiste en un porte-à-

faux avec une pointe effilée. La pointe est amenée dans la proximité de la surface de l'échantillon et la trame est balayée sur la surface. Tandis que la pointe suit le profil de surface, la déviation verticale du porte-à-faux ou la commande de rétroaction pour maintenir la pointe à une hauteur constante est utilisée pour générer l'image topographique. L'AFM a trois modes de fonctionnement principaux.

(1) Mode de contact : la pointe en porte-à-faux est en contact avec la surface, traînée sur la surface et la déviation en porte-à-faux sert à générer le contour de la surface. Une surface rugueuse peut endommager l'échantillon et la pointe.

(2) Mode taraudage : Le cantilever est entraîné à la fréquence de résonance. Les forces d'interaction (forces de van der Waals et forces électrostatiques) entre la pointe et la surface entraînent une diminution de l'amplitude de l'oscillation lorsque la pointe se rapproche de la surface. La commande de rétroaction ajuste la hauteur du porte-à-faux pour maintenir une amplitude constante et ce mouvement vertical génère une image topographique.

(3) Mode sans contact: le fonctionnement est très similaire au mode de tapotement, sauf que la distance entre l'échantillon et la pointe est relativement plus grande, de sorte que seules des forces à longue portée telles que les forces de van der Waals peuvent influencer sur l'amplitude de l'oscillation.

La résolution AFM d'un AFM est d'environ 1 nm. Cependant, avec une pointe très nette et un échantillon plat, même une résolution atomique pourrait être obtenue [49].

2.2.3 Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est une méthode non destructive puissante utilisée pour mesurer les propriétés structurales, telles que la contrainte résiduelle, la taille du grain, les relations épitaxiales, la texture, la structure des défauts et la structure cristalline. Les rayons X ont des longueurs d'onde de l'ordre de quelques angströms, les mêmes distances interatomiques atypiques dans les solides cristallins. Lorsque certaines exigences géométriques sont satisfaites, les rayons X diffusés à partir d'un solide cristallin peuvent interférer de manière constructive, produisant un faisceau diffracté. La condition pour une interférence constructive est donnée par la loi de Bragg : $n\lambda = 2d\sin\theta$, où n est un entier, λ est la longueur d'onde, d l'espacement interatomique et θ l'angle de diffraction. Comme le montre la figure 2.7.

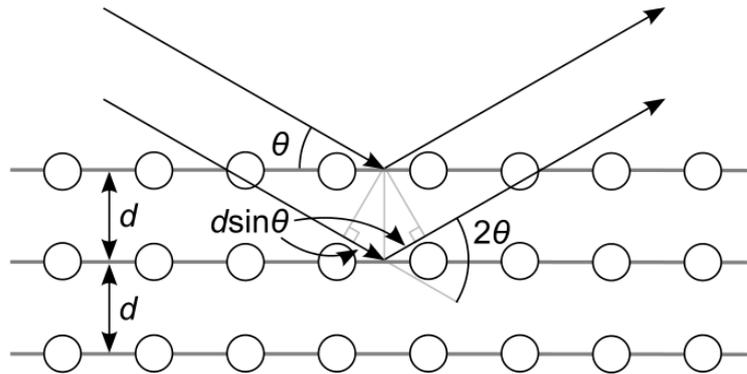


Figure 2.7 : Illustration schématique de la diffraction selon Loi de Bragg .

L'intensité du faisceau diffracté dépendra de plusieurs facteurs tels que la composition chimique du film et la disposition locale des atomes.

En général, un diagramme de diffraction montre un ou plusieurs pics de diffraction qui représentent l'intensité de diffraction d'une ou de plusieurs familles de plans atomiques dans le matériau cristallin analysé selon la loi de Bragg suivant l'angle de diffusion de 2θ . Les pics DRX obtenus sont généralement comparés à une base de données contenant les informations cristallographiques de chaque matériau spécifique. Des informations supplémentaires telles que la taille des grains et le coefficient de texture peuvent être extraites de la position, de l'intensité et de la Largeur à mi-hauteur (LMH) du ou des pics obtenus. La taille des grains peut être estimée à l'aide de l'équation de Scherrer [51], voir l'équation 1, où d est le diamètre de cristallite (la taille des grains dans le plan), β est la LMH (en rad) du pic DRX considéré, λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident et θ est l'angle du rayonnement incident par rapport à la surface de l'échantillon. Le coefficient de texture T_c pour un plan (hkl) donné est obtenu à partir de l'équation 2 et indique la présence (ou l'absence) d'orientation préférée dans les matériaux polycristallins. I est l'intensité du pic relatif mesuré, I_0 est l'intensité du pic relatif théorique (obtenue d'une base de données) et N le nombre de pics diffractés considérés. Pour un échantillon extrêmement texturé, la valeur T_c pour le plan dominant serait égale à N , tandis que les autres seraient égales à (presque) zéro. Inversement, un matériau orienté de manière totalement aléatoire aurait une valeur T_c égale à un pour chaque pic considéré.

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

$$T_{c(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_{(h'k'l')} \frac{I_{(h'k'l')}}{I_0(h'k'l')}} \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

2.2.4 Spectroscopie Raman

Avec la spectroscopie IR (spectroscopie infrarouge), la spectroscopie Raman est la technique de spectroscopie la plus courante, sensible aux vibrations moléculaires ou cristallines et fournissant ainsi des informations supplémentaires aux espèces à empreintes digitales. Comme la lumière monochromatique - en cas de spectroscopie Raman, la lumière laser - frappe l'échantillon et interagit avec les vibrations moléculaires ou cristallines (communément appelées phonons dans ce dernier cas), il se produit une diffusion Raman. En conséquence du processus de diffusion Raman inélastique, les photons diffusés sont rétrogradés en énergie par rapport aux photons incidents d'une quantité égale à l'énergie des vibrations moléculaires ou en réseau - la diffusion de Stokes. Si la transition commence à partir d'un état vibratoire excité et se termine à l'état fondamental, les photons diffusés gagnent de l'énergie et la diffusion dite anti-Stokes se produit. Les spectres Raman résultants contiennent une variété de raies ou bandes, où les pics sont décalés de l'énergie photonique incidente par l'équivalent énergétique corrélé au «coût énergétique» pour exciter les vibrations moléculaires.

2.2.5 Nanoindentation

Les propriétés mécaniques d'un matériau, telles que la dureté et le module d'élasticité, peuvent être évaluées en contrôlant sa réponse à la déformation mécanique. Lorsque vous travaillez avec des films minces sur des substrats épais, il est délicat de mesurer les propriétés du film uniquement, sans contribution du substrat. Les méthodes d'indentation, couramment utilisées pour l'analyse de films minces, sont spécifiquement appelées nanoindentation. En règle générale, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 1/10 de l'épaisseur totale du film, ce qui nécessite des charges faibles et bien contrôlées.

Alors que les méthodes d'indentation traditionnelles reposent sur la mesure de l'empreinte résiduelle, la nanoindentation est basée sur l'enregistrement continu de la charge appliquée et du déplacement de l'indenteur pendant l'indentation. Une empreinte consiste en un segment de chargement jusqu'à atteindre la charge maximale spécifiée, un segment de maintien à charge constante pour la surveillance de la dérive, et enfin un segment de déchargement. Les propriétés mécaniques sont calculées à partir de l'évaluation du segment de déchargement, selon la méthode décrite par Oliver et Pharr [52].

Le pénétrateur est équipé d'un embout en diamant interchangeable qui peut être de différentes géométries. La géométrie pyramidale à trois côtés de Berkovich est commune. Cette forme d'embout pointu présente l'avantage d'être semblable à elle-même, c'est-à-dire un rapport constant entre la profondeur d'indentation et la surface projetée.

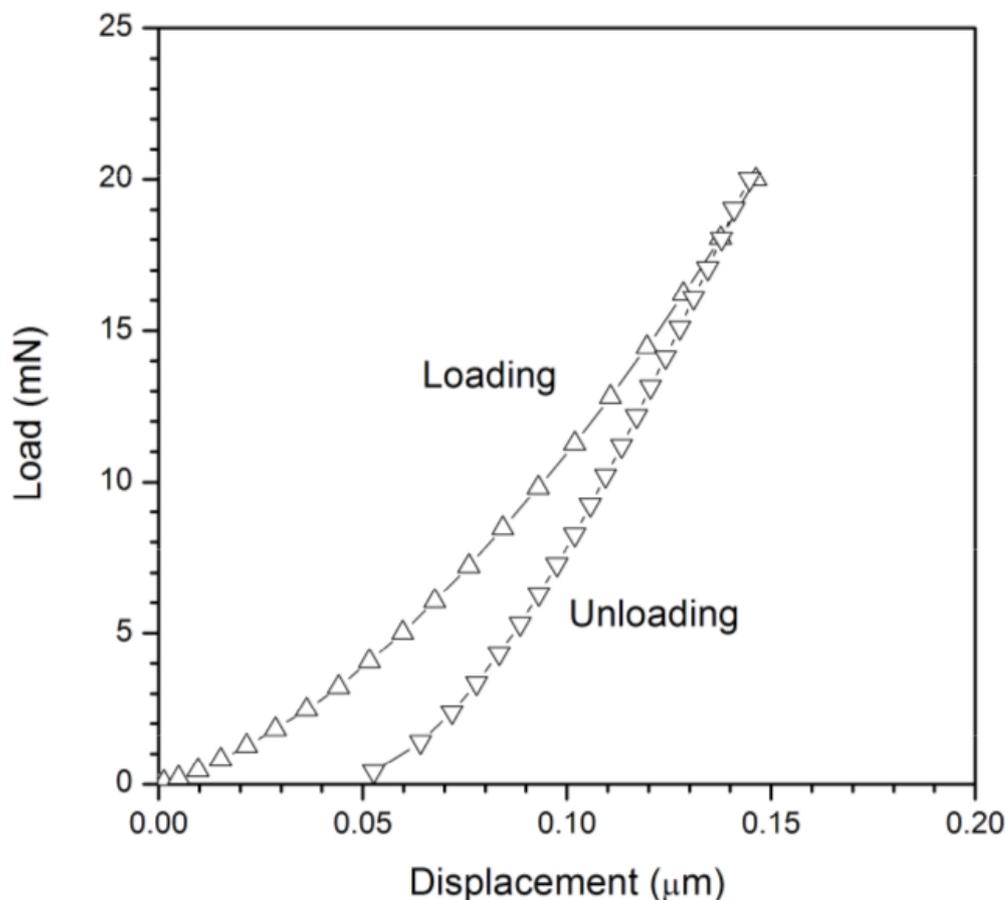


Figure 2.8 : le déplacement de pénétration en fonction de la force appliquée

Les résultats de la nanoindentation dépendent fortement de la représentation précise de la forme de la pointe, qui, après un certain temps d'utilisation, dévie de la géométrie initiale idéale. Ceci est compensé par un étalonnage de zone avec un matériau de référence, généralement de la silice fondue, utilisé pour établir la surface projetée réelle en fonction de la profondeur d'indentation.

2.2.6 Électrochimie

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique ou électrochimique avec son environnement. L'électrochimie est l'étude des réactions dans lesquelles des électrons (ions ou électrons) traversent l'interface entre deux phases de la matière, typiquement une phase métallique (l'électrode) et une solution conductrice ou électrolyte. Un processus de ce type est un processus d'électrode.

Les processus (réactions) à l'électrode ont lieu à la surface de l'électrode et produisent un léger déséquilibre entre les charges électriques de l'électrode et de la solution. Il en résulte une différence de potentiel interfaciale qui peut influencer sensiblement sur la vitesse et la direction de la réaction. Une grande partie de l'importance de l'électrochimie réside dans la manière dont ces différences de potentiel peuvent être liées à la thermodynamique et à la cinétique des réactions d'électrodes. En particulier, la manipulation de la différence de potentiel interfaciale constitue un moyen important d'exercer un contrôle externe sur une réaction d'électrode.

Une cellule électrochimique comprend au minimum deux électrodes mises en contact d'un milieu ionique. On appelle courant anodique un courant allant de l'électrode vers la solution, et un courant cathodique un courant circulant en sens inverse. Les courants anodiques correspondent à des réactions d'oxydation et les courants cathodiques à des réactions de réduction. Le courant I rapporté à l'unité de surface (densité de courant, J) est proportionnel à la vitesse de réaction. Le potentiel absolu d'électrode est défini par la différence des potentiels

électriques internes de l'électrode et du milieu en contact. Les potentiels absolus ne pouvant pas être atteints directement, le potentiel d'électrode E est mesuré par rapport à une électrode de référence.

Les tests électrochimiques ont été réalisés au moyen d'un POTENTIOSTAT GALVANOSTAT de type PARSTAT 4000, qui est relié à un micro-ordinateur. Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel Versa Studio. Notre cellule électrochimique à trois électrodes est composée d'une : électrode de travail sur laquelle l'échantillon à étudier est fixé, une électrode de référence qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail, une contre-électrode constituée d'une tige en carbone pour permettre la circulation du courant.

Ces trois sont immergées dans une solution de Hanks avec un PH = 7 contenant des substances oxydantes ou ioniques, sa composition est donnée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2-3 : composition de la solution de Hanks

Composants	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgSO ₄ · 7H ₂ O	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	MgCl ₂ ·6H ₂ O	D-Glucose
Quantités (g/l)	8	0.4	0.18	0.06	0.06	0.06	0.35	0.1	1

L'équation de Stern et Geary déduite de la théorie du potentiel mixte pour une électrode qui se corrode est utilisée pour calculer la résistance de polarisation linéaire définie comme la pente de la courbe de densité de courant potentielle ($\Delta E / \Delta i$) au potentiel de corrosion libre,

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta L}\right)_{(\Delta E \rightarrow 0)} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 i_{corr} (b_a + b_c)} \dots\dots\dots (2.3)$$

Dans l'équation, ΔE est la surtension appliquée, c'est-à-dire $E - E_{corr}$, Δi est le courant mesuré, i_{corr} le courant de corrosion et b_a et b_c les pentes de Tafel anodique et cathodique, si β_a et β_c

sont les pentes de Tafel en logarithmes népériens, on a $b_a=2,3\beta_a$ et $b_c=2,3\beta_c$.

Chapitre 3

Chapitre 3 Résultats et interprétation

3.1 Microscopie électronique à balayage

Le MEB nous a permis d'avoir un aperçu sur l'état de surface des couches déposées. Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6360LV. Sa tension maximale est de 30kV et sa résolution peut arriver jusqu'à 50 nm. Les couches observées au MEB ont été préalablement métallisées avec de l'or pendant 30 secondes pour éviter les effets de charge. Les résultats de ces observations ont été rapportés sur la figure 3.1. Les films présentent une bonne adhésion au substrat et aucune fissure évidente n'a été observée.

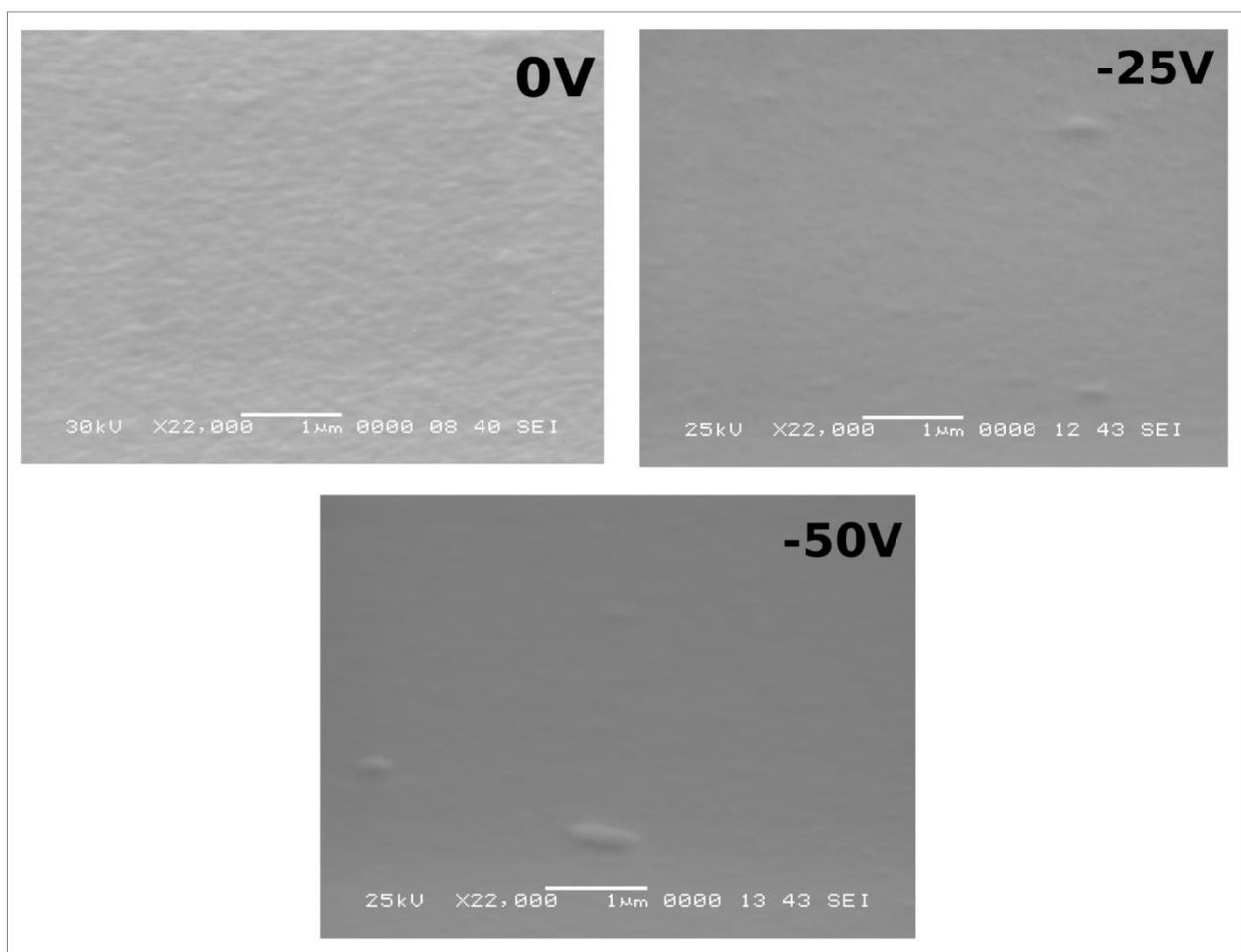


Figure 3.1 : Micrographies des différentes couches de ZrN déposées sous 0V, -25V et -50V.

Il apparaît d'après les images MEB que la morphologie des surfaces, des trois échantillons, est de structure granulaire. La différence est claire et révèle que la surface obtenue avec l'application d'une tension de polarisation au substrat, présente un aspect beaucoup plus lisse et compact que celui de la surface de la couche obtenue en l'absence de polarisation. Nous notons aussi que plus la polarisation négative augmente, plus la surface est lisse. En effet, la polarisation du substrat joue un rôle important pour diminuer la rugosité de la surface et augmenter la densité des couches.

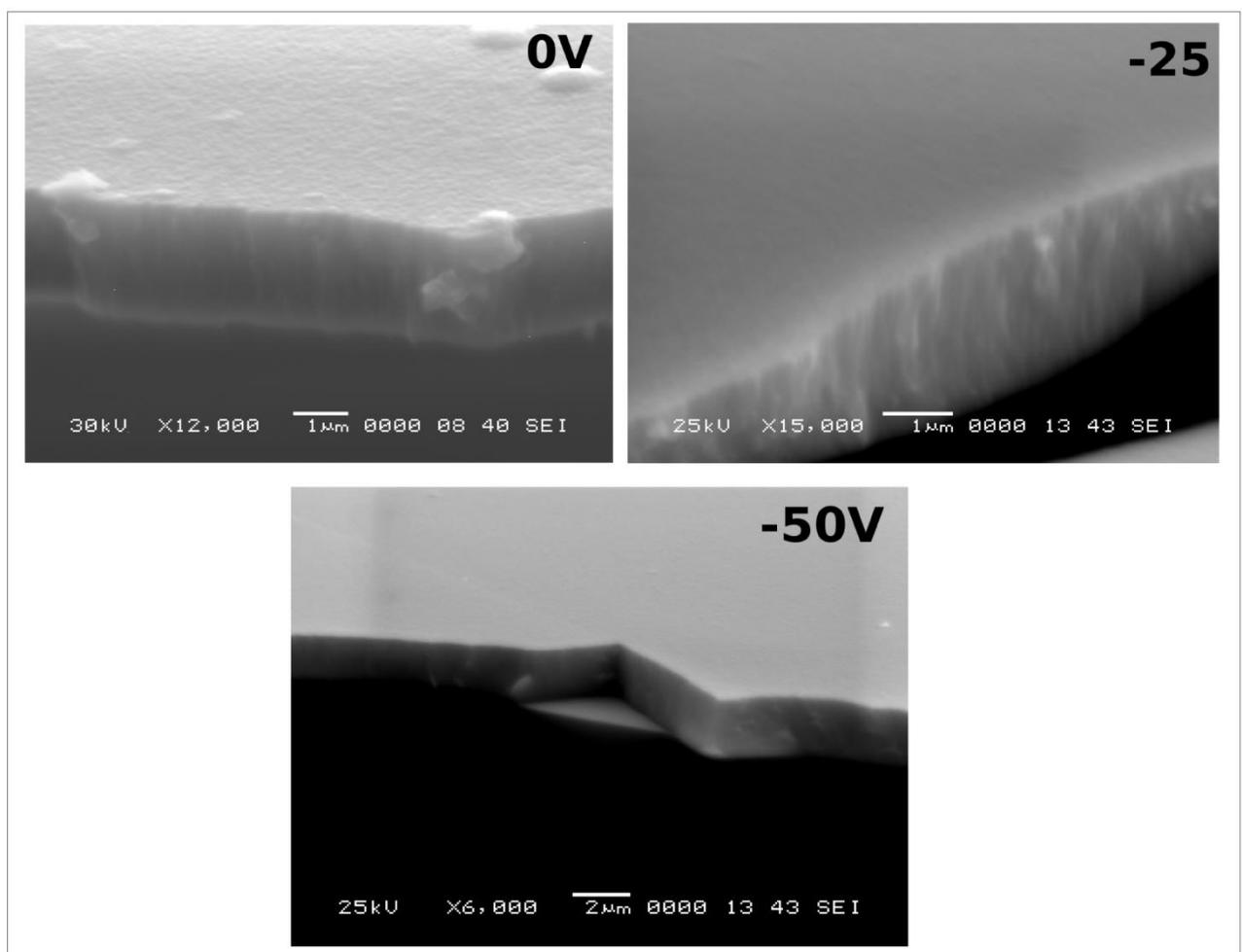


Figure 3.2 : Images MEB de la coupe transversale des couches ZrN déposées sous 0V, -25V et -50V.

La microscopie électronique à balayage (MEB) nous a aussi permis d'obtenir, après clivage des échantillons, des images de la coupe transversale des couches permettant la mesure de l'épaisseur d'après l'échelle calibrée fournie par les photos (Figure 3.2). Les épaisseurs mesurées ainsi que les vitesses de dépôt sont données dans le tableau 3.1.

Les couches de ZrN présentent une structure de type colonnaire. Avec une tension de polarisation croissante, la croissance cristalline en colonne devient restreinte et la microstructure évolue de la structure colonnaire à une structure granulaire plus dense. D'après JiCheng Ding et al, la grande mobilité des adatoms induits modifie les lacunes de la surface et permet aux adatoms de se diffuser parmi les colonnes de la structure [53].

Tableau 3-1 :Épaisseur et vitesse de dépôt des couches de ZrN en fonction de la polarisation du substrat

échantillon	ZrN 0v	ZrN -25v	ZrN -50v
épaisseur (µm)	2 ,10	1 ,50	2.03
Vitesse de dépôt (µ m/min)	0.070	0.050	0.067

Nous notons ainsi une forte influence de la polarisation du substrat sur l'épaisseur et donc sur la vitesse de dépôt. En effet, la tension de polarisation du substrat est directement liée à l'énergie des ions. Bubenzer a souligné que l'énergie des ions pouvait être exprimée en utilisant l'équation suivante [54] :

$$E = \frac{kV_b}{P^m}; 0 \leq m \leq 1, \quad \dots\dots\dots (3.1)$$

Où k est une constante, V_b la tension de polarisation du substrat, P la pression de la chambre et m le coefficient. Selon cette équation, l'énergie des ions est proportionnelle à V_b lorsque les

autres paramètres sont maintenus constants pendant le processus de dépôt. Etant donné que la tension des impulsions et le flux d'ions incident sur le film en croissance sont constants, une augmentation de V_b conduit à une augmentation de la mobilité de l'adatomet à des effets de bombardement ionique se traduisant par un effet d'arrachement des ions et une re-pulvérisation ultérieure des couches, qui pourrait jouer un rôle clé dans la baisse du taux de dépôt [55]. De toute évidence, il a été observé que la vitesse de dépôt diminuait fortement de 72,3 à 51 nm / min quand la tension de polarisation négative augmentait de 0 V à -25 V. Cela peut être lié à la re-pulvérisation de la couche déposée provoquée par le bombardement lourd par des ions énergétiques. Selon la formule ci-dessus, la tension de polarisation négative diminue, ce qui augmente l'énergie des ions. Cependant, lorsque le rendement de pulvérisation de la cible Zr est maximal, une augmentation supplémentaire de la tension de polarisation entraîne le bombardement d'ions lourds à la surface du film déposé, appelé processus de re-pulvérisation, et explique la diminution du taux de dépôt. Ou alors cela est tout simplement dû à la nitruration de la cible qui entraîne une baisse de pulvérisation de ZrN. Car il est bien connu que la vitesse de pulvérisation du métal est plus importante que celle du nitrure ou de l'oxyde correspondant. De -25 V à -50 V, le taux de dépôt a légèrement augmenté, ce qui n'est pas cohérent avec les indications des littératures [55-57]. Cela s'explique par le fait que l'effet de la mobilité de l'adatom est plus fort que celui du bombardement ionique [1].

3.2 Microscope à force atomique AFM

La figure 3.3 montre la morphologie des couches de ZrN déposés sur un substrat de verre à différentes tensions de polarisation négatives. Les rugosités des surfaces R_{ms} des couches ZrN sont présentées dans le tableau 3.2. La valeur de rugosité de surface R_{ms} atteint une valeur maximale d'environ 1,6 nm avec une tension de polarisation de -25V, même valeur trouver par Chun-Chun Lin et al [58]. Faut noter que les surfaces sont relativement lisses comparées aux autres résultats trouvés dans les littératures [59,60].

Généralement dans les cas de films pulvérisés avec une tension de polarisation négative, le transfert de quantité de mouvement à partir d'atomes ou de molécules ionisés incidents

augmente la mobilité d'adatoms [61] ce qui favorise la formation d'une surface lisse.

Tableau 3-2 : rugosité de surface pour les films de ZrN déposés à des tensions de polarisation des substrats de 0 V, -20 V et -50V.

échantillon	0V	-25V	-50V
Rms	<u>0,7 nm</u>	1.6nm	1.1 nm

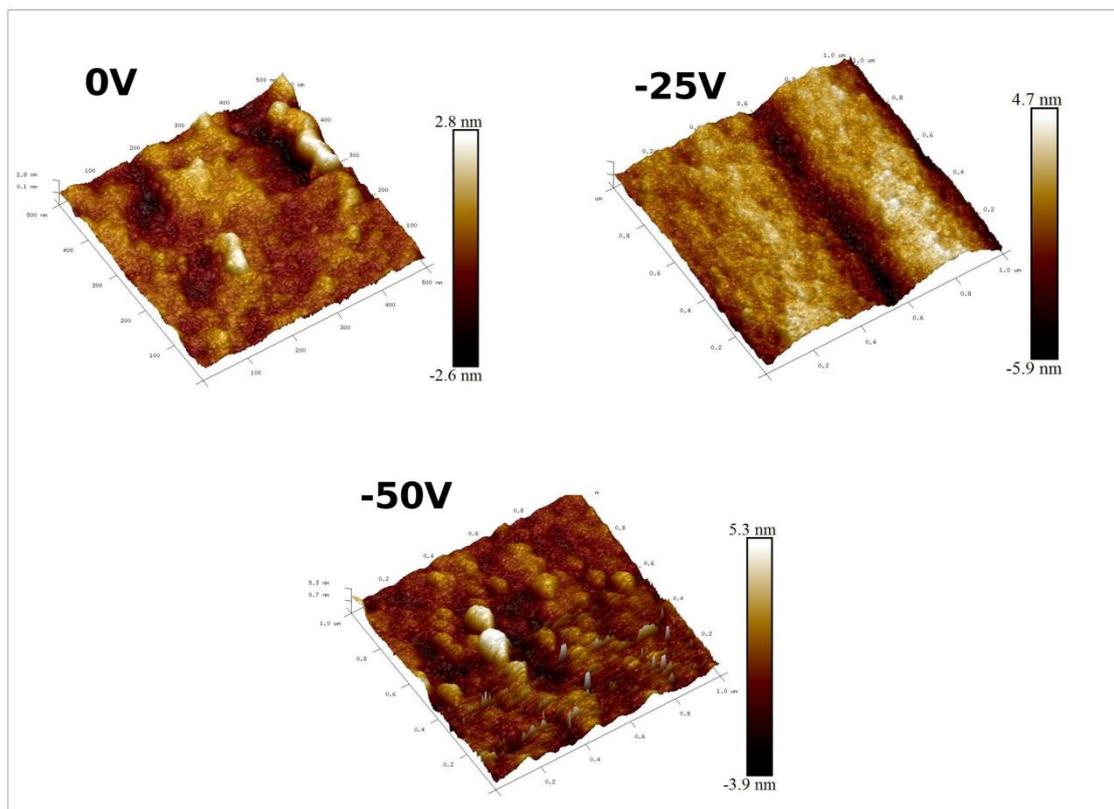


Figure 3.3 : Images AFM des couches ZrN à des tensions de polarisation des substrats de 0 V, -20 V et -50V.

3.3 Diffractométrie de rayons X (DRX)

Pour étudier la structure cristalllographique des couches déposées et pour mesurer la taille des cristallites, nous avons utilisé un diffractomètre de marque BRUKER et modèle AXE D8 ADVANCE. La source de rayons X est une anticathode de cuivre ($K\gamma=1.5406 \text{ \AA}$) fonctionnant sous une puissance de 2200W. La plage d'acquisition du diffractomètre est située entre 20° et 80° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01° et son angle d'incidence minimale est de 0.1° .

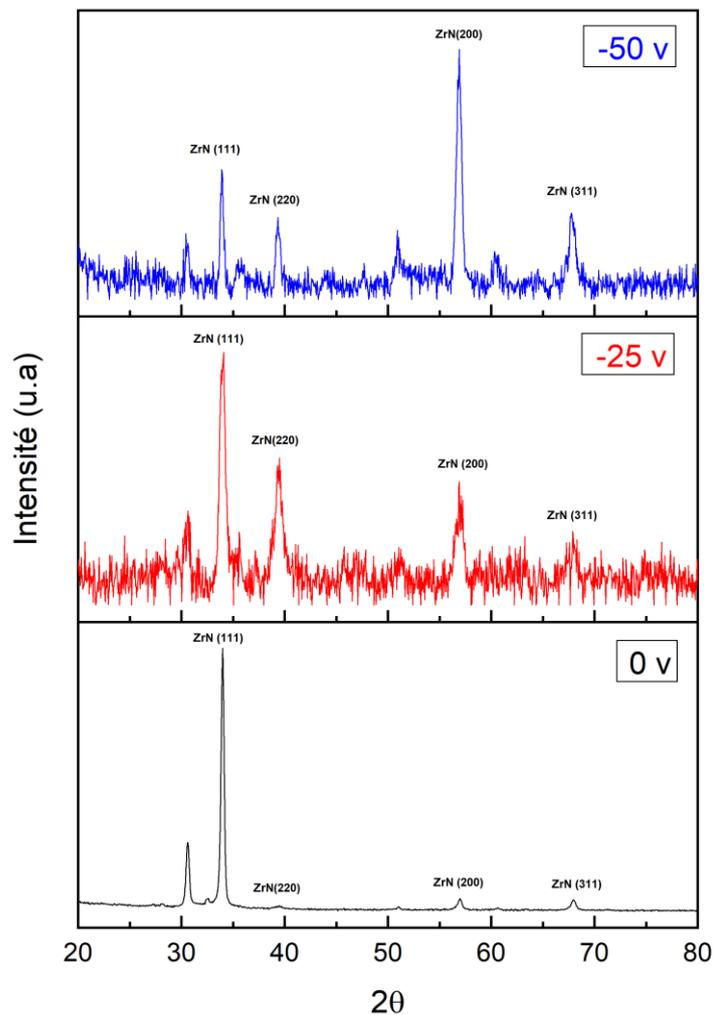


Figure 3.4 : Diagrammes DRX des couches ZrN déposées avec trois tensions de polarisation du substrat.

La Figure 3.4 représente les diffractogrammes enregistrés pour les couches de ZrN déposées sous une pression de 10 mTorr, une puissance de 150W et des polarisations du substrat de 0V, -25V et -50V.

Ces diffractogrammes montrent bien que les couches déposées sont cristallines. Les phases présentes et les plans des couches ont été identifiés en comparant les pics de diffractions avec ceux des fiches ASTM (normes publiés par l’American Society for Testing and Materials). En annexe

Pour les trois conditions, nous avons noté la présence d'une seule phase ZrN qui cristallise dans le système cfc. Nous remarquons pour 0 V la présence de 4 pics situés aux angles 30,6°, 39,5°, 56,9° et 68° attribués respectivement aux plans (111), (200), (220) et (310). Nous notons aussi que l’orientation privilégiée est (111) correspondant au pic le plus intense. Cette direction est la même pour les couches déposées à -25V. Par contre à 50V nous notons que la direction privilégiée est la direction (220).

En conclusion, l’application de la polarisation au substrat a une influence sur l’orientation préférentielle des couches déposées.

La texture cristallographique :

Le calcul du coefficient de texture par le biais de l’équation (2.2) permet de bien observer la présence (ou l'absence) d'orientation préférentielle dans nos couches polycristallines.

$$T_{c(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_{(h'k'l')} \frac{I_{(h'k'l')}}{I_0(h'k'l')}} \dots\dots\dots (2.2)$$

Avec

I: L’intensité expérimentale.

I_0 : L'intensité théorique.

n : le nombre de pics.

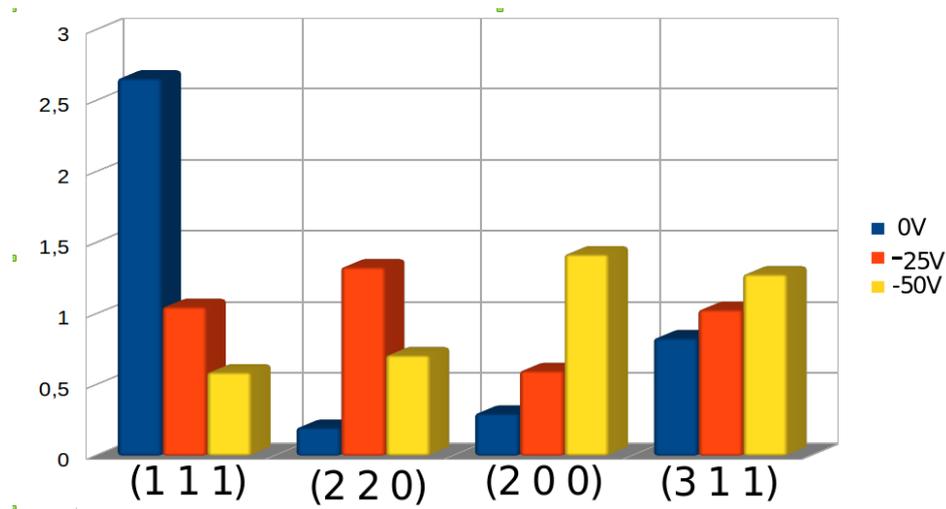


Figure 3.5 : Les coefficients de texture Harris calculés, T_c (hkl), de (111), (200) et (220) (311) des couches ZrN par rapport à la tension de polarisation.

Le graphe de la figure 3.5 démontrant une forte dépendance de la texture du film avec la tension de polarisation négative appliquée au substrat. Notant qu'avec l'augmentation de la polarisation négative, l'augmentation du coefficient de texture du plan (2 0 0) a été constatée, par contre le coefficient de texture correspondant (1 1 1) diminue.

On voit que l'orientation préférée de la couche de ZrN passe du plan (111) au plan (200) lorsqu'il y'a augmentions la tension de polarisation négative. Des changements similaires dans les orientations du revêtement ont également été rapportés à différentes tensions de polarisation dans d'autres travaux [62].

Le changement d'orientation privilégiée peut s'expliquer par un changement de contrainte dans les films. En effet une augmentation de la tension de polarisation négative produit une forte contrainte de compression résiduelle dans les films en raison du bombardement ionique énergétique [63]. Ainsi bien que la texture (1 1 1) doit être le plan prédominant, vu que il a la

plus faible énergie de surface dans ZrN [64] ainsi que dans tous les films de nitrure de métal de type NaCl, un changement est observé.

Pour calculer la taille des cristallites on utilise la loi de Scherrer :

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (2.1)$$

Où β est la LMH (largeur à mi-hauteur) (en rad) du pic DRX considéré ; λ est la longueur d'onde du rayonnement X incident et θ est l'angle du rayonnement incident par rapport à la surface de l'échantillon.

Le paramètre de maille a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$a(\text{ZrNcfc}) = \frac{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2 \sin \theta}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3-3 : Taille des cristallites et paramètre de maille

Polarisation appliquée (V)	Taille des cristallites d (nm)	a (Å)
0V	20,0	4,565
-25V	11,0	4,562
-50V	14,5	4,577

On remarque que la taille des cristallites varie avec la variation de la polarisation du substrat.

3.4 Spectroscopie Raman

L'effet Raman découle de changements induits par les vibrations dans la polarisabilité électronique d'un système moléculaire. Dans un cristal parfait cfc la structure de chaque ion est à un site de symétrie d'inversion et par conséquent les spectres Raman du premier ordre sont interdits [65]. Cependant, on sait que les revêtements PVD contiennent de nombreux défauts microscopiques, c'est-à-dire que des lacunes dans les sites des ions de métaux lourds ainsi que des sites d'ions azote plus légers sont présentes. Ces défauts réduisent la symétrie effective et certains déplacements atomiques d'atomes voisins ont des dérivées de polarisabilité de premier ordre non nulles. Le spectre Raman de premier ordre d'un cristal perturbé reflète la densité d'états pour les déplacements atomiques rendant Raman actifs par la présence d'impureté (défaut) [65].

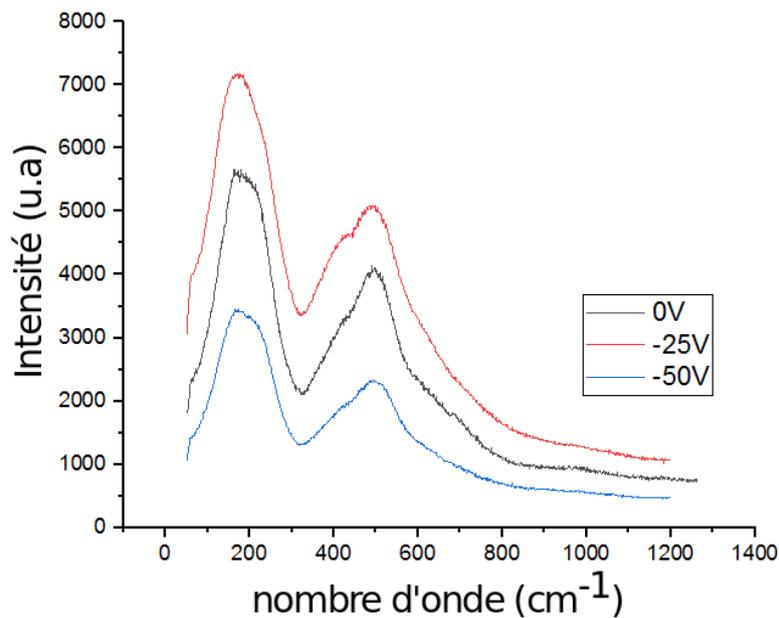


Figure 3.6 : Spectres Raman obtenus pour les films mince de ZrN

En effet, les spectres Raman de ZrN a déjà été rapportés [66], et il a été montré que ceux-ci traduisaient une superposition d'états de densité de phonons du premier et du second ordre,

correspondant généralement au modèle spectral attendu pour une phase cristalline de cfc contenant un "défaut".

Les films ont été caractérisés par spectroscopie Raman pour confirmer les résultats obtenus par diffraction X. Le spectre Raman des films de ZrN déposés par HiPIMS, comme le montre la figure 3.6, consiste en deux bandes larges centrées à 170 cm^{-1} dans la région acoustique, qui est dû aux vibrations des ions Zr lourds et dans la région optique à 490 cm^{-1} , qui est dû aux vibrations des ions N plus légers. Cela concorde avec les études Raman sur les films ZrN rapportées par Constable et al [67] et B. Subramanian al [68].

3.5 Nanoindentation

Le test de nanoindentation a été réalisé en utilisant un nanoindenteur de marque CSM sous une charge de 5mN avec un coefficient de poisson de 0,16. Ces tests nous permettent de connaître les deux caractéristiques mécaniques qui sont la dureté et le module de Young des couches minces de ZrN. Les valeurs obtenues de la dureté et du module d'Young sont représentées dans la figure 3.8. La figure 3.7 donne le déplacement de pénétration en fonction de la force appliquée.

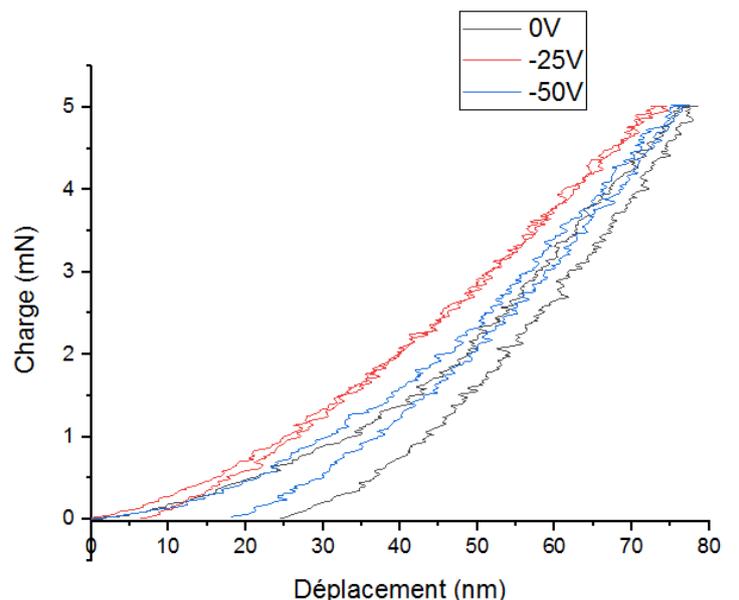


Figure 3.7 : le déplacement de pénétration en fonction de la force appliquée.

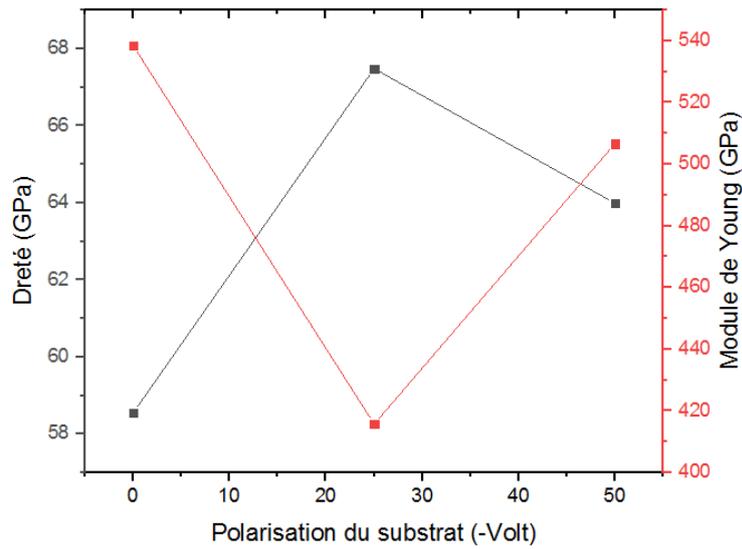


Figure 3.8 : Dureté et Module de Young des couches de ZrN en fonction de la polarisation appliqué

La dureté du film de ZrN augmente d'abord puis diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation. Lorsque la tension de polarisation est passée de 0 V à -25 V, l'augmentation de la dureté passe de 58 GPa à 67 GPa puis elle passe à 63 GPa pour une tension de -50V, ceci est attribué à une densification de structure et à une diminution de la taille des cristallites.

En effet la relation de Hall et Petch stipule que plus la taille de grains n'est petite, plus la taille de l'empilement des dislocations émises dans un plan est faible et plus la contrainte exercée en tête d'empilement est faible. Il faut donc une contrainte extérieure d'autant plus élevée pour déclencher la déformation plastique dans les grains adjacents. Expérimentalement comme par le calcul, on trouve la loi suivante, dite de Hall et Petch [69] :

$$\tau_y = \tau_i + \frac{k_y}{\sqrt{d}}$$

avec τ_y est la limite d'élasticité (en cisaillement) ; τ_i est la contrainte de cisaillement nécessaire au mouvement des dislocations dans le réseau parfait ; d est la taille de grains et k_y est une constante qui dépend du matériau, ou il est claire que plus la taille des grains augmente plus la limite d'élasticité diminue .Ce comportement est en accord avec le travail rapporté par plusieurs auteurs [70,71,72]. La diminution de la dureté des films déposés à une tension de

polarisation de -50 V à une valeur de 59 GPa, peut aussi être due au fait qu'un bombardement par des ions de très haute énergie induit une température plus élevée, ce qui favoriserait la croissance des cristallites [73]

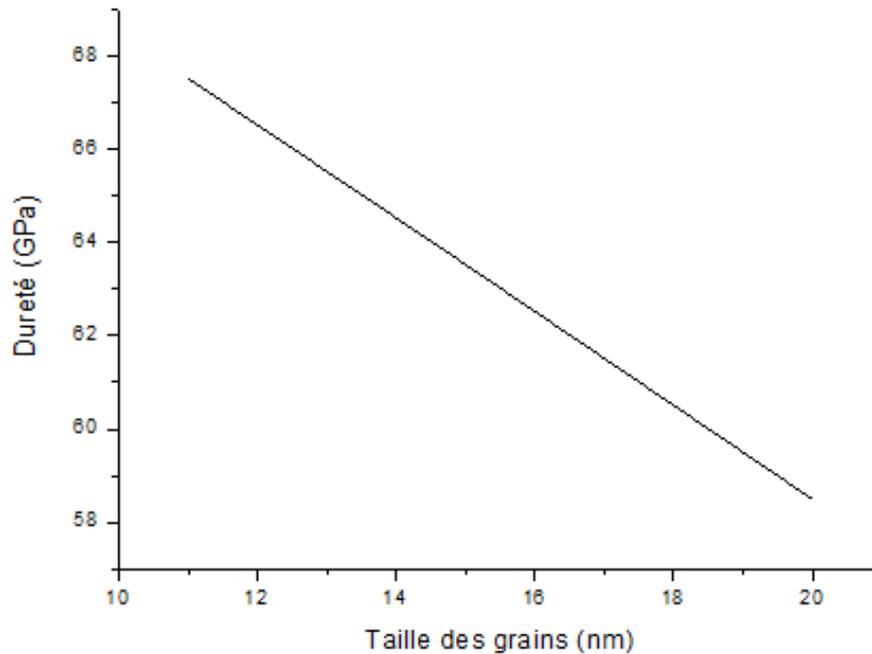


Figure 3.9 : Dureté en fonction de la taille des grains

La dureté est une mesure de base de la force tandis que le module élastique donne une mesure de la tendance du matériau à la déformation élastique. Les performances du contenu protecteur contre l'usure peuvent s'exprimer non pas par une valeur de dureté élevée, mais par les rapports H/E et H^3/E^2 . Le rapport H/E exprime une mesure de la limite élastique de déformation, ce qui est un bon indicateur de la déformation d'un film sans apparition de déformation permanente. L'importance de ce rapport est reconnue depuis longtemps dans la conception des engrenages où il est utilisé dans le cadre de ce que l'on appelle l'indice de plasticité [74, 75].

Le rapport H^3/E^2 (c'est-à-dire la déformation élastique à la rupture) est un paramètre

couramment utilisé pour évaluer la résistance à la déformation plastique et pour prévoir leur résistance à l'usure lors de contacts. Les films minces présentant des rapports H / E et H^3 / E^2 plus élevés devraient offrir la meilleure résistance à l'usure. Un rapport H^3 / E^2 élevé indique une résistance élevée des films minces à la déformation plastique et, partant, une résistance à l'usure élevée, ainsi qu'une faible rigidité. Les échantillons de cette étude montrent un rapport H^3 / E^2 très intéressant tel que présenté dans le tableau 3.4 et un rapport H^3 / E^2 maximal de 1,7 GPa est obtenu pour un échantillon obtenu pour -25 V .

Tableau 3-4 : rapport H^3 / E^2 et H / E .

Polarisation appliquée (V)	H / E	H^3 / E^2 (GPa)
0V	0,104	0,6
-25V	0,152	1,7
-50V	0,116	0,8

3.6 Electrochimie

Le test d'électrochimie a été effectué en utilisant une solution physiologique simulée à la salive (solution HANKS) .Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes potentiodynamiques $E=f(\log g(I))$, d'évaluer la densité de courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , le taux de corrosion et la résistance de polarisation.

La figure 3.10 montre les courbes de polarisation potentiodynamique de l'acier inoxydable non revêtu et des 3 échantillons d'acier revêtus par des couches de ZrN, tracées après une durée d'immersion de 8 heures à 37°C .

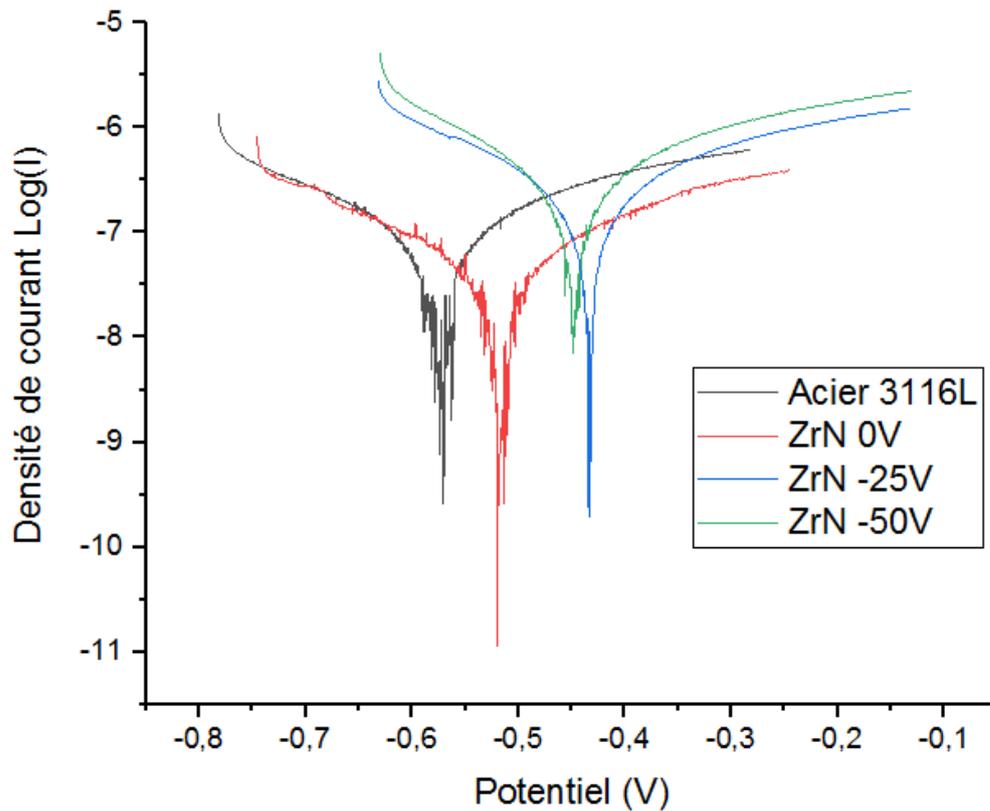


Figure 3.10 : Tracé potentiodynamique de ZrN de polarisation variable dans une solution HANKS.

Nous notons que la forme des courbes de polarisation des échantillons revêtus montre une tendance de variation similaire.

Les paramètres électrochimiques ont été obtenus par extrapolation des droites de Tafel pour chaque courbe de la figure 3.10. Le potentiel de corrosion E_{corr} et la densité de courant de corrosion i_{corr} représentent le point d'intersection de la pente cathodique (β_c) et la pente anodique (β_a). Les paramètres électrochimiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 3.5.

Il est aussi possible d'estimer l'efficacité de protection, P_i (%), qui est opposée à la porosité des films, et qui peut être calculée à l'aide de l'équation 1. [75]

$$P_i (\%) = (1 - i_{\text{corr}} / i_{0\text{corr}}) * 100 \dots\dots\dots (1)$$

Où i_{corr} et $i_{0\text{corr}}$ représentent la densité du courant de corrosion en présence et en l'absence de revêtement, respectivement.

La porosité a été calculée en utilisant la relation (2) [76].

$$P = \left(\frac{R_{ps}}{R_p} \right) \times 10^{-\Delta E_{\text{corr}}/b_a} \dots\dots\dots (2)$$

Où P est la porosité totale du revêtement, R_{ps} est la résistance de polarisation des substrats non revêtus, R_p est la résistance de polarisation du substrat revêtu, ΔE_{corr} la différence entre les potentiels de corrosion des substrats revêtu et non revêtu, pente anodique Tafel du substrat.

Tableau 3-5 : Paramètres électrochimiques déduits de la méthode de Tafel, pour l'acier non revêtu et les échantillons d'acier revêtus de ZrN en milieu physiologique (HANKS à 37°C).

Échantillon	Acier inox 316L	ZrN (0V)	ZrN (-25V)	ZrN (-50V)
I_{corr} (nA/cm ²)	52.758	20,466	112.407	229.983
E_{corr} (mV/ vs. SCE)	-574.03 mV/	-519,406 mV	-430.704 mV	-445.991 mV
β_c (mV/decade) vs. SCE	134.267	102,900	120.287	174.711
β_a (mV/decade) vs. SCE	134.267	102,9	120.287	174.711
R_p (Ω/cm ²)	553,25	1093,01	232,63	165,16
Vitesse de corrosion C_r (mpy)	0.023819	0,013029	0.071559	0.14641
Pi (%)	–	61,21	-113,06	-322,65
Porosité	–	0,149	0,153	0,62

Le potentiel de corrosion du substrat en acier est d'environ -574.03 mV/ vs. SCE. Le potentiel de circuit ouvert de chaque échantillon est approximativement au même endroit. Les potentiels de corrosion (E_{corr}) des échantillons revêtus ne sont que légèrement éloignés du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable, ce qui indique que la corrosion des échantillons revêtus de ZrN provient principalement de la dissolution du substrat métallique et non pas de la couche déposée de ZrN [77]. Le potentiel de corrosion étant une propriété thermodynamique du matériau du substrat, la variation d' E_{corr} n'est pas censée être très éloignée de celle de l'acier nu. [77]

La densité de courant de corrosion (i_{corr}) est un paramètre important pour évaluer la cinétique des réactions de corrosion, plus i_{corr} est petit, plus le taux de corrosion de l'échantillon revêtu est faible. Dans le présent test, la valeur obtenue de la densité du courant i_{corr} pour l'échantillon à 0V est inférieure à celle du substrat non revêtu. Les deux autres échantillons revêtus à -25V et -50V, la densité du courant i_{corr} est supérieur jusqu'à 4 fois de celle de l'acier inoxydable, ceci peut-être dus à des contraintes internes élevées dans le revêtement, ou des pores qui pourraient laisser apparaître une corrosion galvanique, l'application de la polarisation à l'échantillon pendant le dépôt pourrait générer des films plus denses, mais pourrait également impliquer des pores et des fissures permettant la diffusion de l'électrolyte vers la surface de l'acier, contribuant ainsi à augmenter le taux de corrosion [78]. H.P. Feng et al. [79] ont rapporté que l'énergie cinétique de particules, telles que des atomes pulvérisés ou d'autres particules de haute énergie, affecte les films déposés par pulvérisation cathodique et bombarde la surface du film en croissance. Les revêtements PVD sont toujours soumis à la contrainte résiduelle en compression.

En effet coefficient de dilatation thermique de ZrN est de 7.24×10^{-6} [77], tandis que celui de l'acier inoxydable est de 10.4×10^{-6} . Cette différence d'expansion thermique peut entraîner des contraintes de compression dans les films lorsque les échantillons sont refroidis après le dépôt. Sous l'effet synergique des contraintes résiduelles en compression et des contraintes thermiques, des fissures se forment sur le revêtement de ZrN lorsqu'il est soumis à un test

potentiodynamique. Hovsepian et al. ont indiqué que le dépôt de revêtements PVD aboutissait presque toujours à générer un état de contrainte de compression dans les revêtements et que la fissuration par corrosion sous contrainte était favorisée dans un environnement agressif, entraînant une grave défaillance de la corrosion. [80,81]

Nous remarquons aussi que plus la polarisation négative augmente plus la valeur de i_{corr} augmente, la résistance de polarisation, calculée par l'équation de Stern-Geary (2.3), est dispropotionnelle à la densité du courant (i_{corr}), par contre le taux de corrosion et la porosité sont proportionnel à la densité du courant i_{corr} .

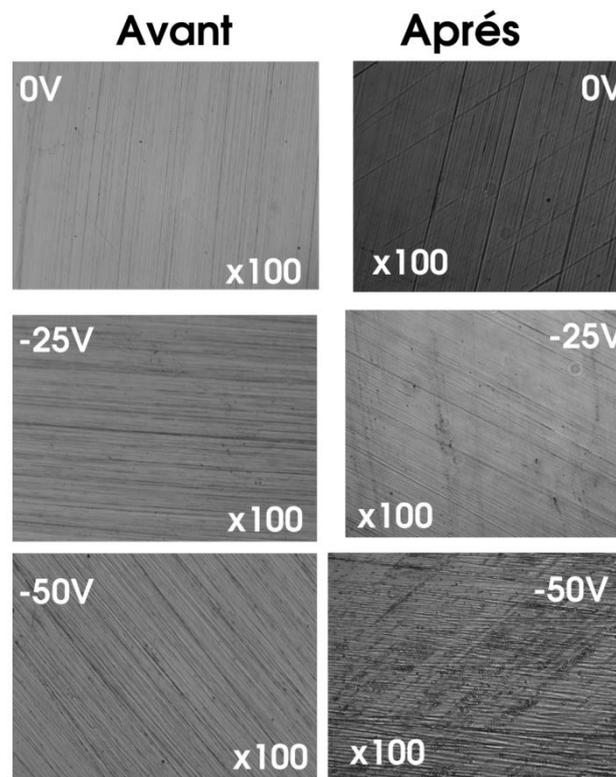


Figure 3.11: observation optique des échantillons avant et après test électrochimique.

Conclusion

Ce travail de recherche a été entrepris pour étudier des couches minces de nitrure de zirconium déposées par le procédé HIPIMS pour des applications biomédicales. Il a pour objectif d'optimiser le procédé en déposant des couches de ZrN de qualité, bien adhérentes, denses et lisses.

Pour ce faire nous nous sommes intéressés à l'effet d'un seul paramètre de dépôt : la polarisation négative des substrats.

Ce travail accompli a été rendu possible grâce aux nombreuses méthodes de caractérisation des couches minces de nitrure de zirconium déposées par pulvérisation magnétron à haute puissance et impulsion (HiPIMS) sur l'acier inoxydable 316L.

Les résultats sont résumés comme suit :

La polarisation des échantillons durant le dépôt a un effet clair et prononcé sur les propriétés physiques et chimiques des couches ZrN, quand la polarisation négative des substrats augmente les surfaces observées par microscopie électronique à balayage présentent un aspect plus lisse et compact. Les couches de ZrN présentent une structure de type colonnaire.

La vitesse de dépôt diminue fortement de 72,3 à 51 nm/min quand la tension de polarisation négative augmente de 0V à -25V. Cela peut être lié à la densification des couches déposées provoquée par le bombardement lourd par des ions énergétiques.

Les valeurs de rugosité de l'ordre du nanomètre mesurée à l'aide d'un microscope à force atomique confirment que les surfaces des couches sont relativement lisses .

Les couches ZrN déposées ont montré une nature polycristalline avec une structure cfc, observées à partir de la DRX, avec la présence d'une seule phase (ZrN) confirmée par spectroscopie Raman

Lorsqu'il y'a augmentations de la tension de polarisation négative, un changement de l'orientation préférentielle du plan (111) vers le plan (200) est observée. Une variation de la taille des cristallites a aussi été observée de même pour le paramètre de la maille qui prend une valeur minimum de 4,562 pour -25V.

Les couches de ZrN déposée par ce procédé présentent des valeurs de dureté qui classe les couches déposées comme revêtements super durs, en effet les duretés obtenues sont entre 58 et 67 GPa. La variation de celles-ci est proportionnelle à la valeur de la taille des grains. Les valeurs du module de Young sont comprises entre (562GPa et 422 GPa).

L'étude électrochimique a montré que l'échantillon qui présente une couche protectrice est celui déposé sans polarisation du substrat durant le dépôt. En effet, la valeur obtenue de la densité du courant i_{corr} pour l'échantillon à 0V est inférieure à celle du substrat non revêtu.

Références bibliographiques

- [1] JohanBöhlmark, Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering ,Linköping Studies in Science and Technology Dissertation No. 1014 ,ISSN: 0345-7524
- [2] C. Donnet, and A Erdemir, Surf. Coat. Technol. 76 (2004) 180-181,
- [3] L. Martinu, and D. Poitras, J. Vac. Sci. Technol. A 18, (2000)
- [4] Erik Wallin, Alumina Thin Films From Computer Calculations to Cutting Tools, Linköping Studies in Science and Technology Dissertation No. 1221. 59, ISSN: 0345-7524
- [5] P.J. Kelly, R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications . Vacuum 56 (2000) 159-172
- [6] Behrisch R, editor. Sputtering by particle bombardment. In: Applied Physics, vol. 47, Berlin: Springer, 1981.
- [7] Townsend PD, Kelly JC, Hartley NEW. Ion Implantation, Sputtering and their Applications. London: Academic Press, 1976.
- [8] Jean-Loup Delcroix, Abraham Bers , Physique des plasmas 1, Inter Editions / CNRS Editions , 375 (1994) 1-2.
- [9] D. L. Smith, Thin Film Deposition, Principles and Practice, McGraw-Hill, New York (1995)
- [10] W. R. Grove, On the Electro-Chemical Polarity of Gases, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 142, 87 (1852)
- [11] P. Sigmund, Phys. Rev. 184, 383 (1969)
- [12] Musil J, Kadlec S. Vacuum 40 (1990).
- [13] Adibi F, Petrov I, Greene JE, Hultman L, Sundgren JE. J Appl Phys 1993;73(12):8580-9.
- [14] Nyaiesh AR. Thin Solid Films 86 (1981).
- [15] Savvides N, Window B. J Vac Sci Technol A 4 (1986).
- [16] Sproul WD. Vacuum 51 (1998).
- [17] Bunshah RF, Juntz RS. J Vac Sci Technol 9 (1972).
- [18] Hecht RJ, Mullaly JR. J Vac Sci Technol 12 (1975)

- [19] Kelly PJ, Arnell RD. Surf Coat Technol 97 (1997) 595-602.
- [20] O'Brien J. 'The production of porous and chemically reactive coatings by magnetron sputtering.' PhD Thesis, University of Salford, (1998).
- [21] V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 122 (1999).
- [22] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, Thin Solid Films (2000) .
- [23] V. Kouznetsov, U.S. Patent No. 6,296,742 B1 (2001)
- [24] B.M. DeKoven, P.R. Ward, and R.E. Weiss, D.J. Christie, R.A. Scholl, W.D. Sproul, F. Tomasel, and A. Anders, Proceedings of the 46th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 158 (2003)
- [25] W.D. Sproul, D.J. Christie, and D.C. Carter, Proceedings of the 47th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters, 96 (2004)
- [26] J. Alami, Dissertation No 948, Linköping Studies in Science and Technology (2005)
- [27] J. Alami, P.O.Å. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, and U. Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A 23 (2005) 278.
- [28] A.P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, and U. Helmersson, Proceedings of the 45th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 328 (2002)
- [29] S.P. Bugaev, N.N. Koval, N.S. Sochugov, and A.N. Zakharov, Proceedings of the XVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, 1074 (1996)
- [30] W.D. Sproul, D.J. Christie, and D.C. Carter, Thin Solid Films 491 (2005).
- [31] W. Lengauer, Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides, in: R. Riedel (Ed.), Handbook of Ceramic Hard Materials, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [32] D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes, A. Fernandez, J.C. Sanchez-Lopez, Appl. Surf. Sci. 276 (2013) 121–126.
- [33] E. Silva, M.R. Figueiredo, R. Franz, R.E. Galindo, C. Palacio, A. Espinosa, S.V. Calderon, C. Mitterer, S. Carvalho, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 2134–2141.

- [34] Hauert, R.;Patscheider, J. *Advanced Engineering Materials*, 2 (2000) 247-259.
- [34] F.-H. Lu, W. Z. Lo, Degradation of ZrN films at high temperature under controlled atmosphere, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22 (2004) 2071.
- [36] M. Del Re, R. Gouttebaron, J.-P. Dauchot, P. Leclere, G. Terwagne, M. Hecq, *Surf. Coat. Technol.* 174 (2003) 240–245.
- [37] Y.C. Xin, C.L. Liu, K.F. Huo, G.Y. Tang, X.B. Tian, P.K. Chu, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2554–2557.
- [38]D. Craciun , G. Socol , G. Dorcioman , D. Simeone , D. Gosset , S. Behdad , B. Boesl , V. Craciun , "Ar ions irradiation effects in ZrN thin films grown by pulsed laser deposition " ,*Applied Surface Science* 336 (2015) 129–132 .
- [39] Al-Shareef H N, Chen X, Lichtenwalner D J and Kingon A I *Thin Solid Films* 280 (1996).
- [40] Streit M and Ingold F *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005).
- [41] Endo M Nakane H and Adach H *Applied Surface Science*, 94 (1996).
- [42] P.L. Brown, E. Curti, B. Grambow. *Chemical Thermodynamics of Zirconium*, Elsevier (2005).
- [43] JCPDS-International Center for Diffraction data, 1998.
- [44] K.A. Gruss , T. Zheleva a R.F. Davis , T.R. Watkins ,*Characterization of zirconium nitride coatings deposited by cathodic arc sputtering* ,Elsevier (1998) 115–124
- [45] Larijani, M.M., Tabrizi, N., Norouzian, Sh., Jafari, A., Lahouti, S., Haj Hosseini, H. and Afshari, N., Structural and mechanical properties of ZrN films prepared by ion beam sputtering with varying N₂/Ar ratio and substrate temperature, *Vacuum* 81(2006) 550-555 .
- [46] P.C. Johnson, H. Randhawa, *Zirconium nitride films prepared by cathodic arc plasma deposition process*, *Surf. Coatings Technol.* 33 (1987) 53–62
- [47] D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, P.H. Mayrhofer, Phase stability and alloy-related trends in Ti – Al – N , Zr – Al – N and Hf – Al – N systems from first principles, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1698–1704.
- [48] N. Ghafoor, L.J.S. Johnson, D.O. Klenov, J. Demeulemeester, P. Desjardins, I. Petrov, et al., *Nanolabyrinthine ZrAlN thin films by self-organization of interwoven single-crystal cubic*

and hexagonal phases, *APL Mater.* 1 (2013).

[49] C. R. Brundle, C. A. Evans Jr, S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, USA (1992).

[50] H. Bubert and H. Jenett , "Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications", 2002, ISBN :3-527-30458-4

[51] J. Menghani, K. B. Pai, M.K. Totlani, N. Jalgoankar *Corrosion and Wear Behavior of ZrN Thin Films*, *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol III* ,London, U.K.(2010) .

[52] Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research*, 19 (2004).

[53] JiCheng Ding, ChangWei Zou, QiMin Wang, KunZeng and SiCheng Feng "Effect of Bias Voltage on the Microstructure and Hardness of Ti-Si-N Films Deposited by Using High-power Impulse Magnetron Sputtering " , *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 68, No. 2 (2016) 351~356

[54] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt and P. Koidl, *J. Appl. Phys.* 54, 4590 (1983).

[55] X. F Tang, F. Luo and F. Ou, *Appl. Surf. Sci.* 259, 448 (2012).

[56] Y. J. Zhang, Y. Z. Yang and Y. H. Zhai, *Appl. Surf. Sci.* 258, 6897 (2012).

[57] V. N. Zhitormirsky, L. Rapoport and R. L. Boxman, *Surf. Coat. Technol.* 133, 114 (2000).

[58] Chun-Chun Lin , Jyh-Wei Lee , Ku-Ling Chang , Wei-Jen Hsieh , Chih-Yuan Wang , Yee-Shyi Chang , Han C. Shih , *The effect of the substrate bias voltage on the mechanical and corrosion properties of chromium carbide thin films by filtered cathodic vacuum arc deposition* ,*Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2679 – 2685 .

[59] M.A. Auger, J.J. Araiza, C. Falcony, Osanchez, J.M. Albella, *Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique* ,*Vacuum* 81 (2007) 1462–1465.

[60] C. Ramoul, N. E. Beliardouh, R. Bahi, C. Nouveau, A. Djahoudi & Michael J. Walock , *Surface performances of PVD ZrN coatings in biological environments* ,*Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces* ,ISSN: 1751-5831

- [61]. M.A. Moreira, I. Doi, J.F. Souza, J.A. Diniz, *Microelectron. Eng.* 88, (2011) 802–806
- [62] Z. Y. Wang, X. Sheng and X. C. Liu, *Acta. Metall. Sin.* 5, 540 (2014).
- [63] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226, 1692 (1993).
- [64] L. Hultmann, J.-E. Sundgren, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 536.
- [65] G.P. Montgomery Jr., M.V. Klein, B.N. Ganguly, R.F. Wood, *Phys. Rev. B* 6 ,10 (1972) 4047.
- [66] W. Spengler, R. Kaiser, *Solid State Commun.* 18 (1976) 881.
- [67] C. P. Constable, J. Yarwood, and W. D. Munz, *Surf. Coat. Tech.* 155 (1999) 116-119.
- [68] B. Subramanian, V. Swaminathan , and M. Jayachandran "Microstructural, Tribological and Electrochemical Corrosion Studies on Reactive DC Magnetron Sputtered Zirconium Nitride Films with Zr Interlayer on Steel",*Met. Mater. Int.*, Vol. 18, No. 6 (2012), 957~964.
- [69] Anne-Françoise Gourgues-Lorenzon, Jean-Marc Haudin, *Matériaux pour l'ingénieur* ,(2010) ISBN 978-2-911256-17-2.
- [70] Y. J. Zhang, Y. Z. Yang and Y. H. Zhai, *Appl. Surf. Sci.* 258, (2012).
- [71] Z. T. Yang, B. Yang, L. P. Guo and D. J. Fu, *J. Appl. Phys.* 473, 437 (2009).
- [72] Q. H. Kong, Li Ji, H. X. Li, X. H. Liu and H. D. Zhou, *Mater. Sci. Eng. B* 176, 850 (2011).
- [73] J. W. Lee, S. K. Tien and Y. C. Kuo, *Thin Solid Films* ,494, 161 (2006) .
- [74]. Fildes, J.M., Meyers, S.J., Mulligan, C.P., and Kilaparti, R., *Wear*, vol. 302 (2013) 1040.
- [75] A. Chatterjee , S. Jayaraman , J.E. Gerbi , N. Kumar, J.R. Abelson, P. Bellon , A.A. Polycarpou, J.P. Chevalier, "Tribological behavior of hafnium diboride thin films"
- [76] N. Madaoui , N. Saoula , K. Kheyar , S. Nezar , R. Tadjine , A. Hammouche , and S. Belhousse "The Effect of Substrate Bias Voltage on the Electrochemical Corrosion Behaviors of thin Film Deposited on Stainless Steel by r. f Magnetron Sputtering " ,*Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, Vol. 53, No. 3 (2017) 527–533 .
- [77] J. Menghani, K. B. Pai, M.K. Totlani, N. Jalgoankar, "Corrosion and Wear Behavior of ZrN Thin Films " *Proceedings of the World Congress on Engineering 2010 Vol III WCE* (2010) London, U.K.

- [78]. Caicedo, J.C., Amaya, C., Yate, L., et al. *Appl. Surf. Sci.* Vol. 256 (2010) 2876.
- [79]. Feng, H.P., Hsu, C.H., Lu, J.K., and Shy, Y.H., *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 347 (2003) 123.
- [80] Bharat Bhushan, *Introduction to tribology*, John Wiley and sons inc, ISBN 0471-15893-3
pg 234
- [81] Jia-Hong Huang, Fan-Yi Ouyang, Ge-Ping Yu, "Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel
Surface & Coatings Technology, 201, (2007) 7043–7053 .

Annexe

Name and formula

Reference code: 01-074-1217

Compound name: Zirconium Nitride
Common name: Zirconium(III) nitride
ICSD name: Zirconium Nitride

Empirical formula: NZr
Chemical formula: ZrN

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225

a (Å): 4.6300
b (Å): 4.6300
c (Å): 4.6300
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 7.04
Volume of cell (10⁶ pm³): 99.25
Z: 4.00
RIR: 8.40

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Corrosion
ICSD Pattern
Inorganic

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 026950
Creation Date: 01/01/1970
Modification Date: 01/01/1970
ICSD Collection Code: 026950
Test from ICSD: No R value given
Test from ICSD: At least one TF missing. Die Kristallstrukturen einiger binärer Carbide und Nitride
Calculated Pattern Original Remarks: Given space group was F23
Additional Patterns: See PDF 00-035-0753. b a (FM3-M). AX.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure: Becker, K., Ebert, F., *Z. Phys.*, **31**, 268, (1925)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.67313	33.496	100.0
2	2	0	0	2.31500	38.871	85.9
3	2	2	0	1.63695	56.143	45.7
4	3	1	1	1.39600	66.980	29.6
5	2	2	2	1.33657	70.385	12.5
6	4	0	0	1.15750	83.439	5.0

Stick Pattern