

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



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

Thème

**Propriétés tribo-mécaniques et optiques
des couches minces Al-Si**

Proposé et dirigé par :
Pr. M. A. DJEGHLAL
Mr. S.HASSANI

Etudié par :
Mohamed Amine GUERBOUKHA
Fella BOUCHARIF

Soutenu publiquement le 16 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	N. MESRATI	Professeur	ENP
Promoteur	M. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineur	K. ABADLI	Professeur	ENP
Examineur	F. HELLAL	Professeur	ENP

Promotion 2016

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



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

Thème

**Propriétés tribo-mécaniques et optiques
des couches minces Al-Si**

Proposé et dirigé par :
Pr. M. A. DJEGHLAL
Mr. S.HASSANI

Etudié par :
Mohamed Amine GUERBOUKHA
Fella BOUCHARIF

Soutenu publiquement le 16 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	N. MESRATI	Professeur	ENP
Promoteur	M. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineur	K. ABADLI	Professeur	ENP
Examineur	F. HELLAL	Professeur	ENP

Promotion 2016

ملخص:

هذه الدراسة تتناول تحضير وفحص الشرائح الرقيقة والتي تتكون أساساً من سليسيوم الالمنيوم ونيتروجين سليسيوم الالمنيوم والمحضرة بواسطة الرش المهبطي PVD قمنا تحديد خصائص الاحتكاك يعتبر مجال شامل ومفتوح. بحيث تتمركز العديد من الابحاث في إجراء تجارب حول الخواص الميكانيكية (صلابة، مرونة، المطاوعة، وتؤكد المتبقية الخ...) وخواص الاحتكاك. فمن هذا المنطق سطر جوهر موضوعنا الا وهو تحسين البنية المجهرية الغير متجانسة. وقد أجري توصيفا للمواد على نطاق ما يوفق مستوى تعزيز هذه المجهرية ولا سيما عن طريق، نانو تنلم و التشخيص بمجهر MET.

وقد أودعت طبقات الشرائح من خلال تغيير مستوى النيتروجين في غرفة من 0% إلى 50% نيتروجين. يظهر توصيف هذه الطبقات أن تكون طبقات غير متبلور، شفافة، مع صلابة بين 20 و 40 GPa، ومعامل الاحتكاك يتناقص مع زيادة مستويات النيتروجين.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، سليسيوم الالمنيوم، الرش المهبطي.

Abstract

This study focuses on the development and characterization of thin layers deposits of aluminum nitrides of silicon. The aim is to highlight the Tribo-mechanical and optical properties of these layers. This work includes a literature review which deals in its first chapter on generalities about thin films, particularly Al-Si-N coatings, and their elaboration techniques. Its second chapter studies the physical vapor deposition. An experimental study was performed in the second part of this thesis. The first chapter describes the experimental protocols adopted and the characterization methods used. The second chapter outlines the results and their discussions. The layers of Al-Si-N have been deposited by DC sputtering diode by varying the content of nitrogen in the chamber from 0% to 50%. The characterization of these layers shows that they are amorphous, transparent, with a hardness between 20 and 40GPa (depending on the nitrogen content), and a coefficient of friction that decreases with increasing levels of nitrogen.

Key words: thin layers, Al-Si-N, sputtering.

Résumé

Cette étude porte sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces de nitrures d'aluminium-silicium. L'objectif étant de mettre en évidence les propriétés tribo-mécaniques et optiques de ces couches. Ce travail comprend une première partie de synthèse bibliographique qui traite dans son premier chapitre des généralités sur les couches minces, particulièrement des revêtements d'Al-Si-N, et des techniques d'élaboration de ces dernières. Son second chapitre étudie les procédés de dépôt physique en phase vapeur. Une Etude expérimentale a été effectuée dans la deuxième partie de ce mémoire. Dans un premier temps le protocole expérimental adopté et les méthodes de caractérisation utilisées seront présentés. Ensuite, les résultats obtenus seront mis en évidence et discuter. Les couches d'Al-Si-N ont été déposées par pulvérisation cathodique diode DC en faisant varier le taux d'azote dans l'enceinte de 0% à 50%. La caractérisation de ces couches montre que ce sont des couches amorphes, transparentes, avec une dureté comprise entre 20 et 40GPa (selon le taux d'azote), et un coefficient de frottement qui diminue avec l'augmentation du taux d'azote.

Mots clés : couches minces, Al-Si-N, pulvérisation cathodique.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et le courage d'atteindre nos objectifs.

Nous remercions notre promoteur, le professeur M.A.DJEGHLAL de nous avoir donné la chance et l'honneur de travailler à ses côtés, mais aussi pour sa disponibilité et ses précieuses explications lors de nombreuses discussions constructives qui nous ont permis de progresser dans notre projet.

Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude à l'égard de Mr S.HASSANI pour nous avoir permis de réaliser ce travail au sein de la division « milieux ionisés et laser » du centre de développement des technologies avancée (CDTA) et pour avoir accepté de nous encadrer et de nous guider tout au long de notre étude.

Nous tenons à témoigner notre grande reconnaissance au personnel des laboratoires du CDTA.

Nous remercions vivement Mr K. ABADLI, Mr F. HELLAL et Mr N. MESRATI professeurs à l'ENP d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Il nous est agréable de remercier infiniment nos enseignants du département de métallurgie de l'ENP dont les enseignements sont la base de l'accomplissement de notre projet de fin d'étude.

Nous tenons aussi à exprimer notre sincère gratitude à tous ceux qui nous ont accompagnés, conseillés, soutenus ou aidés de près ou de loin durant ce travail.

Enfin, notre plus grande gratitude est à l'égard de nos parents qui nous ont toujours encouragés et qui sont la clé de toute réussite.

Table des matières

Liste des figures	07
Liste des tableaux	10
Liste des abréviations	11
Introduction générale.....	14
Partie A Synthèse Bibliographique	16
Chapitre I Couches minces	17
I. Introduction.....	18
II. Généralités	18
II.1. Définition	18
II.2. Historique	18
II.3. Principe de formation des couches minces	19
II.4. Interface revêtement - substrat	19
II.5. Revêtements durs en couches minces	19
II.6. Couches minces Al-Si.....	20
III. Techniques de dépôt en couches minces	24
III.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	25
III.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	27
IV. Conclusion	28
Chapitre II Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	29
I. Introduction.....	30
II. Notions de vide et de plasma	30
II.1. Production du vide	30
II.2. Types de pompes à vide	31
II.3. Mesure du vide	31
II.4. Le plasma	31
III. Etape d'un dépôt par PVD	32
IV. Classification des dépôts par PVD	32
IV.1. Evaporation sous vide	32
IV.2. Dépôt ionique	33
IV.3. Pulvérisation cathodique	34
V. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince déposée par PVD	41

VI.	Structure des dépôts PVD.....	42
VI.1.	Influence de la température de déposition et de la pression.....	42
VI.2.	Influence d'autres paramètres	43
VI.3.	Texture des dépôts.....	43
VI.4.	Défauts des dépôts.....	43
VII.	Utilisations possibles des revêtements PVD.....	43
VIII.	Domaines d'application	44
IX.	Avantages et inconvénients	45
X.	Conclusion	46
Partie B	Etude expérimentale	47
Chapitre III	48
Matériaux et techniques expérimentales	48
I.	Introduction.....	49
II.	Matériaux utilisés	49
II.1.	Substrats	49
II.2.	Cible Al-Si.....	52
II.3.	Les gaz utilisés	53
III.	Préparation des échantillons	53
III.1.	Préparation des substrats	54
III.2.	Nettoyage de la cible	56
IV.	Dispositif expérimental.....	56
IV.1.	Chambre de dépôt.....	57
IV.2.	Système de pompage	58
IV.3.	Mesure de pression.....	59
IV.4.	Procédure de dépôt.....	59
V.	Méthodes de caractérisation.....	61
V.1.	Diffraction des rayons X (DRX).....	61
V.2.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
V.3.	Microscopie optique	68
V.4.	Nano indentation	69
V.5.	Caractérisation tribologique	71
V.6.	Spectroscopie UV-Visible	75
VI.	Conclusion	78

Chapitre IV	Résultats et discussions.....	79
I.	Introduction.....	80
II.	Résultats des dépôts d'Al-Si et Al-Si-N	81
III.	Résultats de la microscopie électronique à balayage.....	82
IV.	Résultats de l'analyse DRX	85
IV.1.	Acier Z155.....	85
IV.2.	Acier 100C6	87
IV.3.	Conclusion.....	89
V.	Résultats des essais de nano-indentation	89
VI.	Résultats des essais tribologiques	96
VII.	Résultats de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)	101
	Conclusion générale.....	107
	Références.....	109
	Annexe.....	114

Table des figures

Figure I-1 Diagramme d'équilibre Al-Si [9].	20
Figure I-2 Partie riche en aluminium du diagramme de phase Al-Si[9].	21
Figure I-3 Diagramme isotherme du système Al-Si-N à 600°C [13].	22
Figure I-4 Microstructure du revêtement Al-Si sur acier [14].	24
Figure I-5 Classification des procédés de dépôts des couches minces [4].	25
Figure I-6 Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4].	26
Figure I-7 Principe du procédé PVD [7].	27
Figure II-1 Les domaine du vide.	30
Figure II-2 Classification des dépôts par PVD [25].	32
Figure II-3 Principe de l'évaporation sous vide (Sources d'évaporation à arc) [19].	33
Figure II-4 Principe du dépôt ionique [15].	34
Figure II-5 Principe de la pulvérisation cathodique [28].	35
Figure II-6 Principe de la pulvérisation cathodique diode [28].	35
Figure II-7 Courbe intensité potentiel aux bornes du dispositif de pulvérisation cathodique diode DC [15].	36
Figure II-8 Système de pulvérisation cathodique triode [19].	39
Figure II-9 Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles [19].	41
Figure II-10 Modèle de Movchan et Denshishin modifié par Thomton [19].	42
Figure III-1 Diffractogramme de l'acier Z155.	50
Figure III-3 Courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde du verre.	51
Figure III-4 Structure cristallographique du silicium: structure de bandes du silicium monocristallin (type diamant) [39].	52
Figure III-5 Diffractogramme de la cible Al-Si.	53
Figure III-6 Polisseuse semi-automatique.	54
Figure III-7 Bain à ultrasons.	55
Figure III-8 Dispositif expérimental de dépôt de couche mince par PVD diode DC.	56
Figure III-9 Schéma du dispositif pulvérisation cathodique.	57
Figure III-10 Chambre de dépôt (a) plasma amorcé (b) chambre ouverte.	57
Figure III-11 Principe de fonctionnement d'une pompe à palettes.	58
Figure III-12 Principe de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile.	59
Figure III-13 Représentation schématique des deux configurations de diffraction X : (a) Géométrie symétrique $\theta / 2\theta$, (b) Incidence rasante.	62
Figure III-14 Réfraction du rayonnement X.	63
Figure III-15 Configuration Bragg-Brentano[46].	65
Figure III-16 Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).	65
Figure III-17 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon[46].	66
Figure III-18 Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB[45].	67
Figure III-19 Dispositif de métallisation à l'or.	68
Figure III-20 Principe du microscope optique.	69

Figure III-21 (a) Section d'une indentation, (b) Courbe de charge/décharge sur Silice [50].	69
Figure III-22 Dispositif de nano indentation.	71
Figure III-23 Tribomètre bille – plan.	73
Figure III-24 Aspect d'un profil d'usure sur les surfaces des tôles.	75
Figure III-25 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	76
Figure III-26 Allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon ZnO/verre	77
Figure IV-1 Photo du dépôt d'Al-Si.	81
Figure IV-2 Photos des dépôts d'Al-Si-N (a) 5%N (b) 10%N (c) 20%N (d) 30%N (e) 50%N.	81
Figure IV-3 Porte substrat du MEB incliné à 45°.	82
Figure IV-4 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si sur un substrat de Silicium.	82
Figure IV-5 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (5%) sur un substrat de Silicium.	83
Figure IV-6 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (10%) sur un substrat de Silicium.	83
Figure IV-7 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (20%) sur un substrat de Silicium.	84
Figure IV-8 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (30%) sur un substrat de Silicium.	84
Figure IV-9 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (50%) sur un substrat de Silicium.	84
Figure IV-10 Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction du taux d'azote.	85
Figure IV-11 Diffractogramme de la couche d'Al-Si déposée sur un substrat d'acier Z155.	86
Figure IV-12 Diffractogrammes des couches d'Al-Si-N déposées sur un substrat d'acier Z155 à différents taux d'azote.	87
Figure IV-13 Diffractogramme de la couche d'Al-Si déposée sur un substrat d'acier 100C6.	87
Figure IV-14 Diffractogramme de la couche d'Al-Si-N à 5% d'azote déposée sur un substrat d'acier 100C6.	88
Figure IV-15 Diffractogrammes des couches d'Al-Si-N déposée sur un substrat d'acier 100C6 à différents taux d'azote.	89
Figure IV-16 Graphes de dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 0% d'azote.	90
Figure IV-17 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 0% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	90
Figure IV-18 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 5% d'azote.	91
Figure IV-19 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 5% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	91
Figure IV-20 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 10% d'azote.	92

Figure IV-21 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 10% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	92
Figure IV-22 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 20% d'azote.	93
Figure IV-23 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 20% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	93
Figure IV-24 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote.	94
Figure IV-25 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	94
Figure IV-26 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 50% d'azote.	95
Figure IV-27 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.	95
Figure IV-28 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.	96
Figure IV-29 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si-N à 30% d'azote sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.	97
Figure IV-30 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si-N à 50% d'azote sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.	98
Figure IV-31 Images de MEB montrant les sillons générés par la bille du tribomètre. (a) Al-Si-N à 30% d'azote et (b) Al-Si-N à 50% d'azote.	99
Figure IV-32 Images de microscopie optique montrant les sillons générés par la bille du tribomètre.	99
Figure IV-33 Image du MEB de la trace d'usure après essai tribologique sur la couche d'Al-Si-N à 30% d'azote.	100
Figure IV-34 Spectres de transmission optique des films Al-Si-N.	101
Figure IV-35 Détermination du gap d'énergie du substrat à 0% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	102
Figure IV-36 Détermination du gap d'énergie du substrat à 5% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	102
Figure IV-37 Détermination du gap d'énergie du substrat à 10% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	103
Figure IV-38 Détermination du gap d'énergie du substrat à 20% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	103
Figure IV-39 Détermination du gap d'énergie du substrat à 30% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	104
Figure IV-40 Détermination du gap d'énergie du substrat à 50% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv	104

Liste des tableaux

Tableau II-1 Etapes de formation d'une couche mince [17].	41
Tableau II-2 Domaines d'application des couches minces par PVD [20].	44
Tableau II-3 Avantages - Inconvénients des différents dépôts par PVD [15].	45
Tableau III-1 Tableaux des dimensions des échantillons d'aciers.	49
Tableau III-2 Composition chimique de l'acier Z155.	49
Tableau III-3 Composition chimique de l'acier 100C6.	50
Tableau III-4 Composition chimique d'un verre ordinaire.	51
Tableau III-5 Quelques chiffres clé de la cible utilisée de Al-Si.	52
Tableau III-6 Dépôt n°1 : 0% d'Azote (N2).	60
Tableau III-7 Dépôt n°2 : 5% d'Azote (N2).	60
Tableau III-8 Dépôt n°3 : 10% d'Azote (N2).	60
Tableau III-9 Dépôt n°4 : 20% d'Azote (N2).	60
Tableau III-10 Dépôt n°5 : 30% d'Azote (N2).	60
Tableau III-11 Dépôt n°6 : 50% d'Azote (N2).	61
Tableau III-12 Tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.	64
Tableau III-13 Paramètres des essais tribologiques.	75
Tableau IV-1 Synthèse des moyens de caractérisation utilisés.	80
Tableau IV-2 Taux des gaz injectés lors de chaque test.	81
Tableau IV-3 Récapitulatif de coefficient de frottement en fonction du taux d'azote. ...	98
Tableau IV-4 Evolution de la largeur du sillon en fonction du taux d'azote.	99
Tableau IV-5 Evolution de l'indice de réfraction en fonction du taux d'azote.	105

Liste des abréviations

Symbole	Unité S.I.	Désignation
a	m ²	aire
A	m ²	section
c _p	J.kg-1.K-1	chaleur massique à pression constante
d, D	m	diamètre
E	Pa	module de Young
F _k	N	force limite
F _N	N	force normale
F _t	N	force tangentiel
h	W.m-2.K-1	coefficient de transfert de chaleur
H	J.kg ⁻¹	enthalpie massique
HK	unité arbitraire	dureté Knoop
I	A	intensité du courant d'arc
k	W.m-1.K-1	conductivité thermique
K	∅	nombre adimensionné de Sommerfeld
l	m	longueur
L	N	charge
m	m ³ .min ⁻¹	débit volumique
M	kg.mol ⁻¹	masse molaire
P	W	puissance
Pr	∅	nombre adimensionné de Prandtl
q ⁿ	W.m ⁻²	flux thermique surfacique
r	m	rayon
Re	"	nombre adimensionné de Reynolds
T	K	température
U	V	tension d'arc
U _m	V	tension d'arc moyenne
v	m.s ⁻¹	vitesse
V	m ³	volume

We	\emptyset	nombre adimensionné de Weber
$\varepsilon\rho$	\emptyset	Degré d'étalement d'une lamelle
μ_s	\emptyset	coefficient adimensionné de frottement statique
μ_k	\emptyset	coefficient adimensionné de frottement dynamique
η	Pa.s	viscosité cinématique
η_{th}	\emptyset	rendement thermique
ρ	$kg.m^3$	masse volumique
σ	$N.m^{-1}$	tension de surface
σ_1	Pa	contrainte d'écoulement en compression

Introduction générale

La technologie moderne et ses applications dans divers environnements et sous de sévères conditions exigent l'utilisation de nouveaux matériaux. Leurs propriétés doivent satisfaire les ambitions technologiques et la réalisation de projets scientifiques très avancés avec exactitude. Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie.

C'est par sa surface que toute pièce interagit avec son environnement et qu'elle exerce sa fonction. Pour l'amélioration du comportement des matériaux en surface, la tendance est d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques d'élaboration de nouveaux matériaux et de traitements de surface. La protection des matériaux par des revêtements durs et anti-corrosion est la solution la plus indiquée. L'élaboration de matériaux sous la forme de films minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'application très variés. Le revêtement des matériaux massifs par un film protecteur prévient leur dégradation, qu'elle soit d'origine chimique (corrosion) ou mécanique (usure). C'est le cas, à titre d'exemple, des applications dans l'aéronautique, les biomatériaux et les outils de coupe.

Durant les dernières décennies, les revêtements en couches minces ($<1\mu\text{m}$) déposés par méthodes CVD (dépôt chimique en phase vapeur) et par PVD (dépôt physique en phase vapeur) n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels. Les propriétés de ces revêtements peuvent varier très largement, permettant la conception et la réalisation de nouveaux matériaux ainsi que des applications innovantes. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles, on citera entre autres, les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères. Selon les techniques utilisées, l'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Les alliages d'aluminium-silicium, particulièrement à la composition eutectique, sont souvent employés dans l'industrie automobile. Ils ont été développés en raison de leur bonne tenue en corrosion à haute température, et leur bonne réflectivité

L'objectif premier visé par notre présente étude est de mettre en évidence les propriétés tribo-mécaniques et optiques des couches minces Al-Si déposées par PVD. Le second objectif consiste à mettre en évidence l'influence de l'ajout d'azote (N_2) à différents pourcentages sur ces propriétés.

Notre mémoire s'articulera autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous aborderons quelques généralités sur les couches minces, plus particulièrement les couches Al-Si-N, et leurs méthodes d'élaboration (CVD et PVD).

Le deuxième chapitre sera entièrement dédié aux dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Nous étudierons le mécanisme de formation des couches déposées par ce procédé, avantages et inconvénients et ses domaines d'application. Une attention particulière sera portée sur la méthode de pulvérisation cathodique car c'est celle utilisée lors de notre étude.

Nous présenterons ensuite dans le troisième chapitre le protocole expérimental suivi, les matériaux utilisés et les techniques de caractérisation mécanique, structurale, tribologique et optique des couches minces que nous avons étudiées.

Les résultats expérimentaux concernant les propriétés des couches minces de nitrures d'aluminium-silicium seront exposés et discutés dans le quatrième et dernier chapitre.

Enfin, nous présenterons une conclusion générale retraçant l'ensemble des résultats obtenus ainsi que des perspectives.

Partie A

Synthèse Bibliographique

Chapitre I

Couches minces

I. Introduction

Les traitements de surface sont des procédés qui modifient les propriétés superficielles des matériaux. Cette modification permet de coupler les propriétés du matériau de cœur et du matériau de surface. Nous pouvons subdiviser ces traitements en deux grandes catégories qui sont : les traitements superficiels qui s'opéreront superficiellement à une profondeur variable et les revêtements qui sont des couches minces formées sur la surface d'un substrat. Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux couches minces et leurs techniques de dépôt.

II. Généralités

II.1. Définition

Une couche mince est une fine pellicule d'un matériau que l'on dépose sur un autre matériau appelé « substrat » dont l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle varie de quelques nanomètres à quelques micromètres, dans le but est de donner des propriétés particulières à la surface de ce substrat tout en bénéficiant de ses propriétés massives [1].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ceux sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus ces effets liés aux surfaces limites seront importants. En revanche lorsque l'épaisseur d'une couche mince franchira un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra négligeable et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures) et les polymères [2].

Il existe deux types de revêtements en couches minces :

- **Les revêtements de protection** : ils ont un rôle de protection du substrat. Parmi eux, on rencontre les films résistant à la corrosion, à l'usure ou à l'oxydation et les couches minces décoratives.
- **Les revêtements fonctionnels** : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, microélectronique ou magnétique spécifique [3].

II.2. Historique

Dans le domaine mécanique, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 60. Les recherches effectuées sur les propriétés des outils de coupe (résistance à l'usure, résistance à l'oxydation, durée de vie) ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments notamment l'aluminium Ti-Al-N. En microélectronique les premiers circuits intégrés sont apparus à la fin des années 50 utilisant grandement les matériaux en couches minces tels que des couches métalliques, des couches semi-conductrices et des couches d'oxydes diélectriques.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans des domaines d'application aussi variés que la mécanique avec les couches abrasives ou résistantes à l'usure, l'optique avec les couches réfléchissantes (miroirs), le domaine électrique avec les couches conductrices métalliques et la chimie avec les couches protectrices contre la corrosion.

A l'ère des nanotechnologies, les objectifs industriels actuels convergent vers une structuration des couches minces à une échelle nanométrique de plus en plus petite.

II.3. Principe de formation des couches minces

Tous les procédés d'élaboration sous vide des couches minces se font en trois étapes à partir d'une phase vapeur [4] :

- *Etape n°1* : Production des espèces ioniques, moléculaires ou atomiques appropriées.
- *Etape n°2* : Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- *Etape n°3* : Dépôt des espèces sur le substrat : la condensation sur ce même substrat soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide.

II.4. Interface revêtement - substrat

L'interface entre le revêtement et le substrat détermine l'adhérence du dépôt. Il existe quatre familles d'interfaces [5], réparties comme suit :

II.4.a. Interface de diffusion

Elle est caractérisée par un changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface accompagnée d'une variation graduelle des propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de dilatation). Ce type d'interface présente une bonne adhérence.

II.4.b. Interface pseudo diffusion

Elle est caractérisée par un changement graduel de la composition chimique durant le dépôt à la surface [5]. L'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition du revêtement et du substrat et dans les propriétés mécaniques.

II.4.c. Interface composée

Elle résulte de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Ce type d'interface nécessite une diffusion au préalable. La formation d'un nouveau composé peut provoquer des contraintes résiduelles mécaniques et éventuellement une formation de fissure à l'interface.

II.4.d. Interface abrupte

Elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat qui se fait sur une distance de 0.2 à 0.5nm. Ce type d'interface présente une très faible adhérence car elle est assurée, seulement, par les forces de Van Der Waals [5, 6].

II.5. Revêtements durs en couches minces

Les matériaux durs tels que Ti, Cr et Mo sont fortement utilisés sous forme de couches minces pour améliorer la résistance à l'usure des outils de coupe.

Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion car la quantité de matière déposée n'est pas très importante et ses propriétés sont excellentes.

Les métaux de transition les plus utilisés sont Ti, Cr, et Si. L'introduction de l'azote et du carbone permet l'obtention de nitrures et de carbures qui présentent des propriétés performantes. La durée de vie des pièces ainsi traitées peut-être augmentée d'un facteur 2 à 10 [7].

II.6. Couches minces Al-Si

Les alliages d'aluminium-silicium, particulièrement à la composition eutectique, sont souvent employés dans l'industrie de l'automobile [8]. Ils ont été développés en raison de leur bonne tenue en corrosion à haute température, et leur bonne réflectivité. Ces propriétés en font un revêtement de choix pour des applications sur les lignes d'échappement de voitures. Par ailleurs cette génération de revêtements répond très bien aux contraintes d'emboutissage à chaud de certaines nuances d'aciers au bore pour des pièces de structure destinées à l'industrie automobile [9] et cela pour leur faible densité relative à des matériaux traditionnels. Les propriétés mécaniques de tels alliages sont déterminées principalement par les constituants microstructuraux, les morphologies et les quantités de leurs phases intermétalliques [8].

II.6.a. Diagramme des phases Al-Si

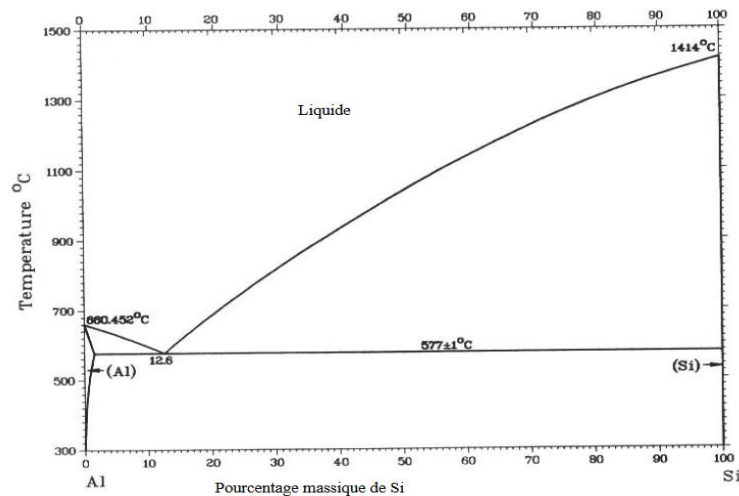
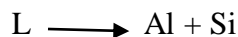


Figure I-1 Diagramme d'équilibre Al-Si [9].

Dans le système Al-Si, la solubilité solide de l'aluminium dans le silicium solide à toute température est presque nulle, la valeur maximum étant ~0.17% en poids, selon le diagramme des phases représenté sur la figure I-1. La solubilité maximale du silicium dans l'aluminium est 1,6 at.% à la température eutectique et est réduite à 0,05 at.% à 300°C. Il n'y a pas de composé intermétallique métastable dans ce système.

La transformation eutectique est la suivante :



Elle se déroule à 577 ° C à une composition d'environ 11,8% en Si (12,6% en poids)

Une partie riche en aluminium agrandie de la figure I-1 est illustrée dans la Figure I-2.

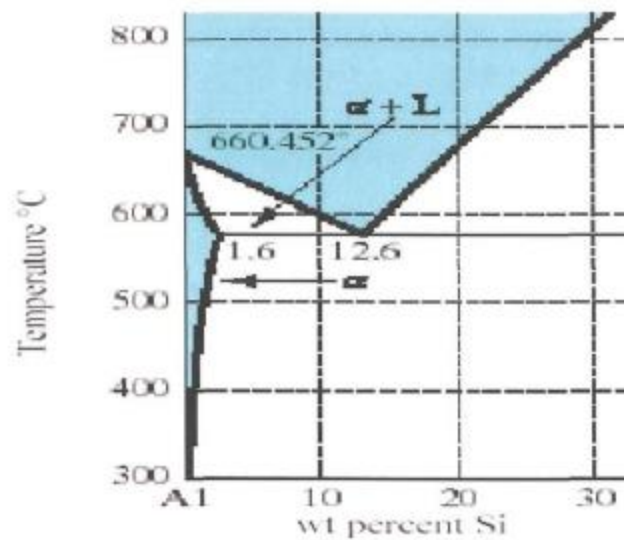


Figure I-2 Partie riche en aluminium du diagramme de phase Al-Si[9].

A partir de cette partie, il est possible de conclure qu'il n'y a pas de phase β de solution solide terminale et compte tenu de la dissolution, la phase secondaire est du silicium pur. Par conséquent, pour Al-Si, les alliages dont la composition est une structure eutectique de $\alpha + \text{Si}$ plutôt que $\alpha + \beta$ alors que l'eutectique est non-lamellaire et semble consister en flocons séparés. La plupart des alliages Al-Si couramment utilisés ont une composition quasi-eutectique car cela donne un point de fusion plus bas et rend les alliages plus économiques en fonction de la quantité de silicium, les alliages peuvent être divisés en trois groupes :

- Alliages hypoeutectiques avec une teneur en Si de 5-10%.
- Alliages eutectiques avec 11-13% de Si.
- Alliages hypereutectiques avec une teneur en Si de 14-20% [8].

II.6.b. Propriétés des couches Al-Si

Les alliages d'aluminium contenant du silicium comme élément d'alliage principal ont d'excellentes propriétés de coulabilité, soudabilité, conductivité thermique et une excellente résistance à la corrosion. En outre cet alliage garde ses propriétés physiques et mécaniques à haute température [8].

Résistance à la corrosion humide

L'aluminium pur a une excellente résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche barrière très mince (quelques nanomètres) et relativement stable d'alumine Al_2O_3 . Pourtant cette couche n'est plus stable et se dissout dans un milieu acide ($pH < 4$) ou basique ($pH > 10$) ce qui entraîne une corrosion généralisée dont la vitesse d'attaque est fonction de la composition du milieu. Par exemple, dans une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, la vitesse de dissolution de l'aluminium est de 7 mm/an et pourtant cette vitesse est de 0,01 mm/an dans une solution de même concentration d'acide sulfamique à température ambiante [10, 11].

Les revêtements en alliage Al-Si hypoeutectiques montrent aussi une plus faible résistance à la corrosion en milieu chloruré. Cette plus faible résistance se traduit par un comportement sacrificiel de ces revêtements par rapport au substrat en acier. Ainsi, Panossian et al. ont démontré que les revêtements Al-Si ne protègent les aciers de la corrosion atmosphérique qu'en présence de chlorures. Les seuls produits de corrosion mis en évidence sur les revêtements en alliage Al-Si exposés en milieu naturel (marin et industriel) sont le sulfate et l'hydroxyde d'aluminium, voire exclusivement l'hydroxyde d'aluminium pour des expositions longues (9 ans) en milieu marin [12].

II.6.c. Diagramme des phases Al-Si-N

Les diagrammes de phases Al-Si et Al-N représentés dans la figure I-3 montrent qu' AlN est la seule phase binaire stable.

Dans le système Si-N la seule phase stable de nitrure de silicium est rapportée à la stoechiométrie Si_3N_4 . On trouve le Si_3N_4 sous deux formes cristallographiques hexagonales :

$\alpha-Si_3N_4$ Et $\beta-Si_3N_4$. $\beta-Si_3N_4$ Est généralement considéré comme la forme stable du Si_3N_4 [13].

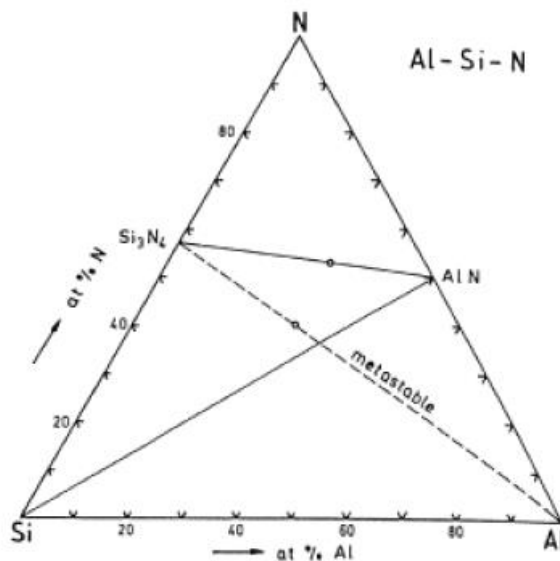


Figure I-3 Diagramme isotherme du système Al-Si-N à 600°C [13].

A 600°C, les données thermodynamiques indiquent que la réaction

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Al} \longrightarrow 4\text{AlN} + 3\text{Si}$ est favorable, et cela même à température ambiante. Après la formation d'une couche mince, AlN au-dessus de Si_3N_4 , cette couche agit comme une forte barrière de diffusion, ce qui rend difficile d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La barrière de diffusion formée par l'AlN serait assez forte pour empêcher la réaction, même après un recuit prolongé [13].

II.6.d. Propriétés des couches minces Al-Si-N

L'étude structurale et morphologique des couches d'Al-Si-N déposées par pulvérisation cathodique magnétron effectuée par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage et microscopie électronique à transmission (TEM). Jusqu'à 15 à 20 % at. de Si, montre que les couches sont cristallines et la seule phase identifiée est celle de l'AlN avec une forte texture (002). L'AlN pur présente une morphologie colonnaire marquée qui disparaît progressivement par incorporation du silicium dans les couches. En parallèle, la taille moyenne des cristallites constitutives de chaque colonne décroît de 60 nm dans l'AlN pur, à environ 30 nm à 6 % at. de Si, et 5 nm à 12 % at. de Si. Une analyse détaillée de ces résultats révèle que le système ternaire Al-Si-N peut être divisé en trois régimes de composition, dont les propriétés sont déterminées par la teneur en Si et sont indépendantes de la température de dépôt. Au-dessus de 12 % at., le mode de croissance change et l'épaisseur de la couche de SiN_y augmente avec la teneur en Si. Les couches deviennent progressivement amorphes aux rayons X et présentent des propriétés chimiques et mécaniques se rapprochant de celles du nitrure de silicium pur. Alors que la dureté est de l'ordre de 20 à 25 GPa dans l'AlN et le SiN_y purs, elle atteint 32 GPa dans les couches d'Al-Si-N contenant 8 à 10 % at. de Si, concentration à laquelle une contrainte résiduelle en compression négligeable ($< 0,5$ GPa) est mesurée. Cet accroissement de la dureté distribuée sur une large plage de composition résulte de l'action simultanée de plusieurs mécanismes : d'une part, la formation d'une solution solide d'Al-Si-N et la diminution de la taille des grains entraîne une réduction de l'activité de dislocation dans la phase cristalline; d'autre part, lorsque qu'une structure nanocomposite biphasée est formée, la présence de SiN_y aux joints de grains empêche une déformation par glissement des grains les uns sur les autres. Les propriétés optiques des couches sont par ailleurs peu influencées par les variations de composition : un indice de réfraction compris entre 2.00 et 2.12 à une longueur d'onde de 633 nm est mesuré, ce qui correspond à une transmission optique d'environ 80 %. Les propriétés structurales, mécaniques et optiques des couches sont stables après un recuit de 2h à 1000°C sous argon [13].

II.6.e. Revêtements Al-Si sur acier

Les revêtements à base d'aluminium-silicium des aciers se révèlent économiques et de bonne qualité. Ils combinent les avantages de la résistance à la corrosion de l'aluminium (effet barrière) et les avantages du comportement mécanique des aciers [14]

Grâce à la composition du revêtement, l'Al-Si résiste particulièrement bien à l'oxydation à des températures élevées. Au contact de l'oxygène, une couche de passivation composée

d'oxydes d'aluminium se forme instantanément. Grâce à sa haute résistance à la température, l'Al-Si peut être utilisé en tant qu'écran thermique.

La figure I-4 présente une coupe micrographique d'un revêtement Al-Si sur acier [14].

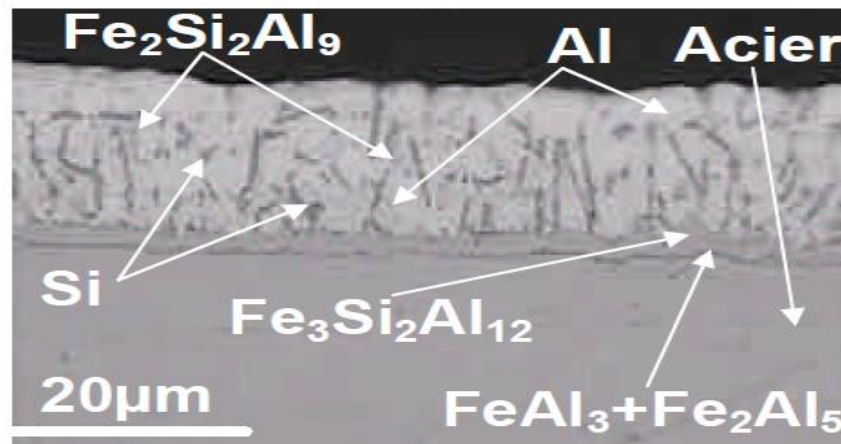


Figure I-4 Microstructure du revêtement Al-Si sur acier [14].

II.6.f. Applications potentielles des revêtements Al-Si-N

Les applications potentielles du système Al-Si-N sont principalement basées sur les propriétés de AlN. AlN est transparente dans la plage de lumière visible. Son indice de réfraction est d'environ 2,0 à une longueur d'onde de 633 nm. AlN est un nitrure covalent dur avec une bonne résistance à l'oxydation. Son oxydation provoque la formation d'une couche protectrice dense de Al_2O_3 appelée Alumine qui empêche la pénétration rapide de l'oxygène dans le matériau. Ajouté au Si, on obtient un matériau dur de réfraction qui fournit une oxydation supplémentaire et cela grâce à la microstructure du composite Al-Si-N.

Les applications potentielles que l'on trouve dans la littérature sont les suivantes :

- AlN fortement dopée au Si est considéré comme un matériau intéressant pour l'optoélectronique et des applications dans le domaine spectral de l'UV. Le Si-dopage était développé afin d'améliorer considérablement le champ d'émission dans le AlN. Al-Si-N dopé est également intéressant dans le n-AlN / p-diamant diodes hétérostructure pour l'émission des UV.
- Al-Si-N a été proposé comme diélectrique pour le type diélectrique métal-diélectrique. La DMD (D: diélectrique, M: métal) ou DMDMD multicouche est couramment utilisée en raison de l'accessibilité de sa conception et sa sélectivité spectrale dans l'infrarouge et dans le visible [13].

III. Techniques de dépôt en couches minces

Le dépôt sous vide est aujourd'hui une technologie clé de multiples applications industrielles. Ce dépôt doit être réalisé sous vide, afin de prévenir de toute contamination ou d'une éventuelle oxydation. Ces dépôts de couches minces sont utilisés pour des

domaines aussi variés que l'optique, l'ophtalmologie, les disques compacts, les conducteurs, le biomédical, la décoration, l'agroalimentaire, le spatial, l'aéronautique ... Il existe deux grandes familles de procédés sous vide : le procédé de dépôt chimique en phase vapeur et celui de dépôt physique en phase vapeur (figure I-5).

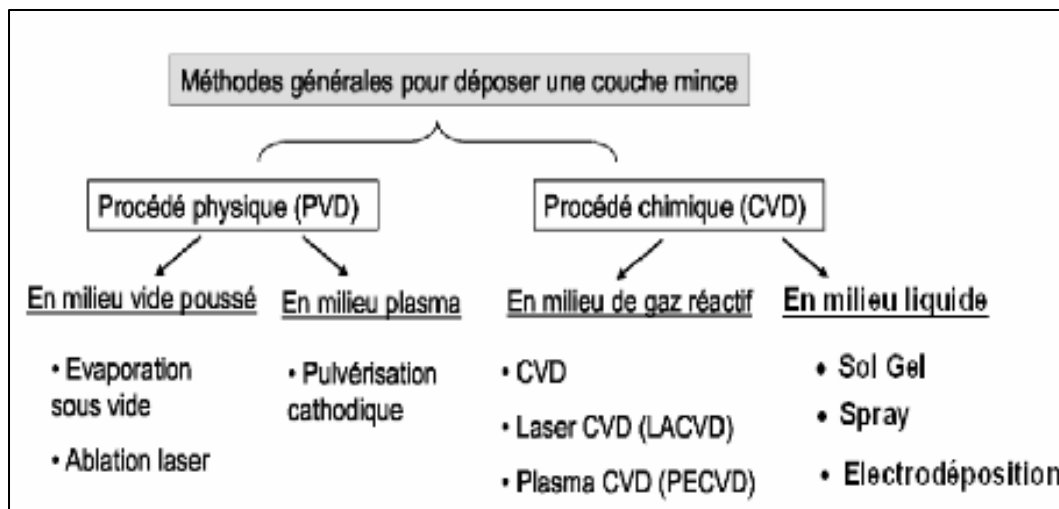


Figure I-5 Classification des procédés de dépôts des couches minces [4].

III.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

A la fin des années 60, la technique CVD a permis d'obtenir les premiers revêtements dans l'industrie du métal. Ces revêtements étaient tous à base de titane. Leur élaboration nécessite l'utilisation de hautes températures (900-1000°C) [6].

III.1.a. Principe

Mise au point en 1968, la technique CVD (Chemical Vapor Deposition) consiste à réaliser un dépôt à partir d'une atmosphère réactive qui se décompose à la surface de la pièce en formant le composé devant la revêtir [15]. Cela provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur [16].

Ce procédé fait partie des méthodes chimiques de dépôt, car il fait intervenir une réaction chimique pour déposer le matériau, cette réaction est activée par la température, avec un apport énergétique suffisant. La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma, cette méthode est appelée CVD plasma [17].

Les atmosphères utilisées sont composées de chlorure, fluorures, bromures, iodures, carbonyles, composés organométalliques, hydrures et hydrocarbures. A ces composés on ajoute de l'hydrogène qui sert d'agent réducteur.

Ce procédé permet de déposer :

- Des métaux (Fe, Al, Cr, Ti ...)
- Des carbures (SiC, ThC, MoC ...)
- Des borures (WB, NbB, FeB ...)
- Des siliciures de Ti, Zr, Mn ...
- Des oxydes (Al₂O₃, BeO, SiO₂ ...) [15].

III.1.b. Etape du procédé CVD

Les étapes du procédé CVD sont indiquées sur la figure I-6, et résumées dans les séquences de dépôt suivantes :

- 1- Transport des réactifs à proximité du substrat.
- 2- Diffusion des réactifs vers la surface du substrat.
- 3- Adsorption des réactifs sur la surface.
- 4- Réaction chimique sur la surface.
- 5- Migration sur la surface pour former des germes stables.
- 6- Désorption des produits de réaction.
- 7- Diffusion des produits volatils loin de la surface.
- 8- Transport des produits volatils hors de la zone de dépôt.

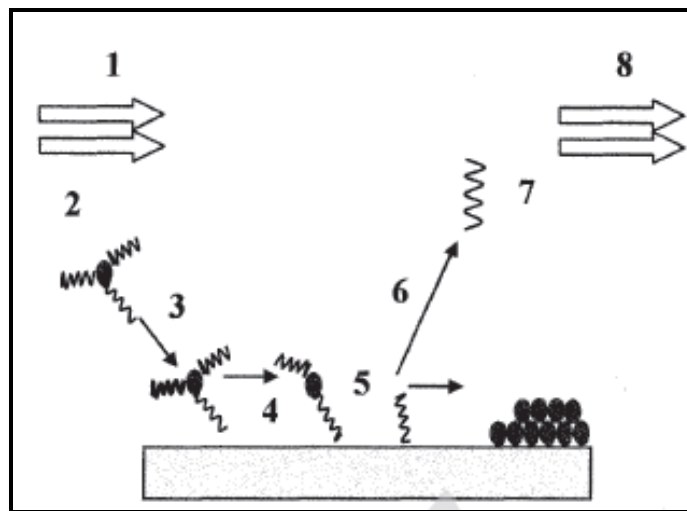


Figure I-6 Etape du procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [4].

III.1.c. Structure des couches CVD

La structure des dépôts réalisés en CVD est généralement constituée par des grains équiaxes de l'ordre du micromètre. Les structures du type colonnaire (présence de pores le long des joints de grains du dépôt) doivent être évitées dans le cas où les pièces travaillent en milieu corrosif. Certains défauts du type « défauts coniques » peuvent être présents dans le dépôt suivant les conditions de germination et de croissance de ce dernier [15].

III.1.d. Applications industrielles

La technique CVD est particulièrement utilisée pour les "revêtements durs" de pièces et outillages en acier ou carbure, pour augmenter la résistance à l'usure abrasive et adhésive, en réduisant le coefficient de frottement [18].

Les dépôts CVD les plus utilisés dans le domaine de la mécanique sont TiN, TiC, TiN+TiC et l'Al₂O₃. Le dépôt de TiN est le plus utilisé car il possède un bon compromis entre dureté-ductilité et a un bon coefficient de frottement [15].

III.1.e. Avantage – Inconvénients

Le procédé CVD présente certains avantages par la simplicité de son équipement et la possibilité de réaliser différents dépôts uniformes d'épaisseurs assez importante (15 – 30 μm) [17]. Cependant, ses inconvénients sont non-négligeables car il peut parfois présenter des couches poreuses et biphasées en plus des traitements à haute température qui sont mal adaptés aux pièces qui nécessitent une grande précision. Par ailleurs, un dépôt CVD peut provoquer l'augmentation de la rugosité et la décarburation du substrat dans le cas de certains procédés [15].

III.2. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Principe

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» (Physical Vapor Deposition) est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma ou gaz réactif) [19]. Les variations dimensionnelles au cours du traitement sont faibles et pratiquement limitées aux variations de cote dues à l'épaisseur du dépôt. On peut donc par ces procédés revêtir des pièces mécaniques ayant des tolérances dimensionnelles faibles [15]. La figure I-7 illustre le principe de ce procédé.

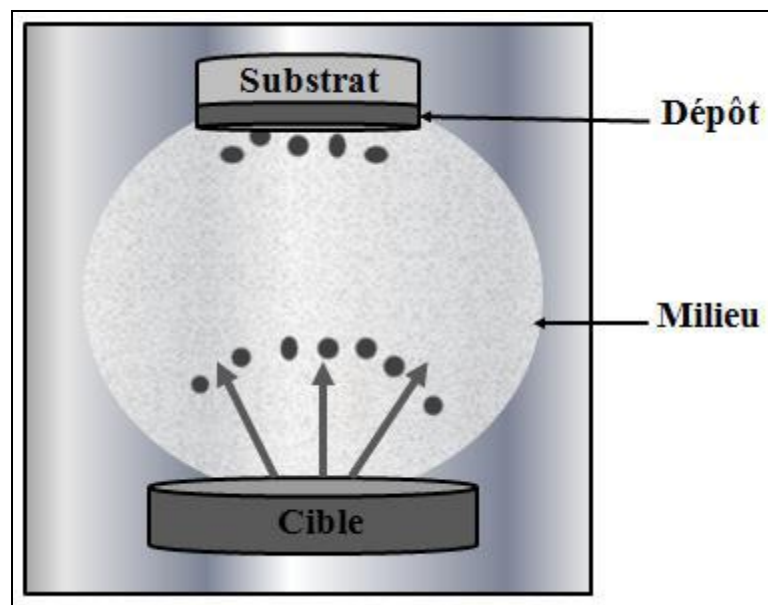


Figure I-7 Principe du procédé PVD [7].

Cette technique étant celle utilisée dans notre projet, elle sera étudiée plus en détails dans le chapitre II.

IV. Conclusion

Les matériaux élaborés sous la forme de films minces possèdent parfois des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du film. Les couches minces Al-Si se caractérisent par leur bonne tenue à la corrosion et leur transparence. Le procédé de dépôt choisi influence aussi les propriétés du revêtement et son épaisseur.

Chapitre II

Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

I. Introduction

La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique d'une couche mince sont fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat lors de l'élaboration de cette dernière. C'est donc dans le but de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du dépôt que le chapitre suivant a été réalisé. Nous décrirons les méthodes d'élaboration des dépôts atomistiques PVD, ainsi que les mécanismes physico-chimiques de formation de ces dépôts. Nous nous pencherons ensuite vers les avantages qu'offrent ces techniques ainsi que leurs domaines d'application. Une attention particulière sera portée à la méthode de pulvérisation cathodique car c'est celle que l'on a utilisée lors de notre étude.

II. Notions de vide et de plasma

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le procédé PVD est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat et recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif) [19]. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide assez poussé pour éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène et éviter la formation d'oxydes.

II.1. Production du vide

La production du vide consiste à faire baisser le nombre de molécules contenues dans un volume clos et étanche [20] et selon la pression nous pouvons répartir le vide en 3 domaines représentés dans la figure II-1.

On trouve dans la technique du vide plusieurs unités de pression comme : le pascal ($1\text{Pa}=1\text{N/m}^2$), le Torr ($1\text{Torr}=1\text{mmHg}=133,33\text{Pa}$), le bar ...

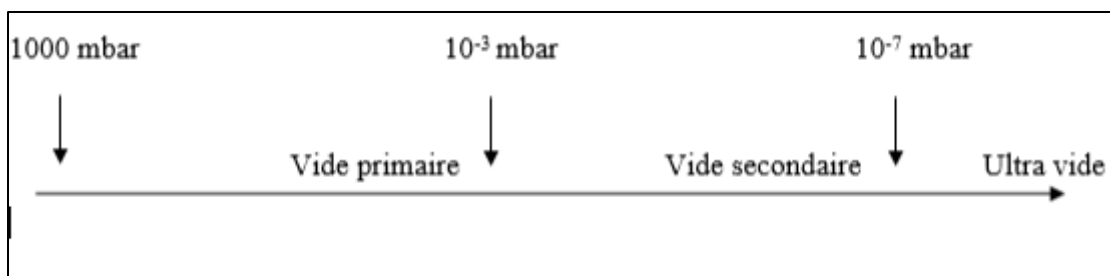


Figure II-1 Les domaines du vide.

Le vide est obtenu à l'aide de pompes à vide choisies en fonction de différents paramètres : le volume à pomper, les matériaux composants la chambre à vide, le type de gaz à pomper, mais aussi en fonction du domaine du vide que l'on veut obtenir [20].

II.2. Types de pompes à vide

On distingue deux catégories de pompes :

II.2.a. Pompes primaires

Ce sont des pompes appelées volumétriques et qui pompent depuis la pression atmosphérique jusqu'à environ 10^{-3} mbar.

II.2.b. Pompes secondaires

Chronologiquement, une fois que les pompes primaires ont effectué leur travail, les pompes secondaires peuvent aller de 10^{-2} à 10^{-7} ou même jusqu'à 10^{-11} mbar [21].

II.3. Mesure du vide

La mesure du vide se fait à l'aide de deux types de manomètres :

- *Les manomètres mécaniques* : une différence de pression pouvant entraîner une déformation mécanique, le plus souvent destinés à la mesure du vide primaire.
- *Les jauges électriques* (Pirani, Penning, ionique ...) : utilisent les propriétés de conductibilité thermique ou électrique des gaz sous faible pression et, de ce fait, ne peuvent fonctionner à la pression atmosphérique. Elles sont destinées à la mesure des vides secondaires et l'ultravide [22].

II.4. Le plasma

Un milieu gazeux ne permet pas la conduction de l'électricité, il est considéré comme un isolant parfait car il ne contient aucune particule chargée libre. Lorsque ce milieu est soumis à un champ électrique de forte intensité, les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître (ionisation). En continuant à augmenter l'ionisation du gaz, le nombre d'électrons par unité de volume devient comparable à celui des molécules neutres, le gaz passe de l'isolation à la conductivité. Le gaz ainsi ionisé sous l'influence du champ électrique présente un milieu extrêmement complexe. Ce système, qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière dit « plasma » [14].

Il existe deux sortes de plasma :

- **Des plasmas froids** : Un plasma froid est obtenu en créant une décharge électrique dans un gaz à basse pression. Ce plasma est un gaz froid (température un peu supérieure à la température ambiante) rempli d'électrons chauds (1000 à 10 000 K). Il est très faiblement ionisé (10^{-7} à 10^{-2} ions par espèce neutre) et donc constitué essentiellement d'atomes et de molécules neutres chargées, sous l'effet des forces d'interaction coulombiennes [23].
- **Des plasmas chauds** : demandant plus d'énergie pour leur création, les ions sont chauds, ils sont moins utilisés car ils sont plus coûteux [24].

III. Etape d'un dépôt par PVD

Les dépôts physiques en phase vapeur se déroulent en quatre étapes :

- 1. Évaporation** : Pendant cette étape, la cible composée du matériau à déposer est bombardée par une source à haute énergie, par exemple un faisceau d'électrons ou d'ions. Les atomes sont ainsi délogés de la surface de la cible, ils sont « vaporisés ».
- 2. Transport** : Ce processus désigne le transport des atomes « vaporisés » depuis la cible vers le substrat à revêtir et s'effectue généralement en ligne droite.
- 3. Réaction** : Lorsque le revêtement se compose d'oxydes métalliques, de nitrures, de carbures ou autres, la cible se compose de métal. Les atomes du métal réagissent avec le gaz adéquat pendant la phase de transport.
- 4. Déposition** : Désigne le revêtement qui est déposé sur la surface du substrat [25].

IV. Classification des dépôts par PVD

La figure II-2 résume les différentes catégories des dépôts physiques en phase vapeur :

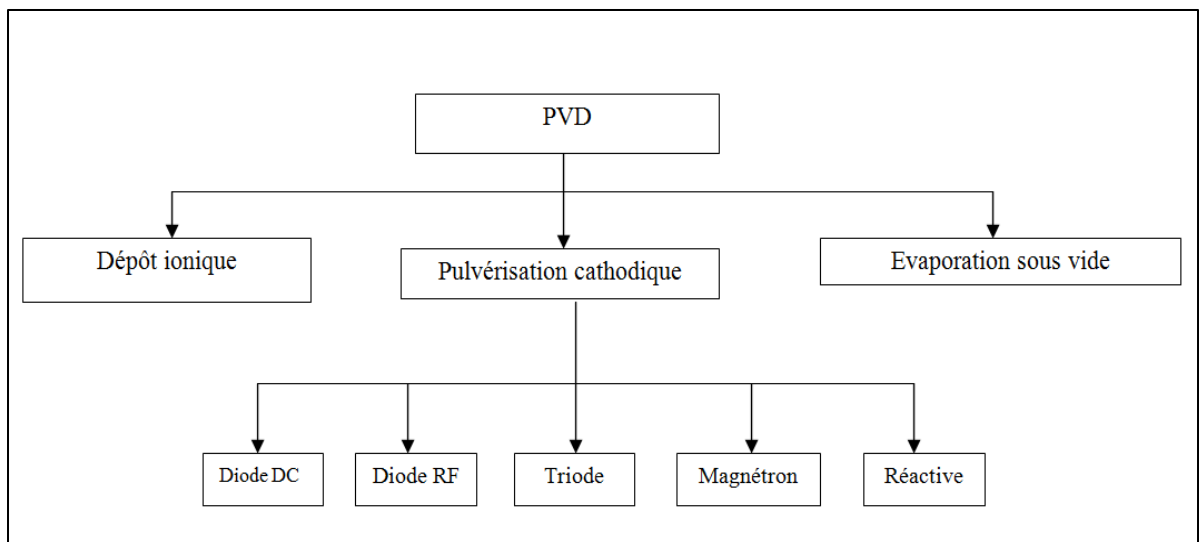


Figure II-2 Classification des dépôts par PVD [25].

IV.1. Evaporation sous vide

Ce procédé est l'un des mécanismes les plus simples et les plus anciens de dépôt (Faraday 1857, Nahrwold 1887, Kundt 1888). Le procédé consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche est formée sur le substrat [25, 26]. Il existe plusieurs méthodes pour évaporer la cible, nous citons :

- **Effet joule** : un creuset chauffé par effet joule limité aux matériaux s'évaporant à relativement basse température.

- **Canon à électrons** : à déflexion électromagnétique permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même réfractaire) sans risque de pollution par le support. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de la cible à évaporer [27].

La vitesse de dépôt dépend de la température, de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure II-3 [19].

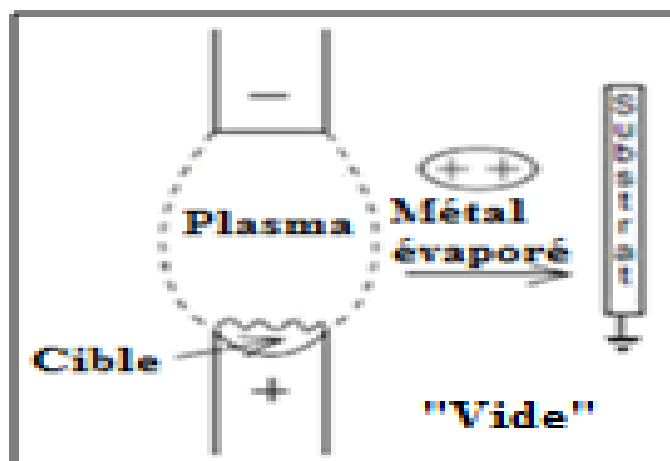


Figure II-3 Principe de l'évaporation sous vide (Sources d'évaporation à arc) [19].

Il existe deux grands procédés d'évaporation sous vide :

a) l'évaporation non réactive ou réactive : pour l'évaporation non réactive, le métal est évaporé sous vide en présence d'un gaz neutre (argon par exemple). La pression dans l'enceinte est comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} Pa.

Dans le cas de l'évaporation réactive, le métal est évaporé en présence d'un gaz réactive (O_2 par exemple) afin de former le composé désiré sur le substrat. Elle est surtout utilisée pour réaliser des dépôts de composés (oxydes, nitrures, carbures) [15].

b) Evaporation réactive activée (A.R.E) : Dans ce procédé dérivé de l'évaporation réactive, le métal est évaporé par un canon à électrons. Les électrons secondaires issus de l'impact du faisceau d'électrons génèrent un plasma froid au niveau de la source. Une anode placée entre la source et le substrat, faiblement polarisée (20-100 V) collecte les électrons secondaires de faible énergie. Ces électrons activent les réactions entre la vapeur métallique et les atomes de gaz. Ce procédé permet de réaliser la synthèse de carbures réfractaires (TiC) par réaction de vapeur métallique de Ti et de C_2H_2 [15].

IV.2. Dépôt ionique

Le terme dépôt ionique regroupe différentes techniques dans lesquelles le matériau à déposer est mis en phase vapeur en présence d'un plasma, le substrat étant polarisé négativement. Le métal est évaporé au moyen d'un canon à électrons comme montré sur la figure II-4. La pièce à revêtir est située à la cathode, portée à un potentiel négatif

compris entre 1kV et 3kV, l'enceinte étant reliée à la masse. La pression dans l'enceinte est comprise entre 1 et 10 Pa. Dans ces conditions de tensions et de pression il s'amorce une décharge électrique entre la cathode et l'anode. Le gaz injecté dans l'enceinte peut être inerte chimiquement (argon) ou réactif vis-à-vis du métal de la source (O_2) [15].

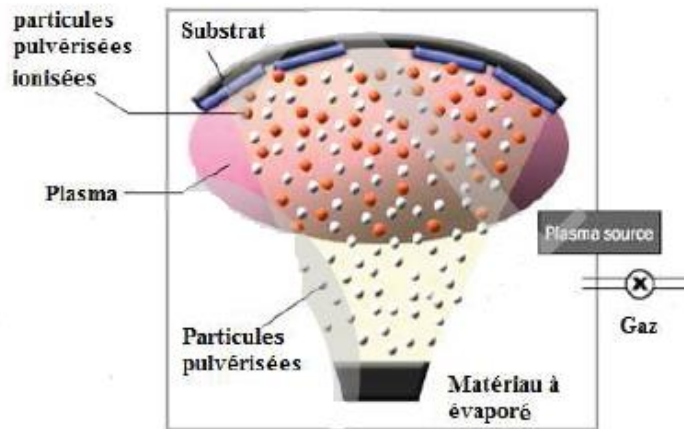


Figure II-4 Principe du dépôt ionique [15].

IV.3. Pulvérisation cathodique

Ce n'est qu'en 1852 que Grove, et plus tard Plücker, montre que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression résiduelle de gaz inerte, entraîne l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production des films minces [28].

IV.3.a. Principe

La pulvérisation est un phénomène d'éjection de particule à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le principe de cette technique est relativement simple (Figure II-5). Deux électrodes planes sont placées dans une enceinte en acier. L'une des électrodes (la cathode) est constituée du matériau que l'on veut déposer (la cible). Cette dernière est portée à une tension négative. Une deuxième électrode (l'anode) est placée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres [28].

Ce processus qui se déroule toujours dans le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (de l'argon par exemple) et à la création d'un plasma [19]. Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes de la cible, arrachés de celle-ci sous l'effet de l'impact ionique [28].

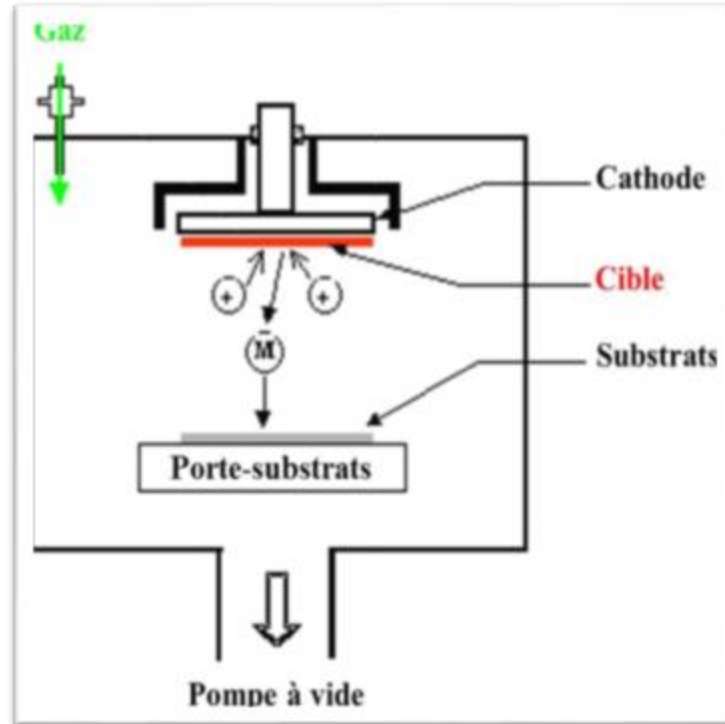


Figure II-5 Principe de la pulvérisation cathodique [28].

IV.3.b. Types de pulvérisation cathodique

i. Système de pulvérisation cathodique Diode

Dans ce système, l'enceinte est équipée de deux électrodes comme montré sur la figure II-6.

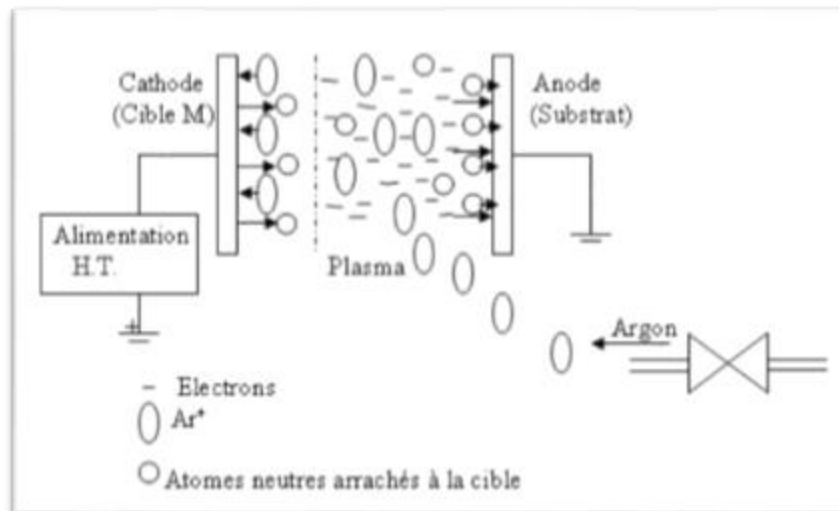


Figure II-6 Principe de la pulvérisation cathodique diode [28].

On distingue deux cas :

La pulvérisation en décharge continue (DC)

L'enceinte est équipée d'une cathode reliée au pôle négatif d'une alimentation haute tension (2 à 5 KV) face à une anode placée à quelques centimètres. La cible est fixée sous forme de plaque sur la cathode et le substrat est fixé sur l'anode.

L'enceinte est raccordée à un groupe de pompage qui est destiné à créer un vide d'environ 10^{-3} Pa. Une certaine quantité de gaz (généralement l'argon) est introduite par la suite dans l'enceinte. L'application d'un courant continu entre l'anode et la cathode va permettre l'ionisation du gaz (création d'un plasma). Les ions Ar^+ attirés par la cible du fait de son potentiel négatif, vont se précipiter sur celle-ci et la heurter à une grande vitesse. Sous l'effet des chocs et du transfert de quantités de mouvements, des atomes de la cible vont être éjectés ainsi que des électrons secondaires. Ces atomes vont se condenser sur les surfaces qu'ils rencontrent, et le dépôt prend naissance [29].

La pulvérisation DC permet de déposer des matériaux conducteurs, avec des vitesses de dépôt qui sont relativement faibles et des températures élevées ($400^{\circ}C$).

Fonctionnement

En examinant la courbe intensité-potentielle aux bornes du dispositif de pulvérisation DC de la figure II-7, on peut répartir la décharge en cinq zones :

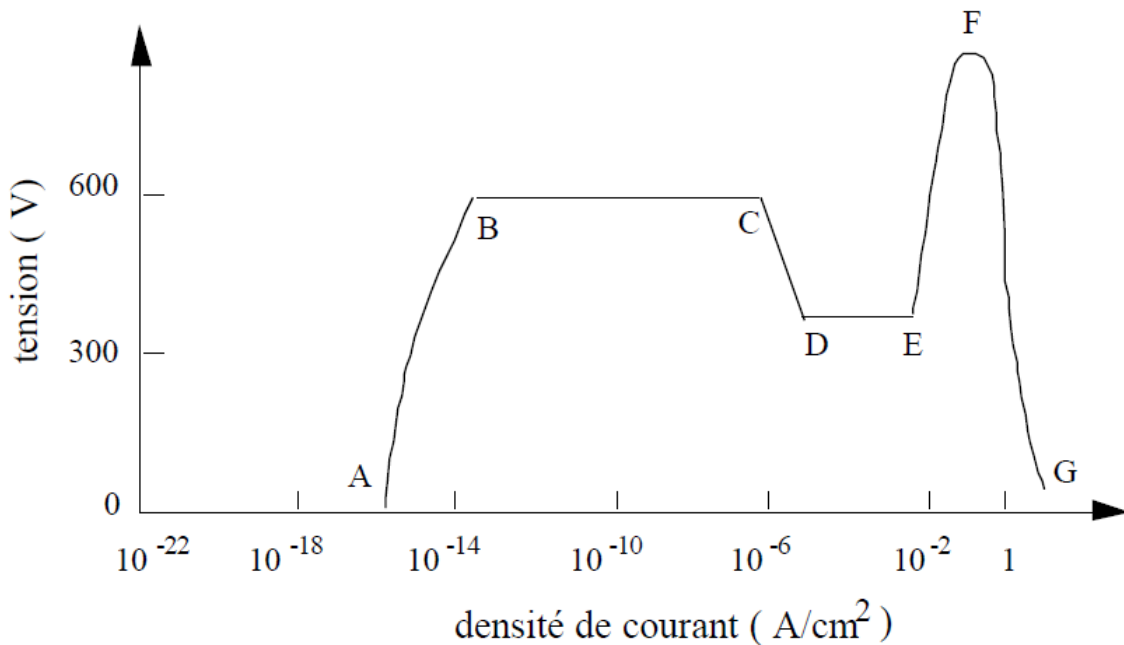


Figure II-7 Courbe intensité potentielle aux bornes du dispositif de pulvérisation cathodique diode DC [15].

➤ *La décharge obscure : Zone AB*

Lorsqu'une tension est appliquée entre les deux électrodes, les ions et les électrons présents dans l'enceinte se déplacent et forment un courant sous l'action du champ électrique. Le courant augmente lentement avec la tension car lorsque la tension appliquée est inférieure à 600 volts, il n'y a pas assez d'énergie pour ioniser de nouvelles particules. Donc la densité de courant reste constante dans la gamme de 10^{-16} à 10^{-14} ampère/cm². Dans ce cas, un courant circule entre les deux électrodes mais il n'y a pas de luminescence [30].

➤ *La décharge Thomson : Zone BC*

Quand la tension appliquée est supérieure à 600 volts, la vitesse des électrons s'accroît. Le courant croît car la collision entre les électrons et les atomes neutres n'est plus élastique. L'électron possède alors assez d'énergie cinétique pour ioniser l'atome d'argon. Les électrons primaires et secondaires continuent à être accélérés par le champ électrique, ce qui provoque de nouvelles ionisations [30].

➤ *La décharge luminescente normale : Au-delà du point C*

Le courant augmente soudainement et la tension diminue. C'est la zone de transition CD, suivie de la zone DE où il apparaît une décharge luminescente normale. L'émission d'électrons et d'ions est provoquée par la collision des électrons sur les atomes neutres. A ce moment, la décharge luminescente se maintient même avec une tension très faible. Après le point D, l'intensité du courant ne dépend que du matériau de la cathode et de sa forme géométrique, du type de gaz et de sa pression [30].

➤ *La décharge luminescente anormale : Zone EF.*

Si on augmente le courant au-delà du point E la chute du potentiel dépend de l'intensité du courant et de la pression, car dans la décharge normale quand le courant augmente, la luminescence remplit toute la région de la cathode et si le courant augmente encore, les couches d'ions au voisinage de la cathode ne peuvent s'étendre ce qui diminue la distance entre la cathode et la couche d'ions en conséquence il faut augmenter la chute de potentiel pour avoir un courant plus important [30].

➤ *La décharge luminescente d'arc : Zone FG*

Si l'on travaille en régime de décharge luminescente anormale, une augmentation du courant risque de transformer la décharge luminescente anormale en décharge luminescente d'arc. La tension entre les deux électrodes s'abaisse alors brutalement et le courant augmente rapidement comme s'il y avait un court-circuit entre les deux

électrodes. En effet, la décharge d'arc provoque l'émission d'une grande quantité d'électrons à la surface de la cathode. Ceci provoque à la fois des ionisations et des recombinaisons dans les couches ioniques, ce qui fait disparaître la chute de potentiel de la cathode : c'est le court-circuit. La décharge se concentre alors dans la zone entourant la cathode. Cette brutale augmentation de courant peut être à l'origine de la destruction de la cathode et du circuit d'alimentation électrique. Le contrôle du courant par un dispositif électronique doit donc être conçu de manière à supporter ce régime de court-circuit [30].

La pulvérisation radiofréquence (RF)

Le dépôt par pulvérisation DC ne permet pas de déposer un matériau isolant. Les ions qui frappent la surface d'un matériau isolant ne sont pas neutralisés et il apparaît rapidement à la surface de la cible une charge positive qui repousse les ions, et de ce fait le plasma va disparaître. La solution était donc d'appliquer une tension alternative, dont la cathode attire les ions qui la pulvérisent pendant l'alternance négative, en la chargeant positivement, alors que pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent [31, 32, 33]

Les fréquences qui peuvent être utilisées sont 13.56, 27.12 ou 40.68 MHz. Mais, en pratique, on utilise souvent la fréquence 13.56 MHz [33, 31]

La puissance RF est fournie au système par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance, afin, d'éviter la réflexion de cette puissance vers le générateur et de maintenir la décharge lumineuse [33].

Notons que la puissance disponible par unité de surface de cible doit être au minimum de 1 W/cm², sans quoi il est difficile d'amorcer le plasma. La pression de travail pour ce procédé peut arriver jusqu'à 10⁻¹ Pa [31].

ii. La pulvérisation triode

La pulvérisation triode se distingue de la pulvérisation diode par le fait que le plasma est ici créé et entretenu indépendamment de la cible.

Dans ce système, c'est la cathode qui émet les électrons. Elle joue donc le rôle d'agent d'ionisation. Les électrons émis par le filament de tungstène (cathode) chauffé par effet joule sont accélérés jusqu'à une anode et si leur énergie est suffisante, ils ionisent le gaz à basse pression (0,1 à 0,6 Pa) au cours des collisions avec les molécules. L'efficacité du procédé est améliorée par un champ magnétique (environ 25 gauss) créé par une bobine. Les électrons ont donc une trajectoire spirale qui s'enroule autour des lignes de champ, ce qui permet d'augmenter la probabilité de collision avec les atomes d'argon [33, 29]. La figure II-8 illustre le principe de la pulvérisation triode.

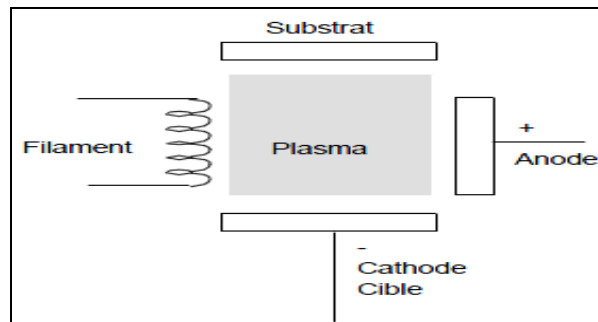


Figure II-8 Système de pulvérisation cathodique triode [19].

iii. Pulvérisation magnétron

Le principe de base de la réalisation de la technologie magnétron a été décrit par le physicien néerlandais Frans Michel PENNING en 1936. La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet d'accroître la vitesse de dépôt. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode [17]. Il s'ensuit une ionisation plus importante du gaz contenu dans l'enceinte et il en résulte un abaissement de la pression de maintien du plasma.

iv. La pulvérisation réactive

Ce procédé consiste à introduire délibérément dans l'enceinte un gaz chimiquement actif : de l'oxygène pour déposer des oxydes, de l'acétylène ou dioxyde de carbone pour déposer des carbones, de l'azote ou NH_3 pour déposer des nitrures, de l'hydrogène pour déposer des hydrures, ou de l'hydrogène sulfuré (H_2S) pour déposer des sulfures [31].

Dans ce procédé, on désire favoriser les interactions chimiques entre le matériau déposé et l'atmosphère réactive [34], soit en pulvérisant un métal en présence du gaz pour synthétiser le matériau, soit en pulvérisant un composé en présence de gaz pour maintenir sa composition. Le gaz présent dans l'enceinte peut être un gaz réactif à l'état pur, comme il peut être un mélange gaz actif / gaz inerte [31].

Les réactions de combinaisons chimiques peuvent se produire près de la cible aussi bien que pendant le transport cible-substrat, ou encore directement sur le substrat [29]. Les électrons du plasma jouent alors un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation du gaz réactif. Les espèces neutres créées par dissociation (tel que N pour N_2) réagissent avec les espèces pulvérisées de la cible et forment alors un film composé. Les espèces ioniques accélérées par la gaine, se neutralisent à la surface de l'échantillon et s'incorporent aussi dans le film [32].

Les conditions de la réaction ainsi que la composition des revêtements dépendent très fortement de la composition et de la pression du gaz réactif, c'est pourquoi il est important d'effectuer un contrôle très sévère de l'alimentation en gaz et des paramètres de dépôt [31, 33].

Une forte diminution de la vitesse de déposition est constatée dans tous les cas de pulvérisation réactive. Ceci peut être issu de la contamination de la cible par le gaz réactif, ou de la diminution du taux de pulvérisation du composé, souvent un nitrure ou un oxyde ou carbure, par rapport au matériau pur [32].

La plupart des oxydes se forment très rapidement ou spontanément à la surface d'un métal ; les réactions d'oxydation sont exothermiques et il n'est pas nécessaire d'apporter de l'énergie pour que l'oxydation ait lieu. Le comportement de l'azote est différent de celui de l'oxygène ; la formation des nitrures nécessite un apport d'énergie. Parmi les solutions qui ont été proposées on trouve ;

- Le chauffage des substrats à une température comprise entre 600 et 700°C, mais dans ce domaine de température il peut y avoir modification des propriétés mécaniques des substrats d'acier.
- La diminution de la pression de travail jusqu'à 0,01 Pa, mais les systèmes magnétron fonctionnent difficilement à des pressions aussi faibles.
- La polarisation négative des substrats [33].

IV.3.c. Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S est défini comme le rapport du nombre d'atomes pulvérisés de la cible à celui du nombre d'ions incidents. Il est fonction de :

- L'énergie des ions incidents (celle-ci est proportionnelle à la tension appliquée à la cible).
- La nature (chimique et cristallographique) de la cible.
- L'angle d'incidence des ions par rapport à la cible.
- La nature du gaz.
- L'état physico-chimique de la surface de la cible (contamination) [34].

Pour des ions d'énergie inférieure à 1 keV, pour un matériau donné et à incidence normale, S peut s'écrire :

$$S(E) = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)} \frac{3\alpha E}{4\pi^2 U} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- α : grandeur sans dimension, dépendant du rapport des masses m_1/m_2 .
- m_1 : masse de l'ion incident.
- m_2 : masse de l'atome pulvérisé.
- E : énergie de l'ion incident.
- U_0 : énergie de liaison des atomes à la surface de la cible [34].

V. Mécanismes physiques de formation d'une couche mince déposée par PVD

La formation des couches minces par dépôt physique en phase vapeur est le résultat de la condensation des particules éjectées de la cible sur le substrat. Elle s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance décrits par la figure II-9.

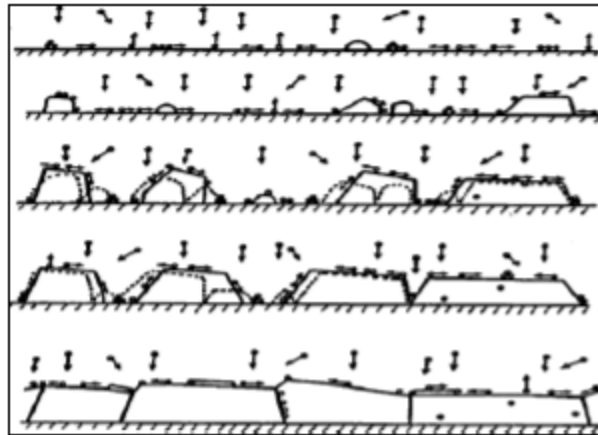


Figure II-9 Processus de croissance de couches : nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles [19].

Dans les dépôts PVD, et quelle que soit la technique utilisée, la croissance du film se fait selon un processus qui peut être résumé dans le tableau II-1 [17].

Tableau II-1 Etapes de formation d'une couche mince [17].

Etapes	Processus	Epaisseur
Nucléation (germination)	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatomes.	< 5nm
Croissance (agrégation)	Croissance des îles isolées : Formation d'un réseau macroscopique continu. Mécanisme : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.	10-14 nm
Coalescence	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.	> 20 nm

VI. Structure des dépôts PVD

VI.1. Influence de la température de déposition et de la pression

La structure des dépôts peut être décrite par le modèle de Movchan et Demshishin, modifié par Thornton. Ce modèle décrit les structures des dépôts que l'on peut obtenir par les différents procédés PVD en fonction de la température du substrat, exprimé par le rapport température absolue du substrat (T)/température absolue de fusion du dépôt (T_F) et la pression d'argon dans l'enceinte de déposition [5]. Ce diagramme comprend 4 zones comme montré dans la figure II-10.

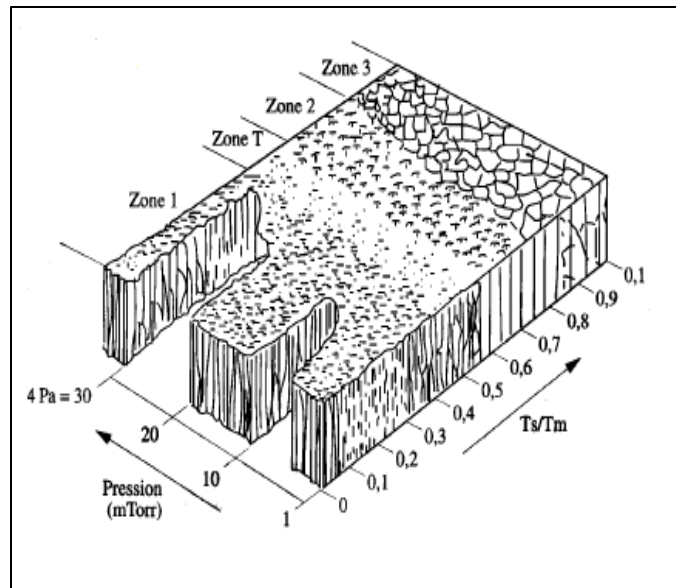


Figure II-10 Modèle de Movchan et Demshishin modifié par Thornton [19].

Zone 1 : De faibles rapports T/T_F et pour des pressions de travail élevées : Cristaux coniques aux sommets arrondis, porosité au niveau des joints de grains, rugosité de surface du substrat.

Zone T : Zone de transition mise en évidence par Thornton, qui est assez prononcée dans les dépôts de composés réfractaires. Structure colonnaire très fine qui apparaît fibreuse, dépôts denses et bonnes propriétés mécaniques.

Zone 2 : Structure à grains colonnaires séparés par des joints de grains denses. La taille des grains augmente avec T/T_F .

Zone 3 : Structure à grains équiaxes pour des températures de déposition supérieures à $0,45 T_F$ pour les métaux et les oxydes [15].

VI.2. Influence d'autres paramètres

Rugosité de la surface

Une rugosité importante favorise la croissance de cristaux coniques (zone 1). Une élévation de la température du substrat diminue cette tendance. Des irrégularités de surface, inclusions, particules, ou débris peuvent provoquer l'apparition de défauts nodulaires, même à des températures élevées.

Dépôts obliques

Un flux de vapeur métallique oblique par rapport à la surface du substrat favorise une structure du type cristaux conique.

Tension de polarisation des substrats

Un bombardement ionique intense pendant la déposition peut supprimer la zone 1 aux bas T/TF, les dépôts ont une structure du type Zone T, sans défauts nodulaires.

VI.3. Texture des dépôts

La texture des dépôts réalisée par évaporation sous vide dépend de la température de déposition. Pour de faibles températures, on observe généralement une orientation fortement marquée, la texture devient moins marquée quand la température du substrat s'élève [15].

VI.4. Défauts des dépôts

- Gouttelettes éjectées par la source et qui atteignent le substrat et sont ensuite incorporées dans le dépôt. La liaison entre la gouttelette et le dépôt étant faible ce défaut peut favoriser des amorces de corrosion ou de fissures de fatigue.
- Structure fibreuse : cette structure est favorable à la corrosion inter granulaire à haute température et doit être évitée dans ce type de dépôt.
- Défauts coniques favorisés par une rugosité élevée, (rayures, stries d'usinage) ou par des particules étrangères [15].

VII. Utilisations possibles des revêtements PVD

Les revêtements PVD s'utilisent pour différents motifs. Citons parmi les principaux.

- Amélioration de la dureté et de la résistance à l'usure.
- Réduction de la friction.
- Meilleure tenue à la corrosion.

De tels revêtements s'utilisent afin d'améliorer la rentabilité grâce à de meilleures performances et une plus longue durée de vie des composants. Des composants ainsi revêtus peuvent également être déployés dans des environnements où des composants non revêtus ne le pourraient pas [6].

VIII. Domaines d'application

La technologie des couches minces a permis de trouver des applications dans un grand nombre de secteurs de l'industrie, plus particulièrement dans la protection des surfaces, les composants électroniques et la décoration [4]. De tels revêtements sont donc appliqués dans plusieurs domaines, notamment l'aérospatiale, l'industrie automobile, les secteurs chirurgicaux/médicaux, les moules et matrices pour tous les modes d'usinage de matériaux, les outils de coupe ... [30]. Le tableau II-2 résume les domaines d'application de ces couches minces.

Tableau II-2 Domaines d'application des couches minces par PVD [20].

Domaines	Utilisations
Electronique et microélectronique	<ul style="list-style-type: none"> -Eléments d'interconnexion : Circuits intégrés hybrides RF -Composants passifs : résistances et condensateurs -Composants actifs : les panneaux solaires -Capteurs : mesurant la température, les contraintes, la pression, l'humidité, les rayonnements infrarouges
Mécanique	<ul style="list-style-type: none"> -Outils de coupe -Aubes de réacteurs dans l'aéronautique -Des parties du moteur d'une fusée
Optique	<ul style="list-style-type: none"> -Films antireflets pour la protection des objectifs photographiques et des capteurs solaires ou pour la lunetterie -Couches sur les optiques dès les phares de voitures -Les revêtements des CD et DVD -Vitrage autonettoyant -Vitres Superhydrophobes
Biomédical	<ul style="list-style-type: none"> -Eléments externes : outils de coupe ou de cautérisation, instruments dentaires, instruments chirurgicaux tel que : Forets, Ciseaux, Endoscopes -Eléments Implantés : éléments de fixation osseuse tels que des ; Vis, Axes, Plaques, Fils..., disques cervicaux de remplacement, - Prothèses : Prothèses dentaire, prothèses de hanches, de genoux, de coudes - Implants : Implants d'oreille interne
Industrie décorative	Bijouterie, horlogerie, lunetterie, maroquinerie

Applications des couches minces en Algérie :

Le groupe Cevital notamment l'usine de verre MFG (Mediterranean Float Glass), situé à Larbaa, est l'une des rares unités en Algérie qui applique le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron à l'échelle industrielle, et ce, depuis septembre 2011.

L'unité possède un procédé industriel qui traite trois types de verre à couche qui sont le STAR S, STAR S+ et Le REFLECT. La chaîne de traitement élabore 14 panneaux de verre à couche de 20 m² de surface chaque 22 minutes, trois couches sont déposées sur le verre qui sont : la couche d'adhérence, la couche fonctionnelle et la couche protectrice [35].

Le STAR S et le STAR S+ ont une épaisseur de 4 mm. Ces verres sont recouverts par une couche fonctionnelle d'argent qui diminue leur émissivité de 0,89 à 0,04. Ils ont donc les caractéristiques d'un isolant thermique et sont utilisés pour le double vitrage [36].

Le REFLECT de 6 mm d'épaisseur reflète les rayons lumineux, principalement, les ultraviolets et les infrarouges imperceptibles à l'œil nu. Il est utilisé dans le domaine du bâtiment [36].

IX. Avantages et inconvénients

Les couches minces élaborées par dépôts physiques en phase vapeur présentent beaucoup d'avantages mais aussi des inconvénients résumés dans le tableau II-3.

Tableau II-3 Avantages - Inconvénients des différents dépôts par PVD [15].

Procédé	Avantages	Inconvénients
Evaporation sous vide	<ul style="list-style-type: none"> -Vitesse de dépôt élevée -Matériel simple -Prix des équipements faibles -Température du substrat faible (dépôt sur matière plastique) 	<ul style="list-style-type: none"> -Mal adapté pour dépôt réfractaire -difficultés pour déposer les alliages (coévaporation) -Faible adhérence des dépôts -Dépôts non uniformes en épaisseur
Dépôt ionique	<ul style="list-style-type: none"> -Vitesse de dépôt élevée -Bonne adhérence des dépôts -Faible température de déposition -Bon pouvoir de recouvrement 	<ul style="list-style-type: none"> -Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseur
Pulvérisation cathodique	<ul style="list-style-type: none"> -Possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques -Bonne adhérence des dépôts -Bon pouvoir de recouvrement 	<ul style="list-style-type: none"> -Faible vitesse de déposition -Coût élevé du matériel -Dépôts non uniformes en épaisseurs

X. Conclusion

Il est clair de ce qui précède que l'élaboration de couches minces par PVD peut être utilisée dans un large éventail d'applications. La qualité de ces couches dépend des paramètres du procédé lors de leurs élaborations. Un choix rigoureux de ces paramètres nous permet d'élaborer des couches minces selon les fonctionnalités auxquelles elles sont destinées.

Partie B

Etude expérimentale

Chapitre III

**Matériaux et techniques
expérimentales**

I. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter le protocole expérimental auquel nous avons eu recours lors de notre présente étude, c'est-à-dire le dispositif expérimental d'élaboration des couches minces, les matériaux utilisés à cet effet (substrats, cible) et les méthodes de caractérisation de ces couches (caractérisation structurale, mécanique, tribologique et optique).

II. Matériaux utilisés

II.1. Substrats

A l'intérieur de l'enceinte, nous avons disposé quatre échantillons lors de chaque dépôt :

- Acier à outils Z155.
- Acier à outils 100C6.
- Verre.
- Silicium.

Les deux substrats d'acier à outils ont été découpés par usinage (tour/fraiseuse) en pastilles de diamètres et d'épaisseurs rapportés dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 Tableaux des dimensions des échantillons d'aciers.

Acier à outils	Z155	100C6
Diamètre (mm)	15	18
Epaisseur (mm)	5	5

II.1.a. Acier Z155CVD12

L'acier Z155CVD12 est un acier fortement allié dont la teneur en carbone est de 1,55%. Il présente une bonne stabilité dimensionnelle et une grande résistance à l'usure, il est utilisé dans la fabrication des outils de coupe. Le tableau III-2 donne la composition chimique de cet acier.

Tableau III-2 Composition chimique de l'acier Z155.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	S
1.55	0.3	0.3	12.0	0.18	0.7	0.18	0.8	0.013

Applications de l'acier Z155

- Outils de découpage, emboutissage (poinçons, matrices)
- Outils d'usinage
- Outils de formage (outils pour l'extrusion des alliages légers et des matières plastiques, outils pour compression des matières abrasives)
- Instruments de mesure (calibres, tampons, jauges).

Analyse DRX

La figure III-1 représente le diffractogramme du substrat d'acier Z155. Ce diagramme ne montre qu'un seul pic et c'est celui du Fer.

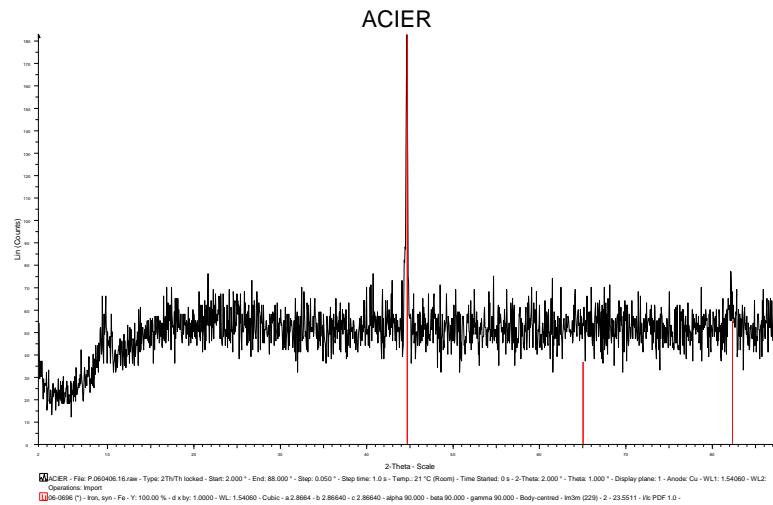


Figure III-1 Diffractogramme de l'acier Z155.

II.1.b. Acier 100C6

L'acier 100C6 est un acier faiblement allié dont la teneur en carbone est d'environ 1%. Il présente une bonne résistance à l'abrasion et l'enfoncement et est utilisé dans la fabrication des outils de coupe. Sa composition chimique est résumée dans le tableau III-3.

Tableau III-3 Composition chimique de l'acier 100C6.

C	Cr	Mn	Si	P	S
0,95-1,05	1,35-1,60	0.3	0.15-0,35	≤0,025	≤0,015

Applications de l'acier 100C6

- Outils à fileter
- Jauges
- Calibres
- Cylindres pour laminage à froid à pas de pèlerin
- Outils d'étampage à gravure plate
- Rouleaux à rabattre
- Les collerettes
- Lames de cisailles
- Outils pour usinage de bois et de papier
- Roulement à billes, à rouleaux ou à aiguilles.

II.1.c. Verre

i. Généralités

Le verre est un solide amorphe composé essentiellement de silice (SiO_2). C'est un matériau dur (fragile) et transparent. Il peut être considéré comme un liquide super refroidi et il n'a pas de point de fusion ! (Passage progressif entre l'état solide et l'état liquide).

Un grand pourcentage de SiO_2 , introduit sous forme de sable, augmente la température de ramollissement et abaisse le coefficient de dilatation (bonne résistance aux chocs thermique). Les oxydes métalliques sont rajoutés à la composition afin de modifier les propriétés physiques du verre [37].

ii. Composition

La composition chimique d'un verre ordinaire est résumée dans le tableau III-4.

Tableau III-4 Composition chimique d'un verre ordinaire.

SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3
73%	13%	10%	2%	1%

Ce substrat a été utilisé afin de mettre en évidence les propriétés optiques des couches minces Al-Si-N.

II.1.d. Silicium

i. Généralités

Le silicium est le matériau semi-conducteur le plus utilisé pour la fabrication de dispositifs microélectroniques ainsi que des cellules photovoltaïques. Il se présente sous différentes structures selon la méthode utilisée pour sa production, les états extrêmes étant l'état amorphe et l'état cristallin. Ses propriétés physiques et électriques dépendent de la structure du matériau et des défauts structuraux et/ou chimiques.

Le silicium existe sous différentes formes :

- Sous forme multicristalline et monocristalline pour les couches massives
- Sous forme amorphe ou polycristalline pour les couches minces.

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains.

ii. Silicium monocristallin

La structure cristallographique du silicium monocristallin (Figure III-4) est une structure cubique diamant dans laquelle deux réseaux cubiques à faces centrées s'interpénètrent. Chaque atome d'un des réseaux est entouré par 4 proches voisins équidistants de l'autre réseau formant un tétraèdre. Les liaisons entre les atomes sont de type covalent avec une distance interatomique de 2.35 \AA et un paramètre de maille $a=5.43 \text{ \AA}$ [38].

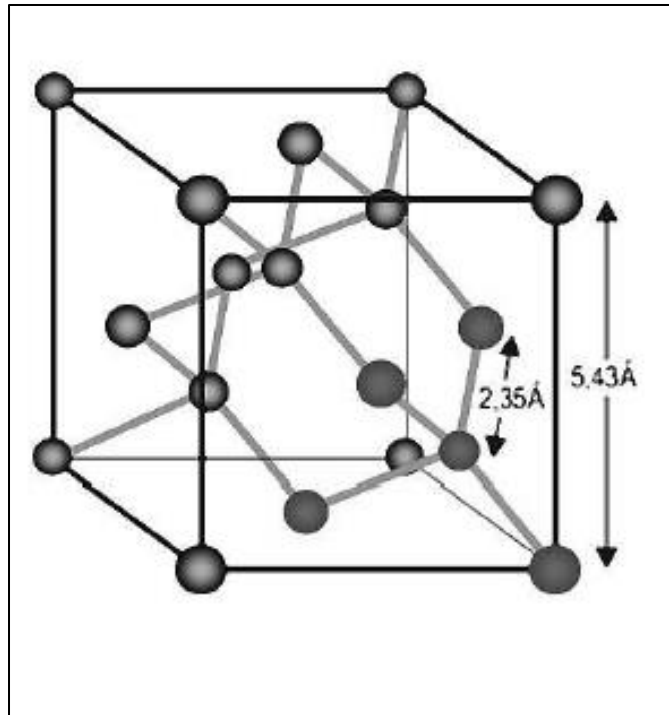


Figure III-2 Structure cristallographique du silicium: structure de bandes du silicium monocristallin (type diamant) [39].

Ce substrat a été utilisé afin de faciliter la caractérisation des couches minces par microscopie électronique à balayage.

II.2. Cible Al-Si

II.2.a. Propriétés

Notre cible est conçue à partir d'Aluminium-silicium reconnue pour :

- Dureté élevée.
- Conductivité thermique élevée.
- Microstructure homogène.
- Grande pureté des matériaux.
- Maintien des propriétés physiques et mécaniques à haute température
- Excellentes propriétés de coulabilité et soudabilité [8].

La Tableau III-5 représente quelques chiffres de la cible Al-Si.

Tableau III-5 Quelques chiffres clé de la cible utilisée de Al-Si.

Teneur en aluminium/silicium	85/15
Pureté [%]	99,9

II.2.b. Analyse DRX de la cible Al-Si

L'analyse DRX de la cible par incidence rasante (figure III-5) montre des pics correspondants à la phase d'aluminium-silicium, ce qui confirme la structure cristalline de la cible.

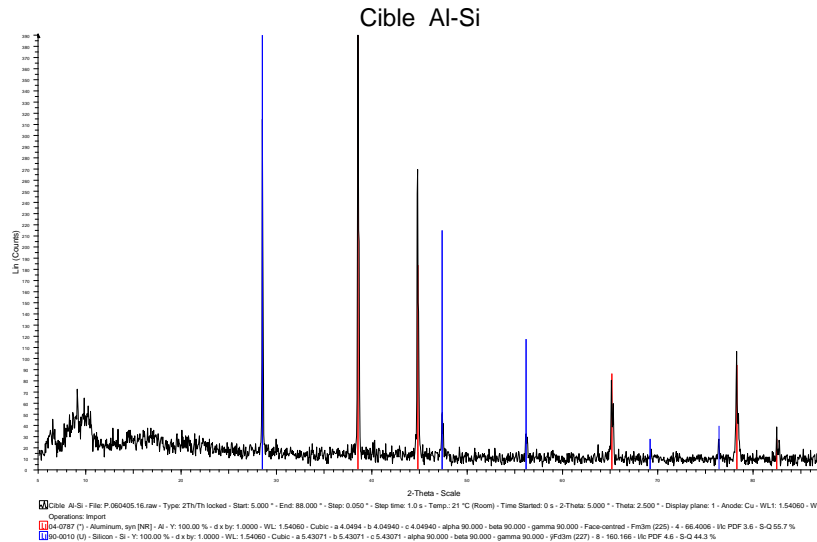


Figure III-3 Diffractogramme de la cible Al-Si.

II.3. Les gaz utilisés

Afin d'amorcer le plasma, nous introduisons un gaz inerte au sein de l'enceinte qui est l'argon. Et dans le but d'avoir des nitrures d'aluminium-silicium, nous introduisons au sein de l'enceinte du diazote (N_2) au pourcentage souhaité.

II.3.a. L'argon

L'argon (Ar) a une masse molaire de 40g/mol, aux conditions « normales » de pression (1013.25hPa). C'est un gaz plus lourd que l'air : 1.67kg/m³ à 15°C et 1.78kg/m³ à 0°C. Il se liquéfie vers -186°C sous 1.013bar (1atm) [40].

II.3.b. Le diazote

Le gaz N_2 représente 78.09% du volume total de l'atmosphère terrestre. C'est un gaz incolore, inodore, insipide, et inflammable. Aux conditions normales de pression, c'est un gaz un peu plus lourd que l'air : 1.185kg/m³. Il se liquéfie à $T=-196^\circ\text{C}$, qui est aussi le point d'ébullition de l'azote liquide [41].

III. Préparation des échantillons

La préparation des échantillons joue un rôle fondamental sur l'adhérence du revêtement qui conditionne la tenue en service des pièces. Elle se déroule en plusieurs étapes.

III.1. Préparation des substrats

Le choix et la préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité. La moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut donc éliminer toutes traces de graisse et de poussière. L'état de surface du substrat ne doit comporter aucune rayure (le moins possible), ni de défaut de planéité [42].

Les aciers à outils sont caractérisés par une dureté élevée à la température ambiante, comprise entre 55 et 70 HRC et par une résistance à l'adoucissement élevée. Leurs teneurs en carbone sont supérieures à 0,7 % en masse [43]. Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé des échantillons d'acier de nuance Z155CVD12. 1 et 100c6.

Afin d'assurer aux substrats (aciers à outils) et à la cible (AlSi) les meilleurs états de surface, nous avons effectué les traitements mécaniques et chimiques suivant :

- Polissage mécanique
- Nettoyage chimique
- Nettoyage de la cible

III.1.a. Polissage mécanique

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standards (le dégrossissage et le finissage). La première étape consiste à polir grossièrement la surface avec des papiers sablés (SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et avec une lubrification à l'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des papiers de feutre en rotation en présence d'alumine et cela à l'aide d'une polisseuse comme montré sur la figure III-6.



Figure III-4 Polisseuse semi-automatique.

- **Le dégrossissage** : il se fait en plusieurs étapes avec des papiers abrasifs de grains de plus en plus fins. Nous avons utilisé des papiers de numéro : 100, 240, 360, 800, 1000, 1200, montés successivement sur un touret horizontal tournant à une vitesse constante. Le polissage s'est fait manuellement en tenant l'échantillon perpendiculairement au papier en rotation et cela sous coulée d'eau pour éviter l'échauffement du substrat.

Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique [44]. Il permet aussi de supprimer éventuellement tout endommagement de la surface. Notons qu'il faut éviter tout au long de cette opération, l'apparition de facettes sur les substrats. L'échantillon est séché par essuyage avec papier absorbant après chaque polissage à papier différent.

- **La finition** : On termine le polissage des substrats par un polissage de précision (finition) en les frottant sur un disque de feutre sur lequel on projette de l'alumine en suspension dans l'eau.

III.1.b. Nettoyage chimique

Quelque soient les substrats utilisés, leur nettoyage est indispensable. Aussi, une succession de bains de solvant permet d'éliminer les impuretés organiques (résines, graisses, hydrocarbures, ...) ou bien solides (poussière, morceaux de silicium, métaux...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film [45].

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Immersion dans l'acétone pure pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons (Figure III-7).
- Rinçage à l'eau distillée.
- Immersion dans l'éthanol (99.5%) pendant 5 minutes.
- Rinçage à l'eau distillée.
- Séchage des substrats à 50°C pendant 15 minutes.



Figure III-5 Bain à ultrasons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont conservés à l'abri de toute sorte d'impuretés.

III.2. Nettoyage de la cible

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches nitrurées formées lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte.

L'opération consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt pendant 5 à 10 minutes.

IV. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental employé dans notre étude permet d'effectuer des dépôts PVD par pulvérisation cathodique diode DC. Il est conçu et réalisé au niveau de la division milieu ionisé et laser du centre de développement des technologies avancées.

L'installation utilisée dans ce procédé est présentée dans la figure III-8.

L'équipement est composé de trois parties essentielles :

- Une enceinte de décharge munie d'un système d'admission de gaz.
- Un générateur de courant continu.
- Un système de pompage (primaire et secondaire).



Figure III-6 Dispositif expérimental de dépôt de couche mince par PVD diode DC.

- 1- Bouteille d'argon.
- 2- Bouteille d'azote.
- 3- Chambre de dépôt.
- 4- Jauge de pression primaire.
- 5- Jauge de pression secondaire.
- 6- Alimentation électrique.
- 7- Boutons d'allumage des pompes.
- 8- Pompe secondaire.
- 9- Ligne de refroidissement de la pompe secondaire.
- 10- Ligne de gaz d'azote.
- 11- Ligne de gaz d'argon.
- 12- Gate valve.
- 13- Valves de réglage de pression des gaz.

La figure III-9 suivante donne le schéma représentatif du dispositif utilisé

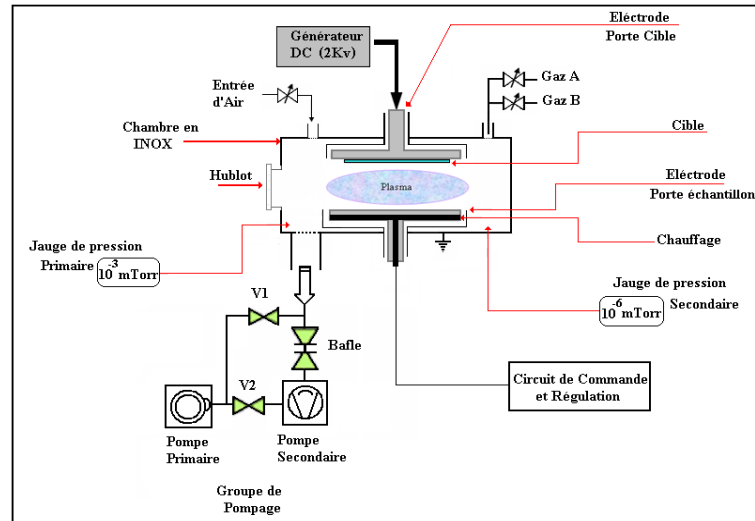


Figure III-7 Schéma du dispositif pulvérisation cathodique.

IV.1. Chambre de dépôt

La pulvérisation cathodique se passe dans la chambre de dépôt. Cette dernière est de forme cylindrique avec une hauteur est de 230 mm, et un diamètre de 210 mm représenté dans la figure III.10. Dans notre étude, la distance inter électrode prise est de 30 mm.

La chambre de dépôt se compose d'une partie inférieure fixe reliée par une ligne à un système de pompage, contrôlé par la « gate valve », et une partie mobile où est fixée la cathode à laquelle est maintenue la cible.

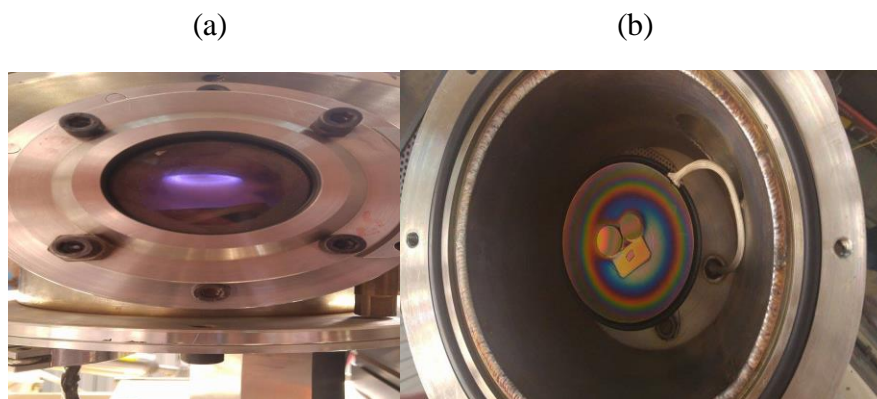


Figure III-8 Chambre de dépôt (a) plasma amorcé (b) chambre ouverte.

IV.2. Système de pompage

Comme nous l'avons vu précédemment, le vide est un espace dans lequel les molécules sont fortement raréfiées. Ainsi pour obtenir le « vide », on prend une enceinte étanche et on pompe l'air emprisonné dans cet espace.

Le vide dans la chambre de pulvérisation est obtenu au moyen d'un système de pompage, composé de deux pompes montées en cascades.

- **Pompe rotative à palettes (type Alcatel) :** C'est une pompe volumétrique rotative constituée d'un stator cylindrique, d'un rotor excentré sur lequel se trouvent deux palettes coulissantes, d'une vanne d'admission reliée à l'enceinte et d'une vanne de refoulement munie d'une soupape. Un ressort intérieur applique l'extrémité des palettes sur la surface intérieure du stator. Un film d'huile assure l'étanchéité et limite les fuites. Elle est utilisée pour obtenir un vide allant jusqu'à 10^{-3} mbar. Le débit volumique est assez important (0,5 à 70 $\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$). La figure III-4 présente le principe de fonctionnement d'une pompe à Palettes.

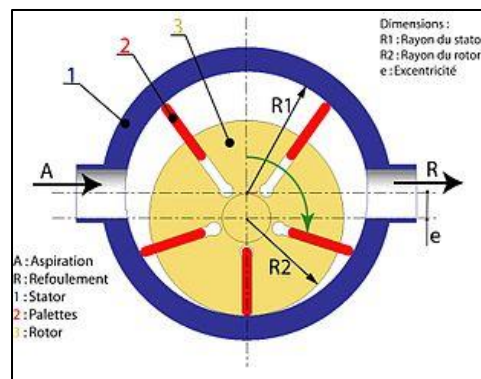
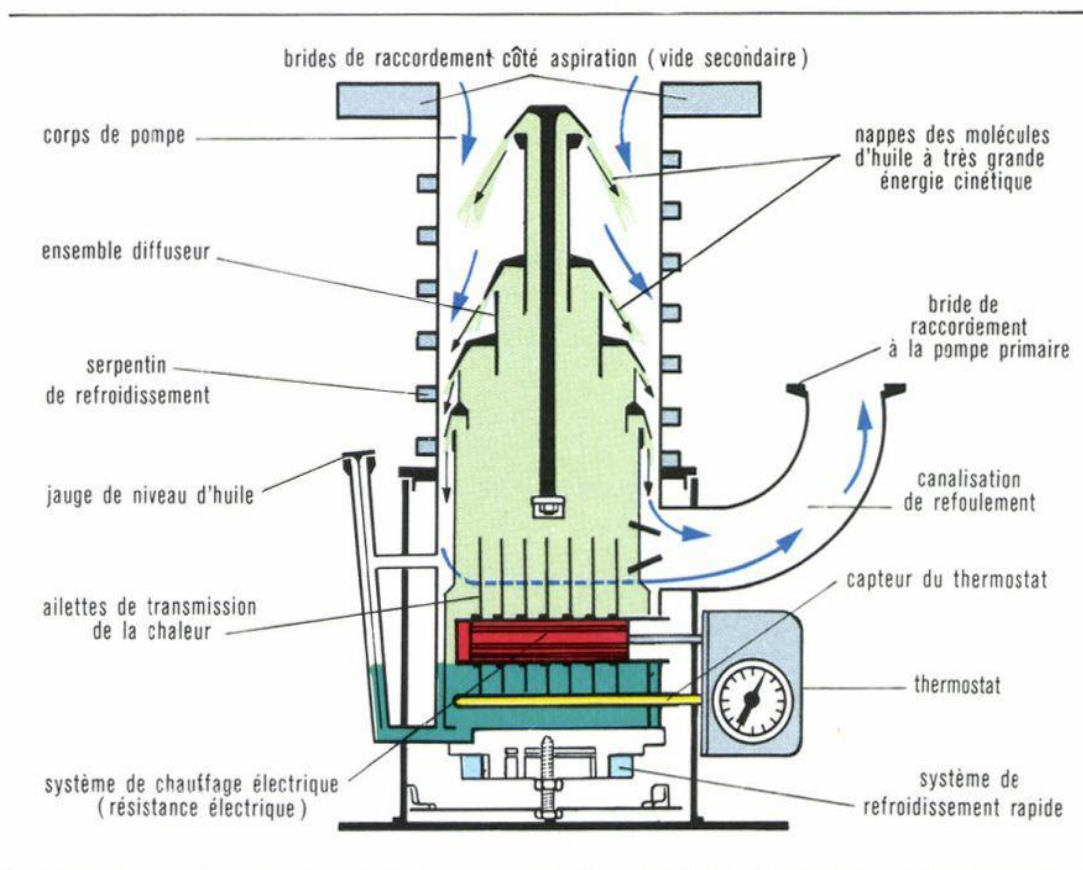


Figure III-9 Principe de fonctionnement d'une pompe à palettes.

- **Pompe à diffusion d'huile :** Elle est constituée d'un cylindre métallique refroidi extérieurement par une circulation d'eau. Le fond de la pompe, rempli d'une huile spéciale, est muni d'un élément chauffant. Cette huile possède une masse molaire élevée, une très faible pression de vapeur saturante à température ambiante (10-5 Pa) mais assez élevée à 200°C (10² Pa). Sous l'action de la chauffèrette, l'huile est vaporisée, monte dans les collecteurs et se trouve projetée à des vitesses supersoniques par les tuyères vers la paroi. Sur la paroi refroidie, l'huile se condense et coule vers le bas où elle se vaporise de nouveau dans un cycle continu.

Durant son trajet, elle entraîne avec elle vers le bas les molécules du gaz à pomper (aspiration). Ce gaz est libéré lors de la re-vaporisation de l'huile et extrait par une pompe primaire (refoulement). Le débit volume est de l'ordre de 250 $\text{dm}^3.\text{s}^{-1}$. La figure 3 représente le principe de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile.



Coupe d'une pompe à diffusion à vapeur d'huile.

Figure III-10 Principe de fonctionnement d'une pompe à diffusion d'huile.

IV.3. Mesure de pression

La pression du primaire est mesurée au moyen d'une jauge Pirani (jusqu'à 10^{-3} torr) : un filament chauffant possède une résistance électrique dont la valeur dépend de la température. A pression élevée, elle est correctement refroidie, mais lorsque la pression diminue, le refroidissement diminue et la résistance varie. La mesure se fait à l'aide d'un pont de Wheatstone.

Le vide secondaire est mesuré au moyen d'une jauge Penning (de 10^{-2} à 10^{-5} torr) : des électrons sont générés par un très haut voltage. L'action du champ magnétique produit par l'aimant dirige les électrons de la cathode vers l'anode sur des trajectoires en spirales. Ils parcourent ainsi un long trajet avant leur capture par les électrodes et ionisent un grand nombre de molécules. Le nombre de molécules ionisées (donc le courant) est proportionnel au nombre de molécules, donc à la pression.

IV.4. Procédure de dépôt

Après la préparation des échantillons (polissage, nettoyage chimique) nous les avons placés sur l'électrode porte substrat de la chambre de pulvérisation. La cible, quant à elle, sera montée sur l'électrode porte-cible qui est fixée sur le flasque supérieur. Ce dernier sera sur la partie fixe de la chambre et fermé avec des boulons (l'étanchéité est assurée par un joint).

A l'intérieur de l'enceinte, nous avons mis quatre échantillons lors de chaque dépôt :

- Acier à outils Z155.
- Acier à outils 100C6.
- Verre.
- Silicium.

Les conditions de dépôt sont résumées dans les tableaux suivants :

Tableau III-6 Dépôt n°1 : 0% d'Azote (N2).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	30 mtorr	20 Watt	300°C	127°C	1h

Tableau III-7 Dépôt n°2 : 5% d'Azote (N2).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	40 mtorr	30 Watt	315°C	140°C	1h

Tableau III-8 Dépôt n°3 : 10% d'Azote (N2).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	40 mtorr	15 Watt	300°C	101°C	1/2 h

Tableau III-9 Dépôt n°4 : 20% d'Azote (N2).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	40 mtorr	21 Watt	293°C	100°C	1h

Tableau III-10 Dépôt n°5 : 30% d'Azote (N2).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	40 mtorr	21 Watt	310°C	85°C	1h

Tableau III-11 Dépôt n°6 : 50% d'Azote (N₂).

Paramètres	Pression	Puissance	T° initiale	T° finale	Temps de dépôt
Valeurs	40 mtorr	25 Watt	297°C	86°C	1h

V. Méthodes de caractérisation

Le but de ce travail est l'étude des propriétés tribo-mécaniques et optiques des revêtements de nitrure d'aluminium-silicium formés à partir d'une couche mince d'aluminium-silicium déposée sur des substrats d'acier à outils Z155CVD12.1 et 100C6, par pulvérisation cathodique DC. Afin d'étudier ces revêtements, il est nécessaire d'effectuer différentes caractérisations, pour optimiser et observer l'influence des facteurs qui interviennent lors du dépôt, entre autres : le substrat, les paramètres de dépôt, l'épaisseur de la couche et la concentration du gaz réactif. C'est dans ce but que ces couches ont été analysées par différentes techniques de caractérisation des matériaux.

La caractérisation des couches de nitrure d'aluminium-silicium s'appuie sur plusieurs méthodes :

- La diffraction des rayons X (DRX) pour identifier les éléments constituant la couche mais aussi pour déterminer sa structure, et la taille de ses grains.
- Le microscope optique et la microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie de la surface et évaluer son épaisseur.
- La Nano-indentation pour mesurer la nano-dureté de ces revêtements.
- La Tribométrie pour évaluer le coefficient de frottement
- La spectrométrie UV-Visible pour la transmittance.

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques auxquelles nous avons eu recours lors de la caractérisation de nos revêtements.

V.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes dans les films [46].

Elle a également été mise en œuvre pour observer d'éventuelles transformations de phases au cours de divers traitements notamment des recuits. Par ailleurs, la diffraction des rayons X sur la matière cristalline permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation [47].

V.1.a. Principe

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons-x monochromatiques, et à mesurer leurs intensités selon l'orientation dans l'espace [46, 47]. Les rayons-x diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ».

On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau par rapport au faisceau incident et la courbe obtenue s'appelle « diffractogramme » [48].

Pour que la diffraction des rayons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré dans la figure. III-13.

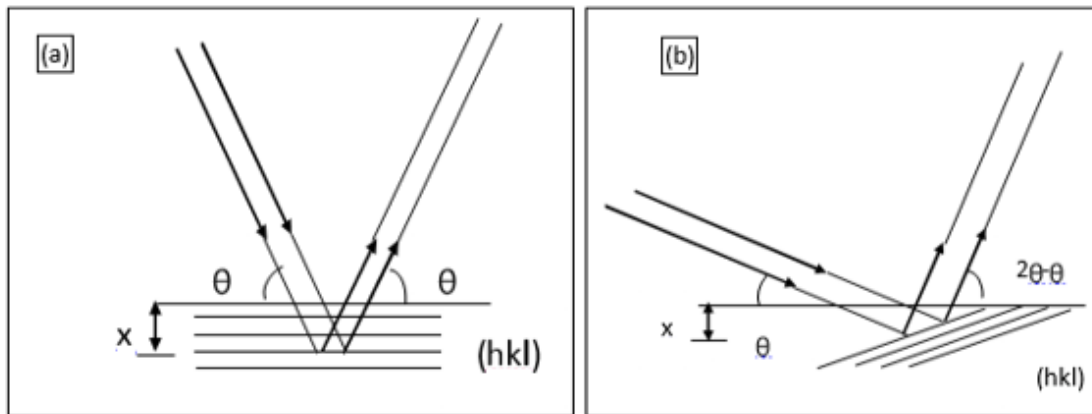


Figure III-11 Représentation schématique des deux configurations de diffraction X :
(a) Géométrie symétrique $\theta/2\theta$, (b) Incidence rasante.

V.1.b. Géométrie symétrique

Dans le cas de la géométrie symétrique $\theta/2\theta$. La condition nécessaire pour que cette interférence soit constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad \text{(III.3)}$$

Où :

- d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs.
- $\theta_{(hkl)}$: angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (hkl) .
- n : nombre entier appelé ordre de la réflexion.
- λ : longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

V.1.c. Incidence rasante

Quand l'indice de réfraction est inférieur à 1, au passage vide – matière, l'onde X est réfractée de manière à se rapprocher de l'interface (fig.III.14a). Il se produit l'inverse quand il s'agit du domaine du visible où l'indice est supérieur à 1 (fig.III.14b).

Pour toute réfraction d'onde, il existe un angle limite où il n'y a pas de réfraction, mais une réflexion totale.

En diffraction rasante, il est donc intéressant de connaître cet angle limite pour ne pas aller en deçà. Dans ce cas nous n'assisterons à aucune diffraction du fait de la réflexion totale des ondes.

Soit n l'indice de réfraction du matériau par rapport aux RX. Cet indice peut se mettre sous la forme :

$$n = 1 - \delta \quad (\text{III.4})$$

Le terme correctif δ est proportionnel à la densité ρ (g/cm^3) du matériau et au carré de la longueur d'onde λ (\AA) du rayonnement utilisé. Sa valeur approchée est donnée par la relation :

$$\delta = 1.3 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2 \quad (\text{III.5})$$

L'application de la loi de Descartes pour les rayons X permet de calculer la valeur de l'angle critique :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_c\right) = n = 1 - \delta \quad (\text{III.6})$$

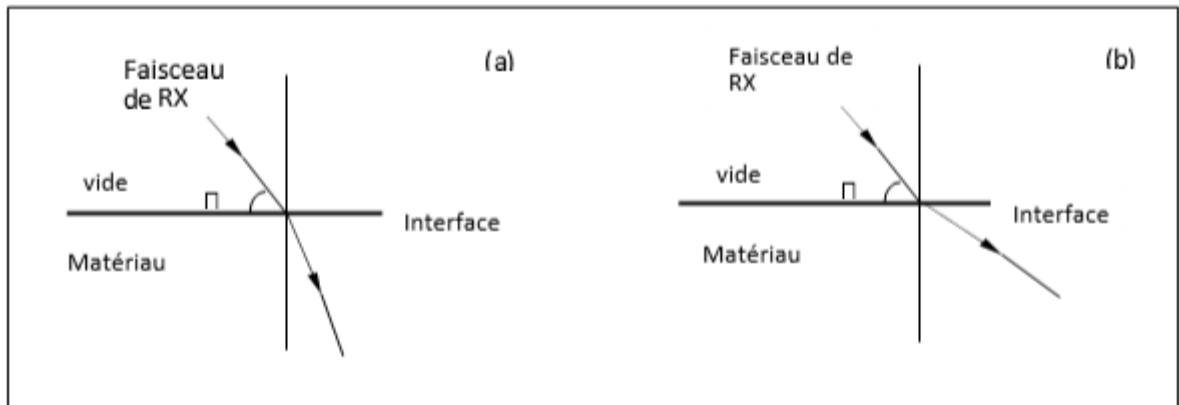


Figure III-12 Réfraction du rayonnement X.

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau III.12 rassemble les quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres, la détermination :

- Des phases présentes.
- Des contraintes résiduelles.
- Du paramètre de maille.
- De la taille des grains.

Tableau III-12 Tableau récapitulatif des paramètres de la diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.

Position des pics de diffraction (2θ)	-Nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique -Composition d'une solution solide -Transformation ordre-désordre
Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$)	- Contraintes résiduelles
Variation d'intensité d'un pic de diffraction (ΔI)	-Texture cristallographique mesure d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction	- Taille de grain (cristallite), - Micro déformation (taux d'érouissage)

Dans ce travail, la diffraction des RX est utilisée pour suivre la formation et la croissance des différentes phases.

V.1.d. Configuration Bragg-Brentano

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de BRAGG-BRENTANO. Le faisceau de rayon X émis par le tube est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité.

Le détecteur effectue un déplacement 2θ tandis que celui de l'échantillon est θ . Les rayons X collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques qui permettent de tracer les diagrammes de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction, $I=f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

En diffraction X, la configuration Bragg-Brentano, appelée aussi $\theta/2\theta$ est la plus utilisée. L'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égale à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega = d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec une vitesse double $\omega' = 2\omega$. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence [46].

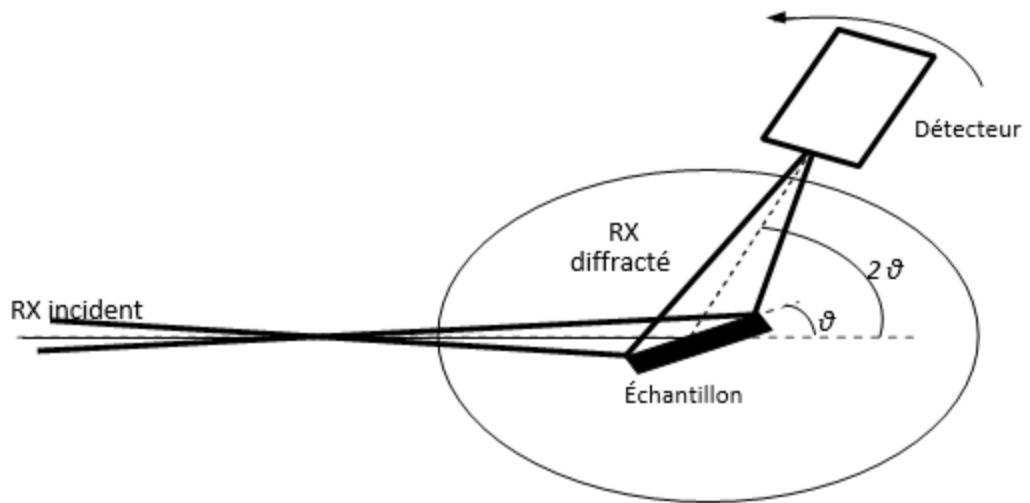


Figure III-13 Configuration Bragg-Brentano [46].

V.1.e. Conditions expérimentales

L'enregistrement des spectres d'intensité I diffractés en fonction de 2θ par rapport à la surface de l'échantillon, est effectué par un diffractomètre de poudre et d'incidence rasante, automatisé de type BRUKER-AXS type D8 ADVANCE (figure III.16).

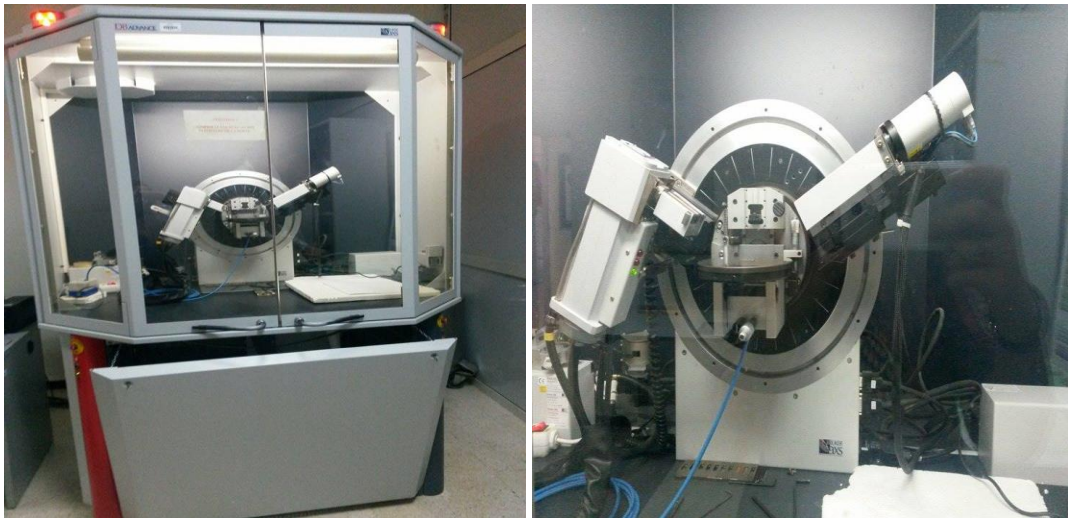


Figure III-14 Diffractomètre de type (BRUKER - AXS type D8).

Nous avons utilisé ce diffractomètre en géométrie Bragg - Brentano, suivant les conditions suivantes :

- La source des rayons X est produite par une anticathode cuivre, alimentée par un générateur tension - courant de 40 kV – 40 mA.
- Le rayonnement X utilisé est K_{α} du cuivre ($\lambda_{Cu\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$) obtenu par un monochromateur germanium.

- L'échantillon est placé sur une tête goniométrique.
- Les spectres de DRX des échantillons sont enregistrés pour 2θ compris entre 20° et 88° avec un pas de 0.05° .

L'identification des phases présentes dans les spectres de DRX a été faite en utilisant les fichiers ASTM.

V.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB), (scanning electron microscopy-SEM) en anglais, a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 30, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

V.2.a. Principe

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure III.17). Captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écran de télévision donnant des images noir et blanc que l'on peut mixer entre elles.

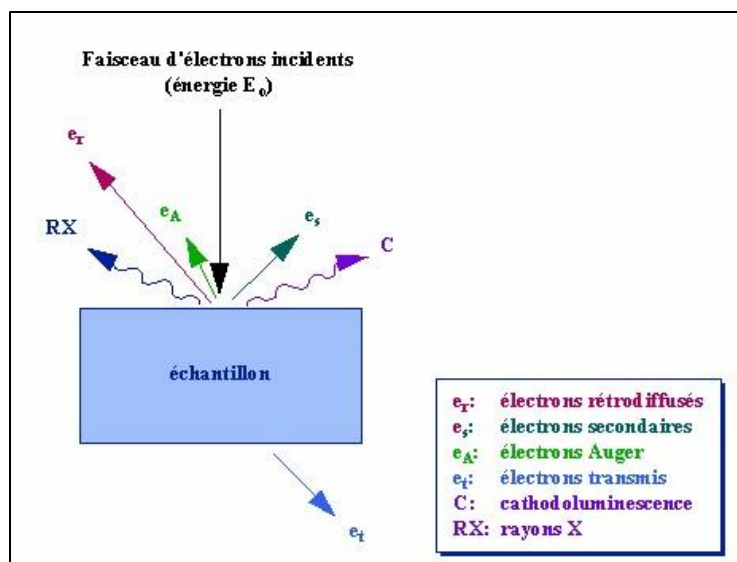


Figure III-15 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon[46].

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure III.18).

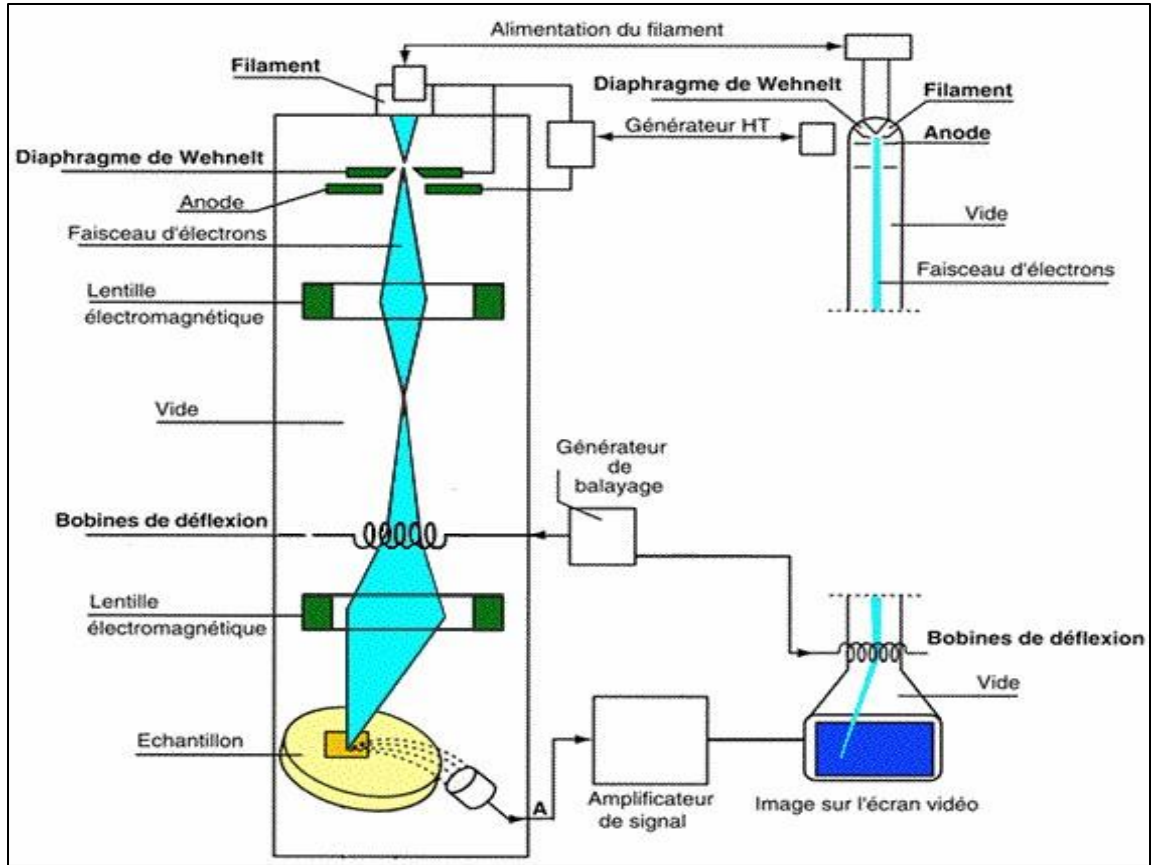


Figure III-16 Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB[45].

V.2.b. Conditions expérimentales

Dans ce travail, pour étudier la topographie de la surface de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Jeol JSM-6360LV.

Métallisation

Avant l'analyse des échantillons par MEB, il est nécessaire d'effectuer une métallisation pour éviter les phénomènes d'accumulation de charge. Dans notre étude nous avons utilisé une métallisation à l'or qui se fait par projection d'Ar sur une cible de Au ou Pt dans une enceinte de vide secondaire. Le nuage d'or qui en résulte vient se poser sur l'échantillon avec une épaisseur de 2 à 8nm. Le dispositif utilisé est présenté sur la figure III-19.



Figure III-17 Dispositif de métallisation à l'or.

Ce dispositif est équipé d'une microbalance à quartz qui donne en temps réel l'épaisseur de la couche déposée. Son principe de fonctionnement est le suivant :

Si l'on forme une couche mince sur une plaquette de quartz, vibrant en cisaillement d'épaisseur, la fréquence de résonance de ce quartz varie par suite de l'augmentation de la masse vibrante. Si cette variation de fréquence peut être mesurée avec précision, on dispose alors d'un procédé sensible de pesée des couches minces.

V.3. Microscopie optique

Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et donc d'en examiner les détails invisibles à l'œil nu. Il est utilisé en biologie, pour observer les cellules, en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

V.3.a. Principe

Le microscope optique se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer.

On peut faire un microscope simplifié (figure III.20) avec deux lentilles convergentes. L'objet à observer est placé devant la première lentille appelée « objectif ». Si l'objet est au-delà de la distance focale, cela forme une image réelle inversée et de taille différente ; l'image est plus grande que l'objet, si celui-ci est situé à une distance inférieure au double de la distance focale de l'objectif.

La deuxième lentille est l'oculaire : elle est positionnée de sorte que l'image soit dans son plan focal. Ainsi, l'œil observe une image « à l'infini », donc en relâchant les muscles chargés de l'accommodation, ce qui représente un meilleur confort visuel.

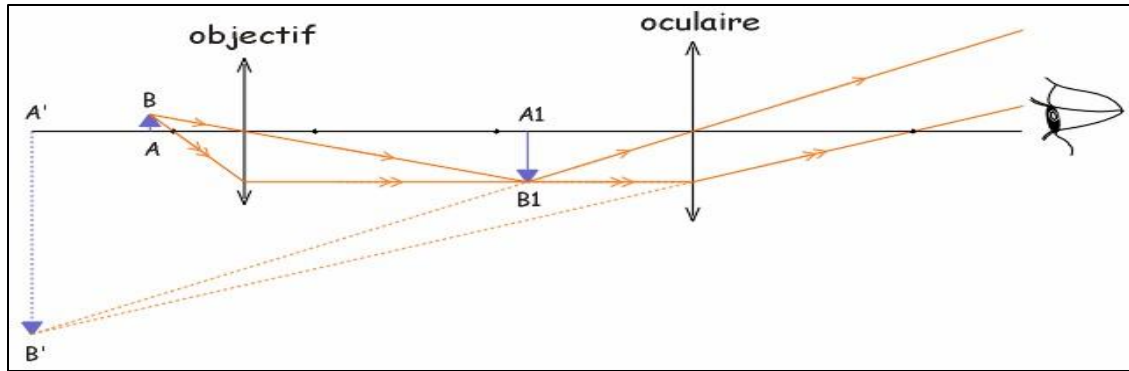


Figure III-18 Principe du microscope optique.

V.3.b. Conditions expérimentales

L'observation de nos échantillons est effectuée par un microscope optique de type OPTIKA M-789 de grossissement 50, 100, 200 et 500, relié à une caméra et un micro-ordinateur pour faciliter le traitement des images. Les micrographies ont été prises par l'intermédiaire du logiciel Optikaview 2 qui permet de lire et de sauvegarder les images.

V.4. Nano indentation

La nano indentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. Elle peut aussi bien être appliquée aux matériaux massifs qu'aux revêtements ou couches minces.

Lors d'un essai d'indentation, la déformation plastique s'étend bien au-delà de la profondeur de pénétration. Pour l'étude des propriétés mécaniques d'une couche mince, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser environ 10% de l'épaisseur de la couche, car au-delà, l'influence du substrat n'est plus négligeable.

V.4.a. Principe

La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but de connaître ses propriétés élastoplastiques. La figure III-21(a) montre la pénétration de l'indenteur et la figure III-21(b) montre la courbe de charge et décharge obtenue.

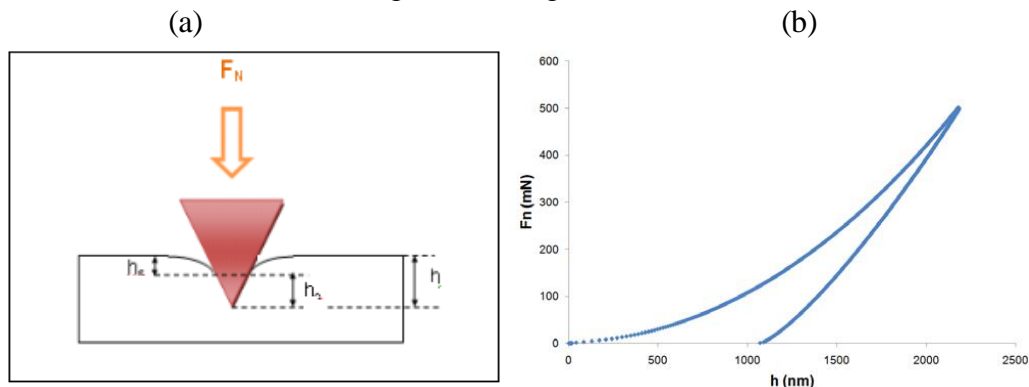


Figure III-19 (a) Section d'une indentation, (b) Courbe de charge/décharge sur Silice [50].

Indenteur de Berkovich :

Les géométries d'indenteur les plus répandues dans les essais de nano-indentation sont la pointe de type Berkovich et de type Vickers. Cependant, la pointe Berkovich présente un avantage dû à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes et la géométrie à trois faces limite les défauts de pointe en comparaison avec la géométrie Vickers à quatre faces.

V.4.b. Propriétés mesurées

Les deux principales propriétés mesurées sont **le module élastique (E) et la dureté (H)**. Le modèle le plus utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celui développé par Oliver et Pharr.

L'aire de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon est définie pour la mesure de la dureté et du module élastique par la relation :

$$A_c = 24,56 \cdot h_c \tag{III.7}$$

Et

$$h_c = h_{max} - \epsilon \cdot \frac{F_{max}}{S} \tag{III.8}$$

Détermination de la dureté

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \tag{III.9}$$

Détermination du module de Young

$$S = \frac{dF}{dH} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A_c} \tag{III.10}$$

Et

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \tag{III.11}$$

Avec :

E_r : Module réduit

E_i : Module de l'indenteur

E : module de l'échantillon

ν : coefficient de poisson

La figure III.22, montre le nano indenteur utilisé lors de notre étude.



Figure III-20 Dispositif de nano indentation.

V.4.c. Conditions expérimentales

Durant nos essais nous avons utilisé des charges progressives allant de 1mN à 10mN avec un pas de 1mN en utilisant un indenteur de Berkovich. Nous avons utilisé le modèle de calcul développé par Oliver et Pharr.

V.5. Caractérisation tribologique

La tribologie est une science pluridisciplinaire s'appuyant à la fois sur les bases fondamentales de la mécanique et sur les acquis récents de science des matériaux, en passant par la physico-chimie des surfaces [51]. De nos jours, la tribologie est présente dans les applications industrielles les plus évoluées (adhérence du contact roue/rail [52]) comme dans la vie de tous les jours (écriture avec une craie sur un bateau, ...).

V.5.a. Surface

La notion de surface est définie par l'ensemble des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux en présence, mais aussi par les caractéristiques géométriques du contact. La composition chimique et les propriétés mécaniques de cette zone peuvent être très différentes de celles du cœur du matériau. La surface peut être recouverte de films contaminants (gaz adsorbés, produits organiques), d'oxydes et dans le cas des métaux, peut être écrouie. La présence de ces écrans va modifier le comportement tribologique des corps en contact. Lorsque l'usure est limitée à l'enlèvement des films de surface, elle est appelée « usure douce ». Ces écrans détruits peuvent être reconstitués par réaction avec l'environnement. Lorsque l'usure s'étend au massif, elle est appelée « usure destructrice » ou « sévère ». Par conséquent, les surfaces en contact ne peuvent jouer des rôles symétriques et que la surface de contact réelle n'est pas la surface apparente mais un ensemble de zones discrètes [53, 54].

V.5.b. Mécanismes de dégradation de surface

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec perte de masse, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des

surfaces [55, 56]. Ainsi, l'usure résulte d'un ensemble de phénomènes mécaniques, physiques, chimiques dont la nature et l'ampleur sont difficiles à déterminer : ils peuvent agir de manière indépendante ou bien cumuler leurs effets. Si certaines formes d'usure sont relativement régulières, d'autres, au contraire, connaissent des sauts très brutaux, dans des rapports pouvant aller parfois de 1 à 100 000 ou plus, lorsque certaines valeurs critiques sont franchies. L'usure est généralement combattue à cause de ses effets négatifs, mais elle présente aussi des aspects favorables. Il arrive que l'on provoque sciemment certaines formes d'usure pour lutter contre d'autres formes qui seraient beaucoup plus dévastatrices. Quand il est bien conduit, le rodage d'un mécanisme, c'est-à-dire la phase de fonctionnement ou les pièces « apprennent à vivre ensemble », provoque des usures qui se révéleront « protectrices » lors phases suivantes.

Une analyse du processus indique que la tenue à l'usure ou le phénomène d'usure sont influencés par :

- Les métaux accouplés
- La rugosité des couches limites (surface, lubrification)
- Le type de mouvement (glissement, roulement, écoulement, chocs, etc.)
- La vitesse du mouvement
- L'enlèvement des particules solides.

On distingue généralement quatre mécanismes d'usure [57, 58, 59, 60]

- Abrasion ou labourage par des aspérités ou des particules abrasives
- Adhésion, formation de jonctions adhésives puis arrachement de métal
- Délaminage, croissance de fissures sous la surface suivie d'une rupture par fatigue
- Oxydation ou enlèvement de matière oxydée.

On distingue plusieurs formes d'usures :

i. Usure par abrasion

Elle implique un déplacement de matière par labourage, autrement dit, une déformation plastique formant des bourrelets ou des copeaux [61, 57]. Ce mécanisme est important lorsqu'un matériau dur glisse sur un matériau relativement mou, notamment en présence d'abrasif

ii. Usure par adhésion

Elle est associée à la formation de joints d'adhérence aux points de contact situés sur les aspérités des surfaces de deux corps en frottement. La résistance de la jonction adhésive est fonction de la nature physico-chimique des matériaux en contact. Sous l'effet du cisaillement, un transfert de matière entre les deux corps se met en place. Dans le cas de liaisons d'adhésion peu résistantes, le transfert de matière est limité et l'usure reste douce. L'usure adhésive est à la fois d'origine mécanique et physicochimique [54, 55, 60]

iii. Usure par délaminage

Sous certaines conditions, des fissures de fatigue se forment dans un plan parallèle à la surface de contact, à quelques micromètres de profondeur [59, 57]. Dès qu'une telle fissure atteint une taille critique, une rupture donne naissance à une particule d'usure. Les fissures se forment en dessous de la surface de contact, car la contrainte de cisaillement τ est maximale.

V.5.c. Etude du comportement tribologique

i. Dispositif expérimental

Les essais de frottement ont été effectués sur les matériaux conventionnels et les dépôts composites en utilisant un tribomètre Bille plan (Oscillating Tribotester (tribotechnique) standard ISO 7148, ASTM G99-95a, ASTM G133-95) Figure III-23. Ces essais tribologiques permettent d'étudier le frottement et l'usure des matériaux [62]. Son principe consiste à appliquer une charge sur une bille immobile dans le plan horizontal, en contact avec la face plane d'un plan en mouvement de translation alternatif. La force tangentielle induite par le frottement est déterminée à l'aide d'un capteur de déplacement dont l'acquisition se fait au moyen d'un logiciel « tribotester » installé sur un PC fourni avec le dispositif. Les données brutes sont traitées par Excel [62].

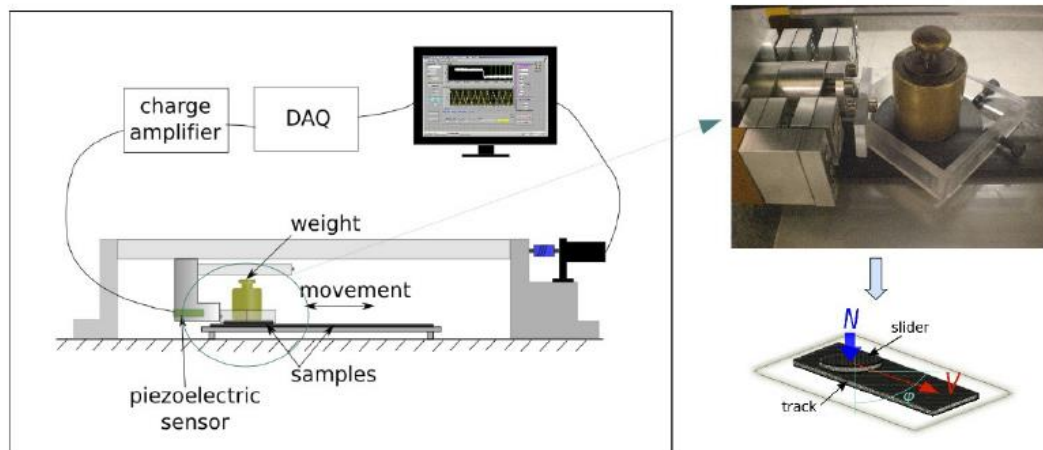


Figure III-21 Tribomètre bille – plan.

ii. Mode opératoire des essais

En toute rigueur, chaque expérience requiert l'utilisation de nouveaux échantillons et il est préférable de répéter l'opération au moins trois fois pour s'assurer de l'exactitude des résultats. La courte durée du stage et le nombre limité de spécimens disponible n'ont pas permis l'étude de la reproductibilité.

Quelques précautions doivent être prises pour la conduite des tests. Il est primordial de veiller à la coplanarité entre la bille et l'échantillon lors de leur installation sur le dispositif. De surcroît, un rodage est effectué préalablement aux essais, pour la mise en conformité des surfaces.

Les conditions expérimentales (charge appliquée, vitesse de glissement, nature de la bille, des échantillons et du film lubrifiant ainsi que son épaisseur) sont imposées puis stabilisées avant de commencer ; durant cette phase de préparation, la bille n'est pas en contact avec la surface de l'échantillon, mais maintenu à très courte distance de celui-ci.

L'acquisition de la force de frottement est réalisée en continu grâce à un data Tribotester. Il échantillonne les informations des capteurs tous les centièmes de seconde puis calcule les moyennes sur une seconde. Les données brutes sont recalées en tenant compte des écarts relevés puis traitées sous Excel.

i. Frottement

Lorsque deux corps en contact sont en mouvement relatif, il existe une force de frottement qui s'oppose au glissement. Le coefficient de frottement μ est défini comme étant le rapport de la force tangentielle noté F_t sur la force normale supporté par le contact F_N :

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \quad \text{(III.12)}$$

Lors de l'essai de frottement, la force tangentielle de frottement, F_t , entraîne un déplacement latéral du bras élastique supportant la tige porte-bille. Un capteur inductif enregistre la déformation élastique du bras, de laquelle est déduite la valeur F_t . La charge Normal, F_N , étant connue, la valeur du coefficient de frottement, μ , est calculée par équation III.12. Cette valeur est ensuite enregistrée en fonction du nombre de cycle, du temps et de la distance parcourue. Nos tracés seront pris en fonction de ces dernières.

ii. Usure

L'usure est une conséquence directe du frottement et se produit au niveau de la zone de contact (figure III-24). La résistance à l'usure est estimée en calculant le volume de matière perdue de l'objet considéré (bille ou disque) à partir de la relation suivante :

$$k_u = \frac{V}{F_N l} \quad \text{(III.13)}$$

Avec K : résistance à l'usure (m^2/N)

V : volume de matière perdue (m^3)

F_N : Charge appliquée (N)

l : la longueur de glissement (m).

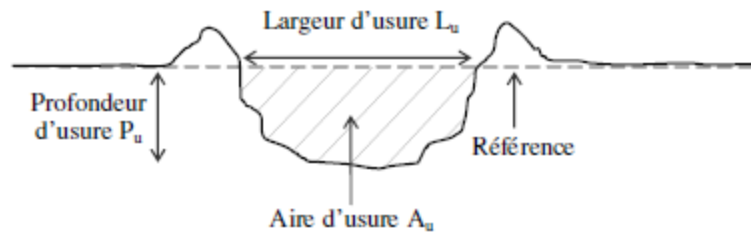


Figure III-22 Aspect d'un profil d'usure sur les surfaces des tôles.

V.5.d. Conditions expérimentales

Les paramètres d'essais sont résumés sur le tableau III.13.

Tableau III-13 Paramètres des essais tribologiques.

Pion	Bille en acier 100C6
Charges appliquées (N)	100
Température d'essais	Ambiante
Temps d'essai	60 minutes

V.6. Spectroscopie UV-Visible

Selon la littérature, les couches minces de nitrures d'aluminium-silicium sont de nature transparente. C'est pour cela que nous avons effectué une caractérisation optique de ces revêtements. Le test que nous avons effectué est la spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive qui repose sur la transition d'un électron d'un atome ou d'une molécule depuis un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation par une onde électromagnétique. Le principe du spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Et enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [63].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (le gap) et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption des couches minces étudiées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur à double faisceau UV-Vis de type UV-3101 PC-SHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté par le schéma de la figure III.25. Piloté par ordinateur, il peut effectuer un balayage spectral entre 200 et 1000 nm. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

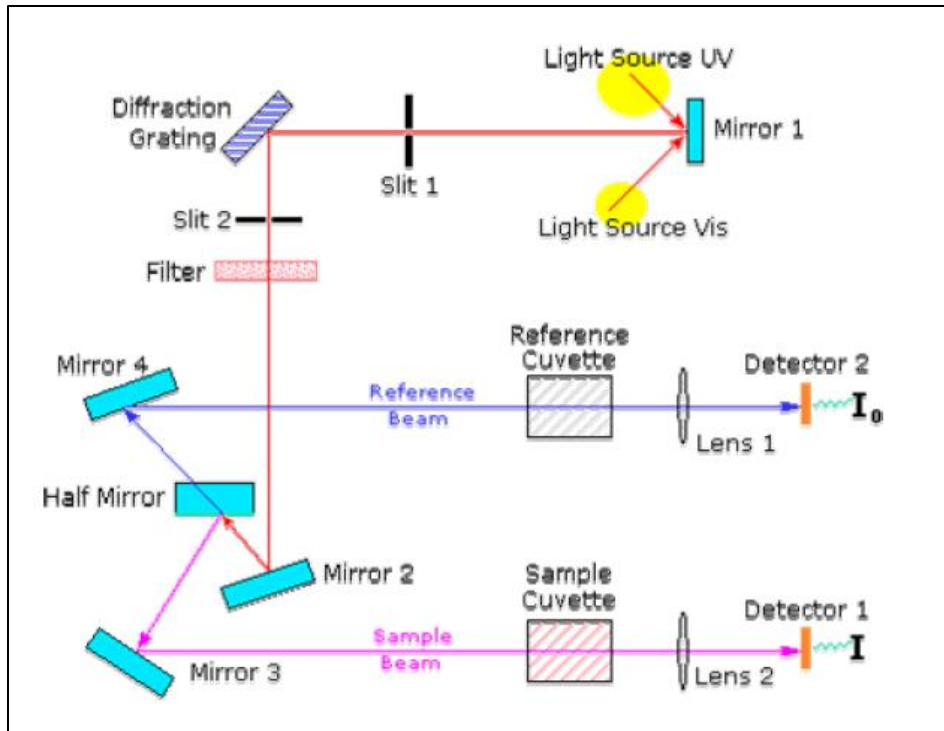


Figure III-23 Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Le type de spectre obtenu est en fait l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance T (%) est définie comme étant le rapport de l'intensité lumineuse transmise à l'intensité lumineuse incidente [64].

En exploitant ces courbes, on peut calculer l'épaisseur des films ainsi que certaines caractéristiques optiques de la couche mince.

La caractérisation optique consiste à la détermination des principales grandeurs optiques : l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient d'extinction, le gap optique et l'énergie d'Urbach [65].

Une allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon ZnO/verre est rapportée sur la figure III.26.

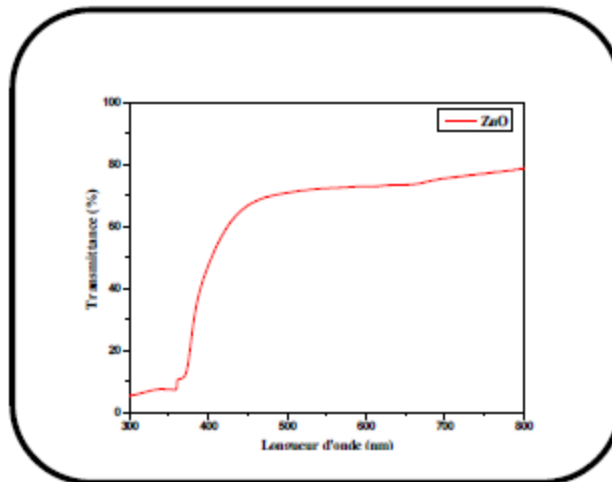


Figure III-24 Allure typique d'un spectre obtenu dans un échantillon ZnO/verre

Calcul du coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \quad (\text{III.14})$$

Calcul du coefficient d'extinction

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (\text{III.15})$$

Avec : d : Epaisseur du film

T : Transmittance

Calcul du gap optique

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.16})$$

A : Constante

L'indice de réfraction « n » des différents échantillons est déterminé à partir de la valeur du gap optique comme suit :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{E_g/20}} - 2 \quad (\text{III.17})$$

VI. Conclusion

Les performances actuelles des moyens d'étude des couches minces rendent aisées la caractérisation des matériaux, mais un tout autre problème se pose dès lors que l'examen s'effectue à l'échelle nanométrique sachant que les dépôts effectués se situent dans cet ordre de grandeur. Les analyses seront très délicates que ce soit au niveau de l'acquisition comme de l'interprétation des résultats.

Chapitre IV

Résultats et discussions

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus de l'élaboration des couches minces Al-Si et Al-Si-N à différents pourcentages d'azote. Nous exposerons en suite les résultats des différentes caractérisations que nous avons effectuées, notamment :

- La microscopie électronique à Balayage
- L'analyse DRX
- La nano indentation
- La tribométrie
- Spectroscopie ultraviolet-visible

Ceci nous permettra de formuler des recommandations desquelles peuvent découler des solutions et perspectives.

Nous avons synthétisé les techniques de caractérisation utilisées lors de notre étude pour déterminer les propriétés des revêtements que nous avons élaborés. Le Tableau IV-1 résume ces techniques.

Tableau IV-1 Synthèse des moyens de caractérisation utilisés.

Propriétés	Technique	Lieux
Morphologie des couches et leurs épaisseurs	MEB	Laboratoire de caractérisation du CDTA(Baba Hssen)
Phases présentes	DRX	Laboratoire de caractérisation du CDTA(Baba Hssen)
Dureté et module de Young	Nano indentation	Laboratoire de caractérisation du CDTA (Baba Hssen)
Coefficient de frottement/ Résistance à l'usure	Test de tribologie	Ecole nationale polytechnique militaire (Bordj el Bahri)
Topographie de surface	Microscope optique	Ecole nationale polytechnique (Harrach)
Transmittance optique	Spectroscopie UV-Visible	Université de Constantine

Rappelons que les dépôts d'Al-Si-N sont effectués en plusieurs essais sur des substrats d'aciers, de verre et de silicium. Le paramètre que nous avons fait varier pour chaque essai est le taux d'Azote. Les paramètres caractérisant ces dépôts sont résumés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 Taux des gaz injectés lors de chaque test.

Essais	Taux d'Azote	Taux d'Argon
1	0%	100%
2	5%	95%
3	10%	90%
4	20%	80%
5	30%	70%
6	50%	50%

II. Résultats des dépôts d'Al-Si et Al-Si-N

Cette photo montre que le revêtement d'Al-Si déposé sur les différents substrats a l'aspect d'une bonne couche de couleur métallique qui, en apparence, est uniforme.

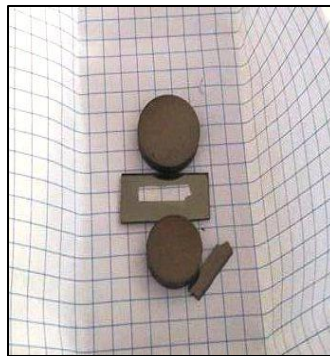


Figure IV-1 Photo du dépôt d'Al-Si.

Cependant les couches d'Al-Si-N déposées sur les différents substrats sont représentées par un spectre de couleurs sur la surface. Ceci peut être expliqué par la manque d'uniformité du dépôt.

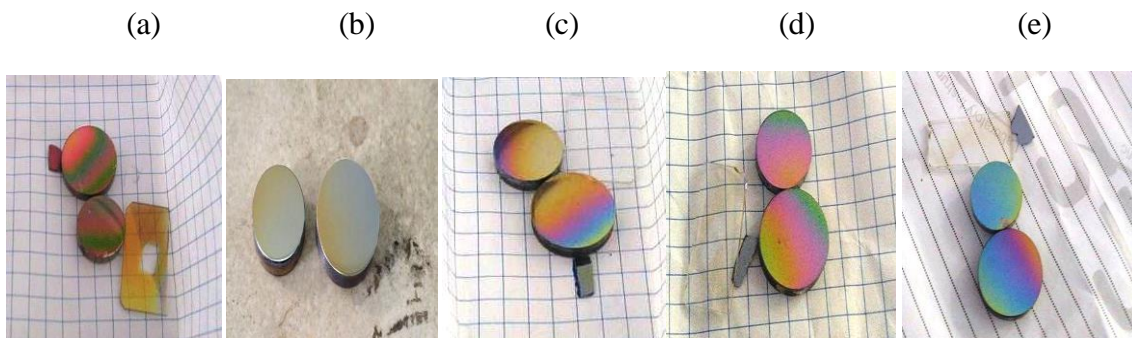


Figure IV-2 Photos des dépôts d'Al-Si-N (a) 5%N (b) 10%N (c) 20%N (d) 30%N (e) 50%N.

III. Résultats de la microscopie électronique à balayage

La caractérisation par MEB a été effectuée sur les substrats de silicium revêtus, car la couche mince est plus visible sur ce substrat étant donné qu'il est fragile donc il a été cassé en deux et incliné de 45° afin d'évaluer l'épaisseur de la couche comme montré dans la figure IV-3.



Figure IV-3 Porte substrat du MEB incliné à 45°.

III.1. Couche Al-Si 0% d'azote

Les résultats du MEB obtenus après examen des échantillons de silicium revêtus par une couche d'Al-Si en utilisant un capteur d'électrons secondaires (SEI) avec une énergie de 25kV révèlent la présence d'une couche nanostructurée, uniforme, sans défauts surfaciques, présentant une structure colonnaire et une absence de porosité. Ces résultats sont concordants avec la description donnée dans la littérature [13]. Les images montrent aussi que l'épaisseur du dépôt est de l'ordre de 700 nm.

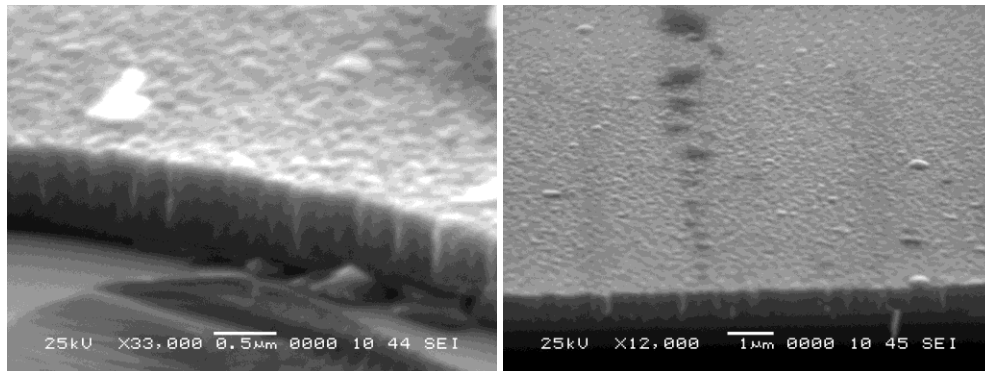


Figure IV-4 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si sur un substrat de Silicium.

III.2. Couche Al-Si 5% d'Azote

Les images obtenues par MEB en utilisant un capteur d'électrons secondaires (SEI) avec une énergie de 25kV montrent que la surface du dépôt contient des défauts, notamment des gouttelettes et la présence de pores. Ces défauts sont dus peut être à une mauvaise préparation de surface et aussi aux arrêts du système pendant le dépôt. L'épaisseur des couches est de l'ordre de 200 nm. Cette diminution d'épaisseur peut être due à l'ajout d'azote et donc la diminution du taux d'argon qui est le déclencheur de la pulvérisation de la cible Al-Si.

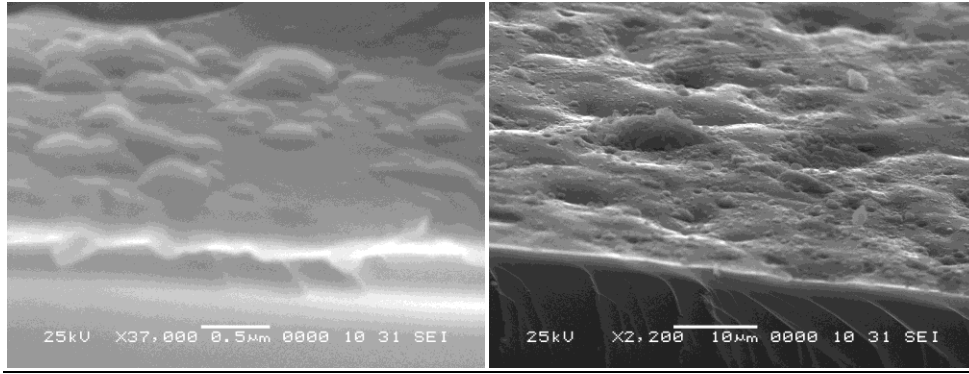


Figure IV-5 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (5%) sur un substrat de Silicium.

III.3. Couche Al-Si 10% d'azote

Les images prises dans les mêmes conditions que les précédentes montrent que la couche obtenue avec l'ajout de l'azote à 10% est une couche relativement uniforme, avec une absence de porosité (couche compacte) ce qui donne l'image d'une bonne couche déposée. Nous remarquons aussi qu'à la surface de la couche se trouvent des petits flocons qui, selon la littérature, pourraient être des flocons de silicium. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 100 nm et cela est dû au temps de dépôt qui n'a été dans ce cas que de 30 minutes.

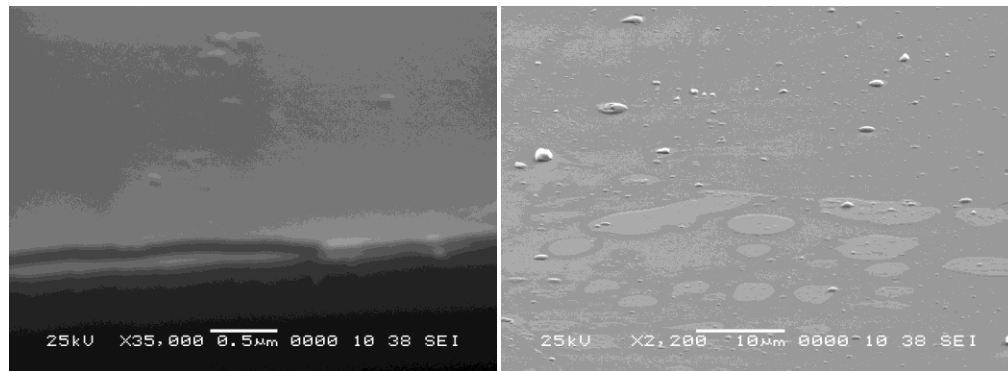


Figure IV-6 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (10%) sur un substrat de Silicium.

III.4. Couche Al-Si 20% d'azote

Les images du MEB prises dans les mêmes conditions que les précédentes révèlent la présence de précipités à la surface de la couche. Ces précipités peuvent être des précipités d'AlN, une analyse quantitative des précipités donnera plus de détails sur leur composition. Aussi, la couche ne présente pas de porosité ni de défauts surfaciques. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 200 nm.

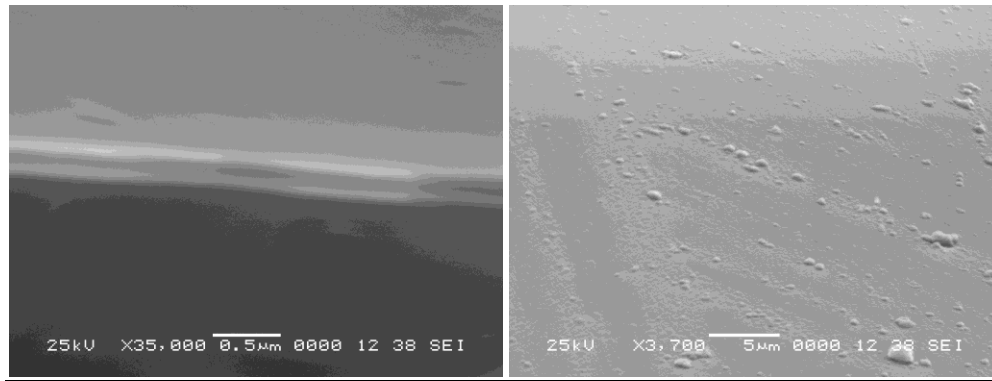


Figure IV-7 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (20%) sur un substrat de Silicium.

III.5. Couche Al-Si 30% d'azote

Les images prises par MEB dans les mêmes conditions que les précédentes du dépôt d'Al-Si-N à 30% d'azote montrent que la couche mince ne présente aucune forme de porosité, néanmoins elle présente quelques défauts de surfaces. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 200 nm.

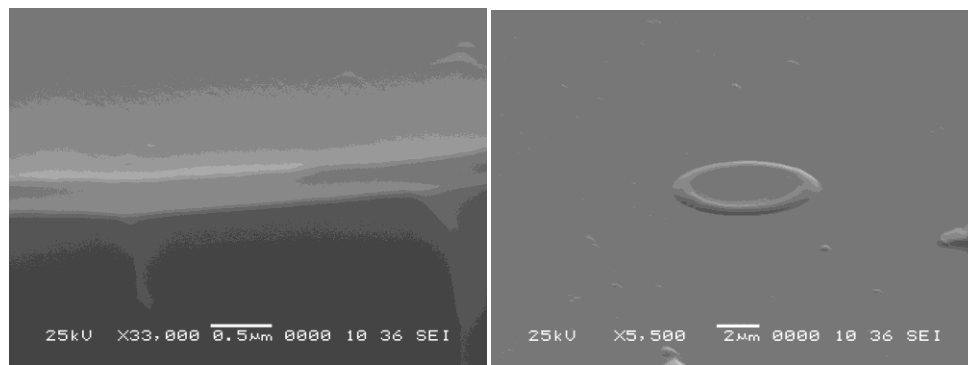


Figure IV-8 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (30%) sur un substrat de Silicium.

III.6. Couche Al-Si 50% d'azote

Les images prises par MEB les mêmes conditions que les précédentes révèlent la présence d'une couche mince sans porosité apparente, qui contient quelques défauts de surface (gouttelettes). L'épaisseur de ce dépôt est de l'ordre de 200 nm.

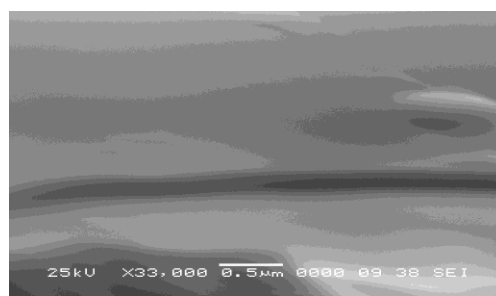


Figure IV-9 Images prises par MEB du dépôt d'Al-Si-N (50%) sur un substrat de Silicium.

III.7. Evolution de l'épaisseur de la couche d'Al-Si-N en fonction du pourcentage d'azote

Nous remarquons que l'épaisseur de la couche diminue avec l'augmentation du pourcentage d'azote, et cela peut être du à la diminution du pourcentage d'argon qui assure la fonction de pulvériser la cible, et donc de ce fait, le taux de pulvérisation diminue et donc la quantité de matière déposée diminue aussi. D'un autre côté, l'ajout d'azote provoque des réactions au sein de l'enceinte notamment la formation de nitrures, et cela peut ralentir le dépôt. La figure IV-10 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche mince en fonction du taux d'azote.

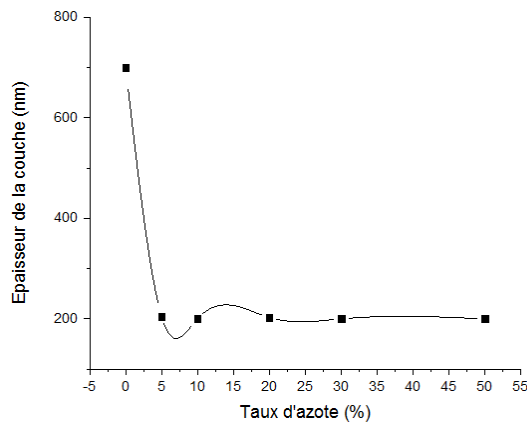


Figure IV-10 Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction du taux d'azote.

IV. Résultats de l'analyse DRX

L'analyse DRX des substrats de Z155 et 100C6 après les différents dépôts d'Al-Si-N à différents pourcentages d'azote a donné les diffractogrammes suivants :

IV.1. Acier Z155

IV.1.a Couche d'Al-Si

Le diffractogramme obtenu par l'analyse DRX par incidence rasante montre un pic de Fe [2 0 0] qui est obtenu à partir du substrat d'acier et un pic moins intense d'aluminium [1 1 1] ce qui montre que la couche d'aluminium-silicium déposée est une couche ou l'aluminium est sous une forme cristalline. Cependant, il n'y a aucun pic de silicium enregistré.

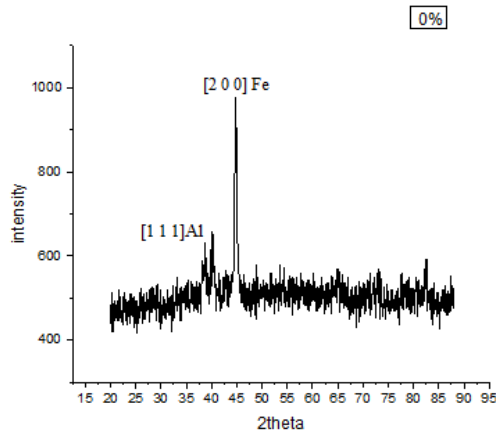
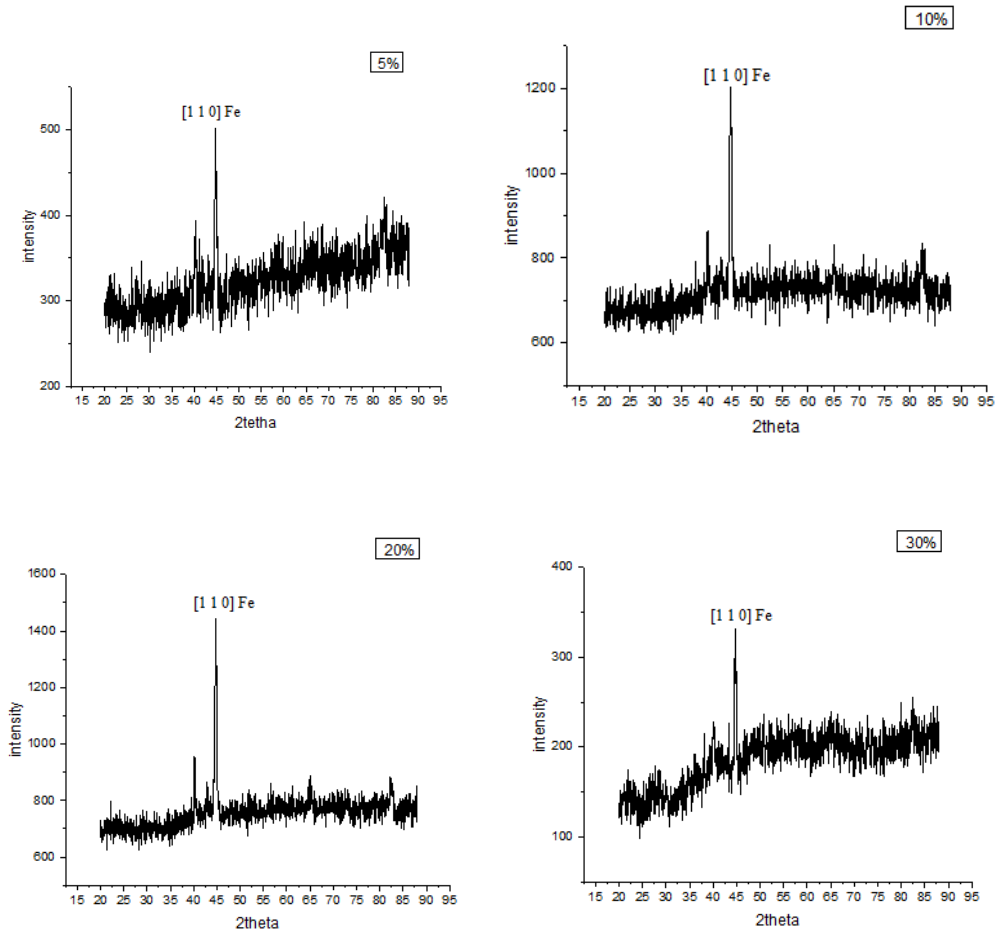


Figure IV-11 Diffractogramme de la couche d'Al-Si déposée sur un substrat d'acier Z155.

IV.1.b Couche d'Al-Si-N (5%,10%,20%,30%,50% d'azote)

Les diffractogrammes obtenus par l'analyse DRX par incidence rasante ne montrent qu'un seul pic, et c'est celui du Fe [1 1 0] et donc celui du substrat d'acier ce qui nous amène à conclure que les couches de nitrures d'aluminium-silicium obtenues dans ce cas sont des couches amorphes.



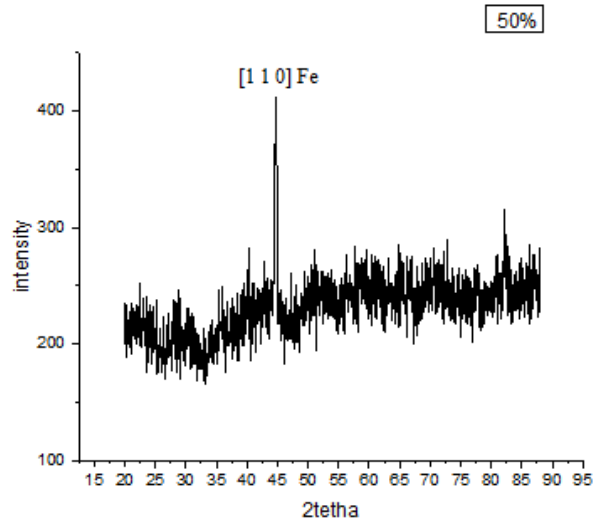


Figure IV-12 Diffractogrammes des couches d'Al-Si-N déposées sur un substrat d'acier Z155 à différents taux d'azote.

IV.2. Acier 100C6

IV.2.a Couche d'Al-Si

Le diffractogramme obtenu par l'analyse DRX par incidence rasante montre un pic de Fe [2 0 0] qui correspond au Fe du substrat et un pic moins intense d'aluminium [1 1 1] ce qui montre que la couche déposée est une couche où l'aluminium est sous une forme cristalline. Cependant, nous ne notons aucun pic de silicium.

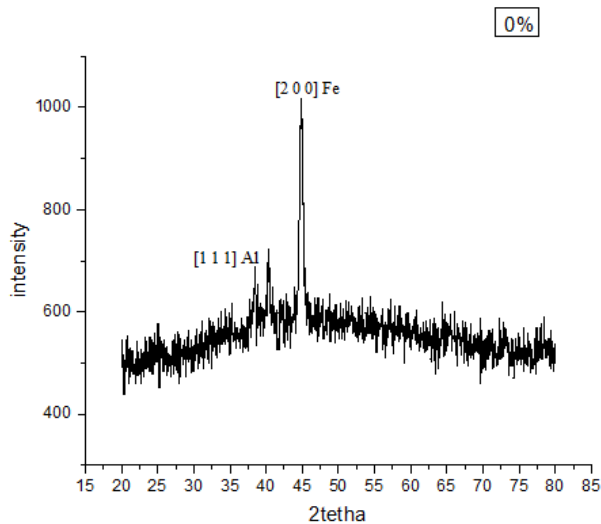


Figure IV-13 Diffractogramme de la couche d'Al-Si déposée sur un substrat d'acier 100C6.

IV.2.b Couche d'Al-Si-N à 5% d'azote

Le diffractogramme obtenu par l'analyse DRX par incidence rasante ne montre qu'un seul pic, et c'est celui du Fe [1 1 0] qui vient du substrat. Ce qui nous amène à conclure que la couche de nitrures d'aluminium-silicium est peut-être une couche amorphe.

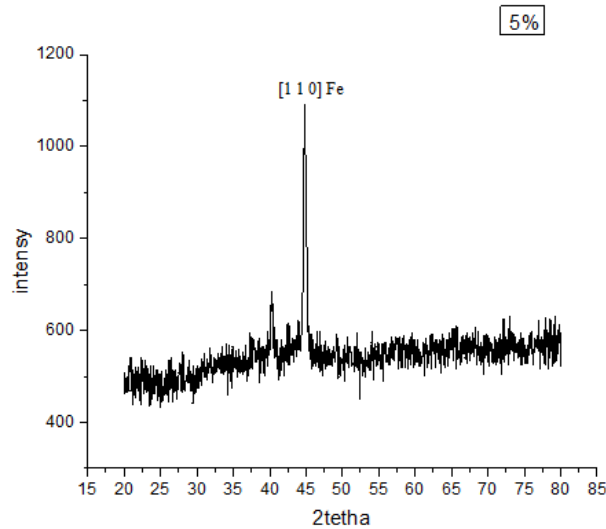
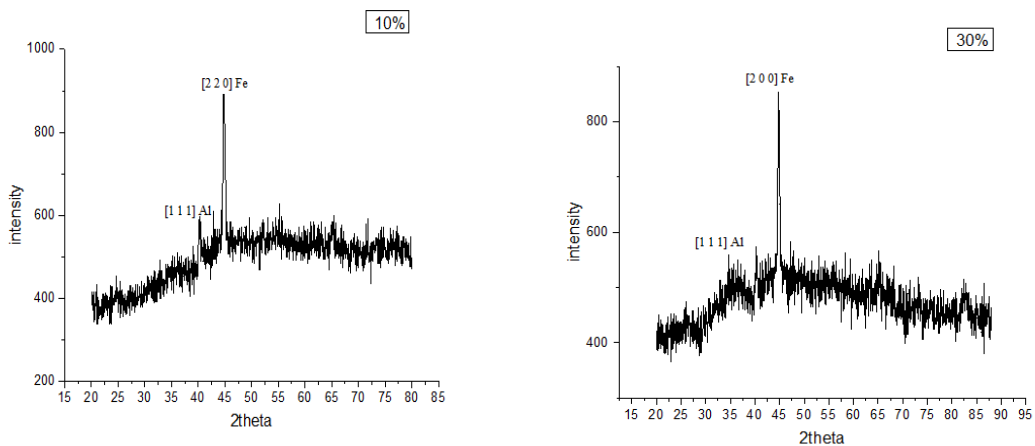


Figure IV-14 Diffractogramme de la couche d'Al-Si-N à 5% d'azote déposée sur un substrat d'acier 100C6.

IV.2.c Couche d'Al-Si-N (10%,30%,50% d'azote)

Les diffractogrammes obtenus par l'analyse DRX par incidence rasante montrent un pic de Fe [2 2 0] du substrat et un pic moins intense d'aluminium [1 1 1] ce qui montre que dans la couche d'Al-Si-N aux pourcentages de 10%, 30% et 50% d'azote, l'aluminium est sous une forme cristalline. Cependant, nous ne notons aucun pic de silicium.



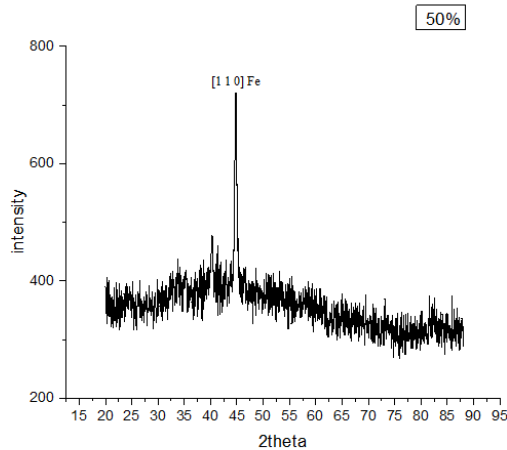


Figure IV-15 Diffractogrammes des couches d'Al-Si-N déposée sur un substrat d'acier 100C6 à différents taux d'azote.

IV.3. Conclusion

Les résultats obtenus par analyse DRX montrent que la couche d'Al-Si-N contient des pics de Al dans certains diffractogrammes et ne montre qu'un pic de Fe du substrat dans d'autres diffractogrammes. On trouve dans la littérature qu'au-delà de 12% de Si, la couche mince d'Al-Si-N commence à devenir amorphe et que le seul pic qui peut être enregistrée est celui d'AlN. Dans notre cas, il y a des pics d'Al qui apparaissent dans certaines couches et d'autre couches qui sont amorphes. Une analyse de diffraction à neutrons et des temps d'acquisition plus longs pourrait donner plus de détails sur la composition de la couche. Une mesure de la conductivité électrique des couches montre qu'elle ne sont pas conductrices, ce qui conforte l'hypothèse que ces couches soient amorphes.

V. Résultats des essais de nano-indentation

Les essais de nano indentation ont été effectués sur les substrats d'acier Z155 après dépôt d'Al-Si-N à différents pourcentage d'azote. Une charge progressive de 1 à 10 mN à été appliquée dans différentes régions du substrat. Afin de mesurer la dureté de la couche mince sans l'influence des propriétés du substrat, il est important de prendre en considération les résultats obtenus à une profondeur de 10% de l'épaisseur de la couche. Le test de nano indentation donne des resultats sous forme de courbes charge - décharge comme montrer dans la figure III-21. Les courbes que nous avons obtenues sont représentés en annexes.

La dureté de ce substrat d'acier est estimée à 850 HV soit 8,33 GPa.

VI.1 Couche d'Al-Si

La courbe de la dureté en fonction de la profondeur $H_{it}=f(H_m)$ présente un alignement des points, c'est-à-dire que nous avons détecté différents résultats pour la même profondeur. Nous ne pouvons donc présenter avec exactitude la dureté de cette couche car l'intervalle va de 19GPa à 35GPa. Cela peut être dû à un mauvais état de surface. Des mesures supplémentaires devront être effectuées afin de déterminer la dureté et le module de Young de cette couche.

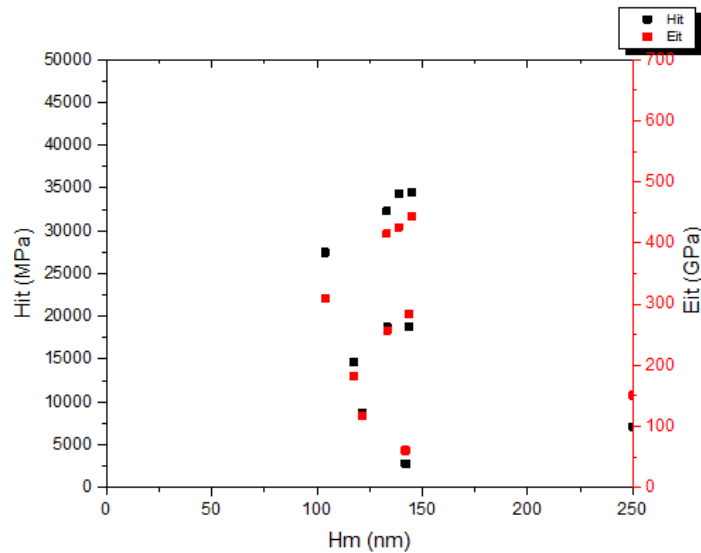


Figure IV-16 Graphes de dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 0% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

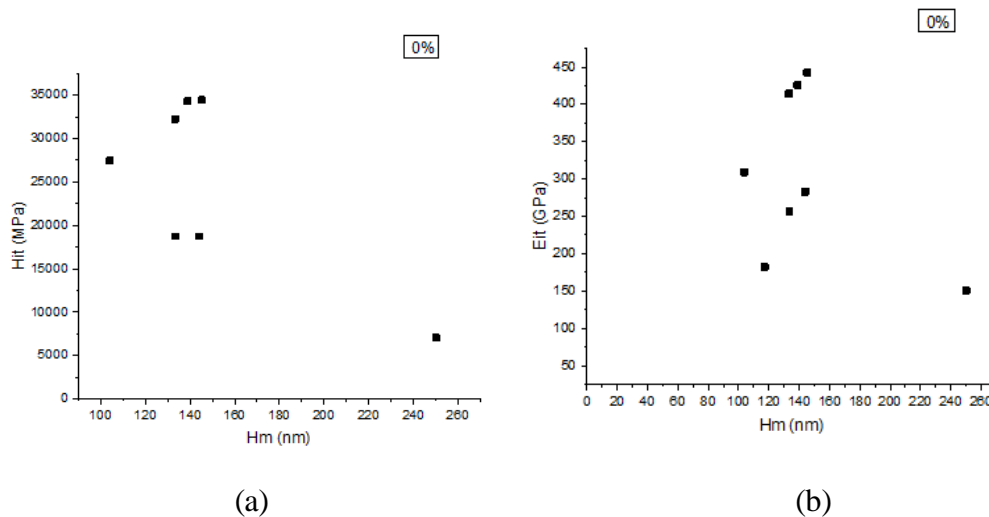


Figure IV-17 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 0% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.2. Couche Al-Si 5% d'Azote

Nous observons que la population des points a pris une tendance décroissante en fonction de la profondeur, ceci peut être expliqué par l'effet du substrat qui plus on pénètre dans la couche plus les duretés diminuent.

Nous pouvons observer à partir de la courbe $H_{it} = f(H_m)$ que 80% des points se trouve entre 33GPa et 45 GPa. Nous estimons donc que la dureté de cette couche se trouve dans cet intervalle.

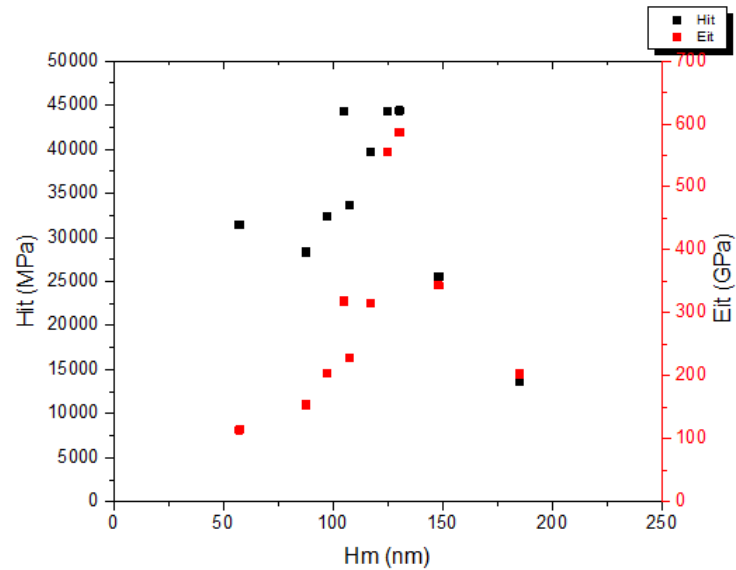


Figure IV-18 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 5% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

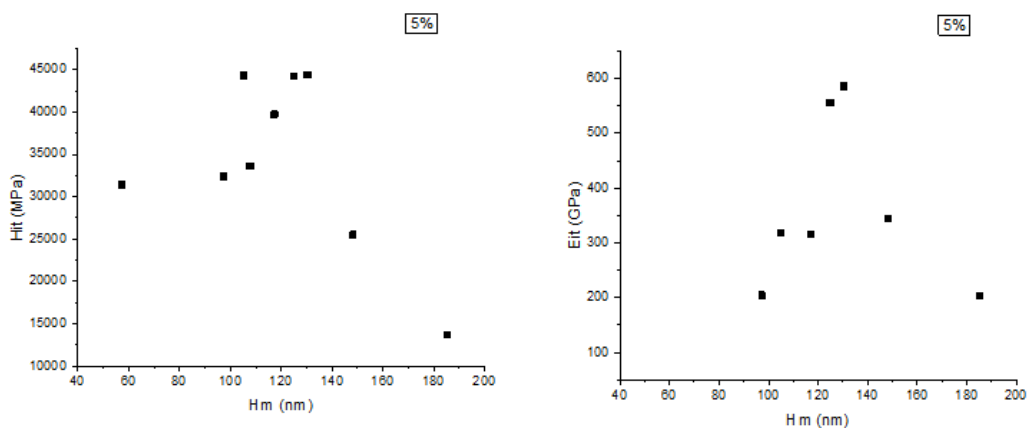


Figure IV-19 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 5% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.3. Couche Al-Si 10% d'Azote

L'essai de nano indentation n'a pas été concluant sur cet échantillon car il donne différents résultats à la même profondeur et un intervalle de 19GPa à 35GPa. Cela peut être du à un mauvais état de surface. Des mesures supplémentaires devront être effectuées sur cette couche afin de déterminer sa dureté et son module de Young.

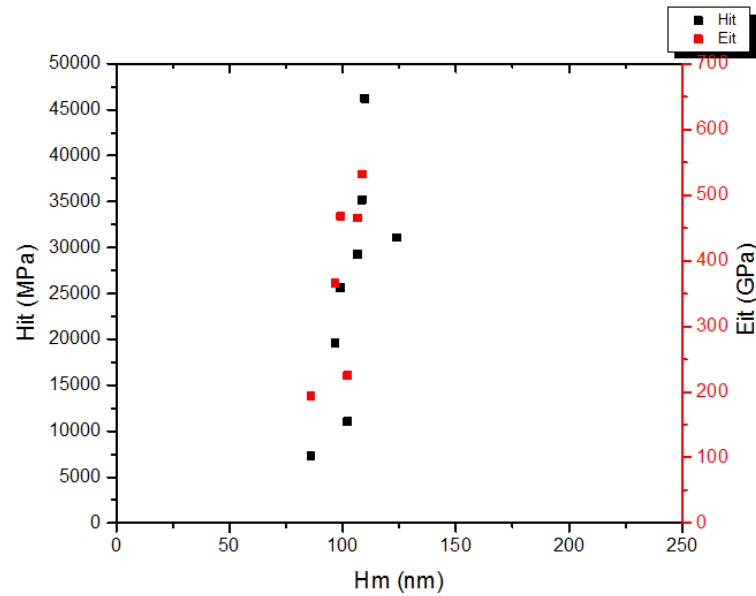


Figure IV-20 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 10% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

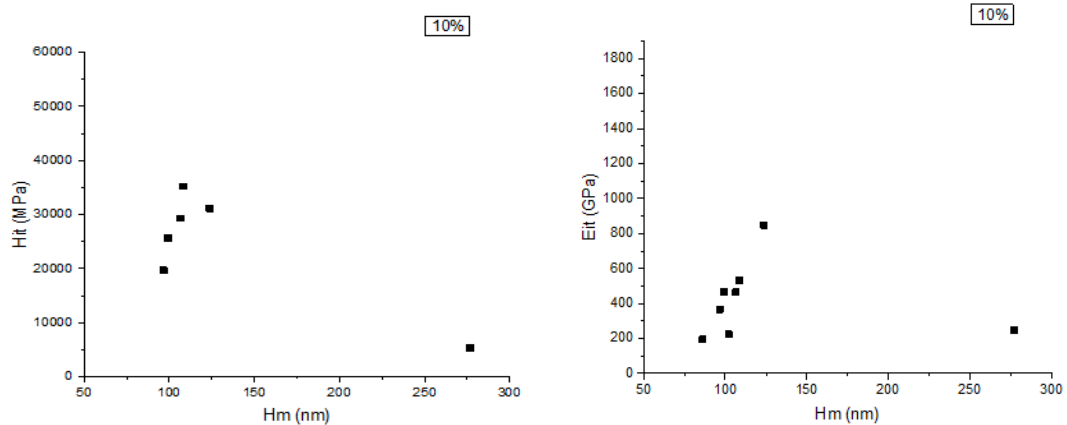


Figure IV-21 Graphes du dépôt d'Al-Si sur l'échantillon Z155 à 10% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.4. Couche Al-Si 20% d'Azote

Après élimination des points représentant les courbes anormales de charges et décharges nous notons que la valeur de la dureté est comprise entre 52GPa et 65GPa. Ce qui représente 8 fois la dureté du substrat. Cela peut être expliqué par l'ajout de l'azote qui pénètre dans l'acier par insertion et provoque un durcissement structural d'une part, et la formation de nitrures extrêmement dur d'autre part.

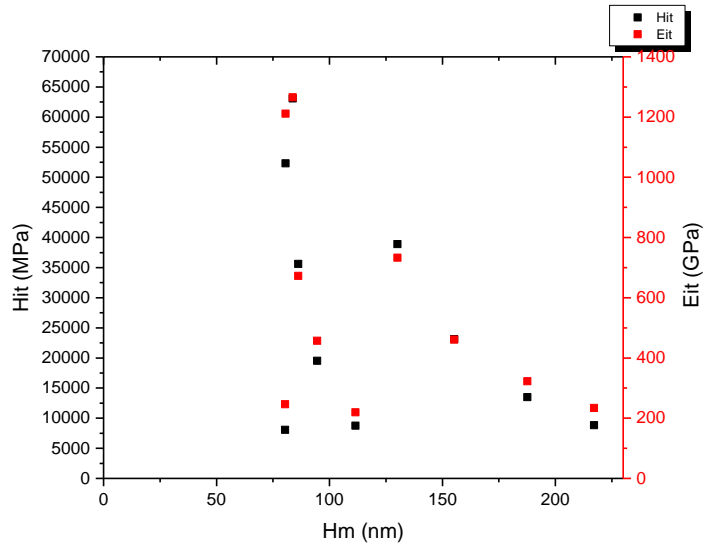


Figure IV-22 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 20% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

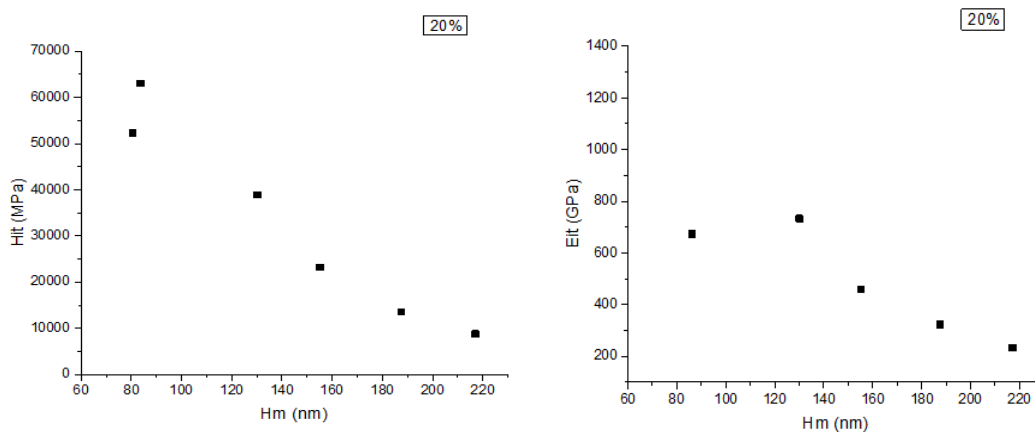


Figure IV-23 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 20% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.5 Couche Al-Si 30% d'Azote

En analysant la courbe $H_{it}=f(H_m)$ nous remarquons que 70% des points se trouve entre 26GPa et 37GPa. On déduit donc que la dureté de cette couche se trouve dans cet intervalle. Le module de Young quant à lui est compris entre 500 et 650 GPa.

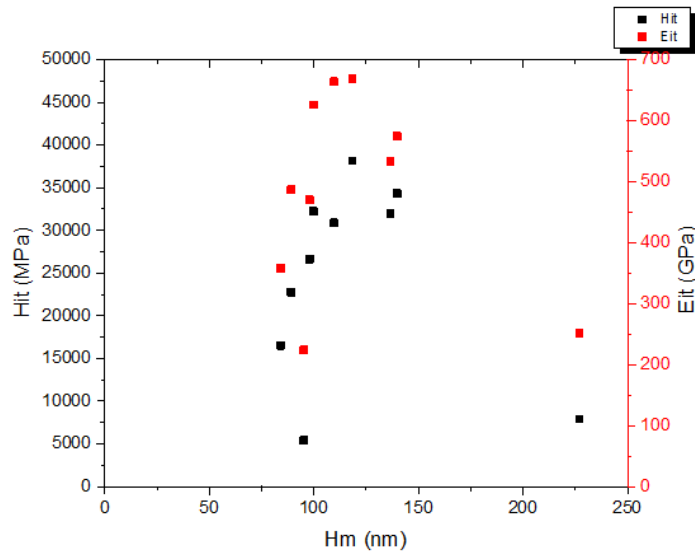


Figure IV-24 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

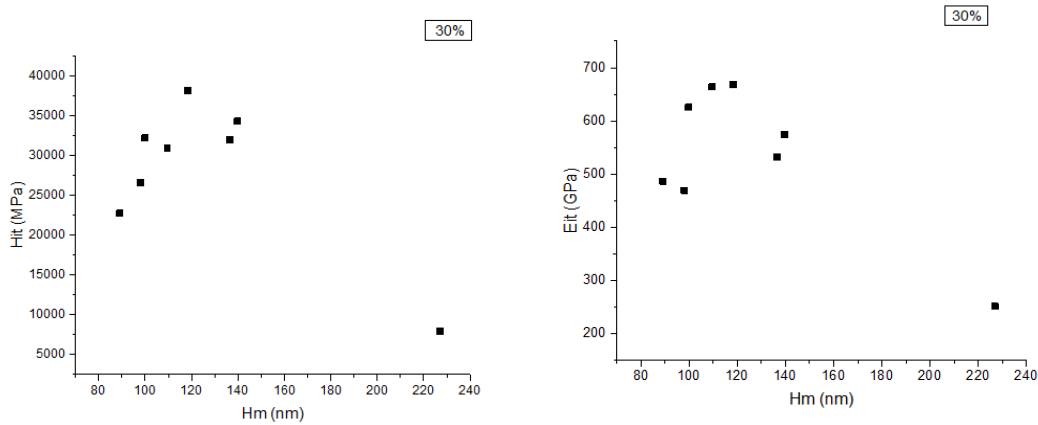


Figure IV-25 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.6. Couche Al-Si 50% d'Azote

La courbe $Hit=f(Hm)$ présente un alignement des points, c'est-à-dire que nous avons détecté différents résultats pour la même profondeur. Cela peut être du à un mauvais état de surface. Nous ne pouvons donc estimer avec exactitude la dureté de cette couche car l'intervalle va de 28GPa à 43GPa. Des mesures supplémentaires devront être effectuées sur cette couche afin de déterminer sa dureté et son module de Young.

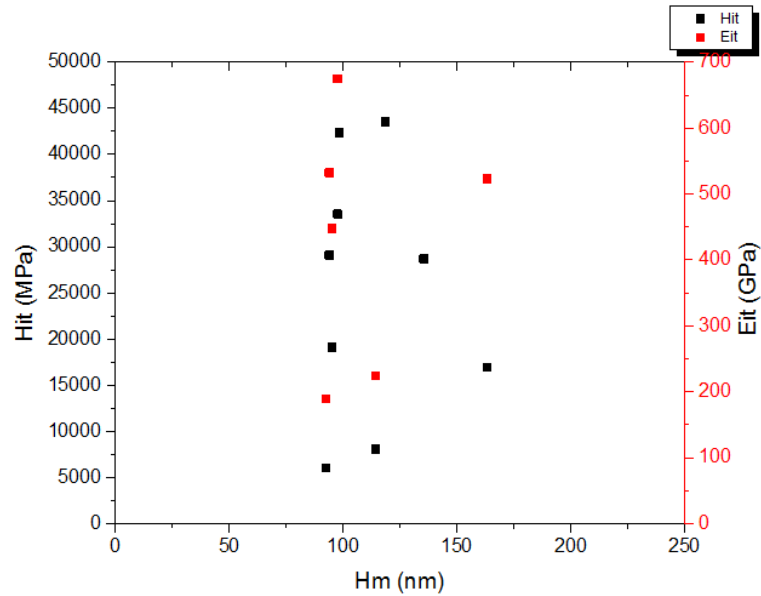


Figure IV-26 Graphes de dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 50% d'azote.

Après élimination des points anormaux, nous obtenons les courbes suivantes :

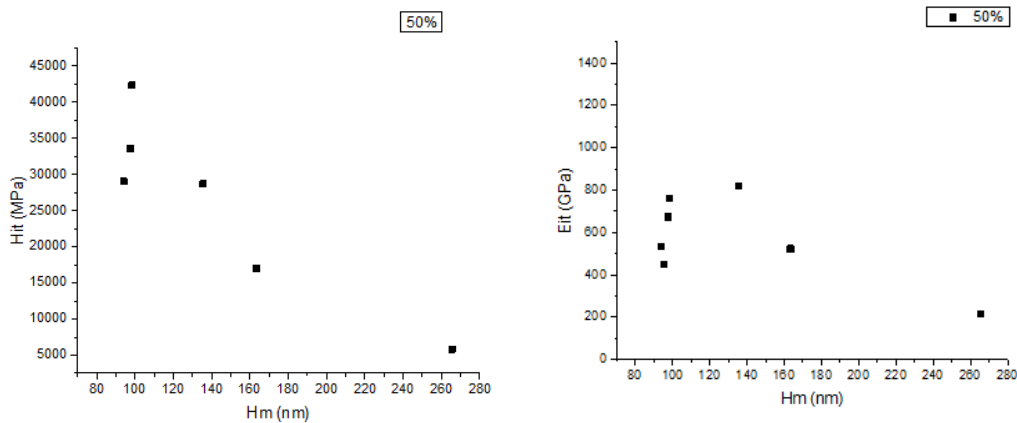


Figure IV-27 Graphes du dépôt d'Al-Si-N sur l'échantillon Z155 à 30% d'azote. (a) graphe de dureté en fonction de la profondeur. (b) graphe du coefficient de Young en fonction de la profondeur.

VI.7. Conclusion

Les résultats obtenus par nano-indentation révèlent que la dureté des couches d'Al-Si-N est comprise entre 20GPa et 40GPa. Les résultats de certains essais ne sont pas concluants, des mesures supplémentaires sont nécessaires, en appliquant 100 charges au lieu de 10.

VI. Résultats des essais tribologiques

Le coefficient de frottement est suivi au cours de l'essai par la mesure de la force tangentielle. L'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps présente d'abord une augmentation dans une première phase de l'essai puis une phase de stabilisation. La première correspond à la période de rodage et la formation du tribofilms, la seconde à l'entretien de celui-ci. Rappelons que le coefficient de frottement du substrat d'acier Z155 est compris entre 0,8 et 0,9.

Evolution du coefficient de frottement sans lubrification

VII.1. Couche d'Al-Si

Le coefficient de frottement initial est de 0,67. Il augmente en suite jusqu'à atteindre une phase stable après 400 secondes où sa valeur est aux alentours de 0,85, valeur qui se rapproche de la valeur du coefficient de frottement du substrat. Nous concluons que la valeur de 0,67 est de coefficient de frottement de la couche mince Al-Si.

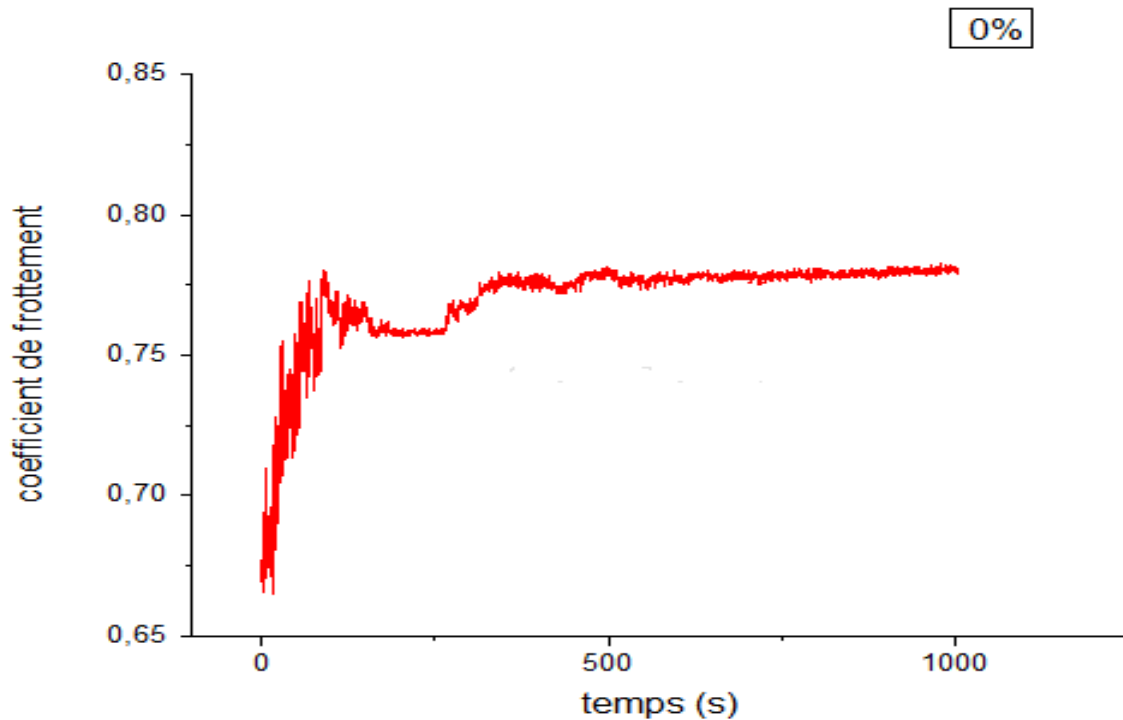


Figure IV-28 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.

VII.2. Couche d'Al-Si-N à 30% d'azote

Le coefficient de frottement initial est de 0,33. Il augmente en suite pendant 400 secondes jusqu'à atteindre une phase stable à une valeur de 0,8, valeur qui se rapproche de la valeur du coefficient de frottement du substrat. Nous concluons que la valeur de 0,33 est de coefficient de frottement de la couche mince Al-Si-N à 30% d'azote.

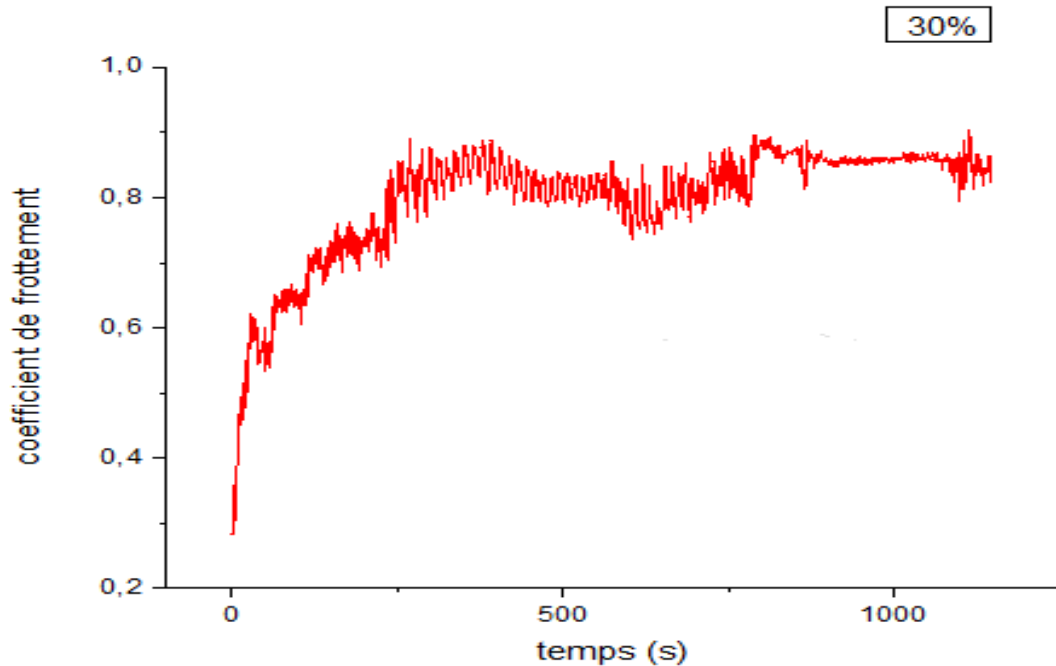


Figure IV-29 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si-N à 30% d'azote sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.

VII.3. Couche d'Al-Si-N à 50% d'azote

Le coefficient de frottement initial est de 0,19. Il augmente en suite jusqu'à atteindre une phase stable après 400 secondes où sa valeur est aux alentours de 0,98, valeur qui se rapproche de la valeur du coefficient de frottement du substrat. Nous concluons que la valeur de 0,19 est celle du coefficient de frottement de la couche mince Al-Si-N à 50% d'azote.

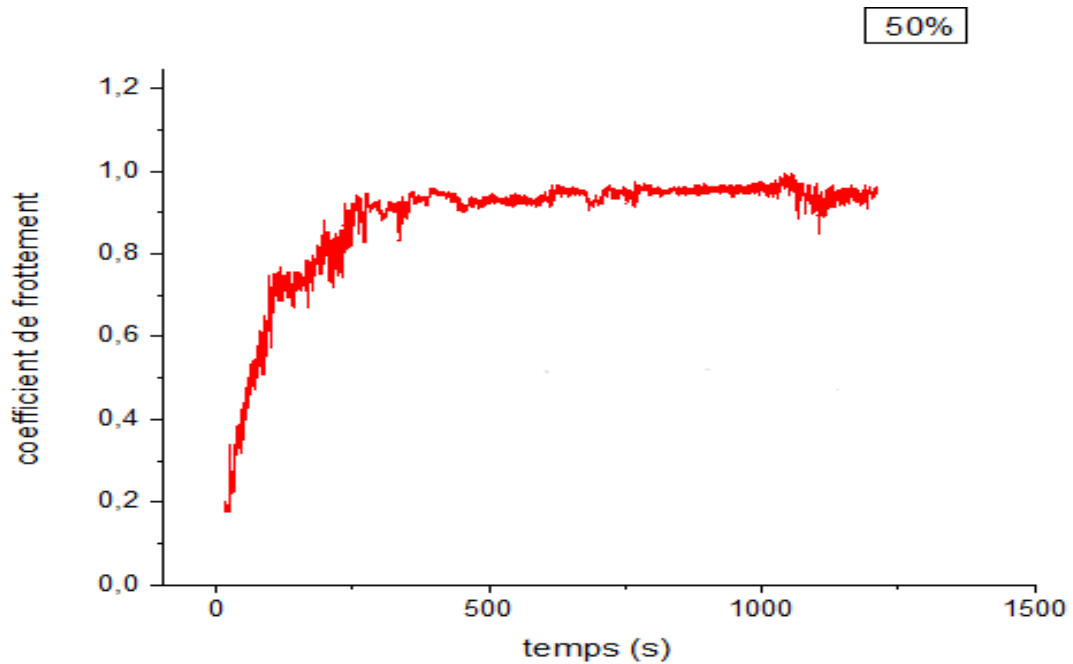


Figure IV-30 Graphe des essais tribologique du dépôt Al-Si-N à 50% d'azote sur l'échantillon Z155 du coefficient de frottement en fonction du temps.

Tableau IV-3 Récapitulatif de coefficient de frottement en fonction du taux d'azote.

Taux d'azote	0%	30%	50%
Coefficient de frottement	0,67	0,33	0,19

Les coefficients de frottement obtenus des couches de Al-Si-N déposées à différents taux d'azote (0%, 30% et 50%) sont plus faibles que le coefficient de frottement du substrat sans revêtement ($0,8 < \mu < 0,9$) et leurs valeurs diminuent avec l'augmentation du taux d'azote. Cet effet de l'azote peut être expliqué par la formation de nitrures à la surface de la couche, ce qui améliore sa résistance à l'usure et donc diminue le coefficient de frottement.

VII.4. Le taux d'usure

Comme montré dans le chapitre III, pour calculer le taux d'usure, il faut calculer le volume de matière enlevée pour l'introduire dans les équations III.13. Ce calcul nécessite l'utilisation d'un profilomètre (accessoire fourni avec le tribomètre). L'absence du profilomètre nous a donc incité à utiliser une autre technique pour évaluer la quantité de matière enlevée par usure. La largeur du sillon a donc été prise directement par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

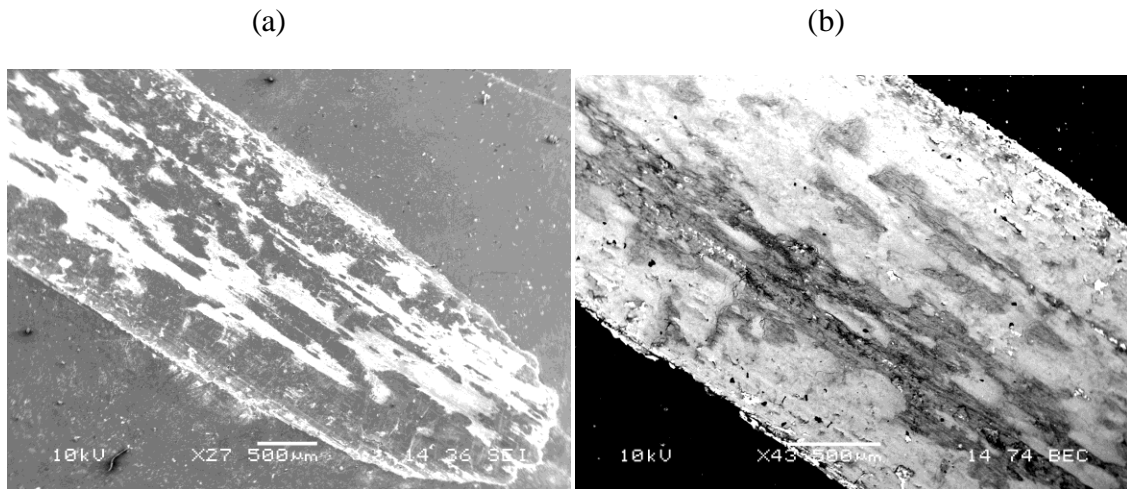


Figure IV-31 Images de MEB montrant les sillons générés par la bille du tribomètre. (a) Al-Si-N à 30% d'azote et (b) Al-Si-N à 50% d'azote.

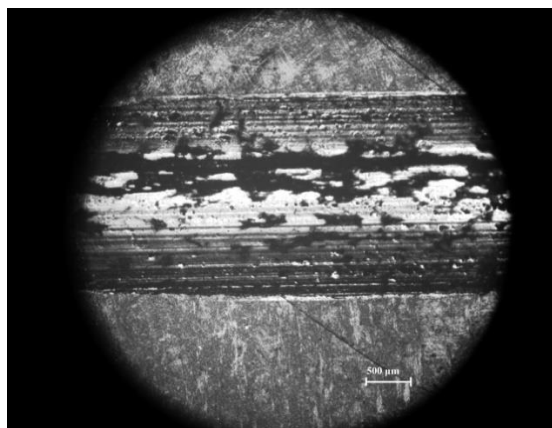


Figure IV-32 Images de microscopie optique montrant les sillons générés par la bille du tribomètre.

Le tableau donne les mesures des largeurs des sillons en mm pour les dépôts d'Al-Si-N à différents taux d'azote.

Tableau IV-4 Evolution de la largeur du sillon en fonction du taux d'azote.

	Largeur du sillon (mm)
Al-Si	1,95
Al-Si-N (30%)	1,80
Al-Si-N (50%)	1,70

Les résultats montrent que la largeur du sillon diminue avec l'augmentation du taux d'azote dans les couches ce qui signifie que le taux d'usure des échantillons diminue avec l'augmentation du taux d'azote. Cela peut être expliqué par la diminution du coefficient de frottement.

La trace d'usure montrée dans les images du MEB montre la présence de débris. Ces débris peuvent être ceux de la bille usée. Une analyse par diffraction des rayons X de ces derniers donnera plus d'informations.

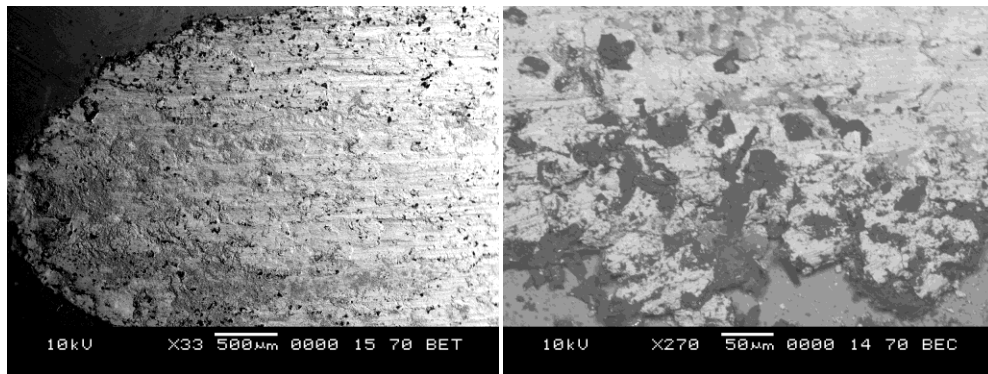


Figure IV-33 Image du MEB de la trace d'usure après essai tribologique sur la couche d'Al-Si-N à 30% d'azote.

VII. Résultats de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Dans cette partie, nous essayons d'accéder aux principales grandeurs optiques telles que la transmittance, le gap optique et l'indice de réfraction. Sur la figure IV-34 sont regroupés les spectres de transmission enregistrés dans la gamme des longueurs d'onde λ de 300 à 800 nm dans des films Al-Si-N. Tous les films ont montré une transmission moyenne de 80% sauf celui de 0% d'azote qui ne dépasse pas les 65 % dans la région visible du spectre. On constate donc que les couches Al-Si-N élaborées sont transparentes.

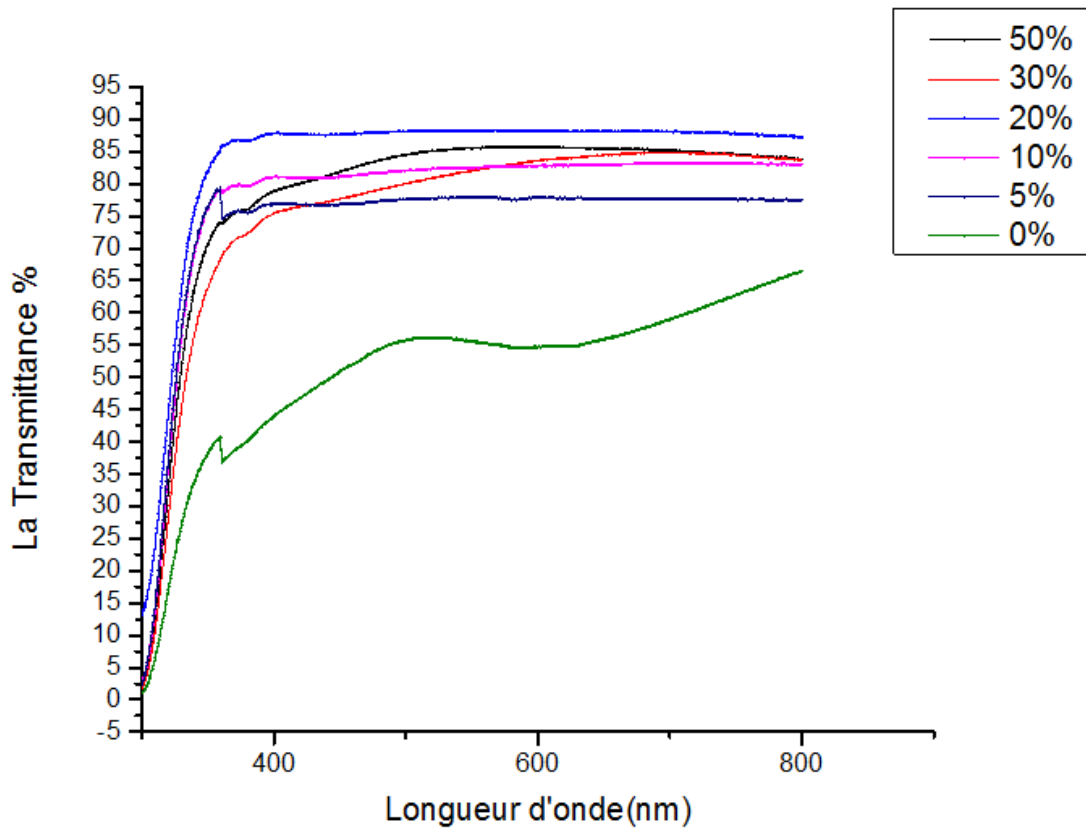


Figure IV-34 Spectres de transmission optique des films Al-Si-N.

Bien qu'ils aient une allure générale identique, ces spectres de transmission sont composés de deux régions :

- Une région de forte transmittance, elle est de l'ordre de 70 à 85 % pour l'ensemble des films sur une large gamme de longueur d'onde de 400 à 800 nm, Cette transparence élevée est l'une des propriétés qui explique l'intérêt porté aux couches minces d'Al-Si.
- Une région caractérisée par une forte absorption située à $\lambda < 400$ nm, cette absorption est due à la transition électronique inter bande, la variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination de la largeur du gap optique.

A partir du spectre de transmission de la couche on peut calculer son coefficient d'absorption et son gap optique, en utilisant les deux relations citées dans le chapitre III et cela en exploitant les courbes $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

VII.1. Couche Al-Si-N à 0% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-35, nous trouvons $E_{g1} = 3,8$ De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{3,8/20}} - 2 \quad (IV.1)$$

Nous trouvons donc : $n_1 = 2,18$

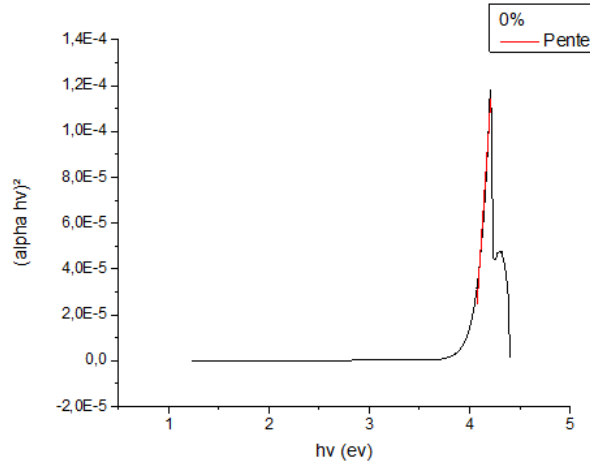


Figure IV-35 Détermination du gap d'énergie du substrat à 0% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.2. Couche Al-Si-N à 5% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-36, nous trouvons $E_{g2} = 3,9$. De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{3,9/20}} - 2 \quad (IV.2)$$

Nous trouvons donc : $n_2 = 2,20$

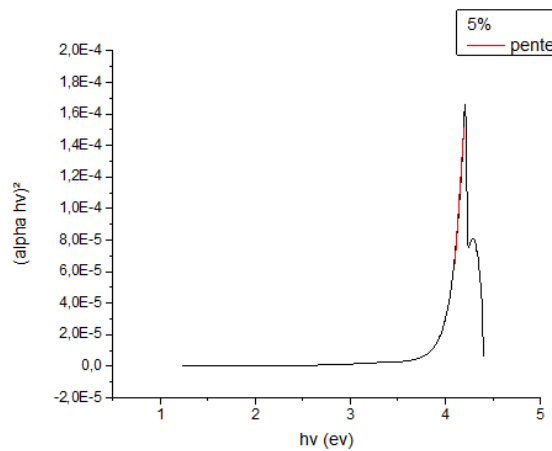


Figure IV-36 Détermination du gap d'énergie du substrat à 5% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.3. Couche Al-Si-N à 10% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-37, nous trouvons $E_{g3} = 3,9$. De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{3,9/20}} - 2 \quad (IV.3)$$

Nous trouvons donc : $n_3 = 2,18$

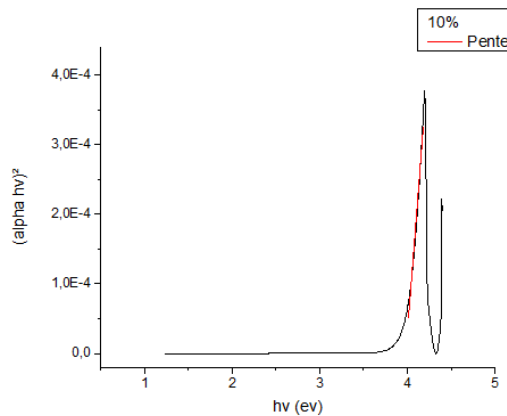


Figure IV-37 Détermination du gap d'énergie du substrat à 10% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.4. Couche Al-Si-N à 20% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-38, nous trouvons $E_{g4} = 4,2$. De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{4,2/20}} - 2 \quad (IV.4)$$

Nous trouvons donc : $n_4 = 2,13$

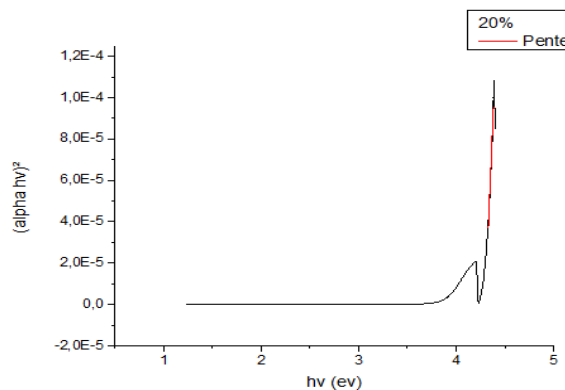


Figure IV-38 Détermination du gap d'énergie du substrat à 20% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.5. Couche Al-Si-N à 30% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-39, nous trouvons $E_{g5} = 4$. De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{4/20}} - 2 \quad (IV.5)$$

Nous trouvons donc : $n_5 = 2,16$

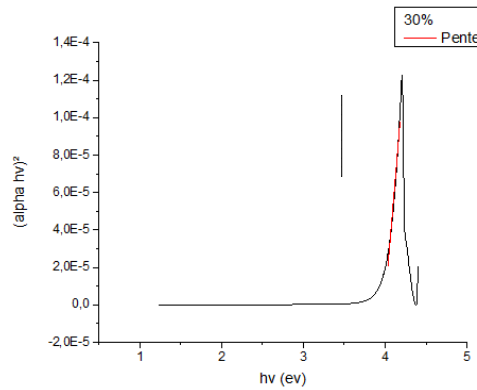


Figure IV-39 Détermination du gap d'énergie du substrat à 30% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.6. Couche Al-Si-N à 50% d'azote

A partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la figure IV-40, nous trouvons $E_{g6} = 4$. De là nous pouvons calculer l'indice de réfraction selon la relation :

$$n^2 = \frac{3}{\sqrt{4/20}} - 2 \quad (IV.6)$$

Nous trouvons donc : $n_6 = 2,16$

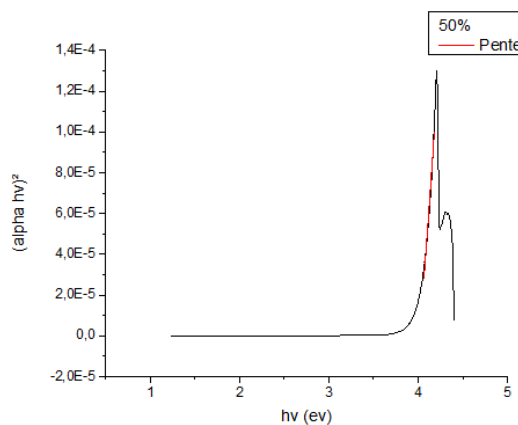


Figure IV-40 Détermination du gap d'énergie du substrat à 50% d'azote par extrapolation à partir de la variation de $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

VII.7. Conclusion

Les résultats des tests de spectrométrie UV-Visible montrent que l'indice de réfraction des couches est compris entre 2,13 et 2,20 (tableau IV-4) et qu'il diminue avec l'augmentation du taux d'azote. D'autre par la transmittance des couches a une valeur d'environ 80% ce qui correspond aux valeurs données dans la littérature [13].

Tableau IV-5 Evolution de l'indice de réfraction en fonction du taux d'azote.

Taux d'azote	0%	5%	10%	20%	30%	50%
Indice de réfraction	2,20	2 ,18	2,18	2,13	2,16	2,16

Conclusion générale

Afin de répondre aux exigences de l'industrie moderne qui nécessite l'utilisation de matériaux de plus en plus performants, nous nous sommes intéressés à l'une des solutions proposées à cet effet qui est le traitement de surfaces.

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous avons étudié l'élaboration et la caractérisation des revêtements en couches minces de nitrures d'aluminium-silicium. Ces couches ont été déposées par pulvérisation cathodique diode DC en faisant varier le taux d'azote dans l'enceinte de 0% à 50%.

Nous avons tout d'abord mis en évidence la morphologie de ces couches et leurs épaisseurs en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et en mettant l'accent sur l'influence du taux d'azote sur l'épaisseur du dépôt. Les résultats obtenus montrent que la couche a une structure colonnaire à l'échelle nanométrique, ce qui concorde avec la littérature d'une part, d'autre part l'épaisseur de la couche diminue de 700nm à 200nm avec l'augmentation du taux d'azote.

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) par incidence rasante, enregistre des pics d'aluminium et de fer (du substrat) dans certaines couches, et uniquement des pics de fer dans toutes les autres, ce qui laisse à croire que les couches déposées ont une tendance amorphe.

Par la suite, nous avons effectué des essais de nano indentation sur les substrats d'acier Z155 revêtus d'Al-Si-N à différents taux d'azote (N_2). Les résultats de ces essais n'ont malheureusement pas été d'une grande précision mais qui révèlent une dureté d'environ 30GPa.

Les tests tribologiques effectués par un tribomètre bille-plan sur les substrats d'acier Z155 revêtus d'Al-Si-N aux pourcentages 0%, 30% et 50% d'azote, donnent des résultats qui portent à croire que le coefficient de frottement des couches diminue avec l'augmentation du taux d'azote. Cela est peut-être dû à la formation de nitrures à la surface qui améliorent la résistance à l'usure et donc diminuent le coefficient de frottement.

Les propriétés optiques de ces couches ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible. Les résultats de ces tests révèlent que les couches d'Al-Si-N ont une transmittance moyenne de 80% et un indice de réfraction qui varie entre 2,20 et 2,13 selon le taux d'azote ajouté.

Compte tenu des résultats obtenus des différentes caractérisations des couches minces d'Al-Si-N effectuées, une application pour la protection du verre peut être envisagée.

Par ailleurs, en perspectives il serait judicieux d'effectuer des tests supplémentaires, notamment la mise en évidence de la microstructure détaillée de ces couches et cela à l'aide d'une analyse par microscopie électronique à transmission qui pourrait détecter la présence éventuelle de nitrures. Une étude de corrosion à chaud pourrait quant à elle conforter les résultats donnés par la littérature. D'autre part, une diffraction des rayons X des débris obtenus après l'essai de tribologie donnera des informations supplémentaires concernant l'usure de la bille et de l'échantillon.

Références

- [1] A. A.-Y. G. Hodes, « Procédés électrochimiques », 1988.
- [2] M.Khechba, « Caractérisation de la réaction inter faciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier » thèse de doctorat,, université de Constantine, 2008.
- [3] D. J.J.Moore, Encyclopedia of Materials: science and Technology,, 2003.
- [4] C. NOUVEAU, Thèse de doctorat N°-21 Ecole Nationale Supérieur d'Art et Métiers,, 2001.
- [5] M. S. M. Nordine, Surface and coatings Technology,, 1998.
- [6] Y.Lee, Thin Solid Films,, 2002, pp. 420-421.
- [7] K. Adel, « caractérisation de revêtements durs TiN et Ti-Si-N élaborés par PVD » mémoire de magister en physique option métallurgie,, université Mentouri-Constantine, 2012.
- [8] A. Mohamed, « EFFET DES ADDITIFS SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES ALLIAGES D'ALUMINIUM-SILICIUM» thèse de doctorat,, Université du Québec.
- [9] A. Q. VU, « Etude des mécanismes de corrosion-cicatrisation d'aciers revêtus par des alliages d'aluminium : sur tranche et en zone confinée - Approche expérimentale et numérique » thèse de doctorat,, Université de Bourgogne, 2012.
- [10] J. Pryor et J. Electrochem, Galvanic corrosion. I. Current flow and polarization characteristics of the aluminum-steel and zinc-steel couples in sodium chloride solution,, 1957, pp. 269-275.
- [11] J. Pryor and D. S. Keir, Galvanic corrosion - II Effects of pH and dissolved oxygen concentration on the aluminium-steel couple, J. Electrochem. Soc., 1958, pp. 629-635.
- [12] J.J. Friel, Atmospheric corrosion products on Al, Zn and AlZn metallic coatings, Corrosion, 42Atmospheric corrosion products on Al, Zn and AlZn metallic coatings, Corrosion, 42,, 1986, pp. 422- 426.
- [13] A. Pélisson, « Al-Si-N Transparent Hard Nanostructured Coatings » these de doctorat,, Université de Basel, , 2009.

- [14] R. GRIGORIEVA, «Etude des transformations de phases dans le revêtement Al-Si lors d'un recuit d'austénitisation », Institut National Polytechnique de Lorraine, , 2010.
- [15] J. Naylor, Manuel des traitements de surface à l'usage des bureaux d'études , Club des traitements de surfaces,, Paris, 1987.
- [16] H. HIDALGO, « matériaux céramiques et traitements de surface » thèse de doctorat,, université de Limoges, , 2003.
- [17] J.H.huang et L.Wang, App.surf.sci,207, 2003.
- [18] Groupe THERMI-Lyon, Traitements de surface « Revêtements durs CVD », France, 2002.
- [19] <http://www.institut-numerique.org/chapitre-i-generalites-sur-les-revetements-pvd>.
- [20] R. David, Le vide : Formation et Contrôle de couche mince.
- [21] S. Cassette, « Technique du vide » Edition Polytech,, 2011.
- [22] J. RUSTE, « Technique du vide » EDF R&D, Département matériaux et mécanique des composants,.
- [23] F. X.N°12, « Lettre scientifique de l'école polytechnique », juin 2010.
- [24] F.Torregrossa, « Application de l'implantation ionique pour le biomédical » Ion Beam Service (IBS),, 2004.
- [25] www.dmueu.com.
- [26] K. S. Harsha, « Principles of vapor deposition of thin film » Elsevier LTD,, 2006.
- [27] <http://www.institut-numerique.org/chapitre-i-generalites-sur-les-revetements-pvd>..
- [28] Y. BENLATRECHE, « Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe », Paris, 2011.
- [29] C. Manasterski, « La pulvérisation cathodique industrielle » 1ère éd, Suisse: Press Polytechnique et universitaires de romandes, 2005.
- [30] Y. M. JIANG, « Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur » thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 1994.
- [31] J. BESSOT, Dépôt par pulvérisation cathodique, Techniques de l'ingénieur,, 1985.
- [32] Nadia SAOULA, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie..

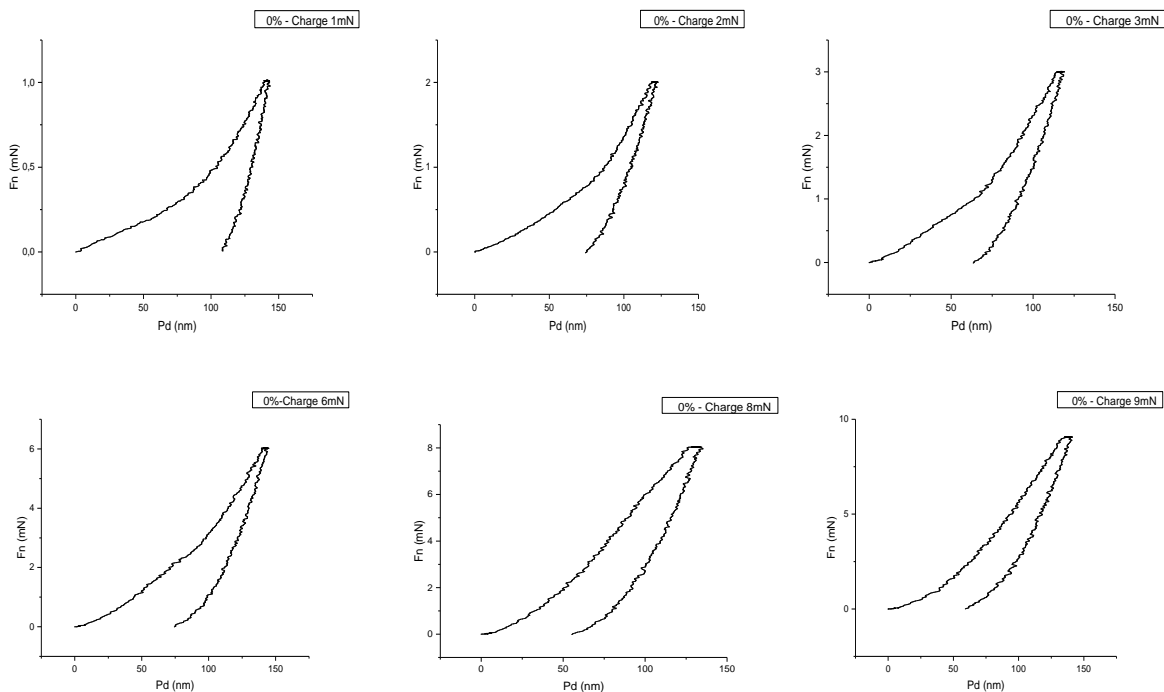
- [33] G. A, Traitements de surfaces en phase vapeur, Lavoisier, 2002.
- [34] F. PERRY, 'Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron: contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactives' thèse de doctorat, université Henri Poincaré, Nancy, France.
- [35] M.A.GUERBOUKHA et A. Lakhdari, Rapport de stage « Stage pratique au sein de l'usine MFG (Cevital) », mars 2015.
- [36] www.mfg.dz.
- [37] http://indico.cern.ch/event/315804/attachments/606140/834176/Stage_verre_3.pdf.
- [38] Z. Said-Bacar, « Elaboration et caractérisations de silicium polycristallin par cristallisation en phase liquide du silicium amorphe » thèse de doctorat,, 2012.
- [39] M. Sze, « Physics of semiconductors devices », 3rd edition, New York, 2008.
- [40] <http://pravarini.free.fr/gaz-Argon.hmt>.
- [41] <http://pravarini.free.fr/gaz-gaz-Azote.hmt>.
- [42] Mohamed Cherif Benachour, « élaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures », thèse magister, Constantine, 2011.
- [43] <http://zknives.com/knives/steels/AFNOR/z155cdv12.1.shtml>.
- [44] M. Bourahli, Thèse de Magister, Université Farhat Abbas de sétif, 1999.
- [45] C. C. Cleaning and surface properties M.Taborelli, 2006.
- [46] N.Djelit, « Caractérisation de dépôts PVD de Titane sur Inox »,DEA, Mécanique-Matériaux-Structures-Procédés Metz,, 2003.
- [47] J-P.Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux. Ed Dunod, France, 1989.
- [48] S. Audisio, Revêtements et traitements de surface. Fonctionnalité, durabilité, procédés. Ed Presses Polytechniques et Universtaires Romandes, Lausanne, 1999.
- [49] M.Bouabdellah, « cours de Radiocristallographie » Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2015.
- [50] R. C. Technologique, Caractérisation mécanique par nanoindentation.
- [51] J. Frêne, La tribologie de l'antiquité à nos jours, Mécanique et Industrie, 2001, pp. 263-282.

- [52] S. Descartes et Y. Berthier, Rheology and flows of solid third bodies, background and application to a MoS_{1.6} coating, *Wear*, 252, pp. 546-556.
- [53] M. Delqué, Influence de la Microstructure sur le Comportement Tribologique de Dépôts Composites Projetés Plasma, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2007.
- [54] X. Yin et K. Komvopoulos, An adhesive wear of fractal surfaces in normal contact, *International Journal of Solids and Structures*, 2010, pp. 912-921.
- [55] Y. Berthier, M. Godet et M. Brendlé, Velocity accommodation in friction, *Tribology Transaction*, 1989, pp. 490-496.
- [56] M. Godet, The third body approach : a mechanical view of wear, *Wear*, 100 1984, 437-452.
- [57] A. Dasari, Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites,, *Materials Science and Engineering*, R63,, 2009, pp. 31-80.
- [58] R. Schouwenaars, V. Jacobo et A. Ortiz, Microstructural aspects of wear in soft tribological alloys, *Wear*, 263, 2007, pp. 727-735.
- [59] P. Kapsa et M. Cartier, Usure des contacts mécaniques, manifestation de l'usure, *Technique de l'ingénieur BM5067*, 2001, pp. 1-13.
- [60] D.H. Buckley, Surface effects in adhesion, friction, wear and lubrication, *Tribology Series*, 5,, 1981.
- [61] M. C. P. Kapsa, Usure des contacts mécaniques, manifestation de l'usure, *Technique de l'ingénieur BM5067*, 2001, pp. 1-13.
- [62] T. G. Technical Reference Manuel, France.
- [63] A. Frank, Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry,, U.S.A, 1997.
- [64] R. J. Mayer-Arendt, Introduction to Classic and Modern Optics, Fourth edition, Published by Prentice-Hall Inc, 1997.
- [65] A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2004.
- [66] Z. Y. A. Dasari, Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, R63, 2009.

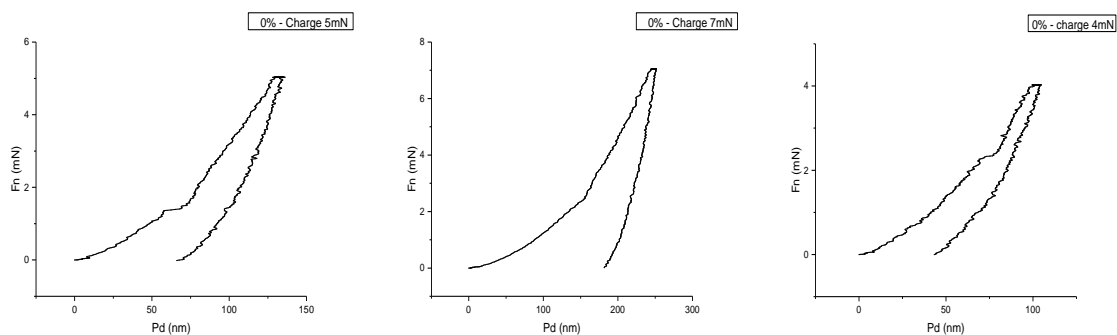
Annexe

Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si sur l'acier à outils Z155 avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :

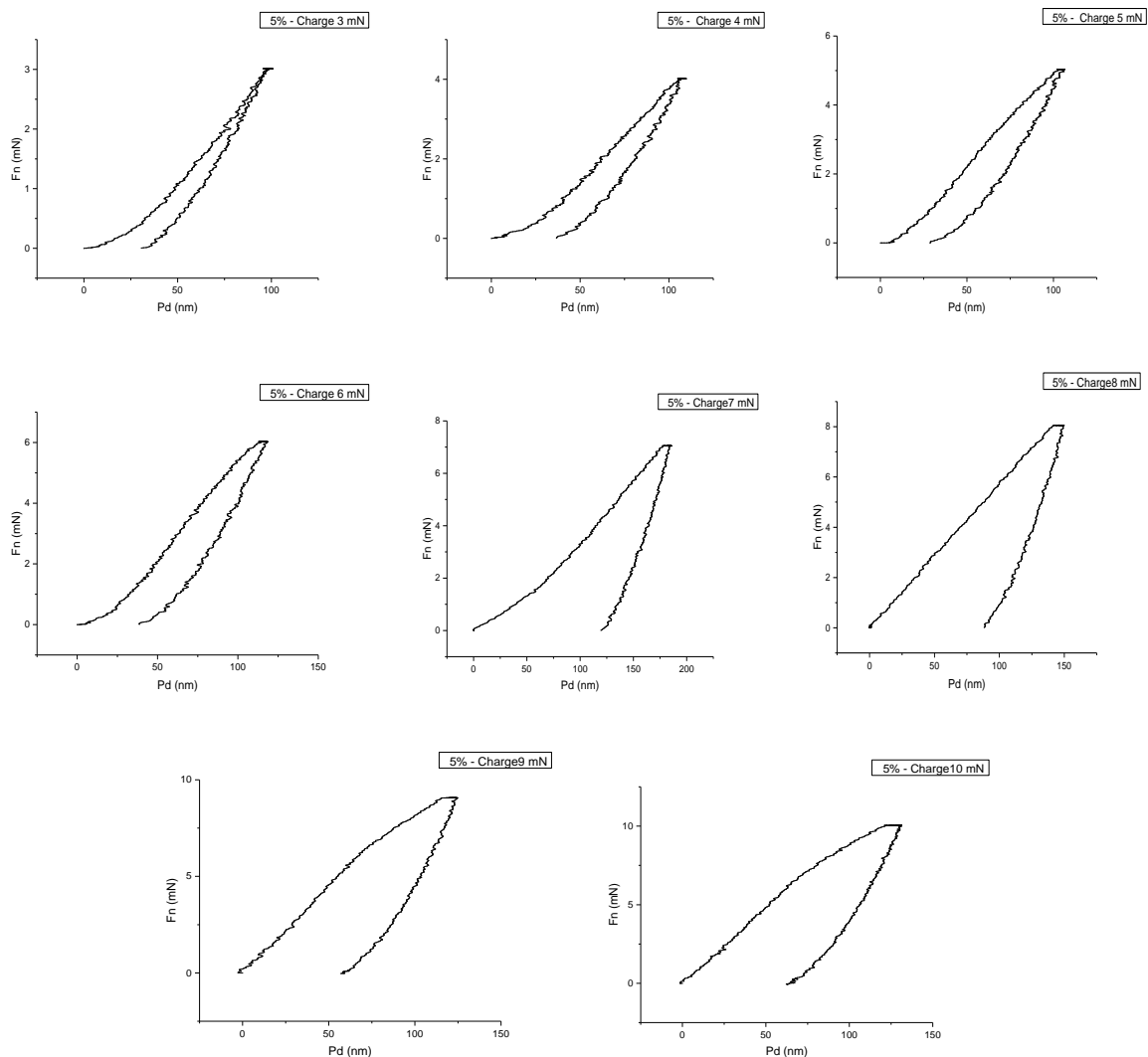


Quelques courbes anormales

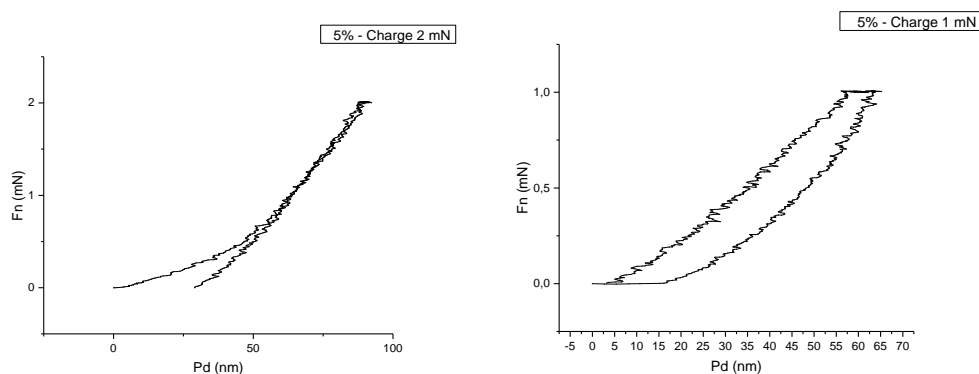


Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si-N

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si-N sur l'acier à outils Z155 à 5 % d'azote avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :

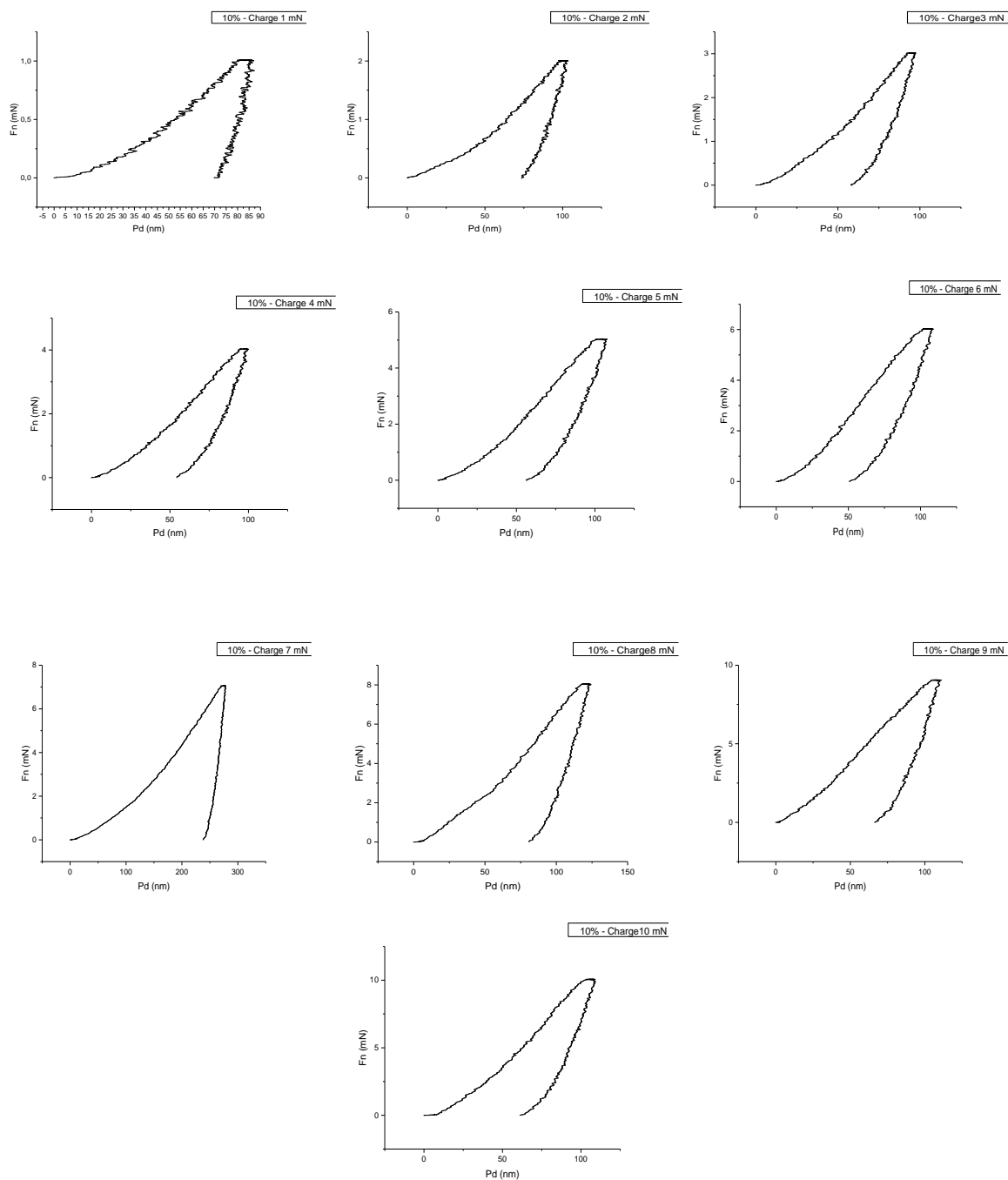


Courbes anormales



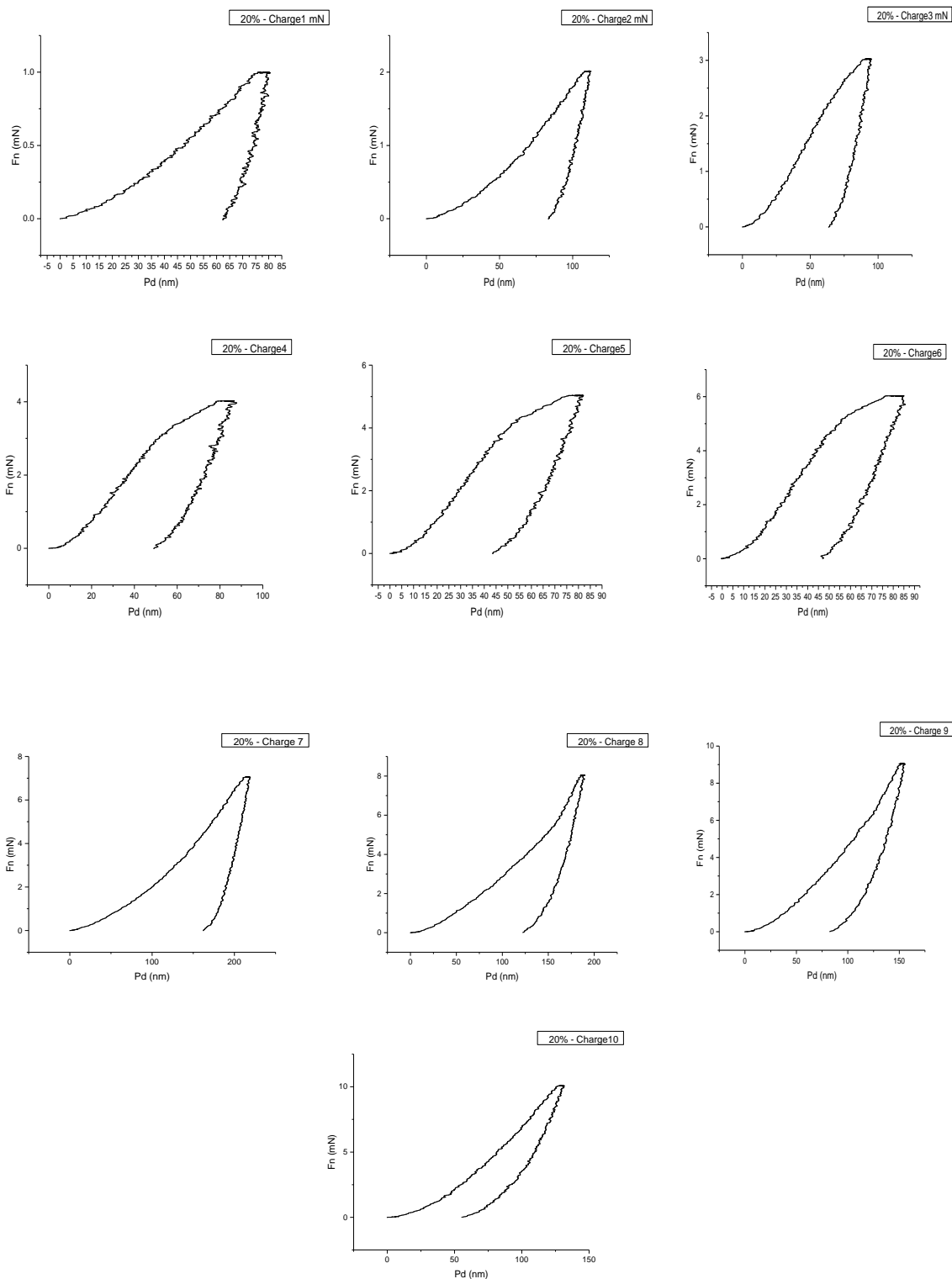
Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si-N

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si-N sur l'acier à outils Z155 à 10 % d'azote avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :



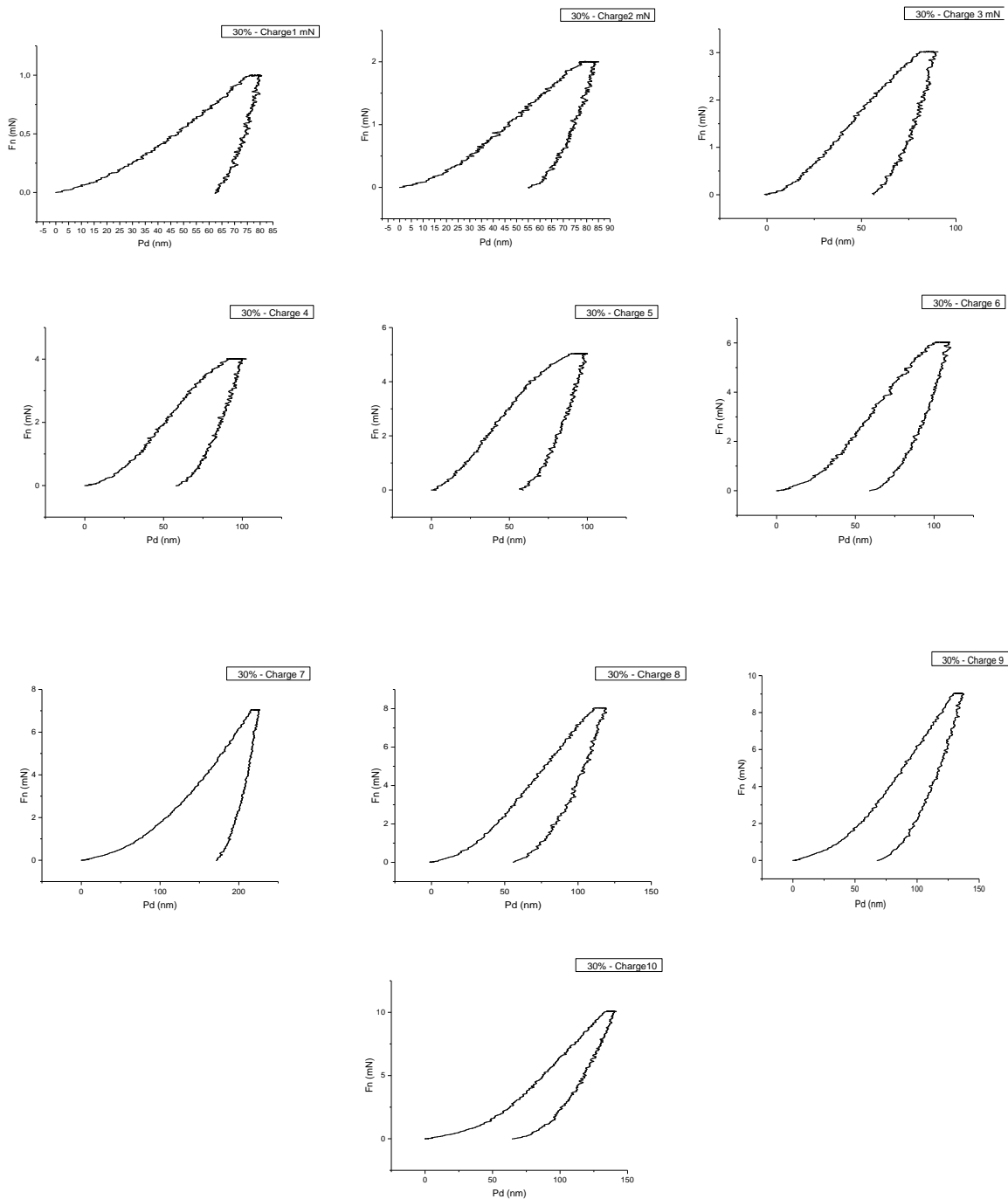
Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si-N

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si-N sur l'acier à outils Z155 à 20 % d'azote avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :



Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si-N

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si-N sur l'acier à outils Z155 à 30 % d'azote avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :



Courbes de nano-indentation sur les dépôts de Al-Si-N

Courbes de charge et décharge (courbes de la force en fonction de la profondeur) des essais de la nano-indentation sur dépôt de Al-Si-N sur l'acier à outils Z155 à 50 % d'azote avec précision de la charge appliquée dans chaque graphe :

