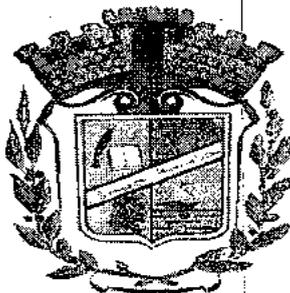


**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA - JIJEL**  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

*N° d'ordre:*

*Série:*

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCE**

**Option : Sciences des Matériaux**

*Intitulé :*

Etude des propriétés physico-chimiques des revêtements de carbures de nitrides et carbonitrures de chrome sur des substrats en aciers à outils

Par

**Linda AISSANI**



*Soutenu le: 05/06 /2016, devant le jury :*

Mr	Noureddine BRIHI	Prof. Univ. Jijel.....	Président
Mr	Hamid DJEBAILI	Prof. Univ. Khenchela.....	Rapporteur
Mr	Hamma ZEDIRA	Prof. Univ. Khenchela.....	Examineur
Mr	Mourad BRIOUA	Prof. Univ. Batna.....	Examineur
Mr	Ahcene BOUMAIZA	Prof. Univ. Jijel .....	Examineur

Jijel 2015- 2016

**DEDICACE**

*À la mémoire de mon x-directeur de thèse, professeur*

*HALIMI Rachid qui n'a pas eu de la chance d'être*

*parmi nous. Aucune dédicace ne saurait exprimer*

*l'estime, le dévouement et le respect que*

*J'ai toujours eu pour lui.*

*et*

*À toute ma famille*

*Je dédie cet évènement marquant dans ma vie*

REMERCIEMENTS

*En premier lieu je remercie notre Dieu Allah le Tout Puissant, de m'avoir donné le savoir, et le courage pour réaliser ce travail.*

*Le présent travail à été réalisé au laboratoire Bouguignon des Matériaux et Procédé (LaBoMaP) (Art et Métiers ParisTech de Cluny). Il a été dirigé par le Professeur DJBAÏLI Hamid et le Docteur NOUVEAU Corinne Je voudrais ici les remercier de m'avoir accueilli dans leur groupe de recherche et d'avoir pu bénéficier de leur grande disponibilité et de leurs précieux conseils. L'aboutissement de ce travail de recherche m'a permis d'acquérir des nouvelles connaissances dans le vaste domaine des matériaux et plus particulièrement, dans le domaine de couches minces. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Je suis très honoré que Monsieur BRJHI Nouredine Professeur au département de physique, université de Jijel ait accepté de présider mon jury de soutenance.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur ZEDIRA Hamma Professeur au département de génie civil, université de Khenchela, ainsi qu'à Monsieur BRIOUA Mourad Professeur au département de génie mécanique, université de Batna, d'avoir accepté avec amabilité d'examiner ce travail. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur BOUMAÏZA Ahcene Professeur au département de physique, Université de JIJEL pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements les plus sincères vont à tous les enseignants : Professeur DJELOUL Abdelkader, BENLATRECHE Yacine, GUILLEMOT Gildas, IMHOFF Luc, Nadia, MARTIN Nicolas et, qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier plus particulièrement tous les techniciens du CFR de ENSAM de Cluny : MASSET Romaric, BONSEMBIANTE Denis et LAGADRILLERE Denis pour l'aide précieuse lors de la réalisation de ce travail.*

*Que mes amis et mes camarades : AKNOUCHE Hamid, DAOUI Abdelhakim, SMIDA Bilal, Seprion BOUROUCHA Azzedine et BOUCHOUAREB Ouarda, trouvent ici, l'expression de mes remerciements pour leur soutien moral.*

LINDA

## RESUME

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser d'une part, des couches minces de carbures, de nitrure et de carbonitrides de chrome, et d'autre part, des couches minces de chrome en mélange avec le vanadium déposées par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron (sou vide) sur des substrats de silicium et en acier contenant 1% (en masse) de carbone sous différents pourcentages d'azote dans la mixture de la pression du gaz utilisé.

L'influence des paramètres (pourcentage des gaz, tensions de polarisation des cibles, température de recuit) sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements a été mise en évidence à l'aide des techniques : EDS, WDS, XPS, DRX, MEB, AFM, nano-indentation, tribométrie alternative et le scratch teste. Les contraintes résiduelles sont déterminées par la méthode des anneaux de Newton qui basé sur la formule de Stoney.

Après recuit à des températures comprises en 700°C et 1000°C, il se forme donc des carbures, des nitrures et des carbonitrides de chrome. On s'attend à une nette amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

L'intérêt de l'étude du comportement mécanique de ces couches minces de chrome sur ce type d'acier dans le domaine de températures (700-1000°C) est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenue dans ce domaine sont très importantes. En ce qui concerne, les dépôts du chrome sur l'acier XC100, la dureté obtenue dans le domaine inter-critique est aussi importante que celle obtenue en phase austénitique. En effet, dans ce domaine de température l'évolution de la proportion des phases en présence conduit à une transformation de phase qui provoque une augmentation de la dureté.

**Mots clés** : *couches minces, pulvérisation magnétron, Cr-N, Cr-V-N, V-N, propriétés structurales, propriétés mécaniques, comportement tribologique, nano-indentation.*

---

**ABSTRACT**

This work is focused in the characterization and development of based chromium carbide, nitride and carbonitride thin films, in the hand and chromium, vanadium films deposited by the magnetron sputtering method on silicon and XC100 steel substrates, containing 1% wt. of carbon at temperature range of (700-1000°C), on the other one.

Parameters influences (gas ratio, target bias voltage, annealing temperature) on the structural and mechanical properties of the coatings was determined by *EDS, WDS, XPS, DRX, MEB, AFM*, nano-indentation, alternative tribometer and scratch test. The residual stress was calculated using the Stoney formula of the Newton's rings.

After annealing at ranging temperatures (700 and 1000°C), the results shows a significant improvement in mechanical properties such as hardness and adhesion, as a consequences of chromium carbides, nitrides and carbonitrides formation.

The aim to study the mechanical behavior of chromium films on this steel at temperature of (700-1000°C) is particularly due to an important hardness and adhesion obtained in this range of temperature.

Also, the obtained hardness in inter-critical area of deposited chromium films on the XC100 steel, achieve a similar important value as one of austenitic phase.

Indeed, the change in the phase's proportion leads to a phase transformation which causes by the increase in the hardness.

**Keywords:** *thin films, sputtering magnetron, Cr-N, Cr-V-N, V-N, structural, mechanical properties, tribological behavior, nano-indentation.*

---

يهدف هذا العمل إلى تطوير وتحليل من ناحية، طبقات رقيقة من كربيدات، نيتريدات وكربنتريدات الكروم و ومن ناحية أخرى طبقات رقيقة من الكروم في اختلاط مع الفناديوم التي رسبت بطريقة التثذيب المغناطيسي تحت فراغ و ذلك على ركائز من السيليكون وفولاذ الصلب الذي تحتوي على 1% (من كتلة) من الكربون وتحت نسب مختلفة من النيتروجين في خليط ضغط الغاز المستخدم.

وقد تم دراسة تأثير المعاملات (نسبة الغاز، التوتر و درجة الحرارة التلدين) على الخصائص البنيوية والميكانيكية للشرائح باستخدام التقنيات التالية: tribométrie alternative, EDS, WDS, XPS, DRX, MEB, AFM, تقنية الخدش و القانو صلادة. الاجهادات المتخلفة تم تحديدها بواسطة مبدأ نيوتن الذي يعتمد على علاقة سطوني.

بعد التلدين عند درجة حرارة بين 700 و 1000 درجة مئوية، اين تشكلت نتريدات، كربيدات وكربنتريدات الكروم. من المتوقع أن يحصل تحسن كبير في الخواص الميكانيكية مثل الصلادة والالتحام.

الهدف من دراسة السلوك الميكانيكي لهذه الطبقات الرقيقة من الكروم على هذا النوع من الفولاذ الصلب و في هذا المجال من درجات الحرارة (700-1000 درجة مئوية) هو أن قيم الصلادة والالتحام التي تم الحصول عليها مهمة جدا. وفيما يتعلق بشرائح الكروم على هذا النوع من الفولاذ لا تقل أهمية عن تلك التي تحصل عليها في المرحلة الأوستينيتية، و في هذه الحرارة التغيير في نسبة المراحل يؤدي الى تحولات طورية مهمة ادت الى زيادة الصلادة.

**كلمات السر:** الشرائح الرقيقة، التثذيب المغناطيسي، كربيدات الكروم، نتريدات الكروم - فناديوم، نتريدات الفناديوم، الخواص البنيوية، الخواص الميكانيكية، القانو صلادة، السلوك الخشونة.

## TABLE DE MATIERES

RESUME

ملخص

ABSTRACT

TABLE DE MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

NOMENCLATURES.

INTRODUCTION GENERALE..... 01

## CHAPITRE I : COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE DEPOT

<b>I. Couches minces et techniques de dépôt.....</b>	<b>05</b>
<b>I.1 Introduction.....</b>	<b>05</b>
<b>I.2 Définition des couches minces.....</b>	<b>06</b>
<b>I.3 Elaboration de couches minces sous vide.....</b>	<b>06</b>
I.3.1 Définition du plasma.....	07
I.3.2 L'implantation ionique.....	08
I.3.3 Les dépôts chimique et physique en phase vapeur.....	08
I.3.3.1 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).....	08
I.3.3.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	09
I.3.4 Évaporation sous vide.....	10
I.3.5 Pulvérisation cathodique.....	11
I.3.6 Pulvérisation cathodique de type magnétron.....	11
I.3.7 Epitaxie.....	13
I.3.8 Evaporation thermique.....	13
<b>I.4 Mécanisme de croissance des couches.....</b>	<b>13</b>
I.4.1 La nucléation.....	13
I.4.2 La croissance.....	14
<b>I.5 La structure des revêtements PVD.....</b>	<b>15</b>
I.5.1 Moèles de zone de structure(MSZ).....	15
I.5.2 Modèle de <i>Movchan et Demchishin</i> .....	15
I.5.3 Model de <i>Thornton</i> .....	16
I.5.4 Model de <i>Mahieu</i> .....	16
<b>I.6 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film.....</b>	<b>17</b>
I.6.1 Les paramètre de déposition.....	17

I.6.2 Les structures métastables.....	18
I.6.3 Les impuretés.....	18
I.6.4 Les textures.....	18
I.6.5 La dureté et les forces interatomiques.....	19
I.6.6 La dureté et la microstructure des revêtements.....	19
<b>I.7 Les revêtements durs en couches minces.....</b>	<b>20</b>
I.7.1 Les revêtements monocouches.....	21
I.7.2 Les revêtements duplex.....	22
I.7.3 Revêtement à plusieurs composés.....	23
<b>I.8 Les revêtements métalliques à base de chrome.....</b>	<b>24</b>
I.8.1 Carbures, nitrures et carbonitrures de chrome.....	24
I.8.1.1 Les carbures de chrome.....	25
I.8.1.2 Les nitrures de chrome.....	26
I.8.1.3 Les carbonitrures de chrome.....	27
I.8.2 Les couches ternaires de chrome.....	29
I.8.2.1 Revêtements ternaires de Cr-V-N.....	30
<b>I.9 Conclusion.....</b>	<b>32</b>
<b>I.10 Références bibliographiques.....</b>	<b>33</b>

**CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

<b>II. Matériaux et techniques expérimentales.....</b>	<b>39</b>
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>II.2 La pulvérisation cathodique.....</b>	<b>39</b>
II.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron.....	39
II.2.1 La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.....	40
II.2.2 Procèdes d'élaboration des couches minces.....	40
II.2.2.1 Le système de pompage.....	41
II.2.2.2 L'enceinte de dépôts.....	41
II.2.2.3 Armoire électrique de contrôle.....	42
<b>II.3 Nettoyage des substrats.....</b>	<b>43</b>
II.3.1 Nettoyage mécanique.....	43
II.3.2 Nettoyage chimique.....	43
II.3.3 Nettoyage ionique.....	43
<b>II.4 Cibles de pulvérisation.....</b>	<b>44</b>
<b>II.5 Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>44</b>
II.5.1 Caractérisations physicochimiques.....	44

II.5.1.1 Diffraction des rayons X.....	44
II.5.1.2 Spectrométrie X (EDS) et (WDS).....	46
II.5.1.3 La spectroscopie de photons XPS.....	47
II.5.2 Caractérisations morphologique .....	49
II.5.2.1 Le microscope optique.....	49
II.5.2.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	49
II.5.2.3 Microscopie à force atomique (A.F.M) .....	51
II.5.3 Mesure de l'épaisseur.....	52
II.5.4 Caractérisations mécaniques.....	54
II.5.4.1 Contraintes résiduelles.....	54
II.5.4.2 Dureté et module de Young.....	55
II.5.5 Caractérisations tribologiques.....	57
II.5.5.1 Essai de scratch-test.....	57
II.5.5.2 Test de frottement.....	59
<b>II.6 Stabilité thermique .....</b>	<b>60</b>
<b>II.7 Conclusion .....</b>	<b>61</b>
<b>II.8 Références bibliographiques .....</b>	<b>62</b>

**CHAPITRE III - ETUDE DU COMPORTEMENT STRUCTURAL, MECANIQUE ET TRIBOLOGIQUE DES COUCHES MINCES**

<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>63</b>
<b>III.2 Elaboration des couches de chrome.....</b>	<b>63</b>
III.2.1 Caractérisations structurales avant recuit.....	65
III.2.2 Caractérisations structurales après recuit .....	68
III.2.3 La taille des grains et paramètre de maille.....	75
III.2.4 Caractérisations mécaniques.....	77
<b>III.2.5 Conclusion.....</b>	<b>81</b>
<b>III.3 Formation des revêtements des nitrures de chrome.....</b>	<b>82</b>
III.3.1 L'influence du pourcentage d'azote .....	82
III.3.1.1 Caractérisations structurales.....	82
III.3.1.2 La taille des grains et paramètre de maille.....	87
III.3.1.3 Caractérisations mécaniques .....	88
III.3.1.4 Comportement tribologique.....	91
III.3.2 Influence de l'épaisseur des films.....	94
III.3.2.1 Caractérisation structurales.....	94
III.3.2.2 La taille des grains et paramètre de maille.....	101
III.3.2.3 Caractérisations mécaniques.....	101

III.3.2.4 Comportement tribologique.....	104
<b>III.3.3 Conclusion.....</b>	<b>106</b>
<b>III.4 Formation des revêtements des carbonitrures de chrome.....</b>	<b>107</b>
III.4.1 Caractérisations structurales.....	107
III.4.2 Caractérisations mécaniques.....	117
III.4.3 Comportement tribologique.....	119
<b>III.4.4 Conclusion.....</b>	<b>121</b>
<b>III.5 Références bibliographiques .....</b>	<b>122</b>
<b>CHAPITRE IV- ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME : LE SYSTEME CR-V-N</b>	
<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>126</b>
<b>IV.2 Obtention des nitrures de vanadium.....</b>	<b>126</b>
IV.2.1 Caractérisation structurales des nitrures de vanadium.....	126
IV.2.2 Propriétés mécaniques des nitrures de vanadium.....	130
IV.2.3 Comportement tribologique .....	132
IV.2.4 Conclusion .....	133
<b>IV.3 Obtention des couches ternaires de Cr-V-N.....</b>	<b>134</b>
IV.3.1 Caractérisations structurales (avant recuit).....	135
IV.3.2 Propriétés mécaniques du système Cr-V-N.....	145
IV.3.3 Comportement tribologique.....	147
IV.3.4 Caractérisations structurales (après recuit).....	151
IV.3.5 Propriétés mécaniques .....	153
<b>IV.3.6 Conclusion.....</b>	<b>155</b>
<b>IV.4 Références Bibliographiques .....</b>	<b>156</b>
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>160</b>

## LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure I.1</b> : A) Principe de la pulvérisation cathodique –B) Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie [37].....	11
<b>Figure I.2</b> : Trajectoires électroniques dans le système diode et magnétron [23].....	12
<b>Figure I.3</b> : La structure colonnaire des films de : a) CrN[41], b) TiN [42].....	14
<b>Figure I.4</b> : Model de <i>Movchan</i> et <i>Demchishin</i> [45]. ....	15
<b>Figure I.5</b> : Mdel de <i>Thornton</i> [49] .....	16
<b>Figure I.6</b> : Model de <i>mahieu</i> [51] .....	17
<b>Figure I.7</b> : Les différents types des revêtements : a) multicouche, b) solution solides, c) nanocomposites [53].....	24
<b>Figure I.8</b> : Diagramme d'équilibre du système Cr-C [90].....	26
<b>Figure I.9</b> : Diagramme d'équilibre du système Cr-N [85].....	27
<b>Figure I.10</b> : Coupe ternaire Cr-C-N à 527°C [77].....	28
<b>Figure I.11</b> : Diagramme d'équilibre de VN [90].....	30
<b>Figure I.12</b> : Diagramme d'équilibre de Cr-V-N [93].....	31

## CHAPITRE II

<b>Figure II.1</b> : Principe de la pulvérisation cathodique [1].....	39
<b>Figure II.2</b> : La pulvérisation cathodique magnétron R.F [1].....	40
<b>Figure II.3</b> : a) Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP ; b) enceinte de dépôt, c) le port substrat, d) plasma.....	43
<b>Figure II.4</b> : Schéma du montage $\theta$ -2 $\theta$ [5].....	45
<b>Figure II.5</b> : Bilan énergétique pour l'XPS [5].....	48
<b>Figure II.6</b> : a) Schéma de principe du MEB; b) MEB (Cluny), c) MEB-FEG (Dijon).....	50
<b>Figure II.7</b> : a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique AFM) [6], b) l'AFM.....	52
<b>Figure II.8</b> : Imagerie par profilomètre optique d'un dépôt de CrN déposé sur Si : a) imagerie en 3D de la surface avec une mesure des paramètres de rugosité, b) imagerie en 2D de la surface, c) mesure en 2D de l'épaisseur et les paramètres de rugosité.....	53

**Figure II.9** : a) Dispositif des anneaux de *Newton*, b) déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte [1]..... 55

**Figure II.10** : a) Section d'une indentation [11], b) courbe charge/décharge après nano-indentation [11]..... 56

**Figure II.11** : Scratch Tester Millenium 200 du CER Arts et Métiers ParisTech de Lille..... 59

**Figure II.12** : Tribomètre en configuration pion plan du CER Arts et Métiers ParisTech de Lille..... 60

**Figure II.13** : a) Dilatomètre : 1) enceinte de recuit, 2) système de pompage, 3) système d'acquisition, 4) armoire de contrôle, b) cycle thermique..... 61

**CHAPITRE III**

**Figure III.1** : La morphologie de substrat XC100 non recuit..... 64

**Figure III.2** : La variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôts des films de Cr..... 65

**Figure III.3** : Spectre EDS des échantillons de Cr/Si obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.50µm, b) 1.13 µm et c) 2.64µm..... 65

**Figure III.4** : Spectre DRX des échantillons de Cr obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.50 µm, b) 1.13 µm et c) 2.64µm avant recuit..... 66

**Figure III.5** : Images MEB pour respectivement les surfaces et les sections transversales des échantillons : a) 0.5µm Cr/XC100, b) 1.13µmCr/XC100 et c) 2.64µmCr/XC100..... 67

**Figure III.6** : Profil des éléments Cr, Fe, C et O analysés par EDS des échantillons : a) 0.5µm Cr/XC100, b) 1.13µm Cr/XC100 et c) 2.64 µm Cr/XC100 après recuit.... 69

**Figure III.7** : Profile de composition par XPS du revêtement 1.31µmCr/XC100 : a) non recuit, et b) recuit à 900°C ..... 70

**Figure III.8** : Énergie de liaison par XPS des éléments Cr2p et C1s présents dans les films de Cr/XC100 recuit à 900 °C..... 71

**Figure III.9** : Spectre DRX des échantillons de Cr obtenus après recuit avec des épaisseurs de : a) 0.50µm, b) 1.13 µm et c) 2.64µm..... 73

**Figure III.10** : Images de M.E.B et A.F.M pour les surfaces des échantillons en Cr/XC100 obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.5 µm, b) 1.13 µm et c) 2.64 µm recuit à 1000°C..... 75

**Figure III.11** : Evolution de la raie Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>(202) avec la température de recuit des films de Cr de : a) 0.50µm, b) 1.13 µm et c) 2.64µm d'épaisseur ..... 75

**Figure III.12** : Evolution de : a) paramètre de maille, b) la taille de grains apparent avec la température de recuit du Cr à 2.64µm d'épaisseur..... 76

<b>Figure III.13</b> : a) Contrainte résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches de Cr, b) Modèle de croissance des couches selon <i>Hones</i> et <i>Richery</i> [15, 1].....	78
<b>Figure III.14</b> : Evolution de : a) la dureté, de b) module de Young en fonction de la température de recuit des couches de Cr.....	79
<b>Figure III.15</b> : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration des couches de Cr.....	80
<b>Figure III.16</b> : Spectre EDS (5KV) des couches de : a) Cr <sub>2</sub> N, b) d'une couche de CrN.....	83
<b>Figure III.17</b> : Spectre général de surface des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma : A) 10% N <sub>2</sub> et B) 20%N <sub>2</sub> .....	84
<b>Figure III.18</b> : Énergie de liaison par XPS de N1s des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma.....	85
<b>Figure III.19</b> : Spectre DRX des films de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> déposés avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.....	86
<b>Figure III.20</b> : Images d'AFM et de MEB de la surface et de la coupe transversale des couches : a) 15 % N <sub>2</sub> et b) 20 %N <sub>2</sub> dans le plasma.....	87
<b>Figure III.21</b> : Evolution de la taille de grain et de paramètre de maille de la raie CrN (200) avec le pourcentage d'azote dans le plasma.....	88
<b>Figure III.22</b> : Contraintes résiduelles compressive de couches minces de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.....	89
<b>Figure III.23</b> : Dureté et module de Young des couches minces de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.....	90
<b>Figure III.24</b> : Dureté et module de Young des couches minces de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction de la contrainte résiduelle.....	91
<b>Figure III.25</b> : Coefficient de frottement des couches minces de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction de la distance parcourue .....	92
<b>Figure III.26</b> : Analyse par EDS et WDS des résidus obtenus au fond de la trace d'usure effectuées sur les couches déposées à : a) 10 % N <sub>2</sub> , b) 20 % N <sub>2</sub> sur l'acier XC100.....	93
<b>Figure III.27</b> : Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôts des films de Cr, CrN et Cr <sub>2</sub> N.....	95
<b>Figure III.28</b> : Diffractogrammes de CrN/XC100 en fonction de l'épaisseur de film.....	96
<b>Figure III.29</b> : Diffractogrammes de Cr <sub>2</sub> N/XC100 en fonction de l'épaisseur de film.....	97
<b>Figure III.30</b> : Énergie de liaison par XPS des éléments : a) N1s, b) Cr2p et c) O1s présents dans les films de CrN.....	98
<b>Figure III.31</b> : Énergie de liaison par XPS des éléments : a) N1s, b) Cr2p et c) O1s présents	

dans les films de Cr <sub>2</sub> N.....	99
<b>Figure III.32</b> : Images au MEB des surfaces et des coupes transversales des couches de CrN pour : a) 0.96µm, b) 1.5µm et c) 1.8 µm d'épaisseur.....	100
<b>Figure III.33</b> : Images au MEB des surfaces et des coupes transversales des couches de Cr <sub>2</sub> N pour : a) 1.5 µm, b) 1.8 µm et c) 2.5 µm d'épaisseur.....	100
<b>Figure III.34</b> : Evolution de : a) la taille de grain, b) de paramètre de maille avec l'épaisseur du film à partir de la raie CrN (200).....	101
<b>Figure III.35</b> : Evolution des contraintes résiduelles avec l'épaisseur du film des films de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	102
<b>Figure III.36</b> : Evolution de la dureté et de module de Young avec l'épaisseur du film de : a) de CrN/XC100, b) Cr <sub>2</sub> N/XC100.....	103
<b>Figure III.37</b> : Analyse par EDS et WDS des résidus obtenus au fond de la trace d'usure effectuées sur les couches de CrN: pour : a) 0.96µm, b) 1.2µm et c) pour 1.8 µm d'épaisseur et des couches de Cr <sub>2</sub> N pour d) 1.2 µm, e) 1.5 µm et f) pour 2.5 µm d'épaisseur.....	105
<b>Figure III.38</b> : Profile des éléments Cr, Fe, C, N et O analysés par EDS de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /XC100 en fonction de la température de recuit.....	108
<b>Figure III.39</b> : Variation des rapports stoechiométriques avec la température du recuit pour les films de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	109
<b>Figure III.40</b> : Énergie de liaison par XPS de C1s, N1s et Cr2p des couches de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> recuit à 1000°C pendant 1h.....	111
<b>Figure III.41</b> : Évolution de la composition chimique par XPS de film de CrN (20 %N <sub>2</sub> )/XC100 recuit à 1000°C en fonction de la profondeur de décapage.....	112
<b>Figure III.42</b> : Spectre de diffraction X à différentes températures de recuit des échantillons de Cr <sub>2</sub> N (10 %N <sub>2</sub> )/XC100 .....	113
<b>Figure III.43</b> : Spectre de diffraction X à différentes températures de recuit des échantillons de CrN (20 %N <sub>2</sub> )/XC100 .....	114
<b>Figure III.44</b> : Micrographie obtenue aux M.E.B et A.F.M de la surface des échantillons après recuit à 1000°C.....	116
<b>Figure III.45</b> : Variation de l'épaisseur des films de CrN (20 %N <sub>2</sub> )/XC100 avec la température du recuit.....	117
<b>Figure III.46</b> : Evolution de la dureté et de module de Young avec la température de recuit pour les films de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> .....	119

**Figure III.47** : Morphologies de surface de la trace d'usure et leurs analyses EDS : a) Cr-N/XC100 (10 %N<sub>2</sub>), c) Cr-N/XC100 (20 %N<sub>2</sub>) recuit à 900°C et b) Cr-N/XC100 (10 %N<sub>2</sub>), d) Cr-N/XC 100(20 %N<sub>2</sub>) recuit à 1000°C..... 120

**CHAPITRE IV**

**Figure IV.1** : Spectre EDS des couches de V-N: a) 10 %N<sub>2</sub>, b) 20 %N<sub>2</sub> (5KV)..... 127

**Figure IV.2** : Evolution de l'épaisseur en fonction de : a) le temps de dépôt, b) %N<sub>2</sub> dans le plasma ..... 128

**Figure IV.3** : Diffractogrammes de rayon X obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de V-N..... 129

**Figure IV.4** : Evolution de l'épaisseur, contraintes et rapport N/V des couches de V-N en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma..... 130

**Figure IV.5** : Morphologie obtenues aux MEB et AFM d'une couche de VN déposée à 20 %N<sub>2</sub>..... 130

**Figure IV.6** : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de : a) pourcentage d'azote dans le plasma et b) l'épaisseur des couches de Cr-N et V-N..... 131

**Figure IV.7** : Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'azote dans le plasma..... 132

**Figure IV.8** : Evolution de coefficient de frottement des films de CrN, V et VN en fonction de la distance de glissement..... 132

**Figure IV.9** : Spectres EDS des films de : A) CrN, B) Cr-V (7 % at.)-N, C) Cr-V (10 % at.)-N, D) Cr-V (26 % at.)-N, E) Cr-V (38 % at.)-N, et F) VN..... 135

**Figure IV.10** : Les rapports N/(Cr+V), N/Cr, N/V et Cr/V des films Cr-V-N : en fonction de la concentration de V déduis des mesures par EDS..... 137

**Figure. IV.11** : Analyses XPS des films de Cr-V-N en fonction de l'épaisseur..... 137

**Figure IV.12** : Énergie des liaisons par XPS des éléments : A) N1s, B) C2p, C) V2p et D) O1s présents dans les films de Cr-V-N..... 139

**Figure IV.13** : Diffractogrammes de rayons X des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100..... 140

**Figure IV.14** : Les images de MEB en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : A) CrN, B) Cr-V (10 %N<sub>2</sub>)-N, C) Cr-V (26 %N<sub>2</sub>)-N, D) Cr-V (38 %N<sub>2</sub>)-N et E) VN..... 143

**Figure IV.15** : Epaisseur et rugosité (RMS) de la surface des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100 en fonction de la teneur en V..... 144

<b>Figure IV.16</b> : Contraintes résiduelles des films de CrN, VN et Cr-V-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en V.....	145
<b>Figure IV.17</b> : Évolution de la dureté et du module d'Young des films de Cr-V-N obtenus sur acier XC100.....	146
<b>Figure IV.18</b> : Coefficient de frottement $\mu$ des films de Cr-V-N obtenus sur des substrats en acier XC100 en fonction de la teneur en V.....	148
<b>Figure IV.19</b> : Évolution des charges critiques $L_{c1}$ et $L_{c2}$ relatives aux revêtements de CrN, Cr-V-N et VN obtenus sur des substrats en aciers XC100.....	149
<b>Figure IV.20</b> : Micrographie du scratch test des zones d'endommagement ( $L_{c1}$ ) et d'arrachement de ces revêtements ( $L_{c2}$ ) des films de : A) CrN, de Cr-V-N à : B) 10 at. % V, C) 26 at. % V, D) 38 at. % V, et de E) VN.....	150
<b>Figure IV.21</b> : Profile des éléments Cr, Fe, C, N, V et O analysés par EDS de Cr-V (10% at.)-N/XC100 en fonction de la température de recuit.....	151
<b>Figure IV.22</b> : Profils XPS de concentration obtenus sur l'échantillon Cr-V (10 % at.)-N, recuit à 1000°C pendant 1h.....	152
<b>Figure IV.23</b> : Diffractogrammes de film Cr-V (10 % at.)-N pour différents températures de recuit.....	153
<b>Figure IV.24</b> : Micrographie obtenue au : A) M.E.B, B) A.F.M sur le film Cr-V (10 % at.)-N recuit à 1000°C.....	153
<b>Figure IV.25</b> : Variations de la dureté et de module de Young avec la température de recuit de film Cr-V (10 % at.)-N.....	154

## LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

<b>Tableau I.1</b> : Dureté et épaisseur des principaux dépôts élaboré par CVD et PVD [30].....	9
<b>Tableau I.2</b> : Propriétés mécaniques de revêtements à base de carbures, de nitrures et carbonitrures de chrome élaborés par différents procédés [77].....	29

## CHAPITRE II

<b>Tableau II.1</b> : Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et des cibles.....	44
<b>Tableau II.2</b> : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée.....	61

## CHAPITRE III

<b>Tableau III.1</b> : Conditions opératoires des dépôts de Cr obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différent épaisseurs.....	63
<b>Tableau III.2</b> : Composition chimique des aciers de la série XC [2].....	64
<b>Tableau III.3</b> : Conditions opératoires des dépôts de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différent pourcentage d'azote dans le plasma.....	82
<b>Tableau III.4</b> : Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de Cr <sub>y</sub> N <sub>x</sub> en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.....	83
<b>Tableau III.5</b> : Influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur l'adhérence des échantillons de Cr/XC100.....	92
<b>Tableau III.6</b> : Conditions opératoires des dépôts de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> obtenus par pulvérisation magnétron R.F.....	94
<b>Tableau III.7</b> : L'épaisseur et la composition chimique des films de Cr <sub>2</sub> N et CrN.....	95
<b>Tableau III.8</b> : Influence du l'épaisseur des films sur l'adhérence des échantillons de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> /XC100.....	104
<b>Tableau III.9</b> : Conditions opératoires des dépôts de Cr-N-C obtenus par pulvérisation magnétron R.F.....	107
<b>Tableau III.10</b> : Evolution de la largeur à mi-hauteur et la taille de grains des couches de Cr <sub>x</sub> N <sub>y</sub> en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma après recuit thermique.....	115

<b>Tableau III.11</b> : Evaluation des propriétés mécaniques de différentes phases obtenues après recuit de Cr <sub>x</sub> Ny/XC100.....	118
<b>Tableau III.12</b> : Evaluation des propriétés tribologiques des films de Cr <sub>x</sub> Ny/XC100 obtenues après recuit .....	119
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>Tableau IV.1</b> : Conditions opératoires des dépôts de V <sub>x</sub> Ny et obtenus par pulvérisation magnétron RF.....	126
<b>Tableau IV.2</b> : Le rapport N/V l'épaisseur des couches de V-N réalisés à différents pourcentage d'azote.....	127
<b>Tableau IV.3</b> : Conditions de dépôts des films de Cr-V-N.....	134
<b>Tableau IV.4</b> : La composition chimique et l'épaisseur des films : CrN, Cr-V-N et VN.....	136

## NOMENCLATURES

**AlN** : Nitrure d'aluminium

**AFM** : Microscope à force atomique

**Ar** : Argon

**at. %** : Pourcentage atomique

**B** : Bore

**BC** : Carbure de bore

**C** : Carbone

**Cr** : Chrome

**Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>** : Carbure de chrome, phase orthorombique

**Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>** : Carbure de chrome, phase cubique face centré

**(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>** : Carbure ternaire de chrome

**(Cr,C)N** : Carbonitrides de chrome

**Cr-C** : La liaison chrome - carbone

**Cr-N** : La liaison Chrome- Azote

**Cr-Cr** : La liaison chrome – chrome

**CH<sub>4</sub>** : Méthane

**CrN** : Nitrure de chrome, phase cubique

**Cr<sub>2</sub>N** : Nitrure de chrome, phase hexagonale

**Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>** : oxyde de chrome

**CrMoN** : Nitrure de Chrome et de Molybdène

**CrSiN** : Chrome-Silicium-Azote

**CrVN** : Nitrure de chrome et de vanadium

**CrZrN** : Nitrure de chrome et de zirconium

**cm** : Centimètre

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**°C** : Degré Celsius

**DRX** : Diffraction des rayons X

**DC** : Courant continu (direct Curent)

**dhkl (nm)** : Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h, k, l consécutifs

**EDS** : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

**ESCA** : Spectroscopie pour l'analyse chimique des éléments

**ECAM** : Ecole Catholique d'arts et Métiers

**Ef (GPa)**: Module Young du film

**Es (GPa)** : Module Young du substrat

**es (mm)** : Epaisseur du substrat

**ef (mm)** : Epaisseur du film

**eV** : Electronvolt

**FexOy** : Oxyde de fer

**GPa** : Giga Pascale

**hkl** : Indices de Miller

**H : (GPa)** Dureté

**Hv** : Dureté Vickers

**ICB** : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

**Lc1** : Charge critique adhésive

**Lc2** : Charge critique cohésive

**LaBoMaP** : Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés

**LMMP** : Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés

**MSMP** : Mechanics, Surfaces and Materials Processing

**mTorr** : Milli torr

**mm** : Millimètres

**mn** : Minutes

**Mn** : Manganèse

**ms** : Millisecondes

**MEB** : Microscope Electronique à balayage

**MEB-HR** : Microscope Electronique à balayage-Haute Résolution

**MOCVD** : Dépôt chimique organométallique en phase vapeur

**MZS** : Modèle de zones des structures

$\mu$  : Coefficient de frottement

**N** : Azote

**nc** : Structure nanocomposite

**O** : Oxygène

**Pa** : Pascale

**PVD** : Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

**PEPVD** : Dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma

**PACVD** : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

**Pmax(N)** : Force maximale appliquée par l'indenteur

**RF** : Radio Fréquence (Radio Frequency)

**R** : Rayon de courbure après dépôt

**R0** : Rayon de courbure avant dépôt

**SiC** : Carbure de silicium

**TiC** : Carbure de titane

**TiN** : Nitrure de titane

**T** : Température

**T<sub>d</sub>** : Température du dépôt

**T<sub>0</sub>** : Température du substrat

**TC<sub>1</sub>** : Thermocouple

**V** : Volts

**V** : Vanadium

**V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>** : Oxyde de vanadium

**WDS** : Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

**WON** : Oxyde d'aluminium et tungstène

**XPS** : Spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

**ZrN** : Nitrure de zirconium

**θ (°)** : Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire

**n** : Nombre entier appelé ordre de réflexion

**λ(nm)** : Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX

**K<sub>α</sub>** : Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K

**L<sub>α</sub>** : Transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L

**σ<sub>m</sub> (GPa)** : Contrainte résiduelle mesurée

**σ<sub>int</sub> (GPa)** : Contrainte résiduelle intrinsèque

**σ<sub>th</sub> (GPa)** : Contrainte résiduelle thermique

**σ<sub>c</sub> (GPa)** : Contrainte résiduelle de croissance des phases

**σ<sub>φ</sub> (GPa)** : Contrainte résiduelle de changement de phase

**ν<sub>f</sub>** : Coefficient de Poisson du film

**ν<sub>s</sub>** : Coefficient de Poisson du substrat

**σ** : (GPa) Contrainte résiduelle mesurée

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

**INTRODUCTION GENERALE**

Les nécessités modernes des industries de la mécanique sont progressives en termes de matériaux résistants dans des conditions sévères d'utilisation. Par exemple, les problèmes d'usure entraînent des arrêts répétitifs de machines ainsi que les coûts de réparation et le remplacement des pièces. Pour résoudre ce type de problèmes, la meilleure solution trouvée c'est de déposer des couches minces de matériaux (de l'ordre de quelques microns) sur ces pièces. Par cet arrangement, de nouveaux couples d'usure plus compétitifs sont créés avec la pièce antagoniste. Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des pièces métalliques servant de support et opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et de corrosion, mais aussi d'augmenter les cadences de production. Les matériaux en films minces choisis doivent présenter des propriétés exaspérées par rapport à la pièce métallique initiale à revêtir.

Généralement, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures peu qualifiés de « revêtements durs ». Précisément, les revêtements durs déposés sur pièces des outils de coupe, de mise en forme, de fraisage, d'emboutissage ou bien des moules pour la coulée d'objets en aluminium ou en plastique, des tours, des enchainements, etc.

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications: dans la micro-électronique, la protection contre l'oxydation et la corrosion, les outils de coupe, les cellules solaires, l'isolation thermique [1]. Les couches minces thermoélectriques sont utilisées dans plusieurs applications (comme des capteurs de flux de chaleur [2], les capteurs de radiation [3], les capteurs de pression [4], capteurs de puissance électrique [5], les thermocouples [6, 7, 8]. Cette vaste utilisation est due à l'effet que ces couches minces donnent de nombreux avantages par rapport aux pièces massives, les capteurs en couches minces ont leur résolution excellente, une réponse rapide, et une erreur minimale des constituants contrôlés [9, 10].

Les carbures, les nitrures et les carbonitrures des éléments de transition présentent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, leur conductivité électrique est voisine de celle des matériaux purs. Leur température de fusion est supérieure à 3000°K, ce qui permet de les classer parmi les matériaux réfractaires [11, 12]. A la température ambiante, ces composés ont une parfaite stabilité chimique et une grande résistance à la corrosion. Par ailleurs, leur dureté est parmi la plus élevée après celle du diamant. Cette propriété a beaucoup contribué à l'utilisation industrielle du carbure des éléments de transition comme revêtement pour les outils de coupe, en plus elle favorise son choix ainsi que celui des nitrures et carbonitrures, comme candidats potentiels pour les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure [13, 14]. Quelques

nitrides de ces éléments sont largement utilisés dans la technologie des semi-conducteurs comme barrière de diffusion [15-17]. cette propriété est typiquement identique pour les cristaux covalents [18]. Cependant la plupart de ces carbures présentent une structure de liaison ionique du type NaCl, avec une concentration importante des lacunes interstitielles qui facilite la diffusion et la stabilité des éléments non métalliques tel que le carbone, l'azote, et donc la formation des différents composés proches de la composition stoechiométrique idéale. Cette combinaison de propriétés a rendu ces carbures importants dans une large variété d'applications technologiques (par exemple : le poids léger de TiC l'a rendu particulièrement attirant dans les applications aérospatiales [19]).

Il ressort de ces études que les films des carbures et des nitrides peuvent améliorer considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact, la protection contre la corrosion, etc. Cependant, les couches de carbures sont moins étudiées relativement à celles des nitrides à cause du fait que les procédés de dépositions relatives, dans le cas des carbures sont plus complexes. Ce qui rend difficile l'obtention reproductible de ces films avec une haute qualité.

L'avantage principal d'obtention de couches minces dures avec la pulvérisation cathodique suivi des traitements thermiques relativement aux procédés de déposition avec introduction de gaz réactifs ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,...) dans l'enceinte réside dans la qualité de l'adhérence des couches au substrat. En effet, la faible adhésion du film à son support, l'inhomogénéité de la composition et la présence de gaz explosif (toxique) sont les principaux problèmes posés lors de la déposition directe de carbure ou de nitride de métaux de transition par PVD ou CVD. Cependant dans la première méthode, l'interface n'existe pratiquement pas, vue l'inter-diffusion des éléments du substrat dans le film vis-versa. On obtient ainsi, une quasi-continuité de la matière du substrat au revêtement et une adhérence très forte des couches au substrat.

Ce travail a pour but d'élaborer et de caractériser d'une part, des couches minces de carbures, de nitride et carbonitrides de chrome, et d'autre part, des couches minces de chrome en mélange avec le vanadium déposées par la méthode de pulvérisation cathodique sur des substrats en acier contenant 1% (en masse) de carbone sous différent pourcentage d'azote dans la mixture de la pression du gaz utilisé. Dans cette étude, les échantillons ont été recuits sous vide dans un intervalle de température compris en  $700^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Il se forme donc les carbures nitrides et carbonitrides de chrome. On s'attend à une nette amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

L'intérêt de l'étude du comportement mécanique de ces couches minces de chrome sur ce type d'acier dans le domaine de températures (700-1000°C) est dû en particulier, au fait que la dureté et l'adhérence obtenue dans ce domaine sont très importantes. En ce qui concerne, les dépôts du chrome sur l'acier XC100, la dureté obtenue dans le domaine inter-critique est aussi importante que celle obtenue en phase austénitique. En effet, dans ce domaine de température l'évolution de la proportion des phases en présence conduit à une transformation de phase qui provoque une augmentation de la dureté.

L'étude que nous présenterons contribue à une meilleure compréhension de l'influence des différentes conditions opératoires tels que ; (vide, température, temps,...) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de chrome déposées sur le substrat XC100 dans un intervalle de températures de 700 à 1000°C.

Le présent travail s'articule autour de deux parties :

➤ **Partie bibliographique**

Cette partie est organisée en deux chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux couches minces et les techniques de dépôt, nous avons passé en revue les revêtements durs, ainsi que les matériaux utilisés pour leur fabrication, et une attention particulière nous l'avons réservée aux carbures, nitrures et carbonitrures de chrome et les couches ternaires de chrome ;

Dans le deuxième, nous avons présenté les méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation, qui s'avèrent nécessaire pour préciser les possibilités et les limites de ces dernières. Nous avons enchaîné ensuite avec la présentation des matériaux utilisés comme substrat et ceux utilisés comme revêtements tout en précisant leurs propriétés principales. Et enfin, l'influence des conditions opératoires (vide, température, temps) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches minces de chrome a été mise en évidence.

➤ **Partie expérimentale**

Cette partie est divisée en deux chapitres essentiels :

Le troisième chapitre de cette partie est consacré à l'étude du comportement structural, mécanique et tribologique des couches minces (formation de carbures, nitrures et carbonitrures de chrome), nous avons déterminé la nature et la composition stoechiométrique des carbures, nitrures

et carbonitrides présents dans les couches minces déposées. Comme nous avons étudié l'influence des substrats et des conditions de déposition sur le comportement des couches minces de Cr et de Cr-N;

Le quatrième chapitre consiste à l'étude des propriétés mécaniques et comportement tribologique des nitrures de vanadium dans le système Cr-V-N, l'effet du vanadium sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des couches de chrome a été étudié. Ensuite nous avons déterminé la morphologie et la nature des nitrures de vanadium.

Et enfin, nous terminerons notre travail avec une conclusion générale et les perspectives à donner à ce travail.

**CHAPITRE I**  
**COUCHES MINCES ET TECHNIQUES DE**  
**DEPOT**

## I. Couches minces et techniques de dépôts

### I.1 Introduction

Les zones superficielles d'un matériau sont directement exposées aux agressions extérieures à l'échelle microphysique : les défauts cristallins y sont en contact avec l'environnement, les dislocations s'y déplacent plus librement et les domaines cristallins s'y déforment plus aisément qu'en pleine matière; et à l'échelle macroscopique ; les zones de concentration de contrainte sont associées aux surfaces libres des pièces, les sollicitations statiques ou cycliques de flexion ou de torsion génèrent des maxima de contrainte en surface. Le développement des traitements et revêtement de surface est un domaine prioritaire dans la mise en œuvre des matériaux, avec l'amélioration de ces propriétés telle que la résistance à la corrosion, la résistance à l'usure, la résistance à la fatigue. Pour résoudre ces problèmes, nous allons procéder par l'élaboration d'un revêtement extérieur de nature différente de la pièce originale [20]. En effet les revêtements au sens de dépôts sont utilisés depuis des centaines d'années, l'émaillage constitue un exemple de réalisation de ces couches, qui sont utilisées dans différents domaines d'applications tels que: le domaine d'optique les couches réfléchissantes (miroirs) et antireflets, le domaine électrique, mécanique, tribologique et chimique. Cependant, les besoins de l'industrie des aciers et des outils de coupes obligent ces derniers de se doter d'une excellente résistance à l'usure pour pouvoir participer au développement des propriétés des couches minces de nitrures de métaux de transition (TiN, CrN, ZrN, VN...) déposées par procédés physiques en phase vapeur (PVD) [21].

Compte tenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter généralement plusieurs caractéristiques bien définies. Les propriétés mécaniques telles que la dureté) et propriétés tribologiques (l'usure) optimisées sont la plupart du temps les premières à considérer en raison de l'application potentielle de ces couches dans les applications sévères de l'industrie. En outre, ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation à chaud en raison de l'élévation de température résultant du frottement. Enfin, ils doivent constituer un moyen efficace pour lutter contre la corrosion du substrat, afin de limiter par exemple l'agression d'un éventuel lubrifiant ou la contamination lors d'un stockage en atmosphère industrielle.

Les études modernes basées sur l'exploitation des propriétés spécifiques des couches minces, qui sont devenues l'un des axes les plus importants de progrès tant en ce qui concerne la compréhension théorique des propriétés de la matière condensée que la miniaturisation ou le développement de nouveaux capteurs dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie.

Donc il va falloir comprendre comment déposer et caractériser une couche mince selon le domaine voulu : l'optique, l'électronique, la mécanique et la tribologie.

### 1.2 Définition des couches minces

La couche mince est un élément de matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite. Cette très faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques. La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de la couche mince est en effet liée au fait que, dans l'état massif on néglige généralement le rôle de ces limites vis-à-vis des propriétés, tandis que, dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui peuvent être prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera exacerbé; et qu'inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil, l'effet d'épaisseur deviendra négligeable et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif. La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (**substrat**) sur lequel elle est construite.

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés de la couche déposée. Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques et chimiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat : métal, isolant, amorphe, ou monocristallin [22].

### 1.3 Elaboration de couches minces sous vide

Dans la plupart des cas, une couche mince va être déposée sur un substrat dans un environnement de vide poussé. Il existe deux grandes familles de moyen de production de vide : celle qui conduit au vide dit "*classique*" et celle qui génère un ultravide, encore appelé vide "*propre*". Dans chacune de ces techniques le vide poussé sera obtenu en deux étapes, une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa et une étape secondaire utilisant des pompes nécessitant pour amener l'enceinte associée à de très basses pressions ( $10^{-5}$  Pa jusqu'à  $10^{-10}$  Pa).

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques, céramiques, optiques sous vide. Les plus importantes sont : l'émersion dans du métal liquide, l'électrodéposition, l'implantation ionique, la projection plasma et les dépôts physique et chimique en phase vapeur

(PVD et CVD). Généralement, le choix d'une technique de dépôt n'est donc pas facile et doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte de :

- La vitesse de dépôt désirée ;
- Les limites imposées par le substrat (température...) ;
- L'adhérence du dépôt sur le substrat ;
- La géométrie des substrats (de forme complexe ou non) ;
- La pureté du matériau choisi ;
- La préservation de l'environnement ;
- La facilité d'approvisionnement du matériau à déposer [23].

Comme nous l'avons vu précédemment de nombreuses techniques de dépôts sous vide utilisent des plasmas, soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour dissocier des molécules. Nous allons donc dans ce qui suit décrire de manière succincte ce qu'est un plasma.

### 1.3.1 Définition du plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [24, 25]. A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser par collisions l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma. Le plasma est souvent qualifié de "quatrième état de la matière".

En effet, la projection plasma consiste à créer un milieu de gaz ionique avec des électrons libres, des atomes neutres, qui sont produits par un arc électronique. Le procédé de revêtement par projection plasma utilise l'énergie d'un gaz ionisé pour faire fondre partiellement ou totalement des particules de poudres fines, métalliques ou céramiques, et les projeter sur un support pour former le revêtement.

L'agitation aléatoire des particules (ions, électrons, particules neutres) est la source de la chaleur ainsi produite. Dans cette technique la température, la vitesse et le poids des poudres injectées n'étant plus des facteurs limitatifs, car il est possible de déposer pratiquement toutes les céramiques de haut point de fusion avec une adhérence très importante. La projection plasma sous pression réduite ou sous atmosphère contrôlée permet de déposer des revêtements sur des pièces de formes complexes.

### **1.3.2 L'implantation ionique**

L'implantation ionique consiste à bombarder une cible avec des ions de l'élément choisi à des énergies allant de quelques dizaines à quelques centaines de KeV. Ces ions vont perdre progressivement leur énergie cinétique lors des chocs successifs avec les atomes de la cible et finir leur parcours en s'implantant dans la matrice. Ce processus est généralement accompagné de plusieurs phénomènes dont l'importance relative est fonction de l'intensité du faisceau ionique, de l'énergie cinétique primaire, de la nature des atomes incidents et ceux de la cible et enfin des conditions opératoires [26, 27]. La plupart des aciers et certains alliages : de Ti, de Ni, de Co, de Zr, et de Be, peuvent être implantés. La technique permet d'obtenir des couches adhérentes, très dures, résistantes à l'usure et la corrosion.

### **1.3.3 Les dépôts chimique et physique en phase vapeur**

Les méthodes de déposition en phase gazeuse sous vide des matériaux peuvent se classer de deux façons :

- Les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) [28], qui est basées sur des réactions chimiques entre les composants d'un précurseur gazeux introduit dans l'enceinte de dépôt ;
- Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapor Deposition) [28], qui sont basées sur un phénomène de pulvérisation ou d'évaporation du matériau qu'on désire déposer.

#### **1.3.3.1 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)**

Les premiers revêtements CVD à base de titane, étaient appliqués aux outils de coupe de l'industrie du métal [28]. Ce procédé consiste à déplacer le substrat à recouvrir dans une enceinte dans laquelle on fait circuler le matériau à déposer sous forme gazeuse. Le substrat est porté à haute température (950 à 1050°C) et génère des couches épaisses de l'ordre de 4 à 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Le dépôt obtenu sur ce substrat est réalisé par des molécules présentes dans un gaz existant à l'intérieur d'une enceinte chauffée. La nécessité de maintenir les substrats à des températures élevées constitue une condition désavantage des procédés CVD.

Ces température élevées provoquent des traitements thermiques supplémentaires après achèvement de l'opération CVD, et nuisibles pour l'exactitude géométrique des éléments traités. Dans le cas des substrats en céramique, ils peuvent supporter des températures élevées sans dégradation de leurs propriétés. Mais, dans le cas des substrats en aciers rapides, ils subissent une

dégradation de leurs propriétés et devront être retraités pour restaurer leur dureté et leur ténacité initiales.

### 1.3.3.2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Cette technique peut se définir comme l'ensemble des procédés qui conduisent à la condensation d'une vapeur produite par évaporation ou pulvérisation (cathodique, magnétron). La réalisation des dépôts par cette technique s'effectue à basse température (200 à 400°C). Le procédé PVD permet l'obtention de couches minces de l'ordre de 1 à 2 µm d'épaisseur de matériaux sur une très grande variété de substrats. Dans le cas des métaux ou des alliages métalliques, ces techniques de dépôt physique permettent l'obtention de phases métastables, d'autant plus favorisées par les basses températures de dépôt, comme les solutions solides métalliques sursaturées en C ou N pour déposer des nitrures, des oxydes, et des carbures.

La microstructure des dépôts PVD dépend des conditions de déposition (la température du substrat, la puissance appliquée, et la pression du gaz de pulvérisation). L'accélération de la mobilité des atomes avec la température provoque le passage d'une morphologie colonnaire très poreuse, de rugosité élevée, à une morphologie colonnaire compacte, de rugosité faible, et enfin à des structures équiaxiaux.

Les matériaux déposés par les procédés PVD ont des caractéristiques différentes de celles des matériaux conventionnels. Ils présentent des contraintes résiduelles très élevées, de forte densité de défauts, des tailles de grain extrêmement faibles, des phases métastables, des impuretés et des porosités. L'adhérence de la couche dépend de l'état de contraintes résiduelles et de la nature de l'interface substrat/couche [29].

Tableau I.1 : Dureté et épaisseur des principaux dépôts élaborés par CVD et PVD [30].

Dépôts		Dureté HV	Épaisseur (µm)
CVD	TiN	2000 à 5000	3
	TiC	3000 à 3500	2 à 3
	Ti(C, N)	2500 à 3100	3
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2500 à 3100	3
	CBN	3000 à 4000	3
	Diamant	7000 à 10000	5 à 10
PVD	TiN	2000 à 2500	3 à 5
	Ti(C, N)	3000 à 3400	3 à 5
	(Ti, Al)N	2000 à 2400	3 à 5
	CrC	1850	3
	CrN	1750 à 2900	3

Dans le tableau I.1, nous avons représenté les principaux revêtements déposés par CVD et PVD et utilisés dans les applications sévères de l'usinage avec leurs duretés et leur épaisseur de couches possibles.

### 1.3.4 Évaporation sous vide

Au contraire des autres méthodes PVD, l'évaporation est la méthode qui ne nécessite pas l'injection d'un gaz pour créer un plasma. Cette méthode consiste à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Les atomes de matériau à évaporer sont déposés par condensation sur le substrat à recouvrir, et ainsi une couche est formée sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour évaporer les matériaux [31] :

- Évaporation par effet Joule ;
- Évaporation par faisceau d'électrons intense et énergétique ;
- Évaporation par laser.

Les matériaux les plus souvent produits par ces techniques sont les oxydes, carbures et nitrures d'aluminium, de titane et de zirconium [32] avec une excellente pureté. En revanche, les inconvénients que présente cette technique sont l'élaboration de films souvent non stœchiométriques (mais cela dépend toutefois du matériau) et présentant une faible adhésion sur le substrat et la nécessité d'une densité de puissance assez importante pour produire la phase gazeuse des matériaux ayant un point de fusion très élevé, il est difficile de déposer des matériaux réfractaires. Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage, en raison de la différence de la volatilité des différents éléments. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [33].

Le développement de l'évaporation réactive assistée par plasma (*Activated Reactive Evaporation*) a permis de pallier ces inconvénients. Dans cette technique la phase vapeur est produite grâce à un faisceau d'électrons et la réactivité est augmentée par la présence d'un plasma réactif. Diverses modifications de cette technique donnent lieu à d'autres procédés PVD tels que : le dépôt par plasma à très basse pression (*Low-Pressure Plasma Deposition, LPPD*), l'évaporation réactive avec polarisation du substrat (*Biased Activated Reactive Evaporation, BARE*), etc.

### 1.3.5 Pulvérisation cathodique

Historiquement, la pulvérisation cathodique est l'une des techniques les plus anciennes d'élaboration de couches minces découverte par *Sir William Robert Grove* en 1852[34]. Ce type de traitement consiste à pulvériser un matériau cible polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement et placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. En effet, sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (argon, le plus souvent). Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat (Fig.I.1.a). Les vitesses de dépôt sont faibles et varient entre 0.005 et 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ . Les particules pulvérisées sont majoritairement neutres (Fig.I.1.b).

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Incontestablement, ils sont simples à mettre en œuvre. Ils permettent de déposer des couches denses avec une meilleure adhérence sur le support à température ordinaire, surtout dans le cas de matériaux difficiles à évaporer. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Il utilise l'érosion des cathodes dans les décharges comme mécanismes d'évaporation de la matière, on peut déposer pratiquement tous les matériaux [35, 36].

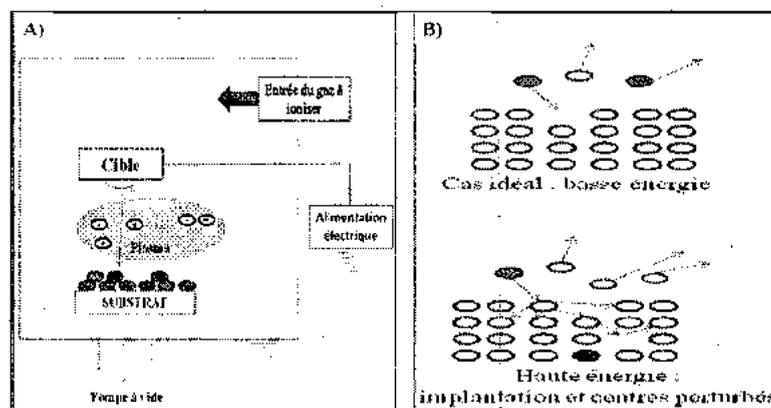


Figure 1.1 : A/ Principe de la pulvérisation cathodique -B/ Illustration des interactions ion/solide à basse et haute énergie [37].

### 1.3.6 Pulvérisation cathodique de type magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique pour laquelle le dépôt résulte de l'agrégation des particules métalliques pulvérisées par un bombardement de particules  $\text{Ar}^+$  présentes au sein du plasma.

Dans le cas de la pulvérisation magnétron, L'enceinte d'installation de pulvérisation est évacuée et remplie par un gaz ionisé (plasmagène). Une décharge électrique crée le plasma et les ions négatifs sont accélérés vers la cathode ou cible, polarisée sous un potentiel négatif. Les vapeurs au cours de cette technique sont générées par les collisions élastiques entre les ions qui bombardent la surface de la cible et les atomes qui la constituent. En fait, un atome sort de la cible après une cascade de collisions sur une profondeur de 5 à 10 nm à partir de la surface de la cible. Le champ électrique accélère les électrons libres à des énergies suffisamment élevées pour ioniser les atomes et transfère plus efficacement de l'énergie aux électrons (légers) qu'aux ions (relativement lourds). L'énergie des électrons est de ce fait plus élevée que celle des ions car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est lent. Toutefois, pour que le gaz soumis au champ électrique s'ionise, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (pression, tension de polarisation, distance inter-électrodes,...) soit étudié [38].

Si l'on superpose au champ électrique ( $E$ ) un champ magnétique ( $B$ ) perpendiculaire à celui-ci (Fig.I.2), c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire.

Il s'en suit une ionisation plus importante du gaz contenu dans l'enceinte. Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

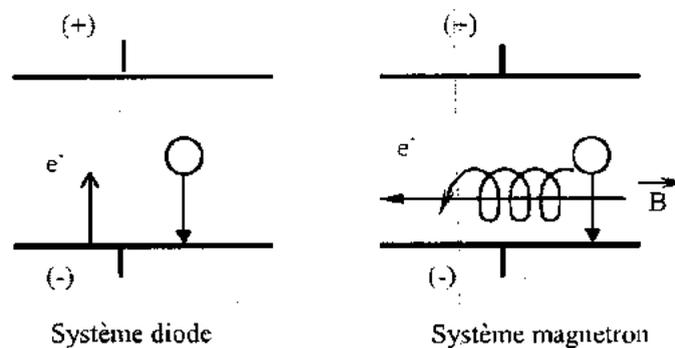


Figure I.2 : Trajectoires électroniques dans le système diode et magnétron [23].

Ce dispositif permet d'accroître de manière significative le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{m}/\text{mn}$ .

L'effet consiste en une décharge à courant continu (DC) ou radiofréquence (RF) d'une cible métallique ou semi-conductrice en présence d'un gaz réactif ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ...), est une technique appliquée aux dépôts de couches minces composées (oxydes, nitrures, carbures, borures...). Cette décharge entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz. Ces dernières années des améliorations ont été réalisées sur ce procédé en incluant une source plasma par microondes.

### 1.3.7 Epitaxie

L'épitaxie est une étape technologique consistant à faire croître du cristal sur du cristal. Etymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". La technique va donc consister à utiliser le substrat comme modèle cristallin de croissance (*germe*) et à faire croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. La couche épitaxie peut être dopée ou non dopée. On parlera, dans le cas où les matériaux sont identiques, d'homoépitaxie; par exemple, épitaxie d'une couche n- sur une couche n+, impliquée dans la jonction collecteur-base d'un transistor bipolaire permettant une meilleure tenue en tension de cette jonction polarisée en inverse.

### 1.3.8 Evaporation thermique

La technique d'évaporation thermique est très simple et consiste simplement à chauffer par effet Joule un matériau qui, vaporisé, va se déposer sur les substrats. La charge du matériau à déposer est placée dans un creuset (en tungstène). Cette technique est applicable notamment pour le dépôt d'aluminium, la température d'évaporation de ce métal étant inférieure à la température de fusion du creuset (généralement en tungstène) [39].

## 1.4 Mécanisme de croissance des couches

### 1.4.1 La nucléation

Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leur énergie cinétique et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se meuvent sur toute la surface de celui-ci. Ce sont les « *adatoms* ». Dans cet état, ces espèces interagissent entre elles et forment ce que l'on nomme des "clusters" qui sont également appelés « *îlots* ». Ces derniers sont instables et tendent à s'adsorber par la surface du substrat. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres

espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. Les îlots croissent en taille mais aussi en nombre, jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation.

Ces effets dépendent de nombreux paramètres tel que : l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique des substrats. Un îlot peut croître parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par rapport aux espèces pulvérisées. En général, la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire [39].

#### 1.4.2 La croissance

La dernière étape dans le procédé de l'élaboration du film est l'étape de coalescence pendant laquelle les îlots commencent à se regrouper pour former une couche continue. Cette tendance à former des îlots plus grands possède la terminologie d'agglomération et est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat. Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change et passe d'un type d'îlots discontinus à un type de réseaux poreux. Ainsi, un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [39].

#### 1.5 La structure des revêtements PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements atomistiques obtenus par procédé PVD se caractérise par des grains en forme de colonnes [40]. Cette morphologie a été observée dans plusieurs films tels que les films de CrN (Fig.1.3.a) et les films de TiN (Fig.1.3.b).

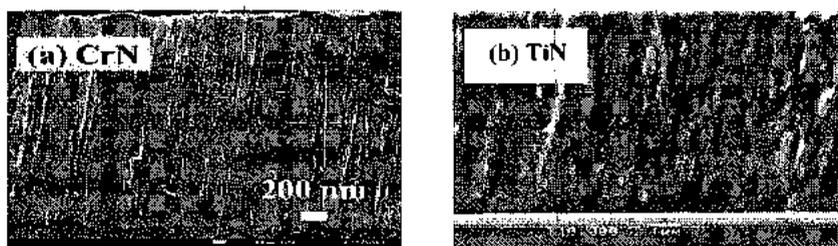


Figure 1.3 : La structure colonnaire des films de : a) CrN [41], b) TiN [42] sur Si.

### I.5.1 Modèles de zone de structure (MSZ)

Des analyses antérieures ont permis de créer plusieurs modèles de zones de structure (MZS) [41, 42], parmi ces modèles nous pouvons citer :

#### I.5.1.1 Modèle de *Movchan et Demchishin*

Ce modèle a été proposé premièrement par *Movchan et Demchishin* [43] pour des couches épaisses ( $>10\mu\text{m}$ ) élaborées par PVD. Ces zones ont été définies en fonction de la température normalisée  $T_d/T_f$  ( $T_d$  et  $T_f$  sont respectivement la température de dépôt et la température de fusion du substrat [43]), de la pression partielle d'argon pendant la pulvérisation cathodique et de l'énergie des espèces qui bombardent la surface du dépôt lors de sa croissance par le procédé (dépôts ioniques). Ce modèle présente trois zones de structures :

- ✓ **La Zone 1** : dans cette zone le rapport  $T_d/T_f$  varie entre 0 et 0.25, selon la technique utilisée et les conditions d'élaboration telles que : la pression, l'énergie des espèces qui bombardent la surface. Dans cette zone, les grains sont sous forme de colonnes de l'ordre nanométrique séparés par des espaces vides. Les films qui cristallisent dans cette zone ont alors une faible résistance mécanique latérale et ne sont pas denses.
- ✓ **La Zone 2** : elle est obtenue pour les dépôts dont le rapport  $T_d/T_f$  varie entre 0.25 et 0.5 (0.25 pour l'évaporation et 0.5 pour la pulvérisation et les dépôts ioniques). Elle se caractérise par des grains sous forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les films qui cristallisent dans cette zone n'ont pas de pores. Les propriétés mécaniques des dépôts de cette zone se rapprochent de celles du matériau massif [42].
- ✓ **La Zone 3** : cette zone est obtenue pour les dépôts dont le rapport  $T_d/T_f$  est supérieur à 0.5. Les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions. Les films cristallisés dans cette zone ont des grains équiaxiaux qui caractérisent les matériaux massifs [44]. La figure I.4 présente les différentes zones observées par le modèle de *Movchan et Demchishin* [45].

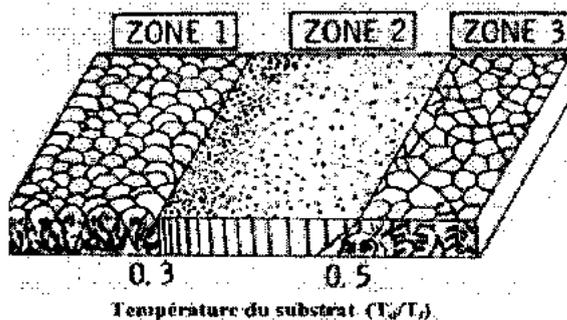


Figure I. 4 : Modèle de *Movchan et Demchishin* [45].

### I.5.1.2 Modèle de Thornton

Le modèle de *Thornton* [46] représente l'évolution de la microstructure et de la morphologie des films minces en fonction de la pression de travail et du rapport des températures  $T_d/T_f$  [47]. Selon l'évolution de ces deux paramètres, *Thornton* a classé la microstructure du film en différentes zones de structure comme suit [48] :

- ✓ **La zone I** : est obtenue pour un faible rapport  $T_d/T_f$ . Elle est constituée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes.
- ✓ **La zone II** : est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses.
- ✓ **La zone III** : présente des cristallites équiaxiaux de forme polyédrique.
- ✓ **La zone T** : c'est une zone de transition, qui est constituée de grains fibreux, denses avec une rugosité de surface très faible (quelques nanomètres). La figure I.5 présente les différentes zones observées par le modèle de *Thornton* [49, 50] :

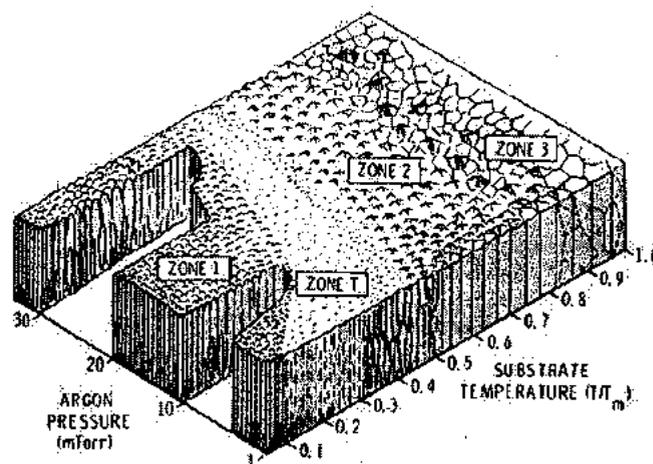


Figure I.5 : Modèle de *Thornton* [49].

### I.5.1.3 Modèle de Mahieu

*Mahieu* [51], développe le modèle de *Thornton* avec un nouveau modèle plus précis (Fig.I.6). Dans ce dernier, Il a subdivisé la zone I en trois zones **Ia**, **Ib** et **Ic** selon la densité et la présence de pores dans la structure du film :

- ✓ **La zone Ia** : est quasi-amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle.
- ✓ **La zone Ib** : c'est la même zone T déterminée ultérieurement par *Thornton*, elle est constituée de colonnes séparées par des joints de grains, de structure plus dense grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat.

- ✓ **La zone Ic** : cette zone a été introduite dans ce modèle, et présente un film caractérisé par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle.
- ✓ **La zone T** : selon *Mahieu*, cette zone est dense grâce à la grande mobilité des adatoms, et elle est caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée.
- ✓ **La zone II** : est plus dense, plus cristallisée, plus homogène que la zone T et dont les colonnes sont bien droites [51].

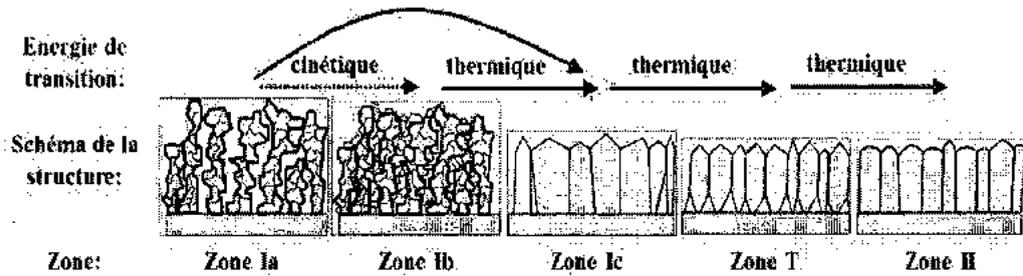


Figure 1. 6 : Modèle de *Mahieu* [51].

## 1.6 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film

### 1.6.1 Les paramètres de déposition

Les paramètres de déposition tels que : la vitesse de déposition, la pression, et la densité de bombardement ionique, peuvent entraîner des changements considérables dans la microstructure des couches déposées, ainsi, les grandes vitesses et les plus hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints de grains résultant des faibles duretés dans les composés réfractaires[20].

D'après *Münz et al* [52], les revêtements de TiN déposés par pulvérisation cathodique présentent une croissance de la dureté (1300 Kg/mm<sup>2</sup> à 3500 Kg/mm<sup>2</sup>) quand la température du substrat varie de 100 à 600°C. *Hibbs et al.* [53], observent le même résultat pour les revêtements de TiN déposés avec pulvérisation cathodique sur des substrats d'acier inoxydable. Dans ce cas la taille des grains déterminée par diffraction des rayons X croît de 300 à 600 nm avec l'augmentation de la température de substrat de 200 à 650°C. *Raghuram et al.* [54], montrent que pour les revêtements des carbures de titane (TiC), la dureté et la taille des grains croissent rapidement aux températures du substrat supérieures à 700°C. La raison la plus souvent donnée

pour expliquer l'accroissement de la dureté avec la température de substrat pour les composés réfractaires possédant généralement une incomplète homogénéité structurale et une certaine déviation de la stœchiométrie, est la réduction de défauts de structure. En plus l'élévation de la température de substrat active le processus de diffusion, après l'agitation thermique, les atomes atteignent leurs positions d'équilibre dans le réseau cristallin.

### 1.6.2 Les structures métastables

Les phases métastables et les positions métastables des atomes sont souvent observées dans les couches minces réfractaires. Par exemple, la formation des structures polyphasés avec une large distorsion du réseau comme le mélange des solutions solides tel que :  $Ti + Ti_2N + TiN$  [55] et l'incorporation du carbone (C) ou l'azote (N) dans les positions interstitielles au sein des carbures [53] et des nitrures [52]. La génération des atomes incorporés dans des sites interstitiels provoquant ainsi la formation des structures métastables, est causée par les conditions de déposition (surtout les basses températures, hautes vitesses de déposition, et le bombardement intense des particules énergétiques); ces conditions sont souvent utilisées dans la méthode de déposition PVD.

### 1.6.3 Les impuretés

Les impuretés ont un rôle primordial pour la détermination des propriétés de revêtements. En effet, la plus part des revêtements de la production commerciale sont déposés sous vide moyen, ce qui implique l'incorporation des atomes de gaz résiduel dans les films. Des études antérieures ont montré que les impuretés affectent considérablement les propriétés mécaniques des composés réfractaires, *Hoffman* et *Thornton* ont démontré le rôle d'incorporation des gaz rares dans la génération des contraintes compressives dans les films métalliques [53]. Le carbure TiC change aussi leur propriété structurale avec moins de 1 % at. d'impureté de bore [54]. Les atomes d'impureté tels que : le carbone C, l'azote N et l'oxygène O, s'incorporent dans les sites substitutionnels et interstitiels du réseau de matériau et dans les joints des grains. *Pan et al.* [55] ont remarqué la possibilité d'incorporation jusqu'à 1.5 % at. d'argon dans les films de TiC.

### 1.6.4 Les textures

Généralement les films déposés par les techniques de PVD ou CVD croissent suivant des orientations préférentielles. Les plans les plus denses croissent parallèlement aux surfaces de substrat. Ces textures de films sont fortement dépendantes des paramètres de déposition ou de croissance tels que : la vitesse de croissance, la pression de gaz, la rugosité de surface et la

température du substrat. Les changements dans la texture des films peuvent résulter des variations dans la dureté spécialement dans les composés réfractaires. Le monocristal hexagonal  $\alpha$ -SiC à une dureté égale à 2500 Kg/mm<sup>2</sup> suivant la direction (0001) et 3000 Kg/mm<sup>2</sup> suivant la direction (1100) [56]. Tandis que pour le carbure WC, la dureté est de l'ordre de 2100 Kg/mm<sup>2</sup> suivant la direction (0001), et elle est de l'ordre de 1060 Kg/mm<sup>2</sup> suivant la direction (1101) [57].

### 1.6.5 La dureté et les forces interatomiques

La dureté d'un matériau définit la résistance à la déformation et elle est définie aussi par le degré de contribution des liaisons ioniques ou métalliques relativement à celle de la liaison de covalence. Les matériaux ayant une haute dureté caractéristique, généralement sont caractérisés par une haute énergie de liaison, faible longueur de liaison, et un degré de liaison de covalence élevé [20]. On trouve que les composés à base de titane : TiC, TiN, et TiO qui ont la même structure cristalline (B1-NaCl) et des paramètres de réseau similaires [52], mais le degré de covalence diminue quand l'élément non métallique change de carbone (C) à l'azote (N) à l'oxygène (O). Par conséquent la dureté décroît de 3000 Kg/mm<sup>2</sup> pour TiC à 2000 Kg/mm<sup>2</sup> pour TiN et à ~1000Kg/mm<sup>2</sup> pour TiO [58].

La diminution de contribution de liaison de covalence, n'est pas la seule cause de la diminution de la dureté, mais le nombre d'électrons de covalence des éléments d'insertion (C, N et O) a aussi son influence sur la valeur de la dureté. En plus de ces derniers, on trouve que : l'énergie de cohésion, l'enthalpie de formation, l'énergie de surface, ont aussi leur influence sur la dureté [20].

### 1.6.6 La dureté et la microstructure des revêtements

Les forces interatomiques ne sont pas le seul paramètre dans l'identification de la dureté, mais on trouve aussi, la structure des dislocations et leurs interactions avec les microstructures. La microstructure des couches minces est contrôlée par les paramètres de déposition, comme la température du substrat et les particules énergétiques de bombardement.

Pour les multicouches, la microstructure dépend aussi de la composition des films qui peut être affectée par la géométrie de la chambre de déposition et les vitesses des flux de gaz. La plus importante caractéristique observée dans la microstructure des films minces est la faible taille des grains (< 1  $\mu$ m). La taille des grains est souvent inférieure à 100 nm et dans certains cas, elle est assez petite (5 à 10 nm) pour les composés réfractaires, puisqu'ils sont habituellement déposés à des températures de substrats  $T_s$  très faibles par rapport à leur température de fusion  $T_f$ . Dans les

films minces de métaux ou d'alliage, les grains fins provoquent un durcissement du matériau, suivant la relation de *Hall-Petch* [59] :

$$H = H_0 + Kd^{-1/2} \quad (I.1)$$

Où

$H$  : La dureté.

$H_0$  : La dureté intrinsèque pour un monocristal.

$d$  : La taille de grain.

$K$  : Une constante de matériau.

Dans un matériau polycristallin, la dureté est inversement proportionnelle à la racine carrée de la taille des grains (*loi de Hall-Petch*). Cependant, si le diamètre des grains franchit une valeur critique trop faible, cette loi n'est plus vérifiée. En effet, si la taille des grains devient très faible, le volume des joints de grains n'est plus négligeable et contient alors un nombre d'atomes de même ordre de grandeur que les grains eux-mêmes. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace inter-granulaire deviennent prédominants et régissent le comportement tribologique macroscopique de la pièce [60, 61]. Ainsi si la taille des grains est inférieure à une valeur critique, la limite de rupture diminue par un phénomène de glissement des grains les uns par rapport aux autres. C'est ce concept qui a conduit à l'élaboration des nano-composites par dispersion d'une phase nanocristalline nanométrique dans une matrice amorphe. Ces dépôts sont obtenus avec des composés présentant une faible miscibilité à l'état solide [62]. Par exemple, en utilisant deux composés de nature très différente, l'un à caractère métallique.

Pour les composés réfractaires monophasés, la dureté superficielle est légèrement supérieure à celle du volume, par exemple, la dureté des films de TiN stœchiométriques est de l'ordre de 2000 à 3000 Kg/mm<sup>2</sup>, cependant la valeur massive mesurée pour un échantillon polycristallin de TiN est de l'ordre de 2000Kg/mm<sup>2</sup> [63]. *Hibbs et al.* [53] trouvent que la dureté des films de TiN décroît avec la concentration des vides dans les joints des grains. Les matériaux présentant des grains fins et faibles joints de grains contenant des vides sont facilement à déformer. La porosité et les microfissures dans les composées réfractaires abaissent considérablement la dureté [63].

### I.7 Les revêtements durs en couches minces

Les revêtements durs peuvent être subdivisés en deux groupes : les revêtements possédant une dureté < 40GPa et les revêtements super durs avec des duretés > 40GPa : le nitrure de bore cubique (c-BN) (60GPa), le carbone amorphe (DLC), le nitrure de carbone amorphe (a-CN<sub>x</sub>) et le

diamant polycristallin (PCD). Ces propriétés de dureté sont en étroite relation avec les conditions d'élaboration. Cependant ces revêtements super durs sont instables thermodynamiquement et connaissent une limitation d'utilisation dans plusieurs applications. Pour l'instant, du fait de la haute affinité que possède le carbone pour le fer, l'application des outils de coupe revêtus en diamant est limitée à l'usinage de l'aluminium et de ses alliages ou à l'usinage du bois. L'application des revêtements c-BN trouve des problèmes similaires lors de l'usinage des aciers dus à la dissolution chimique du bore dans le fer [64].

Les fortes concurrences aux marchés s'ouvrant aux industries de la mécanique entraînent progressivement le remplacement de revêtements durs épais (comme le chrome dur électrolytique d'épaisseur  $> 100\mu\text{m}$ ) par des revêtements durs fins à structure complexe.

Actuellement, trois grands types de structure sont fréquemment rencontrés dans les revêtements durs employés en production (Fig.I.7).

### 1.7.1 Les revêtements monocouches

La plupart des revêtements commerciaux sont des céramiques de type monocouches en solution solides ou en nanocomposites (Fig.I.7.a, b) et l'un des premiers le plus employé dans la pratique d'ingénieur à base des métaux de transition du groupe IVb, Vb et VIb du tableau périodique tels que : (Ti, Cr, V, Zr, Ta, Mo, W, Nb, Hf) avec l'azote, le carbone, le bore et l'oxygène (acquis des gaz réactifs, vapeurs ou par des réactions chimiques). Le nitrure de titane TiN est le premier des revêtements déposés par la procédure PVD dans les applications industrielles [63]. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils de coupe [64]. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il présente 90 % du marché des revêtements durs. Lors d'une étude comparative menée par *Rodriguez et al.* [65] il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même technique.

De par sa haute dureté, le TiN est un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe et des composantes sollicitées en usure. Les résultats obtenus par un test de pion sur plan, qui consiste à faire tourner, sur une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue, montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [66].

Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [66-68] qui peut être significativement améliorée en intercalant une couche de titane métallique entre le substrat et TiN [68].

L'utilisation des revêtements à base de chrome (Cr-N, Cr-C) ont pris une place non négligeable pour leurs propriétés de résistance à l'usure mais aussi à la corrosion et à l'oxydation. Ces revêtements possèdent une bonne protection contre l'usure adhésive. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [60]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, *Rodriguez et al.* [65] ont montré que le CrN comparé à Ti-C-N, TiN, ZrN et Al-Ti-N possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués avec une bille en acier 100Cr6. Par ailleurs, ces dernières années, CrN attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus de CrN [69]. Un autre dépôt dur, ZrN, est utilisé comme revêtement pour la coupe des matériaux non ferreux tels que les alliages d'aluminium et de nickel [68].

### 1.7.2 Les revêtements duplex (multicouches)

Les revêtements duplex constitués de revêtements de nature différente et donc combinant les propriétés de chaque revêtement pris séparément (Fig.1.7.a). Ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Ils peuvent être constitués de couches alternées, respectivement de nature métallique et à base de nitrures de métaux de transition : Ti/TiN, W/WN, Hf/HfN, CrN/Cr, CrC/Cr, TiN/TaN, TiN/CrN, TiN/ZrN, TiN/MoN, TiN/AlN, TiN/Cr<sub>2</sub>N ou CrN/AlN [50].

Même si le revêtement multicouche n'est pas constitué de couches épitaxiales, ses propriétés fonctionnelles, comme la dureté, l'adhérence ou la tenue à l'usure vont être fortement dépendantes de la bipériode de la nanostructuration des couches formées [70]. La couche métallique apporte une certaine ductilité à la structure composite alors que la phase nitrure apporte la dureté. En effet, l'augmentation du nombre d'interfaces empêche la migration des dislocations et donc conduit à l'augmentation de la dureté. On peut prendre comme exemple l'application d'une couche interfaciale qui améliore l'adhérence ou l'application d'une couche externe d'un matériau inerte résistant à l'usure pour réduire la corrosion des outils de coupe. L'introduction d'un grand nombre d'interfaces parallèles au substrat peut guider les fissures ou servir de barrière à la propagation de dislocations augmentant ainsi la ténacité et la dureté du revêtement [71, 72].

### 1.7.3 Les revêtement à plusieurs composés

Les systèmes à plusieurs composants sont principalement basés sur la formation d'une structure multiphasées permettant une meilleure stabilité thermique et mécanique, la précipitation de phases dures et la formation d'une couche externe (généralement protectrice contre l'oxydation) qui résulte d'une réaction secondaire. Ainsi l'augmentation du nombre de composants dans le revêtement permet l'obtention d'une microstructure plus fine, une taille de grains plus faible conduisant à une plus grande résilience et élasticité, mais aussi à l'absence d'une interface discrète, à de faibles contraintes internes et à une grande résistance à la corrosion [72].

Sur la base des composés binaires tels que : TiN et TiC, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer et adapter les revêtements durs à des problèmes tribologiques spécifiques. Une des approches adoptée est la synthèse de revêtements multicomposés en ajoutant des éléments métalliques ou non métalliques aux composés binaires [42].

Les premiers revêtements à plusieurs composés qui ont montré de bonnes propriétés sont Ti-C-N, utilisés pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [73]. Aussi le Ti-Al-N présente une dureté supérieure à celle de TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive. Sa résistance à l'oxydation est aussi supérieure grâce au fait qu'à haute température TiN s'oxyde (formation de  $TiO_2$  qui fragilise le revêtement) alors que dans la matrice de Ti-Al-N se forme de l'alumine  $Al_2O_3$  qui joue le rôle de barrière thermique et de diffusion [73]. Ce revêtement possède une température d'oxydation supérieure (200°C de plus que TiN et CrN) [74]. Ces avantages sont dus aux excellentes propriétés thermo-physiques, tribologiques et mécaniques que possède ce revêtement. Des mesures de nanoindentation montrent que le Cr-W-N et le Cr-Nb-N possèdent des valeurs de dureté respectivement : 27 et 24.5GPa [75]. Lors d'une étude antérieure, Cr-V-N présente le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé à CrN et Cr-Al-N [76].

Le contrôle de la composition est effectué par l'ajout d'un élément supplémentaire à un matériau monophasé. L'addition de cet élément peut être sous forme d'une solution solide d'insertion ou de substitution (Fig.I.7.b). Une fois la limite de solubilité atteinte, une seconde phase est formée : on parle alors de nanocomposite (Fig.I.7.c).

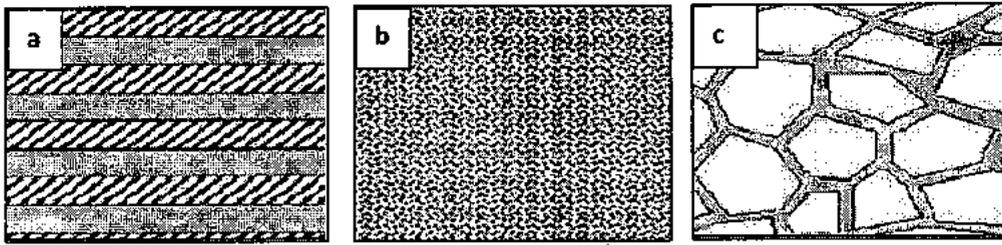


Figure 1.7 : Les différents types de structure des revêtements : a) multicouche, b) solution solides, c) nanocomposites [53].

### 1.8 Les revêtements métalliques à base de chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Les revêtements de chrome métallique sont très employés pour des applications décoratives liées à leur éclat miroir, mais aussi pour des applications de protection contre l'usure et la corrosion. Les revêtements de chrome métallique sont issus pour la majeure partie de procédés d'électrodéposition en bain qu'il s'agit du chrome dur électrolytique. D'autres procédés de dépôt permettent l'obtention des revêtements métalliques de chrome avec des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme le carbone ou l'azote. Ces revêtements présentent souvent des propriétés accrues en dureté et en corrosion comparées à celles du chrome dur électrolytique (Tab 1.3).

Des films métalliques de Cr obtenus avec des sursaturations en azote et carbone localisés dans les sites interstitiels du réseau métallique, ont montré de bons comportements en usure [77]. Le chrome ne peut pas contenir plus de 4.36 % at. d'azote entre 1100 et 1880°C [78]. En dessous de cette température, il est en équilibre avec CrN. De même pour le carbone, entre 1350 et 1750°C, le chrome n'en incorpore pas plus de 1.3% at. [79]. Ces solutions solides métalliques sursaturées en C ou N sont uniquement obtenues par des procédés favorisant des conditions d'obtention hors équilibre comme des techniques PVD ou CVD opérant à basse température.

#### 1.8.1 Carbures, nitrures et carbonitrures de chrome

Les carbures, les nitrures et les carbonitrures des éléments de transition présentent des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, leur conductivité électrique est voisine de celle des matériaux purs, haut point de fusion, ce qui permet de les classer parmi les matériaux réfractaires. A la température ambiante, ces composés ont une parfaite stabilité chimique et une grande

résistance à la corrosion. Par ailleurs, leur dureté est parmi la plus élevée après celle du diamant. Cette propriété permet l'utilisation industrielle du carbure des éléments de transition comme revêtement pour les outils de coupe, en plus il est utilisé dans les applications nécessitant une bonne résistance à l'usure. Quelques nitrures de ces éléments sont largement utilisés dans la technologie des semi-conducteurs comme barrière de diffusion, cette propriété est typiquement identique pour les cristaux covalents [80]. Cependant la plupart de ces carbures présentent une structure de liaison ionique du type NaCl. Cette combinaison de propriétés a rendu ces carbures importants dans une large variété d'applications technologiques [20].

Les carbures, nitrures et carbonitrures de chrome sont attractifs puisqu'ils rassemblent plusieurs propriétés intéressantes pour des revêtements métallurgiques de protection d'outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : grande dureté même à haute température, conductivités thermique et électrique élevées, et éclat métallique pour l'aspect extérieur de la pièce revêtue. Ces revêtements peuvent protéger également les surfaces des moules en plasturgie, ou dans les applications de métaux proches de la fusion et sont compétitifs pour remplacer les revêtements épais de chrome électrolytique dans l'industrie [23]. Comme protection de surface de moules, les revêtements doivent posséder non seulement de bonnes propriétés mécaniques (dureté...), mais aussi une bonne résistance à l'oxydation, et un faible coefficient de friction pour faciliter le retrait des pièces moulées.

### 1.8.1.1 Les carbures de chrome

Concernant les revêtements de carbure de chrome, la présence de carbone dans le réseau du métal augmente la dureté, et la tenue à l'usure par son effet lubrifiant. En combinant ces deux approches, les carbures de chrome sont intéressants pour des couches de protection et pour des applications tribologiques.

Selon le diagramme d'équilibre du système Cr-C, on distingue la présence de trois carbures stables, qui sont :  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (Fig.1.8) [81]. Le point de fusion du métal de chrome est situé à des températures supérieures à 1883°C. Ceci est dû largement à l'effet des impuretés au cours de leurs préparations comme l'oxygène, azote, et au grande teneur en carbone. Ces éléments causent un abaissement du point de fusion, pour cela les plus hautes valeurs sont favorisées. Le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  présente une structure cfc complexe avec 116 atomes par maille [82]. Le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  a une structure hexagonale avec 80 atomes par maille ( $a = 14.01\text{Å}$ ,  $c = 4.532\text{Å}$ ) [82]. Et enfin le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  d'une structure orthorhombique.

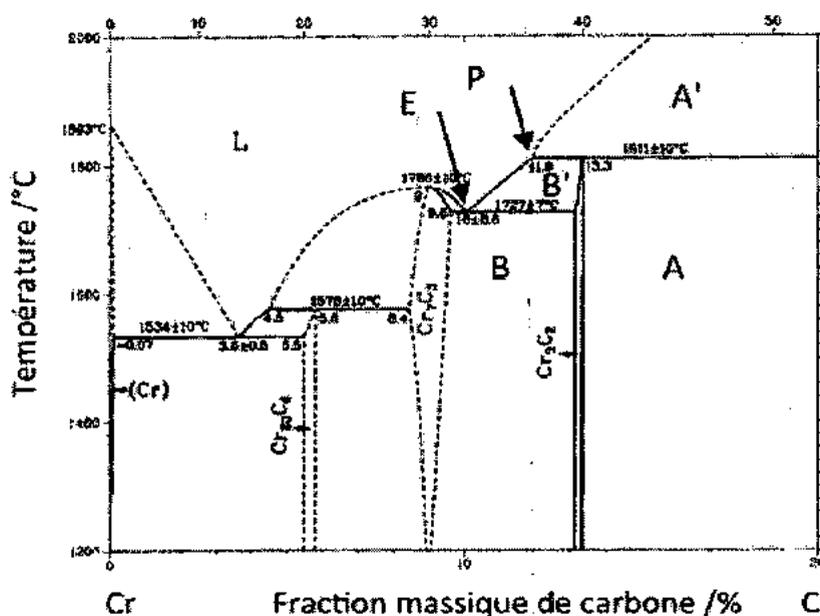


Figure I. 8 : Diagramme d'équilibre du système Cr-C [81].

### I.8.1.2 Les nitrures de chrome

Le système Cr-N (Fig.I.9) est relativement simple par rapport au système similaire Cr-C. En plus de la phase liquide, les phases stables de ce système sont les suivantes [21] :

- La phase cubique CrN avec un paramètre de maille de 0.4130 Å ;
- La phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N avec  $a = (0.2752 - 0.2775 \text{ \AA})$  et  $c = (0.4448 - 0.4483) \text{ \AA}$  [21].

La différence principale entre les systèmes Cr-C et Cr-N réside dans la limite de solubilité. Alors que le carbone est très soluble dans le chrome que l'azote. Le domaine de l'existence de la phase hexagonale n'est pas déterminé avec précision, mais il dépend de la température et varie de 30.3 à 33.3 % atomique d'azote à 1740°C. Il est suivi par un domaine où coexistent les phases cubique et hexagonale. Les couches de Cr<sub>2</sub>N sont plus dures à cause de la coexistence de la phase hexagonale avec le chrome pur à faible concentration d'azote ou bien avec la phase cubique, ce qui induit des grains très fins et donc des couches plus denses [23]. Par ailleurs, la phase cubique existe dans un domaine bien précis au voisinage de 50% at. Sa structure cubique cristallise qui est formée à 1050°C selon le réseau cubique à faces centrées (type NaCl) et leur composition ainsi que leur structure peuvent être affectées par une faible variation des paramètres de dépôt. Il suffit de déplacer très peu les atomes de chrome dans la solution solide d'azote pour la transformer en phase CrN.

L'existence de l'azote en solution solide avec de chrome occupe un rôle important dans l'abaissement de la température de décomposition ainsi que la variation importante du coefficient

d'expansion thermique de la phase cubique lorsque l'intervalle de température passe de [20 - 800°C] à [850 - 1040°C]. Les couches de chrome présentent des contraintes internes soit en tension soit compressives et faibles de l'ordre de +1 à -2.5 GPa par rapport aux nitrures de bore qui ont parfois des contraintes de l'ordre de -12 GPa [21]. Ces contraintes dépendent principalement des conditions de dépositions. Par ailleurs, les nitrures de chrome ont de bonnes propriétés tribologiques, une bonne adhérence surtout sur les aciers et une stabilité structurale à l'aire libre et même dans les milieux humides.

Dans les systèmes nitrurés, la phase  $\text{Cr}_2\text{N}$  a suscité beaucoup d'intérêt pour des applications tribologiques mais  $\text{CrN}$  est le meilleur candidat compte tenu de sa grande dureté, sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation. *Su et al.* [83] montrent que les revêtements  $\text{CrN}$  présentent des propriétés remarquables en tribologie comparées aux revêtements  $\text{TiN}$  et  $\text{Ti-C-N}$ . Le  $\text{CrN}$  sert également de revêtement protecteur pour des pièces d'usure dans les systèmes hydrauliques, pneumatiques, dans les moteurs et peut se substituer au chrome dur électrolytique. Selon les procédés d'élaboration,  $\text{CrN}$  peut présenter de très bonnes propriétés mécaniques et se comporter comme une céramique [84].

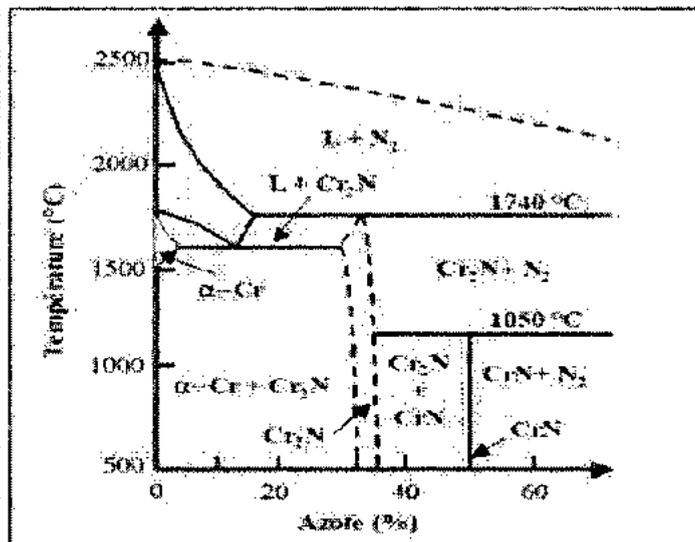


Figure I. 9 : Diagramme d'équilibre du système Cr-N [85].

### I.8.1.3 Les carbonitrures de chrome

Les carbonitrures de chrome sont sensés regrouper les propriétés des carbures de chrome (dureté, ductilité) et des nitrures de chrome (dureté, résistance à l'usure et à la corrosion). Les études concernant ces revêtements Cr-C-N sont assez limitées [85].

L'étude des carbonitrides de chrome peut avoir un repère de recherche très large. Pour obtenir des phases de type carbonitrides de chrome Cr-C-N, la maille hexagonale  $\text{Cr}_2\text{N}$  peut se déformer par incorporation de carbone et évoluer vers une maille orthorhombique correspondant à la solution solide  $\text{Cr}_2(\text{N}, \text{C})$  et la phase métastable  $\text{Cr}_3(\text{N}, \text{C})_2$  [86]. En revanche, la phase cfc CrN ne peut accueillir que très peu de carbone (au plus 0.8 %).

Par ailleurs les similitudes structurales entre les systèmes CrC et CrN expliquent leur complète inter-solubilité, justifiant le fait de considérer, souvent, le système ternaire Cr-C-N comme un système binaire CrC-CrN. Les revêtements de ce type, notamment ceux obtenus par des techniques PVD, ne sont souvent pas très bien cristallisés. Par des techniques MOCVD à basse température et sous pression réduite, des solutions solides cristallisées type  $\text{Cr}_2(\text{N}, \text{C})$  peuvent être obtenues [86]. Des essais de dureté, du comportement en tribologie et en corrosion et de tenue en température, ont démontré des potentialités intéressantes des revêtements de carbonitrides de chrome pour la protection de pièces outils [77, 87, 88].

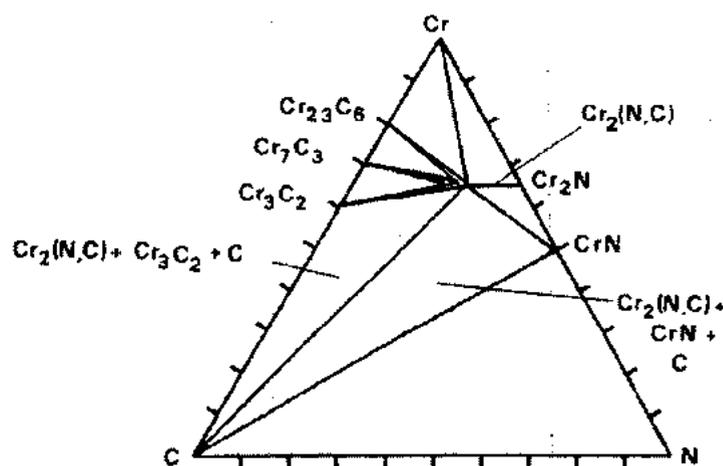


Figure I.10 : Coupe ternaire Cr-C-N à 527°C [77].

Dans le tableau I.2 sont répertoriées les propriétés de dureté de différents revêtements carbures, nitrures et carbonitrides de chrome élaborés par divers procédés. Les données répertoriées sont loin d'être exhaustives et des propriétés comme la dureté est fortement dépendante du procédé d'élaboration, de la morphologie, de la microstructure et la nature cristallographique du revêtement.

**Tableau I.2 :** Propriétés mécaniques de revêtements à base de carbures, de nitrures et de carbonitrides de chrome élaborés par différents procédés [77].

Composés	Dureté	Module d'Young	Méthode d'élaboration
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> amorphe Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> cristallisé	16 GPa 21 GPa nanoindentation	150 GPa 300 GPa	Pulvérisation magnétron RF
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> amorphe Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> cristallisé	1500 HV 2000 HV	-	MOCVD
CrN	19-20 GPa nanoindentation	200-300 GPa	Pulvérisation cathodique magnétron
Cr CrN Cr <sub>2</sub> N	600 HV 1100 HV 1250 HV	-	Pulvérisation magnétron RF
Cr-C-N (Cr-C et Cr-N)	1750 HV	-	Déposition réactive par arc
Cr-C-N	13.5-23 GPa (nanoindentation)	170-320 GPa	Déposition réactive par arc
Cr <sub>2</sub> (N, C)	1500 HV	-	MOCVD

### 1.8.2 Les couches ternaires de chrome

Les composés ternaires donnent une occasion d'ajuster des paramètres tels que le paramètre de la maille cristalline, les propriétés mécaniques, tribologiques ou la résistance à la corrosion afin d'optimiser un ensemble de propriétés du revêtement.

La formation des couches ternaires à base de CrN et d'un nitrure d'un autre élément métallique font l'objet de la majorité des travaux de la littérature. Ces couches ternaires peuvent en effet présenter des propriétés fonctionnelles exacerbées lorsqu'ils sont nanostructures. Les couches Cr-Ti-N ont été étudiées pour pallier les problèmes d'oxydation à haute température du TiN en le combinant avec CrN, tout en gardant la dureté excellente du TiN, ou bien pour des aspects de corrosion [89]. *Hone et al.*, ont également étudié les dépôts multicomposants à base de Cr-N tels que Cr-W-N, Cr-Mo-N, Cr-Ti-N ou Cr-Nb-N réalisés par pulvérisation cathodique magnétron [90]. Ces revêtements ternaires présentent une grande résistance à l'oxydation et une grande dureté comparées à celle des films purs de CrN. Les potentialités des revêtements combinant le CrN et AlN ont été étudiées pour la résistance à l'oxydation à haute température [89].

### 1.8.2.1 Revêtements ternaires de Cr-V-N

Le vanadium a été utilisé ainsi que les autres éléments de transition pour améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des systèmes binaires. Bien que les couches binaires de CrN et VN aient été longuement étudiées, peu de recherches ont été effectuées sur les couches minces ternaires de Cr-V-N.

Le mélange V-N (Fig.I.11) donne trois phases différentes : V avec une structure cubique centrée (bcc) existant sur un domaine très étroit en pourcentage d'azote (< à 1% at.) et ayant un paramètre de maille  $a = 0.30572$  nm,  $V_2N$  avec une structure hexagonale (hcp) présente sur une plage de 30 à 35% en azote et ayant comme paramètres de maille  $a = b = 0.4917$  nm et  $c = 0.4568$  nm, et enfin VN avec une structure cubique à faces centrées (cfc) qui peut être obtenue pour un taux d'azote entre 45 et 50% et ayant un paramètre de maille  $a = 0.41347$  nm.

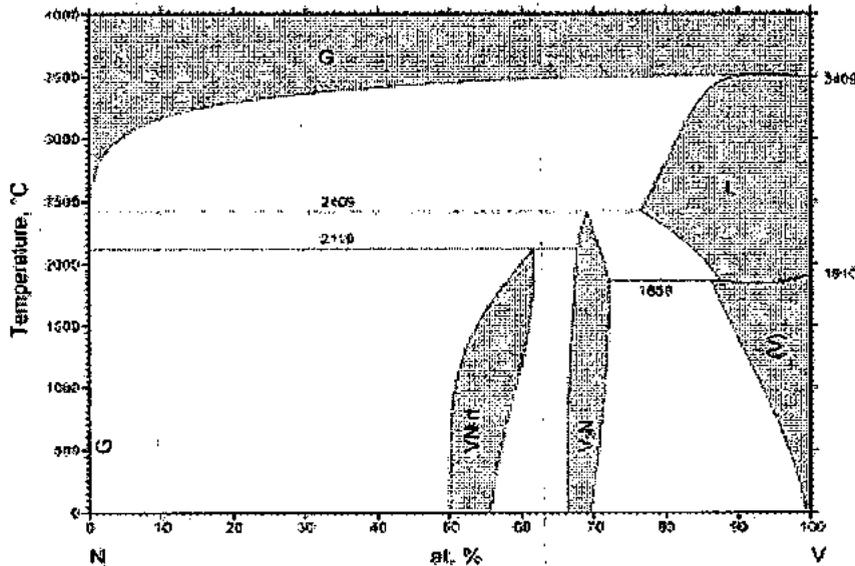


Figure I.11 : Diagramme d'équilibre de VN [90]

Le diagramme d'équilibre de Cr-V-N (Fig.I.12) montre la présence de trois phases différentes: Cr-V avec une structure cubique centrée (bcc) et un paramètre de maille  $a = 0.29435$  nm et des mélanges biphasés constitués, soit : de  $V_2N$  et  $Cr_2N$  formant une structure hexagonale (hcp) et ayant comme paramètres de maille  $a = b = 0.4752$  nm et  $c = 0.4429$  nm, soit : de VN et CrN formant une structure cubique à faces centrées (cfc) et ayant un paramètre de maille  $a = 0.414$  nm [90]. Weng *et al.* [91] ont réalisé des couches de Cr-V-N par implantation ionique de vanadium Ouyang *et Sasaki* [92] ont étudié les propriétés tribologiques de couches de Ti-V-N où il a été constaté que leur coefficient de frottement sous lubrification est de l'ordre de 0.2 et varie entre

0.57 et 1.24 sans lubrification. De plus, l'usure des revêtements se fait, d'une manière générale, par oxydation et pour toutes les conditions d'essais, le Ti-V-N présente une usure plus faible que celle de la bille en acier. *Ouyang et al.*, ont obtenu des valeurs de coefficient de frottement des couches de Ti-V-N contre une bille en alumine variant entre 0.68 et 1.08 à température ambiante [93]. De plus, l'usure de la couche est supérieure à celle de la bille pour les différentes conditions de tribométrie. L'effet du pourcentage de vanadium sur les propriétés mécaniques de Ti-V-N a été étudié par *Latella et al.*, ils ont montré que la dureté et le module de Young augmentent en fonction du pourcentage de V. La dureté et le module de Young de TiN augmentent en ajoutant du V de la valeur 20 à 32 GPa et de 395 à 410 GPa (à 13 et 23% de V) [94]. L'augmentation de la dureté des couches est expliquée par les dislocations induites par la substitution des atomes de V par des atomes de Ti. Le vanadium est également ajouté pour améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques du CrN.

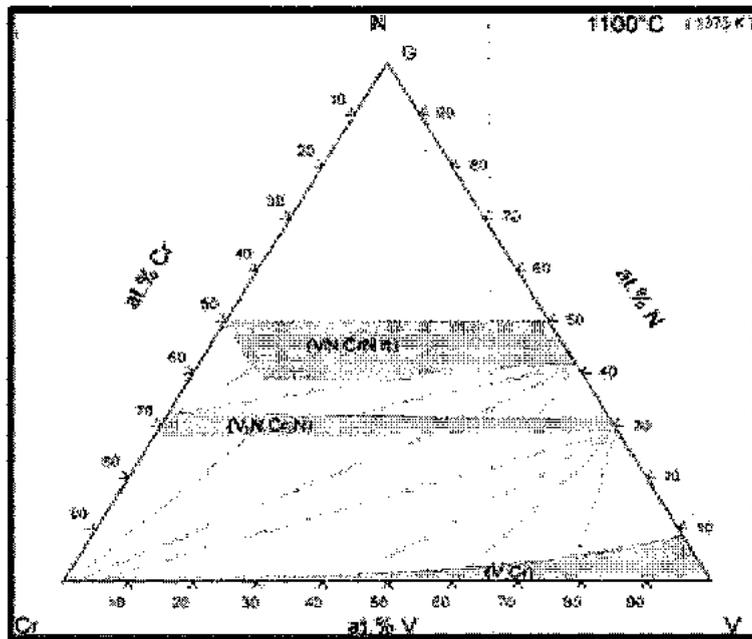


Figure 1.12 : Diagramme d'équilibre de Cr-V-N à 1100°C [93].

Dans le présent travail de thèse, des couches minces de Cr-C, Cr-N, Cr-C-N et Cr-V-N ont été déposées par pulvérisation magnétron réactive RF afin d'étudier l'influence de chaque paramètre de déposition sur leurs propriétés mécaniques et tribologiques et de faire une corrélation entre elles.

## 1.9 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation des définitions des différents types des couches minces et les étapes de leur croissance (monocouche, multicouches, multiphases). Suite aux résultats de cette recherche bibliographique, nous pouvons alors étudier le comportement des matériaux modifiés par des traitements de surface soit par modification de la microstructure et la composition initiale des zones superficielles, d'épaisseur convenable des pièces ou bien par dépôt d'un revêtement extérieur de nature différente de la pièce originale sous-jacente.

En effet, la grande majorité des études menées dans le domaine des revêtements sous vide sont Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) ou Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Particulièrement, la pulvérisation cathodique qui consiste à bombarder, sous vide partiel, un solide (cible) au moyen d'ions d'énergie suffisante, afin d'en extraire des atomes qui vont se transformer pour se déposer sur le substrat. Elle occupe une place importante parmi les différentes méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Le revêtement à base de chrome des carbures, nitrures et carbonitrures présentent des propriétés exceptionnelles dans les applications industrielles. Nous avons axé notre étude sur le développement de nouveaux revêtements à base de chrome (revêtements binaires (Cr-N, Cr-C et revêtements ternaires Cr-C-N et Cr-V-N) dans le but d'améliorer leurs propriétés structurales, mécaniques et tribologiques.

**1.10 Références bibliographiques**

- [1] A. Richard et A. M. Durand, "*Le vide, les couches minces – les couches dures*", Ed. Fine, Paris (1994).
- [2] A. W. Van Herwaarden, P. M. Sarro, "Thermal sensors based on the Seebeck effect Sensors" *Actuat.* 10 (1986) 321.
- [3] C. Shibata, C. Kimura, J. O. Brittain, *Mater. Sci Eng A* 111(1989).
- [4] F. Volklein, W. Schnelle, "A vacuum microsensor for the low-vacuum range" vol. 3, pp. 41-48, 199. *Sensors Mater*, 3 (1991) 41-48.
- [5] M. Klonz, T. Weimann, "Increasing the Time-Constant of a Thin Film Multifunction Thermal Converter for Low Frequency Application". *Instrum. Meas.* IM-38 (1989) 335.
- [6] J. C. Godefroy, C. Gageant, D. Francis, M. Portat, "Thin-film temperature sensors deposited by radio frequency cathodic sputtering". *J. Vac. Sci. Technol.* A5 (1987) 2917.
- [7] D. Bendersky, *J. Mech. Eng.* 75 (2) (1955) 117.
- [8] K. G. Kreider, *Sensors Actuat. A* 34(1992) 95.
- [9] D. Burgess, M. Yust, K. G. Kreider, *Sensors Actuat. A* 24 (1990) 155.
- [10] H. D. Bhatt, G. C. Fralick, *Thin Solid Films*, 342, 214. 1999.
- [11] R. Vedula, H. D. Bhatt, S. B. Desu, *Thin Solid Films*, *Thin Solid Films* 350, 249 (1999). 8.
- [12] E. K. Storms, "*The Refractory Carbides*", Academic Press, New York, 1967 p.1.
- [13] Y. Shao, J. Paul, "Oxidation and Reduction of TiC/Co in O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>". *Thin Solid Films* 238 (1994) 8.
- [14] A. K. Dua; V. C. George, "TaC coatings prepared by hot filament chemical vapour deposition: characterization and properties". *Thin Solid Films*. 247 (1994) 34.
- [15] L. E. Toth, "*Transition Metal Carbide and Nitrides*", Academic Press, New York, (1971).
- [16] H. D. Bhatt, R. Vedula, C. T. A. Suchicital, S. B. Desu, *Rev. Sci. Instrum.* , Submitted.
- [17] L. I. Maissel, R. Glang (Eds.), "*Handbook of Thin Films*", IBM Corp., McGraw-Hill.
- [18] R. Steinitz, R. Resnick, "Electrical and Magnetic Properties of Compositions in the Tantalum-Carbon System". *J. Appl. Phys.* 37 (9) (1966) 3463.

- [19] O. A. Golikova, E. O. Dzhafarov, A. I. Avgustinik, G. M. Klimeshin, "Electrical Properties of carbides of Transition Metal of Group IV in the 20-2000°C temperature Range " Heat Transfer-Soviet Res. 5 (2) (1973) 11.
- [20] R. Gheriani "Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers". Thèse de doctorat, Constantine, (2005).
- [21] C. Nouveau, "Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Application à l'usinage du bois". Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny, n° 21-(2001).
- [22] B. Tlili, "Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés". Thèse de doctorat d'ENSAM-0059- (2010).
- [23] I.H. Hutchinson, "Principles of plasma diagnostics". Cambridge University Press (1987).
- [24] J. A. Bittencourt "Fundamentals of plasma physics". ISBN 1-8155-1857-2 (1995) pp. 156-166.
- [25] D. W. Hoffman, J. A. Tabock, " internal stresses in Cr, Mo, Ta and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source". J.Vac. Sci. Technol, 20 355(1982).
- [26] M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, "The microstructure of reactively sputtered Ti-N films ". Thin Solid Films 107, 149 (1983).
- [27] J. S Williams, Rep. Prog. Phys. 49-491. (1986).
- [28] Ph. Lami et Y. Pauleau, J. Electrochem. Soc, "A Study on the Selective Tungsten by LPCVD". Solid-State Science and Technology, Vol. 135, p. 980 (1988).
- [29] H. Aknouch "Etude de l'usure des outils de coupes traités dans le domaine de l'usinage du bois". Thèse de doctorat, Boumerdes (2009).
- [30] A. Achour "étude du comportement en usure des outils de coupe en fonction du revêtement". N° d'ordre : 41/TE/(2006).
- [31] D. Bouchier, thèse de doctorat, Orsay, p. 122. (1985).
- [32] S. Yamamoto, K. Shitamitsu, H. Kurisu, M. Matsuura, K. Oshiro, H. Mikami, S. Fujii, "Circulator with coplanar waveguide structure". Phys. Stat. Sol. (b). Vol. 241, No. 7, p. 1769- 1772, (2004).
- [33] A. Bosseboeuf, thèse de doctorat, Orsay, p. 223, (1989).

- [34] T. Tavsanoğlu "Deposition and characterization of single and multilayered boron carbide and boron carbonitride thin films by different sputtering configurations". Thèse de doctorat d'école Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2009).
- [35] M. Ohring, "Material science of thin films", 2nd ed., Academic Press, San Diego (2002).
- [36] D.-M. Mattox, "Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing". Noyes Publishing, Westwood, NJ (1998).
- [37] A. Richardt, Durand A.M., Editions In Fine ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150. (1995).
- [38] R. F. Bunshah, «Handbook of deposition technologies for films and coatings". 2nd ed. Noyes, ISBN 0-8155-1337-2 pp. 266-275. (1994).
- [39] A. Mahjoub. "Techniques d'élaboration des couches minces". Cours 2<sup>ème</sup> année Master. Univ d'O. F. B 2010-(2011).
- [40] A. G. Metcalfe, "The mutual solid solubility of tungsten carbide and titanium carbide", Journal of the Institute of Metals JIMEA. 73 591-607. (1947).
- [41] I. Rahil "Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitride et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron", Thèse de doctorat-ENAM-0051. (2013).
- [42] C. Labidi "Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe". Thèse de doctorat d'ENSAM de Cluny (2006).
- [43] W. T. Kwon, J.S. Park, S.-W. Kim, S. Kang, "Effect of WC and group IV carbides on the cutting performance of Ti(C, N) cermet tools", International Journal of Machine Tools and Manufacture. 44 341-346. (2004).
- [44] I. Rahil, "Elaboration et caractérisation de revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N", Thèse N° 2008-7, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [45] A. Zairi "Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques". Thèse de doctorat -ENAM-0052. (2013).
- [46] A. Bellosi, R. Calzavarini, M. Faga, F. Monteverde, C. Zancolò, G. D'Errico, "Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools", Journal of Materials Processing Technology. 143-144, 527-532. (2003).
- [47] J. A. Thornton, "High rate thick film growth", Annual Review of Materials Science. 7 239-260. (1977).

- [48] P. M. Martin, *"Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings"*, Third Edition: Science, Applications and Technology, 3rd Edition, ISBN-13 : 978-0815-5203-13, William Andrew, (2009).
- [49] D. Horwat. *"Synthèse par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisation de films minces dédiés au développement d'un dispositif électrochrome à électrolyte NASICON"*. Thèse de doctorat de L'I.N.P.L. (2006).
- [50] W. R. Grove: *"On the electro-chemical polarity of gases"*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 142, p. 87, (1852)
- [51] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, *"Biaxial alignment in sputter deposited thin films"*, Thin Solid Films. 515 1229–1249. (2006).
- [52] W. D. Münz and G. Hessberger, Vak. Tech. 30, 78 (1981).
- [53] M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, Thin Solid Films 122, 115 (1984).
- [54] A. C. Raghuram and R. F. Bunshah, J. VAC. Sci. Technol. 9, 1289 (1972).
- [55] A. Pan and J. E. Greene, Thin Solid Films 78, 25 (1981).
- [56] J. E. Sundgren, B. O. Johansson, and S-E. Karlsson, Thin Solid Films 80, 77 (1981).
- [57] J. P. Noël, D. C. Houghton, G. Este, F. R. Shepherd, and H. Plattner, J. Vac. Sci. Technol. A2, 284 (1984).
- [58] J. A. Thomson and D. W. Hofmann, J. Vac. Sci. Technol. 18, 203 (1981).
- [59] W. S. Williams. Trans. AIME 236, 211 (1966).
- [60] J. Chevallier, J. P. Chabert, Département de Metallurgie, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, 1981, Internal Report No. 21/28, abstract in Thin Solid Films 80, 263 (1981)
- [61] G. R. Sawyer, P. M. Sargent, and T. F. Page, J. Mater. Sci. 15, 1001 (1980).
- [62] T. Takahashi and E. J. Freise, Philos. Mag. 12, 1 (1965).
- [63] L. E. Tothm. *"Transition metal Carbides and Nitrides"*. (Academic, New York), (1971).
- [64] J. E. Sundgren, unpublished thin films results.
- [65] R. W. Armstrong, I. Codd, Philos. Mag. 7, 45 (1962).
- [66] N. Kumara, D.S. Misraa, N. Venkataramanib, S. Prasada, R. Krishnanc, *"Magnetic properties of pulsed laser ablated YIG thin films on different substrates"*, Journal of Magnetism and magnetic Materials, Vol. 272-276, p. 899-900, (2004).

- [67] L. E. Murr, *"Interfacial Phenomena in Metals and Alloys"* (Addison Wesley, Reading, p. 285. (1975)
- [68] C. E. Fay & Comstock, R. L., " *Operation of the Ferrite Junction Circulator*", IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. 13, p. 15-27, (1965).
- [69] P. Hansen, *Physical Metallurgy* (Cambridge University Press, Cambridge), (1978).
- [70] D. E. Jacobsson, R. F. Bunshah, and R. Nimmagadda, *Thin Solid Films* 63, 333 (1979).
- [71] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, *"Mechanical strengthening in nanometric CrN/Cr multilayers measured by nanoindentation"*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 - 1880-1883. (2002).
- [72] P. Panjan, Navinsek B., Cvelbar A., Zalar A., Vlcek J., *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998)1497.
- [73] S. Labdi, PH. Houdy, P. Psyllaki, M. Jeandin, *Thin Solid Films* 275- 213. (1996)
- [74] P. Huber, D. Manova, S. Mändl, B. Rauschenbach, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 1243. (2003).
- [75] R. J. Rodriguez, García J. A., Medrano A., Rico M., Sánchez R., Martínez R., Labrugère C., Lahaye M., Guette A., *Vacuum* 67(26) 559. (2002).
- [76] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, " *Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method*", *Surf. Coat. Technol.* 177-178, 627-630, (2004).
- [77] A. Douard. *"Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par dli-MOCVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques"*. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse (2006).
- [78] V. G. Ivanchenko and T.V. Mel'nichehko, *"Phase equilibria and thermodynamics of chromium-nitrogen system"*, *Metallofizika* 13(2) 23-30. (1991).
- [79] E. Rudy, *"Part V: Compendium of phase diagram Data in Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon- Silicon Systems"*, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio p. 1-689. (1969).
- [80] *"Transition Materials Carbides"*. United Kingdom Edition published by Academic Press INC. (LONDON) LTD.
- [81] F. Bourson, M. Sadli, T. Deuzé, S. Briaudeau et B. Rougié. *"Study of Cr-C temperature fixed points at the eutectic and peritectic phase transitions"* *Revue Française De Métrologie* no 39, Volume -3. 2015.

- [82] K. Kashwagi, K. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. A4 (2). Mar/Apr 1 (1986).
- [83] Y. L. Su, S. H. Yao, Z. L. Leu, C. S. Wei, Wu. C. T, Wear 213 165-174. (1997).
- [84] O. Knotek, A. Schrey, "*Hard and Protective Materials*" in *Handbook of Thin Film Process Technology*", (1995).
- [85] M. Cekada, M. Macek, D. Kek Merl. and P. Panjan, "*Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasma*", Thin Solid Films 433(1-2) 174-179. (2003).
- [86] T. Polcar, L. Cvreck, P. Siroky, and R. Novak, "*Tribological characteristics of Cr-C-N coatings at elevated temperature*", Vacuum 80 113-116. (2005).
- [87] J. Almer, M. Oden, and G. Khakansson, "*Microstructure and thermal stability of arc-evaporated Cr-C-N coatings*", Philosophical Magazine 84(7) 611-630. (2004).
- [88] H.C. Barshilia, A. Jain, and K.S. Rajam, "*Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings*", Vacuum 72(3) 241-248. (2003).
- [89] S. P. Hone, R. LEVY F. Surf. Coat. Technol. 94-95 -398-402. (1997).
- [90] Y. Benlatreche, "*Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe*", Thèse de doctorat d'ENSAM-0014. (2011).
- [91] K-W. Weng, T-N. Lin, D-Y. Wang, "*Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions*". Thin Solid Films 516 (6), 1012-1019, (2008).
- [92] J. H. Ouyang, S. Sasaki, "*Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V, Ti) N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions*", Surf. Coat. Technol. 187 (2-3), 343-357, (2004).
- [93] J. H. Ouyang, S. Sasaki, "*The friction and wear characteristics of cathodic arc ionplated (V, Ti)N coatings in sliding against alumina ball*", Wear 257 (7-8), 708-720, (2004).
- [94] B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie, D. G. McCulloch, "*Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics*", Surf. Coat. Technol. 200 (11), 3605-3611, (2006).

**CHAPITRE II**  
**MATERIAUX ET TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES**

## II. Matériaux et techniques expérimentales

### II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés lors de ce travail de thèse. Au début, Je vais décrire le procédé de pulvérisation cathodique de magnétron utilisé pour le dépôt des couches minces étudiée, les étapes de préparations et de nettoyage des substrats utilisés et les conditions de dispositions. Suivie par une représentation des techniques de caractérisations physico-chimiques, afin de caractériser la nature des couches minces, de permettre d'optimiser les conditions de dépôt et de déterminer l'influence de divers paramètres sur leurs performances. La caractérisation de leurs propriétés physiques exige la connaissance de la composition, de la structure cristalline et de la morphologie de ces couches. En fin différentes méthodes de caractérisations mécaniques et tribologiques que nous avons mises en œuvre. Dans le but d'obtenir des couches présentant les meilleures propriétés mécaniques et tribologiques.

### II.2 La pulvérisation cathodique

Le Dépôt Physique en phase Vapeur (PVD) est l'une des techniques de dépôt les plus couramment utilisées en industrie pour obtenir des revêtements de type métallique ou céramique ou les éléments entrant dans la composition des dépôts sont introduits sous forme solide dans l'enceinte de dépôt. Ils sont ensuite mis en phase vapeur avant de se déposer sur les substrats placés en face de la cible. C'est une technique très avantageuse en ce sens qu'elle est simple, permet des dépôts denses et adhérents à température relativement basse par rapport à ceux obtenues avec le mode CVD. Elle consiste à pulvériser la cible polarisée cathodiquement vers le substrat polarisé ioniquement (Fig.II.1). Le champ électrique crée entre les deux électrodes (cible et substrat) provoque l'ionisation du gaz inerte (argon le plus souvent). Ces ions sont attirés par la cible du fait de sa polarisation négative. Le dépôt se forme grâce à la condensation d'atomes pulvérisés de la cible, déposée sur le substrat sous l'effet de l'impact ionique. Les atomes pulvérisés sont généralement neutres.

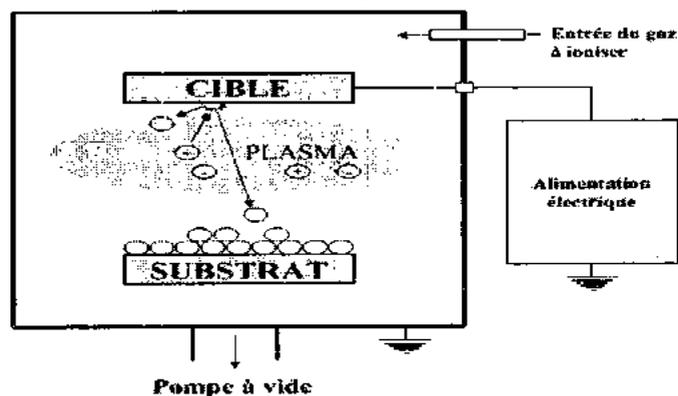


Figure II.1 : Principe de la pulvérisation cathodique [1]

### II.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Dans ce cas, la polarisation de la cathode se fait, dans le cas des cibles conductrices, par une tension continue. Pour les matériaux isolants ils sont polarisés par une tension alternative, ce qui limite l'apparition de charges électriques sur le matériau à déposer et évite ainsi de perturber le plasma. Généralement, la fréquence R.F utilisée est 13.56 MHz. Cette technique fonctionne également avec des matériaux conducteurs, ce qui permet d'obtenir un plasma très stable aux faibles pressions. Ces avantages sont dus au caractère alternatif de la polarisation.

### II.2.2 La pulvérisation cathodique magnétron radiofréquence (RF)

Ce type de procédé consiste une amélioration à la pulvérisation classique, Nous avons vu qu'un plasma est composé, entre autres, de cations et d'électrons. La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron est une forme améliorée de la pulvérisation cathodique classique. Elle permet d'atteindre des vitesses de dépôt plus importantes qu'en pulvérisation cathodique simple. Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron est l'ajout d'aimants permanents derrière la cathode au champ électrique. L'intensité du champ magnétique de ces aimants, au voisinage de la cible et parallèlement à sa surface, est de quelques centaines de Gauss (Fig.II.2) [1, 2]. Il permet de confiné les électrons autour de la cathode et de l'accroître de taux d'ionisation du gaz, qui peut augmenter fortement la vitesse de dépôt.

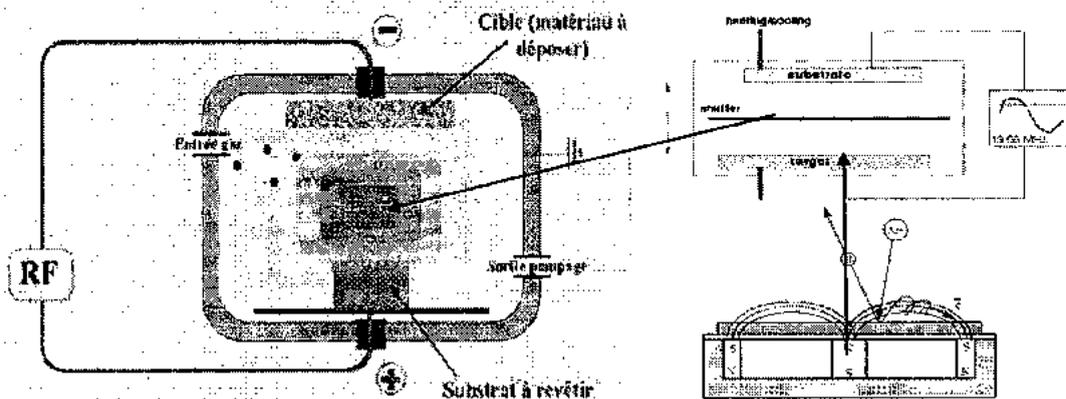


Figure II.2: La pulvérisation cathodique magnétron R.F [1]

### II.2.3 Procèdes d'élaboration des couches minces

Le système NORDIKO 3500 (Fig.II.3) est le bâti de pulvérisation cathodique Radio Fréquence R.F utilisé pour déposer les couches de Cr, Cr-N et Cr-V-N au LaBoMaP du CER Arts

et Métiers ParisTech de Cluny, Ce bâti est composé de trois parties principales : un système de pompage, une enceinte de dépôt et une armoire électrique de contrôle.

### II.2.3.1 Le système de pompage

La pression de pompage de l'enceinte se fait à l'aide d'une jauge Penning. Après mise en place des substrats à revêtir, deux types de pompage ont été utilisés :

- Une première pompe à palettes Alcatel 2063C assure un vide primaire de l'ordre de 1 Pa. Une fois le vide primaire atteint (environ 1 Pa), un système automatisé permet à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique CTI Cryo Torr<sup>-8</sup> avec un cryogénérateur type 8200 à refroidissement par eau prend la relève pour atteindre l'ultra vide secondaire de l'ordre de  $10^{-7}$  torr. Ce type de vide sera obtenu en deux étapes :
- Une étape dite primaire qui exploitera un principe de pompage et conduira à des pressions réduites de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa.
- Une étape secondaire amenant l'enceinte associée à de très basses pressions ( $10^{-5}$  Pa jusqu'à  $10^{-7}$  Pa). Dû à l'absence du sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24h est nécessaire pour atteindre le vide souhaité, ce qui nous a limités à un dépôt/jour (2).

### II.2.3.2 L'enceinte de dépôts

L'enceinte de dépôt est un cube en acier inox (1). Une fenêtre située au centre de la porte de l'enceinte permet une observation du plasma et les échantillons lors des dépôts. Les parois de l'enceinte sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer.

Un porte-substrats sur lequel sont placés les échantillons (c), est relié à une alimentation DC (7) afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou du dépôt. Les cibles constituées des matériaux à pulvériser sont reliées à un générateur R.F (13.56 MHz, 1250 W). Les deux cibles sont dans une configuration cofocale. Par rapport à la normale du porte substrat (c'est à dire l'axe vertical) sont placés à l'intérieure de l'enceinte, les cibles sont à des angles de  $+ 45^\circ$  et  $- 45^\circ$ , respectivement, et sont à environ 80 mm du centre du porte-substrats (Fig.II.3.b).

Des caches en inox adjacent aux cibles permettent d'une part d'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt en ouvrant le cache qu'une fois que le régime permanent sur la cible est atteint. L'enceinte peut être alimentée en argon (99.999 %) et en azote (99.999 %) (8). Ces gaz sont introduits à l'aide de micro-fuites calibrées, les débits sont contrôlés

par des débitmètres massiques permettent de réguler le flux (100 sccm max) d'introduction du gaz. Des régulateurs des gaz ont été choisis pour étudier des plus faibles pressions partielles d'azote dans le plasma (3). Un aimant permanent est placé au dos de la cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celle-ci pour maintenir une décharge plasma stable (effet magnétron). La création d'un plasma (d) autour des cibles magnétron suite à l'application de la puissance RF induit une tension d'auto-polarisation (5). La mesure de cette dernière s'est avérée plus pertinente que la mesure de la puissance R.F, elle constitue un paramètre clé pour le contrôle et la reproductibilité des dépôts. Grâce à des circuits d'accord (9) (adaptateurs de l'impédance du générateur à celle du plasma) placés entre la cible et le générateur, la puissance réfléchie a été maintenue en-dessous de 10 % de la puissance incidente.

### II.2.3.3 Armoire électrique de contrôle

Cet automate est l'interface qui permet l'amorçage ou l'arrêt du pompage, l'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enceinte et dans la gorge de la pompe secondaire ainsi que la température de cette dernière (4). Un automate programmable 'Siemens SIMATIC C7-621' (6) gère la rotation du moteur et l'ouverture des caches selon des séquences choisies.

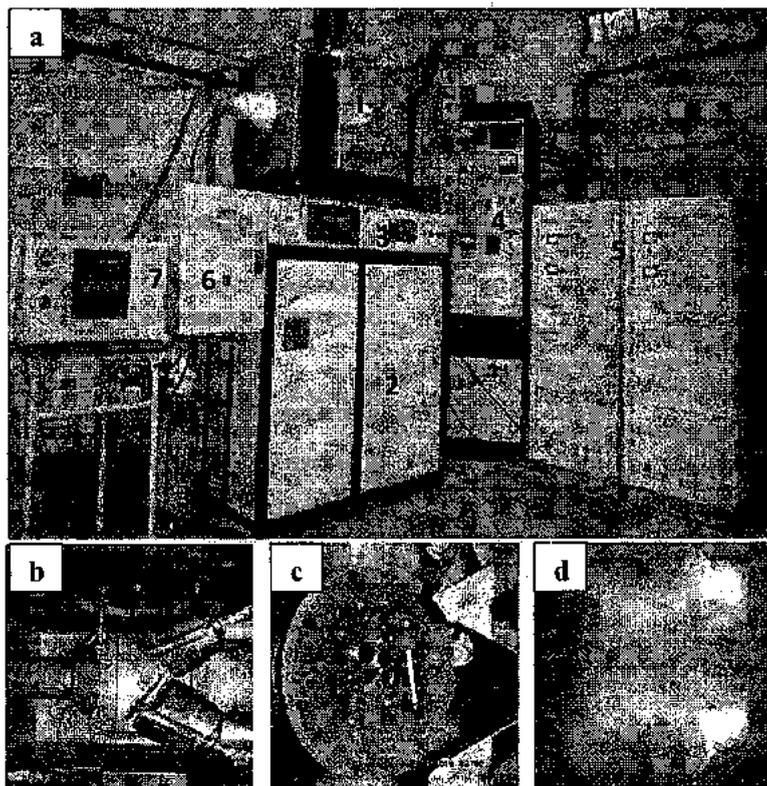


Figure II. 3 : a) Système de pulvérisation dual magnétron RF au sein du LaBoMaP : b) enceinte de dépôt, c) le port substrat, d) plasma.

L'opération de dépôt des revêtements commence par étape transitoire de pré-pulvérisation pendant 5 à 10 min par l'introduction de l'argon (Ar) et l'azote (N<sub>2</sub>) (99.999 % de pureté) dans la chambre jusqu'à une pression partielle (Ar + N<sub>2</sub>) de travail de 0.4 Pa et une température de 200°C, qui consiste à mettre la cible dans les conditions de dépôt et de la nitruré après nettoyage ionique. Après la stabilité des paramètres de dépôt aux conditions optimales: le dépôt commence après ouverture des caches et l'ajustement des tensions d'autopolarisation des cibles. Le vide limite entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-7</sup> Pa est assuré avant chaque dépôt afin d'éliminer la contamination des revêtements avec d'autre éléments comme l'oxygène.

### II.3 Nettoyage des substrats

#### II.3.1 Nettoyage mécanique

On a effectué un polissage mécanique primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de silicium : de 150 à 1200. Puis un polissage de finition avec l'alumine à 2 et 4µm, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.

#### II.3.2 Nettoyage chimique

Après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique avec une succession de passages dans des bains de solvant qui permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

- Dégraissage par le trichloréthylène (99.5 %) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons ;
- Dégraissage par l'acétone pure (99.5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons ;
- Dégraissage par l'éthanol (99.5 %) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons. Ce polissage a permis d'obtenir une rugosité Ra de 0.3 µm.
- A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau désionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

#### II.3.3 Nettoyage ionique

Après ce nettoyage chimique, les substrats sont introduits dans le bâti de pulvérisation sous vide pour un nettoyage par bombardement ionique (Ar<sup>+</sup>) pendant 5 min. Le bombardement est in-situ sous une pression de 1Pa et avec une tension de 12 KV du générateur DC. Ce type de

nettoyage du substrat permet éliminer tout ce qui résulte du nettoyage chimique et du stockage (des couches d'oxydes et des contaminations organiques) et donne des surfaces très propres et adhérente.

#### II.4 Cibles de pulvérisation

Deux cibles, ont une grande pureté (99.99 % de Cr et 99.99 % de V), ont été utilisées lors de cette étude, un diamètre de 10.16 mm et elles sont placées à une distance de 80 mm par rapport au porte-substrats. La cible de chrome a été utilisée pour déposer les films de Cr, Cr-N et Cr-V-N. La cible de vanadium a été utilisée pour déposer les films de VN et Cr-V-N. Le nettoyage des cibles par bombardement ionique d'Ar<sup>+</sup>, permet d'enlever les couches nitrurées formées lors du précédent dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte. Le tableau II.1 résume les conditions expérimentales de nettoyage des substrats et cibles utilisée dans cette étude.

Tableau II.1 : Conditions expérimentales de nettoyage des substrats et des cibles

Nettoyage ionique des substrats		Nettoyage ionique des cibles		
Générateur D.C		Générateur F.R		
Gaz	Ar	Gaz	Ar	
Substrats	Si <100>, XC100	Cibles	Cr	V
Tension	12 KV	Tension	-700 V	-700 V
Temps	5min	Temps	5min	

#### II.5 Méthodes de caractérisation

##### II.5.1 Caractérisation physicochimiques

###### II.5.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), et d'avoir des informations à la fois structurales (déformations, gradient de déformations,...) et microstructurales (taille, forme des cristaux ainsi que leur distribution associée). En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnelles des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés [3]. Cette technique permet d'étudier aussi les différentes phases dans un matériau indépendamment les unes des autres et d'analyser l'état de contraintes résiduelles dans des petits volumes cristallins [4].

Donc les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et l'élargissement des raies du spectre de DRX. La dérive des pics de diffraction est caractéristique d'un changement de paramètre du réseau dû soit aux contraintes, soit à l'influence d'atomes étrangers présents dans le réseau. L'étude de la largeur des pics de diffraction donne aussi des indications sur la taille des cristallites.

### ✓ Principe de la technique

La diffraction des rayons X est décrite par la relation de *Bragg* :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où

$d_{hkl}$  : distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller  $h, k, l$  consécutifs.

$\theta$  : angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

$n$  : nombre entier appelé ordre de la réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Dans le cas du montage  $\theta$ - $2\theta$ , la surface de l'échantillon est placée en rotation autour d'un axe parallèle à cette surface. Elle reçoit le faisceau de rayons X collimaté à travers une fente de largeur 1 mm, et le faisceau diffracté par la surface est émis vers un détecteur via deux fentes de collimation, le rayon du goniomètre étant de 217.5 mm. Le signal reçu par le détecteur est alors amplifié et enregistré. La rotation de l'échantillon autour de l'axe du diffractomètre permet de faire varier l'angle d'incidence  $\theta$  entre la surface et la source fixe. Le détecteur, mobile, forme alors un angle  $2\theta$  avec la direction du faisceau incident (Fig.II.4).

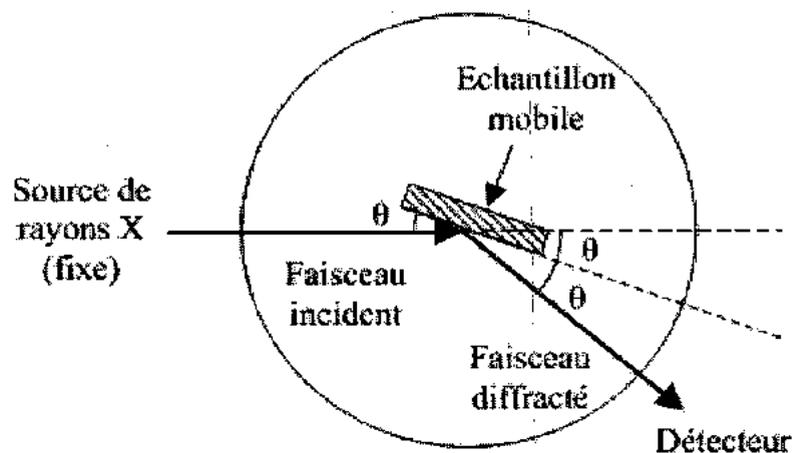


Figure II.4 : Schéma du montage  $\theta$ - $2\theta$  [5]

La largeur des raies nous renseigne sur la taille  $D$  des cristaux diffractant selon la loi de Scherrer :

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{II.2})$$

La mesure de la taille des cristallites: est basée sur l'élargissement du pic de diffraction  $X$ , mesurée par :

$\beta$  (°): la largeur à mi-hauteur (FWHM).

$\lambda$  (Å): la longueur de la raie utilisée comme source.

$\theta$  (°): l'angle de Bragg.

Les paramètres de maille des réseaux cristallins sont calculés à partir de la loi de Bragg. Dans le cas de la structure cubique à faces centrées (cfc) de CrN, le paramètre de maille est :

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.3})$$

Et de la structure hexagonale de  $\text{Cr}_3\text{C}_7$ , avec  $a = 14.01 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.532 \text{ \AA}$ . Les paramètres de maille de cette phase sont difficile à déterminer à partir de la DRX ( $\theta$ - $2\theta$ ) et pour cette raison nous avons étudié la variation de  $d$  (distance entre deux plans réticulaires) (Equ.II.2) dans la partie des carbures et carbonitrides de chrome en fonction de la température de recuit.

Un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » au LaBoMaP a été utilisé en incidence rasante. Le rayonnement incident est donné par la raie  $K\alpha$  du cobalt ( $K\alpha_{\text{Co}}$ ,  $\lambda = 1.78 \text{ \AA}$ ). Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont choisies proches de 30 KV et 50 mA respectivement. Les échantillons sont balayés avec une vitesse égale à  $0.5^\circ/\text{min}$  et l'étendue de l'analyse était comprise entre  $20^\circ$  et  $100^\circ$ .

Par identification à l'aide de fiches de référence JCPDS de la base de données du Centre International de Diffraction X (ICDD), on peut analyser les diffractogrammes obtenus et déterminer la nature cristallographique de chaque échantillon : amorphe ou cristallisé. Dans le cas où l'échantillon est cristallisé, on peut en déduire le réseau de Bravais, la variation des paramètres du réseau ainsi que texture éventuelle, etc.

### II.5.1.2 Spectrométrie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

Afin d'identifier la composition chimiques (massique et atomique) des films élaborés, une analyse complémentaire à la diffraction de rayons X a été utilisé: la spectrométrie à dispersion de

longueur d'onde WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*) et la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

✓ **Principe de la technique**

Le détecteur EDS-WDS (Oxford INCA X-act du LaBoMaP), couplée au MEB Jeol JSM 5900 LV, permet de réaliser des analyses chimiques, qualitatives et quantitatives de film avec une pénétration d'environ quelques micromètres variant, selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié. Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium dopé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation). Pour les deux techniques WDS et EDS, chaque raie d'émission est caractéristique de l'élément excité, un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments détectés. Nos travaux ont été réalisés avec une tension varie entre 5 et de 20 KV afin de localiser le volume d'interaction uniquement dans l'épaisseur du dépôt.

### II.5.1.3 La spectroscopie de photons XPS

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) est l'une des techniques d'analyse de surface les plus utiles qui permet d'obtenir la composition chimique d'un matériau sur une très faible profondeur. Tous les éléments sont détectables sauf l'hélium et l'hydrogène. Dans le cas des solides, le faible parcours moyen des électrons dans la matière restreint la profondeur d'analyse à quelques angströms d'épaisseur (50 Å). La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive sauf dans le cas de la réalisation de profils. En effet, en abrasant la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions énergétiques, il est alors possible d'établir un profil de la composition du film en volume.

✓ **Principe de la technique**

Son principe repose sur un processus très simple : En absorbant un photon (dans ce cas un photon X), un atome reçoit une quantité d'énergie  $E = h\nu$ . Si cette énergie est suffisante, il émet alors un électron afin de retrouver son état de stabilité. La mesure de l'énergie cinétique  $E_C$  de l'électron éjecté permet d'établir un bilan énergétique (Fig.II.5) :

$$E_C = h\nu - E_L - \Phi \quad (II.4)$$

Avec :

$E_L$ : énergie de liaison du photoélectron ;

$\Phi$ : Fonction d'extraction du spectromètre ; elle correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'analyseur et le niveau de vide, c'est une constante de l'appareil déterminée à partir d'échantillon de référence.

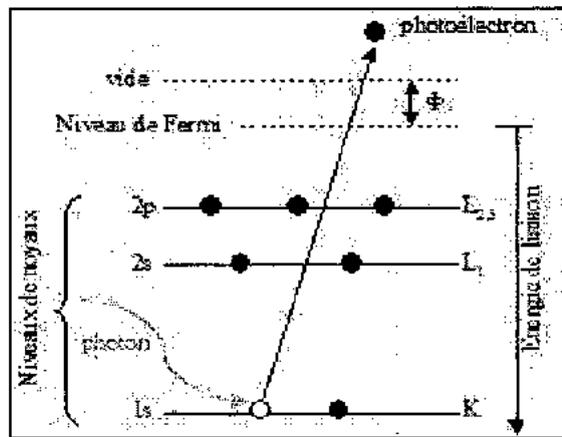


Figure II.5 : Bilan énergétique pour l'XPS [5].

Pour déterminer l'énergie de liaison de l'électron éjecté, la connaissance de son énergie cinétique est nécessaire. Dans la chambre d'analyse maintenue sous vide, un système de lentille agit par attraction sur l'électron et le dirige vers un analyseur hémisphérique. Cet analyseur, grâce au calcul de la trajectoire de l'électron soumis à un champ électrique, permet de récolter la valeur de l'énergie cinétique. L'XPS a été utilisé lors de ces travaux, en complément de l'EDS-WDS, pour la quantification des teneurs des éléments chimiques présents dans la couche et de vérifier le taux de contamination (O, C,...), en complément également à la DRX pour la détermination des phases en présence dans nos revêtements.

Dans notre cas, les analyses se sont déroulées au L.R.R.S. (Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides) de l'Université de Bourgogne à Dijon à l'aide d'un spectromètre « Riber SIA 100 » avec la raie  $K\alpha$  de l'aluminium comme source de rayons X. La pression dans la chambre d'analyse était de  $1.5 \cdot 10^{-9}$  torr tandis qu'elle était de  $2 \cdot 10^{-8}$  torr lors du décapage à l'argon. Le décapage de la surface des échantillons a été réalisé à l'aide d'ions  $Ar^+$  accélérés sous une tension de 5 KV pour la plupart des expériences afin d'éliminer la couche de contamination superficielle.

## II.5.2 Caractérisations morphologique

### II.5.2.1 Le microscope optique

La métallographie est une méthode d'analyse, pour examiner les constitutions des matériaux, elle permet de mettre en évidence la structure, les joints de grains, la taille des grains, la morphologie des différentes phases présentes. Des observations par microscope optique des substrats d'aciers ont été réalisées afin d'avoir une idée sur la morphologie des surfaces. La structure des substrats a été révélée par attaque chimique.

On utilise le microscope optique de type OLYMPUS Vanox-T AH-2 (LaBoMaP). Cet appareil est équipé d'une caméra « CCD Sony » reliée à un microordinateur pour faciliter le traitement des images et l'observation de nos échantillons. Une carte d'acquisition permet le traitement d'images à l'aide du logiciel « Analysis » grâce à des mesures directement effectuées sur les photos prises. Les mesures (environ une cinquantaine) sont réalisées au grossissement maximal (x100). La résolution de la caméra ainsi que celle de l'écran de l'ordinateur nous permettent d'avoir une précision de 2  $\mu\text{m}$  au plus fort grossissement. Il reste toujours insuffisant de se limiter à cette grandeur de résolution d'où la nécessité d'une autre technique qui est le M.E.B voir plus loin.

### II.5.2.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation morphologique utilisée pour l'étude de tout type de matériaux, notamment à cause de sa simplicité de manipulation et son mode d'analyse par la spectroscopie EDS à l'échelle micrométrique. Cependant, l'étude des nanomatériaux nécessite un microscope performant, à savoir un M.E.B équipé d'un canon à émission de champ appelé MEB-FEG, pour y gagner une meilleure résolution par rapport au M.E.B classique.

Ces observations apportent également des compléments d'informations sur le mode de croissance des couches, l'épaisseur des revêtements, la taille des grains et les interfaces film-substrat. On peut observer des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.

#### ✓ Principe de la technique

Le principe du microscope électronique à balayage (M.E.B) consiste à explorer la surface de l'échantillon par balayage d'un faisceau d'électrons et à transmettre le signal du détecteur à un

écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident (Fig II.6). En microscope électronique à balayage (M.E.B) on travaille sous vide primaire de l'ordre de  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Pa avec une tension d'accélération (5 et 20 KV) pour toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Les électrons sont obtenus en chauffant un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel.

- Deux M.E.B ont été utilisés dans cette étude, l'un est de type « Jeol JSM 5900 LV, 10 KV », a été réalisé au niveau du La.Bo.MaP de Cluny, est équipé de deux techniques de microanalyses X (EDS et WDS) pour quantifier la composition de nos couches. Et l'autre c'est un MEB-FEG de type « Jeol JSM-6400F » de L.R.R.S de l'Université de Bourgogne à Dijon, a été employé pour acquérir des images en électrons secondaires de nos revêtements avec des grossissements de  $\times 10\ 000$  à  $\times 40\ 000$ . Ce type de microscope permet de travailler à faible tension d'accélération ce qui permet d'augmenter la résolution jusqu'à une dizaine de nanomètres.

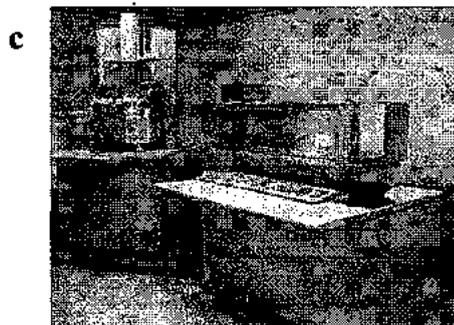
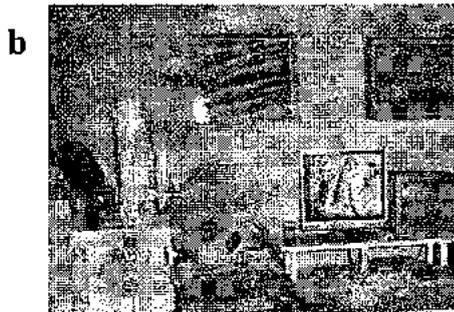
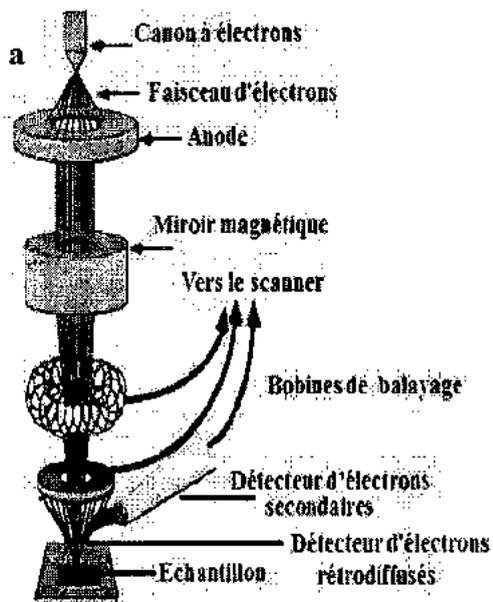


Figure II.6 : a) Schéma de principe du MEB, b) MEB (Cluny), c) MEB-FEG (Dijon).

### II.5.2.3 Microscopie à force atomique (A.F.M)

Le microscope à force atomique (A.F.M) est applicable pour caractériser les matériaux à l'échelle nanométrique. Son principe est relativement simple.

#### ✓ Principe de la technique

La figure II.7.a montré le schéma de principe de l'A.F.M. L'échantillon est fixé sur un dispositif composé de céramique piézoélectrique permettant des déplacements dans les trois directions de l'espace (XYZ) avec une précision de l'ordre du dixième d'angström. La sonde de l'A.F.M est une pointe ultrafine, idéalement de dimension atomique, intégrée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (cantilever) et sensible à des forces plus faibles que les forces interatomiques. Ces interactions peuvent être des forces de *Van der Waals*, des forces électrostatiques, des forces magnétiques ou encore des forces de répulsion ionique. Les déflexions du micro-levier résultant des variations de force entre la pointe et l'échantillon lors du balayage sont mesurées le plus souvent par une détection optique. Un faisceau laser est focalisé sur le micro-levier puis réfléchi dans une photodiode coupée en deux ou quatre quadrants. Le signal différentiel donne la déformation du levier et donc la force d'interaction, connaissant la constante de raideur du micro-levier. Dans le mode de fonctionnement standard (en mode contact), la force est maintenue constante durant le balayage (XY) à l'aide d'une boucle de régulation qui ajuste la position Z de l'échantillon. La force mesurée  $F_m$  est comparée à une force de référence  $F_c$ .

Un correcteur électronique permet d'annuler l'erreur  $\Delta F = F_m - F_c$ , en modifiant la position Z de l'échantillon pour maintenir la force d'interaction désirée. La mesure de la position de l'échantillon selon l'altitude Z en fonction des coordonnées XY permet de reconstituer la topographie de la surface étudiée. Il existe deux grands modes de fonctionnement en A.F.M :

#### - Le mode contact (statique)

En mode contact, les forces principales d'interaction entre la pointe et la surface à étudier sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). On peut soit mesurer les variations de tension pour maintenir constante la flexion du levier (mode à force constante) pour des surfaces très rugueuses ou au contraire mesurer les mouvements du levier (mode à force variable) dans le cas de surfaces plus planes [6].

### - Le mode non contact (dynamique)

Dans ce cas pour pallier cet inconvénient, des modes résonants ont été développés: ceci consiste à faire osciller le levier près de sa fréquence de résonance au moyen d'un élément piézo-électrique. L'A.F.M trouve tout son intérêt dans l'analyse des couches minces ou des revêtements. Elle permet d'analyser des matériaux isolants comme conducteurs dans tous les milieux (air, atmosphère contrôlée ou bien une solution).

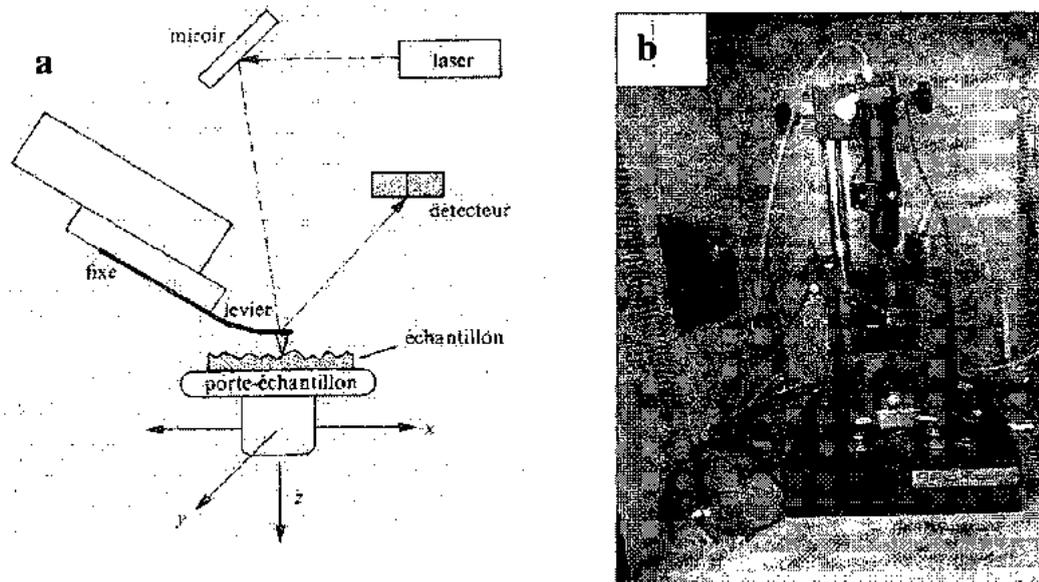


Figure II. 7 : a) Schéma de principe d'un microscope à force atomique (A.F.M) [6], b) l'A.F.M

L'appareil utilisé pour ce travail est « AFM. 100. APE research ». Ses caractéristiques sont :

- Balayage (x, y) de quelques nm jusqu'à 3  $\mu\text{m}$  en z ;
- Résolution atomique et résolution en z de l'ordre de la fraction de nm ;
- Analyse multimodes: mode contact et mode résonant

Nous avons utilisé principalement ce microscope en mode non contact pour obtenir des images topographiques de la surface de nos couches minces. Ce mode donne une bonne résolution pour des couches à faible rugosité.

### II.5.3 Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des couches minces est mesurée avec deux techniques la première est le Microscopie électronique à balayage (M.E.B) « Jeol JSM-6400F » de l'ICB à partir de la section transverse du revêtement après clivage des revêtements déposés sur des substrats en Si et la deuxième technique est le profilomètre optique (Wyko).

## ✓ Principe de la technique

Le profilomètre optique «VEECO, Wyko NT-1100», au LaBoMaP de Cluny, est un équipement polyvalent qui permet de caractériser une grande variété de surfaces. Les mesures sont effectuées suivant deux processus, PSI «Phase Shift interférence» ( $R_t < 150$  nm) et VSI «Vertical Shift Interférence» ( $R_t \geq 150$  nm). Le mode PSI, basé sur les déphasages optiques, est consacré aux mesures de la rugosité  $R_t$  de l'ordre de 150 nm en maximum. Le système est capable de fonctionner en assemblage automatique pour saisir les plus larges champs. Le mode VSI, basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical, est relié à la mesure de l'appareil. La rugosité maximale mesurable est de 1 mm et il y a certaines restrictions pour mesurer les pentes en fonction de l'ouverture optique numérique et de la rugosité de surface. Grâce à cet appareil nous avons pu déterminer : l'épaisseur des films déposés et les valeurs moyennes des paramètres de rugosité à deux et à trois dimensions (Fig.II.8.a, b, c).

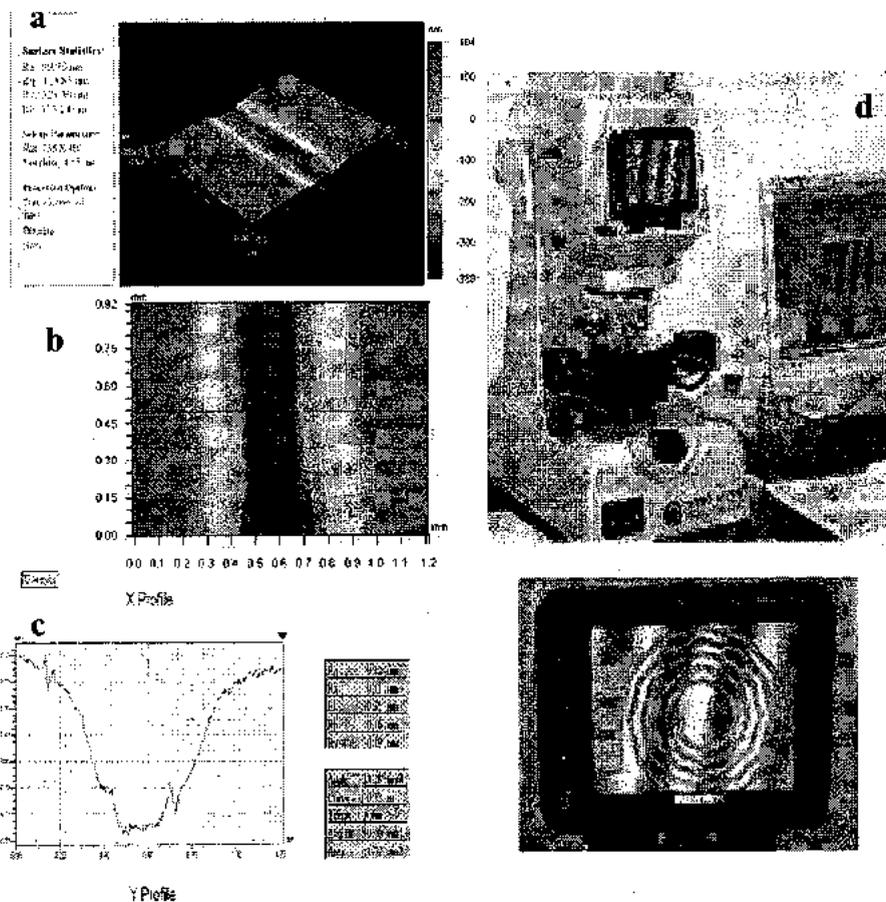


Figure II. 8 : Imagerie par profilomètre optique d'un dépôt de CrN déposé sur Si : a) imagerie en 3D de la surface avec une mesure des paramètres de rugosité, b) imagerie en 2D de la surface, c) mesure en 2D de l'épaisseur et les paramètres de rugosité, d) Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-Wyko NT1100 (LaBoMaP).

## II.5.4 Caractérisations mécaniques

### II.5.4.1 Contraintes résiduelles

Des mesures des contraintes résiduelles «  $\sigma_{res}$  » ont été faites afin d'analyser et d'améliorer l'adhérence des couches obtenues. La majorité des matériaux en couches minces présentent des contraintes résiduelles, compte tenu du substrat, de la nature du dépôt, de son épaisseur et de la méthode d'élaboration. Un excès de contraintes entraîne souvent une délamination du dépôt, sous faible charge, voire de manière spontanée sans charge appliquée. Dans un contact dynamique, la présence de contraintes peut fortement réduire la durée de vie de la couche [6, 7, 8]. Il existe deux origines de contraintes, l'une dite thermique  $\sigma_{th}$ , l'autre dite intrinsèque  $\sigma_{int}$  :

$$\sigma_{res} = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (II.5)$$

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films sur un substrat est basée sur le principe émis par Stoney [9], peut être déterminée par plusieurs méthodes parmi lesquelles : la diffraction des rayons X (méthode  $\sin^2\psi$ ) et la mesure du rayon de courbure de l'échantillon. Dans le cadre de notre thèse, nous avons déterminé les contraintes résiduelles des revêtements étudiés à partir de la mesure du rayon de courbure d'un substrat de Si revêtu.

#### ✓ Principe de la technique :

Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon  $R$ , que la composante  $\sigma_r$  du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par la formule suivante :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (II.6)$$

Ou :

$E_s$  : Module d'Young du substrat ;

$\nu_s$  : Coefficient de Poisson du substrat ;

$e_s$  : Epaisseur du substrat ;

$e_f$  : Epaisseur du film ;

$R_0$ : Rayon de courbure avant dépôt ;

$R$ : Rayon de courbure après dépôt.

Le dispositif des anneaux de *Newton* (Fig.II.9.a) est un simple appareil optique composé d'une source à vapeur de sodium ( $\lambda = 589.3$  nm), une lame semi-transparente, un porte-échantillons et des lentilles de focalisation et de projection.

L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente et portée avec un appareil photo numérique qui nous facilite la transmission de cette image à un ordinateur afin de mesurer les diamètres des différents anneaux en utilisant un logiciel d'acquisition « Analysis ». Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension (Fig.II.9.b). Par convention internationale, on lui attribuera un signe positif. Dans le cas opposé (forme convexe), elle traduit une contrainte en compression, la valeur sera négative.

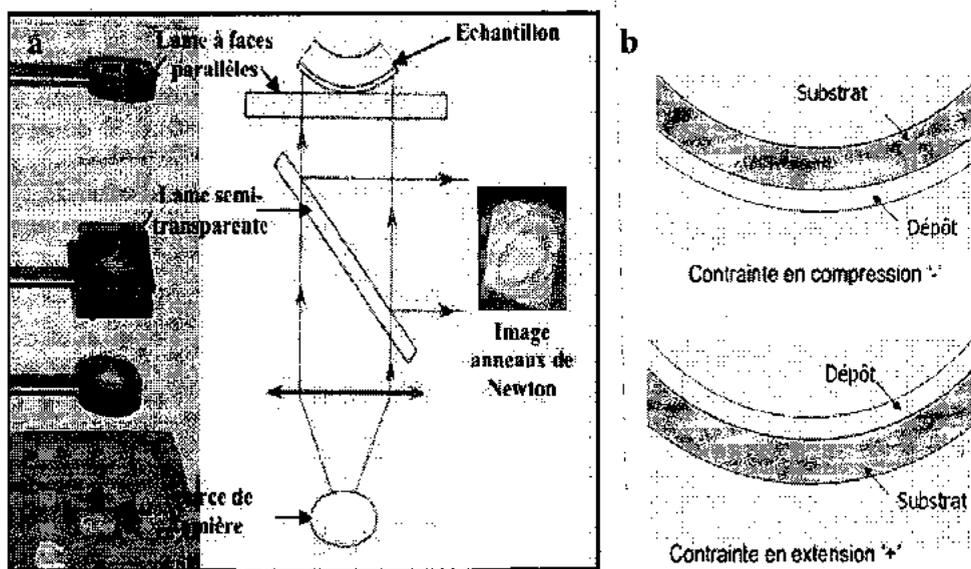


Figure II. 9 : a) Dispositif des anneaux de Newton, b) Déformation de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte [1].

#### II.5.4.2 Dureté et module de Young

La mesure de la dureté par indentation est un essai quasi non destructif qui représente bien souvent le seul moyen de mesure des propriétés mécaniques à une échelle locale, ou dans le cas d'échantillons de petite taille. L'essai de nanoindentation se caractérise par l'enregistrement continu de la charge appliquée en fonction de l'enfoncement du poinçon dans le matériau.

L'analyse de la courbe charge-déplacement (Fig.II.10.a) obtenue nous permet d'accéder aux propriétés mécaniques du matériau telles que la nanodureté  $H$  et module de Young  $E$  [10, 11].

La dureté  $H$  d'un matériau est déterminée à partir de la formule suivante :

$$H = P_{max} / A \tag{II.7}$$

Ou :

$P_{max}$  : Force maximale appliquée par l'indenteur ;

$A$  : Surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Après un cycle charge/décharge (Fig.II.10.b), la déformation plastique résiduelle a une profondeur  $h_f$ . La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur  $S$  du matériau. Le module de Young s'exprime alors par l'équation suivante :

$$E_{film} = (1 - \nu_{film}^2) \cdot \frac{E_r \cdot E_{id}}{E_{id} - E_r \cdot (1 - \nu_{id}^2)} \tag{II.8}$$

Ou

$E_r$  : est fonction des modules d'Young réduit,

$\nu_{film}$  : le coefficient de Poisson du film, et

$E_i$  et  $\nu_i$  : le modules d'Young et le coefficient de Poisson e ceux de l'indenteur.

Avec :

$$E_r = \frac{s \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}} \tag{II.9}$$

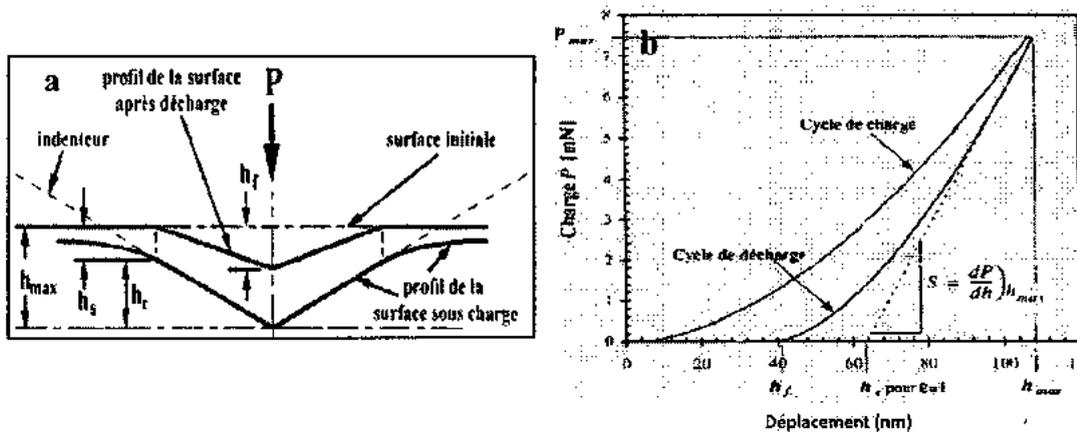


Figure II. 10 : a) Section d'une indentation, b) courbe charge/décharge après la nanoindentation [11].

Les tests de nanoindentation des films déposés sur des substrats en aciers sont réalisés à l'aide d'un appareil « XP MTS », du CER Arts et Métiers ParisTech de Lille, une pointe *Berkovich* (diamant sous forme pyramide à base triangulaire) a été utilisé. Tous les tests ont été effectués en mode CSM. Dans ce mode, on ne fait pas une indentation simple, l'indenteur pénètre dans la matière en suivant une progression sinusoïdale.

Ce mode permet de sonder la couche jusqu'au substrat (ou jusqu'à ce que son influence se fasse sentir). Nous obtenons alors la nanodureté et le module d'Young des couches en fonction de la profondeur d'indentation. Une moyenne est prise sur 5 indentations effectuées sur chaque échantillon. La résolution durant le déplacement vertical de l'indenteur est inférieure à 0.01 nm. La résolution de la charge appliquée à l'indenteur est de 1  $\mu\text{N}$  (ou 0.1 mg). La profondeur de pénétration maximale est de 15  $\mu\text{m}$  et la charge maximale est de 10 mN (ou 1 g). Les caractéristiques de l'indenteur utilisé sont :  $E_i = 1141 \text{ GPa}$ ,  $\nu_i = 0.07$  et  $H$  est comprise entre 88 et 100 GPa [11].

## II.5.5 Caractérisations tribologiques

### II.5.5.1 Essai de scratch-test

Après la déposition des films et selon leurs structures, leurs propriétés mécaniques intrinsèques et l'état de la surface sur laquelle ils sont réalisés, les films obtenus n'auront pas le même accrochage mécanique sur les substrats. C'est là qu'intervient la notion d'adhérence du film. Cette notion caractérise la résistance à la rupture d'une interface entre deux corps [11]. Si l'adhérence du film élaboré est faible, il est évident que le revêtement ne jouera pratiquement aucun rôle de protection contre les agressions mécaniques.

Afin de caractériser l'adhérence des couches déposées sur acier, plusieurs méthodes sont à disposition. Parmi elles la méthode du 'Scratch-test' ou teste de rayure monopasse à charge croissante.

#### ✓ Principe de la technique

L'essai de rayure (scratch-test) est extrêmement simple : il consiste à déplacer un indenteur en diamant *Rockwell* parallèlement à la surface de l'échantillon, à vitesse constante et avec une force d'appui croissante. L'essai permet d'analyser, le plus souvent, des phénomènes d'endommagement tels que la fissuration du matériau ou le délaminage d'un revêtement. La détection de l'endommagement peut se faire par mesure de la profondeur de pénétration, de la

force tangentielle, par détection acoustique ou par observation microscopique. On obtient alors une force normale critique. Différentes forces critiques peuvent aussi apparaître au cours d'un même essai, traduisant des étapes successives d'endommagement :

- $Lc_1$  : est une charge critique adhésive qui est accompagnée par l'apparition de fissures au niveau du bord de la piste et/ou de fissures perpendiculaires à la trace du scratch ;
- $Lc_2$  : est une charge critique cohésive qui annonce le délaminage des couches.

Ces valeurs dépendent de plusieurs facteurs tels que : La nature du substrat et du film déposé, la différence entre les coefficients de frottements du substrat et du film, la rugosité de la surface et l'environnement du test, la vitesse de montée en charge et de déplacement de l'indenteur, le rayon et l'usure de l'indenteur et même les facteurs instrumentaux. De par sa facilité de mise en œuvre, l'essai de rayure est fréquemment employé dans de nombreux domaines, allant des peintures automobiles aux revêtements pour outils de coupe, ou encore pour la caractérisation des verres optiques et de ses différentes couches protectrices.

Les essais de scratch-test ont été réalisés avec un appareil de type « Scratch Tester Millennium 200 » au CER des Arts et Métiers ParisTech de Lille, équipé d'un microscope optique, d'un système de détection de l'émission acoustique et d'un capteur de force tangentielle (Fig.II.11).

Dans notre cas les échantillons ont été déplacés horizontalement avec une vitesse constante ( $dx/dt$ ) jusqu'à l'apparition de l'endommagement du film. L'indenteur est une pointe diamant de type *Rockwell* avec un angle au sommet du cône de  $120^\circ$  et un rayon  $R$  de 0.2 mm. Durant le test, la charge normale appliquée fut linéairement augmentée de 0 à 100 N avec une vitesse constante de chargement de 100 N/mn. La vitesse de rayage ainsi que la longueur de rayure sont respectivement de 10 mm/mn et 10 mm. Nous avons calibré ainsi la sensibilité acoustique entre 5 et 16 et sélectionné manuellement avec le microscope entre la zone de départ de la rayure. La fréquence d'acquisition des données est de 5 KHz. L'essai est répété au minimum trois fois pour s'assurer de sa reproductibilité de l'essai et des différents types d'endommagements sur une rayure.

Après la réalisation des tests, nous avons utilisé la technique de M.E.B pour caractériser les traces d'usure avec images de surface de chaque trace. À l'aide de la microanalyse X par EDS/WDS, la composition chimique dans les traces de scratch a été déterminée dans le but de vérifier la présence ou non des revêtements et le niveau d'oxydation, mais aussi la nature des débris apparus après les tests si c'était le cas.

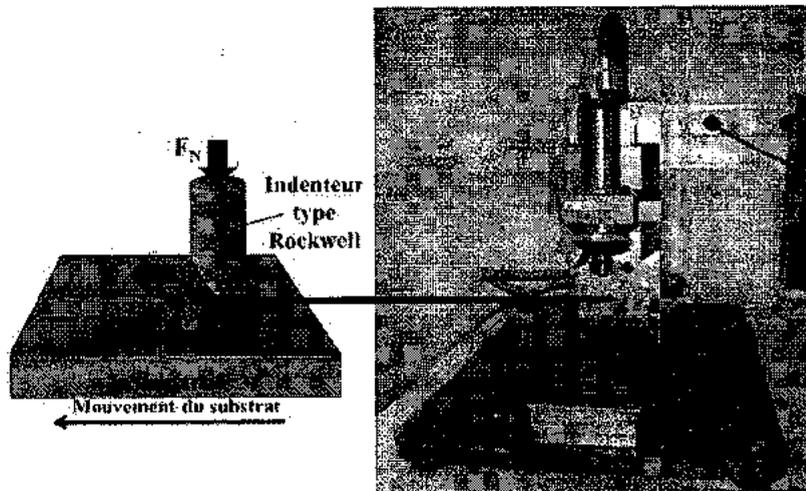


Figure II.11 : Scratch Tester Millenium 200 du CER Arts et Métiers ParisTech de Lille.

### II.5.5.2 Test de frottement

Le coefficient de frottement et la perte de masse sont des caractéristiques essentielles pour caractériser le comportement tribologique des matériaux. Dans la littérature, les résultats rapportés ont été obtenus grâce à des dispositifs souvent différents et dans des conditions expérimentales diverses tel que la pression, la vitesse... ainsi que des frotteurs de différentes natures. De ce fait, pour étudier la résistance à l'usure des revêtements dont le métal constituant la base est le chrome, nous avons utilisé un tribomètre par essai de frottement alterné à grand débattement pour l'étude de l'usure des revêtements développés.

#### ✓ Principe de la technique

Le tribomètre utilisé pour les essais a été effectués sur un tribomètre « Tribometer CSEM Instruments » au Laboratoire MSMP de Lille (Fig.II.12). En configuration pion-plan. Les paramètres retenus pour les essais sont une vitesse de glissement de 0.5 m/s et une charge normale de 5 N correspondant à l'application industrielle recherchée. L'ensemble des essais a été effectué sans lubrification, dans l'air du laboratoire, pour une durée nominale de frottement est de 10 minutes ce qui correspond à une distance linéaire de 0.3 m. le pion est une bille en acier faiblement allié (100Cr6) de diamètre 5000 $\mu$ m et le plan est animé d'un mouvement alternatif. Cette configuration entraîne une expulsion des débris d'usure en dehors de la zone de frottement. La charge appliquée au contact est de 5 N avec un frottement alternatif toutes les 8 s et un diamètre de la trace sera 4.5 ou 7 mm.

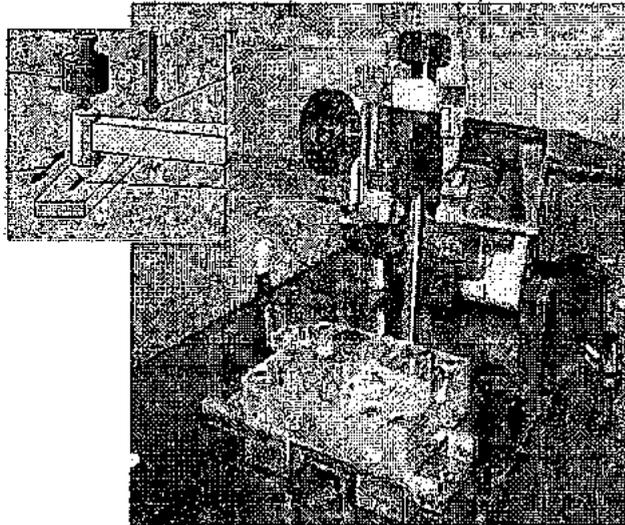


Figure II.12 : Tribomètre en configuration pion plan du CER Arts et Métiers ParisTech de Lille.

## II.6 Stabilité thermique

Afin d'activer la réaction entre les substrats et les couches minces de Cr, Cr-N et Cr-V-N déposées et de minimiser l'effet d'oxydation, nous avons effectué des recuits sous vide dans l'intervalle de température de 700 à 1000°C pendant une heure de temps sur des substrats en aciers de type XC100 revêtus. Le traitement est réalisé sous vide ( $10^{-5}$  Pa) dans un tube en quartz d'un dilatomètre de (LaBoMaP) du Cluny. Il est composé de

- Une enceinte de recuit (1) équipée d'un système de chauffage et ne pouvant contenir que des échantillons de petite taille grâce à un porte-échantillons. La température maximale que l'on peut obtenir est 1200 °C ;
- Un système de pompage (2) comprenant une pompe primaire et une secondaire (à diffusion) afin d'obtenir un vide dans l'enceinte de l'ordre de  $10^{-5}$  Pa nécessaire pour faire un recuit sous vide ;
- Un système d'acquisition (3) qui permet de définir un cycle de température ;
- Une armoire de contrôle (4).

Le cycle thermique se compose de :

- Chauffage de 10 °C/min jusqu'à la température souhaitée ;
- Maintien de la température pendant une heure ;
- Refroidissement rapide jusqu'à 50 °C sous vide.

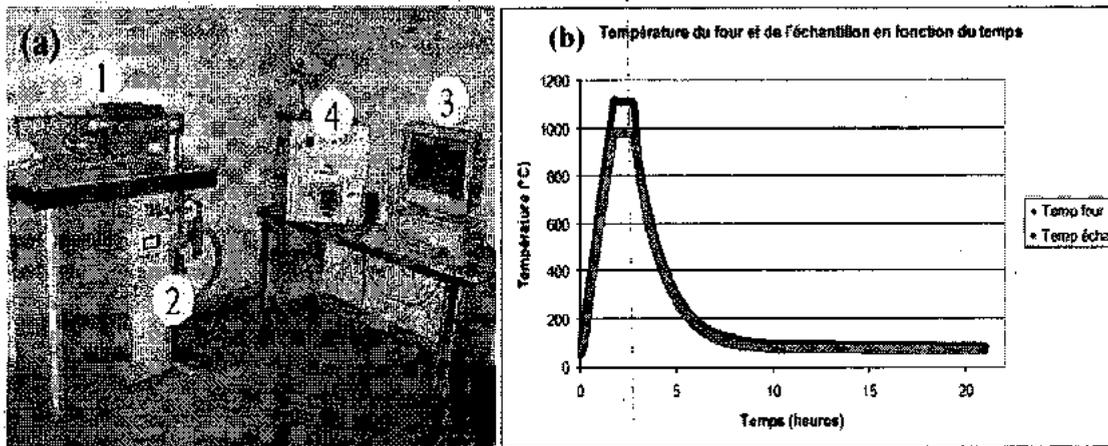


Figure II.13 : a) Dilatomètre : 1) enceinte de recuit, 2) système de pompage, 3) système d'acquisition, 4) armoire de contrôle, b) cyclé thermique.

**II. 7 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté la pulvérisation cathodique magnétron RF, puis la technique de dépôt des couches minces déposées. Les différentes techniques expérimentales, de caractérisations structurales, morphologiques, mécaniques et tribologiques. Le Tableau II.2 résume les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude pour caractériser et de déterminer les propriétés des revêtements que nous avons étudiés.

**Tableau II.2 :** Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisation étudiée.

Propriétés	Techniques	Lieux
Déposition des films	Pulvérisation cathodique magnétron RF	LaBoMaP (Cluny)
Phases+ structures cristallines+ taille de grains	DRX	LaBoMaP (Cluny), ECAM (Lyon)
Composition des couches et contamination	EDS, WDS, XPS	LaBoMaP (Cluny), L.R.R.S (Dijon)
Morphologie des couches	MEB	LaBoMaP (Cluny), L.R.R.S (Dijon)
Topographie de surface et rugosité	AFM	LMC (O.F. Bouaghi)
Épaisseurs des couches	Profilomètre optique, MEB	LaBoMaP (Cluny), L.R.R.S (Dijon)
Contraintes	Les anneaux de Newton	LaBoMaP (Cluny)
Dureté et module d'Young	Nanoindentation	MSMP (Lille)
Adhérence et mode d'arrachement des couches	Scratch-test	MSMP (Lille)
Coefficient de frottement et résistance à l'usure	Test d'usure, contact en mouvement alternatif	MSMP (Lille)
Stabilité thermique	Dilatomètre	LaBoMaP (Cluny)

**II. 8 Références bibliographiques**

- [1] Y. Benlatreche, « *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe* », Thèse de doctorat d'ENSAM-0014. (2011).
- [2] J. Tranchant. « *Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone* ». Thèse de doctorat
- [3] E. Flottard M. Mahjoub A. Martineau, Dossier Technique – Axe procédés, Jérémie Motin, Timothée Perdrizet Olivier Runavot, Analyse et arts. [ww.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/artanalyse.pdf](http://ww.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/artanalyse.pdf).
- [4] P.O. Renault, D. Faurie, E. LE Bourhis, PH. Goudeau, P. Villain, Lab. Métallurgie Physique - UMR 6630 CNRS/Univ. Poitiers, SP2MI, P 301 79, 86962 Futuroscope.
- [5] B. Tlili, « *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés* », Thèse de doctorat d'ENSAM-0059. (2010).
- [6] A. Zairi. « *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques* ». Thèse de doctorat 2013-ENAM-0052. (2000).
- [7] M.A. Djouadi, Nouveau C, Beer P, Lambertin M., Surf. Coat. Technol., 133-33-478-références bibliographiques LaBoMaP – MA2I 134.
- [8] G. Guillot, « *Couches minces d'oxynitrure de Titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique* », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2002.
- [9] G.G. Stoney, Proc. R. Soc. London, A82-172-(1909).
- [10] W. C. Olivier, G. M. Pharr, « *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*», Journal of Materials Research 7(6), 1564-1580, W.-C. (1992).
- [11] J.-A. Knapp, D.-M. Follstaedt, S.-M. Myers, J.-C. Barbour, T.-A. Friedmann, J. Appl. Phys. 85 (3) 1460. (1999).

**CHAPITRE III**

**ETUDE DU COMPORTEMENT  
STRUCTURAL, MECANIQUE ET  
TRIBOLOGIQUE DES COUCHES MINCES  
(FORMATION DE CARBURES, NITRURES  
ET CARBONITRURES DE CHROME)**

### III.1 Introduction

Dans ce chapitre, notre étude est axée sur les propriétés physico-chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques des revêtements métalliques de chrome avec des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme le carbone et l'azote, et de mettre en évidence l'effet de l'addition de ces éléments non métalliques sur ces propriétés.

### III.2 Elaboration des couches de chrome

Les couches de chrome ont été élaborées par pulvérisation magnétron R.F à une température de dépôt estimée à 200°C. Le plasma est obtenu en introduisant de l'argon pur à une pression de 0.4 Pa et en faisant varier le temps de dépôt afin d'avoir l'effet de l'épaisseur sur les différentes propriétés. Cette pression doit être la plus faible possible, car la présence d'un très grand nombre d'espèces dans le plasma affecte négativement la qualité des revêtements. La densité des particules augmente avec la pression de travail ce qui provoque un nombre important de collisions entre les espèces initialement présentes dans le plasma et les espèces pulvérisées. L'énergie cinétique, et par conséquent la mobilité de surface de ces particules pulvérisées décroît, ce qui est défavorable à la croissance de films compacts [1]. Nous avons représenté dans le tableau III.1. Les conditions expérimentales des dépôts de chrome sur les substrats (Si <100> et XC100) par pulvérisation magnétron R.F, et ce pour différentes épaisseurs.

**Tableau III.1 :** Conditions opératoires des dépôts de Cr obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différentes épaisseurs.

<b>Pourcentage d'argon</b>	100%
<b>Pression de travail</b>	0.4 Pa
<b>Tension appliquée à la cible de chrome</b>	-900 V
<b>Distance cible-substrat</b>	80 mm
<b>Temps de dépôt (mn)</b>	5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 et 120 min
<b>Substrats</b>	Si <100>, XC100
<b>Décapage cible et substrat</b>	5 min

Des échantillons de Si <100> de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , polis miroir en deux faces, ont été découpés à partir des substrats monocristallins (d'épaisseur de  $370 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ ). La découpe par clivage a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe diamant de façon à ce que l'on ne crée pas de substrats précontraints avant dépôt.

L'utilisation de ce type de substrats est requise pour :

- Les caractérisations physico-chimiques.

- Détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces.
- L'observation de la morphologie de la surface et la section efficace des couches minces par le MEB et la topographie par A.F.M.

➤ Des substrats en aciers XC100 (d'après la norme d'AFNOR) avec des concentrations d'environ : 1 en masse de carbone. La composition chimique de cet acier est mentionnée dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Composition chimique de l'acier XC100 [2] :

Eléments	C	Cr	Mn	Mo	Ni	Si	S	P
C % (masse)	1.00	/	0.55	/	/	0.25	/	/

Cet acier est tronçonné en petits échantillons en forme de disques de diamètre (12.5 mm) et d'épaisseur (2 mm). Ces échantillons ont été aussi utilisés pour :

- Analyse des couches minces par diffraction des rayons X
- Mesure de la composition chimique.
- Etude de la stabilité thermique des films-
- Mesure de la nano-dureté- et des tests tribologiques.

Sur la figure III.1, nous constatons que le substrat présente une structure ferrito-perlitique très fine avec disparition des joints de grains.

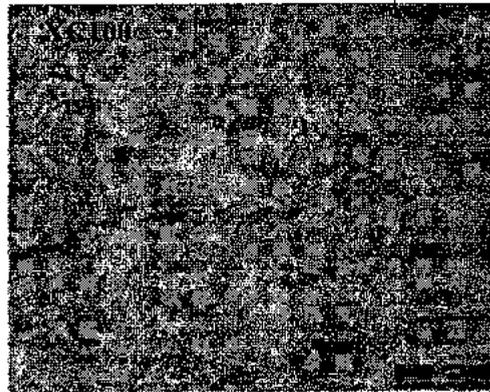


Figure III.1 : La morphologie de substrat XC100 non recuit.

Différentes couches de chrome ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur ces substrats. A la suite de chaque dépôt, des mesures d'épaisseur des couches obtenues (0.5, 1.13 et 2.64µm) ont été effectuées pour déterminer la vitesse de dépôt du chrome, qui est de l'ordre de 21.1nm/min comme le montre la figure III.2.

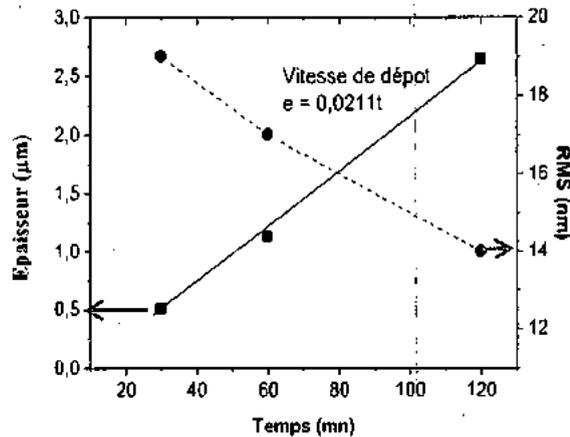


Figure III.2 : La variation de l'épaisseur et de la rugosité en fonction du temps de dépôt des films de Cr.

Par rapport à des études antérieures, on remarque que cette vitesse est différente de celles trouvées par C. Nouveau [1]. Ceci est dû aux différentes modifications effectuées sur le bâti de pulvérisation comme l'ajout d'un deuxième magnétron, le changement de la distance cible-substrat, la vitesse de pompage etc.

### III.2.1 Caractérisations structurales avant recuit

Nous avons présenté sur la figure III.3 les spectres obtenus par l'analyse surfacique (EDS) des échantillons de Cr/Si. Ces spectres montrent la présence du chrome avec une faible contamination (traces de l'oxygène et de carbone). En effet, nous observons les raies  $L_{01,2}$  du chrome à 0.572 KeV,  $L_1$  à 0.500 KeV qui deviennent plus intenses et plus étroites dans le cas de l'épaisseur 2.64 µm. Nous remarquons aussi que l'intensité des raies du substrat de Si diminue graduellement avec l'augmentation de l'épaisseur des films (0.5µm à 2.64µm), ceci peut être expliqué par l'accroissement dense de la couche de chrome déposée. Remarquons aussi, que la teneur en oxygène est de l'ordre de 6.5 % at. sur toute l'épaisseur du film.

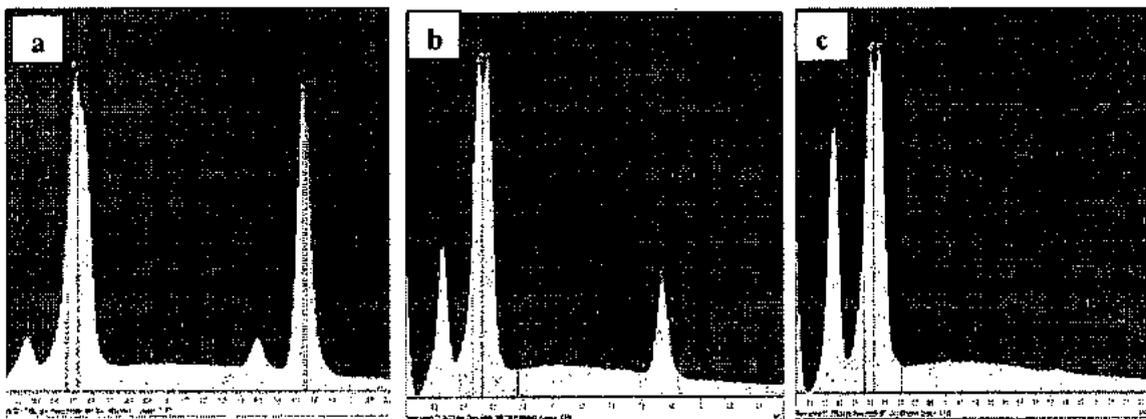


Figure III.3 : Spectre EDS des échantillons de Cr/Si obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.50 µm, b) 1.13 µm et c) 2.64 µm.

Nous avons présenté sur la figure III.4 les spectres de diffraction des rayons X dans le cas des échantillons Cr/XC100 pour différentes épaisseurs. Nous constatons que les couches minces de Cr sont polycristallines dans l'ensemble des films et que la variation de l'épaisseur entre 0.5  $\mu\text{m}$  et 2.64  $\mu\text{m}$  n'entraîne aucun changement de la microstructure et des caractéristiques cristallines de ces couches. Sur cette figure, et dans le cas de 0.5 $\mu\text{m}$ Cr/XC100, nous constatons qu'en plus des raies caractéristiques du Fe $\alpha$  (substrat XC100), seuls les pics (110) et (200) de l'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 37° et 40° (JCPDS 008 254) sont observables. Dans le cas de 0.5 $\mu\text{m}$  Cr/XC100 et 1.13 $\mu\text{m}$  Cr/XC100 aucune diffraction attribuable au Cr pur n'est identifiable. Par contre, le spectre de l'échantillon épais (2.64 $\mu\text{m}$  Cr/XC100) illustré dans la figure III.4 montre, outre le fer, l'oxyde de chrome, l'apparition de la raie caractéristique de la phase cubique massive Cr à 51° (JCPDS 006 694).

L'apparition de faibles pics des oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est due probablement aux conditions opératoires modestes pendant la déposition des films. Des études antérieures de C. Nouveau [1] ont révélé que durant la déposition des films de chrome pur ces derniers commencent à s'oxyder. Cela peut indiquer que ces films ont une structure ouverte avec des vides le long des joints des grains à cause de leur faible densification.

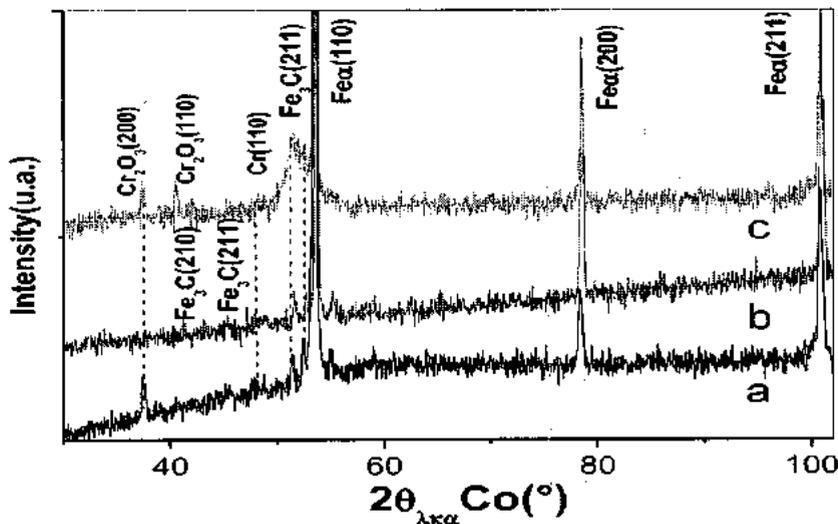


Figure III.4 : Spectre DRX des échantillons de Cr obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.50  $\mu\text{m}$ , b) 1.13  $\mu\text{m}$  et c) 2.64  $\mu\text{m}$  avant recuit.

Des observations micrographiques (M.E.B) de la coupe transversale (après clivage) des revêtements déposés sur des substrats en silicium permettent de vérifier les épaisseurs des couches indiquées sur la figure III.5, ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie.

Nous remarquons d'après ces micrographies que les couches de Cr pur présentent une structure colonnaire similaire à celle décrite comme *zone I* dans le modèle de *Mahieu* [2] pour des films élaborés à une basse température de dépôt et une faible pression d'argon. Sur la figure III.5. a, b, les micrographies montrent une morphologie caractéristique de surface de ces films qui sont composés de grains colonnaires allongés selon la direction de croissance, présentant des dômes et des fissurations inter-granulaires dues à une relaxation des contraintes à cause de leur faible densification [3]. La disparition de ces fissures et inclusions se fait graduellement avec l'augmentation de l'épaisseur du film où la surface de ce dernier devient plus compacte et plus homogène à 2.64  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

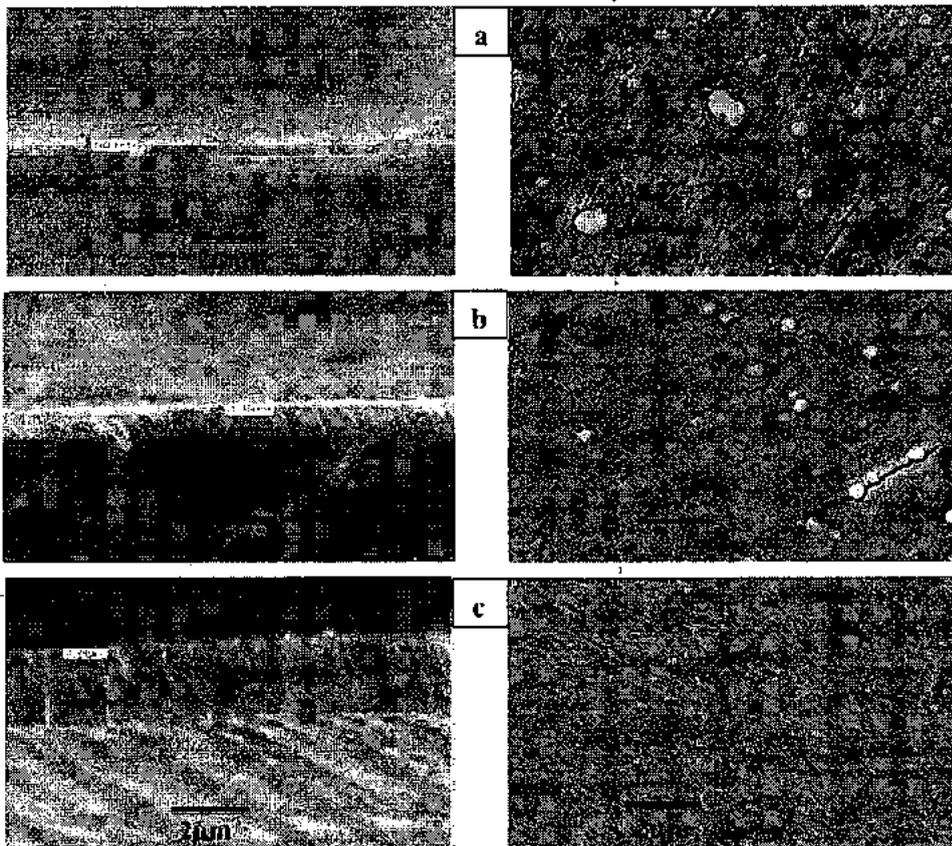


Figure III.5 : Images MEB pour respectivement les surfaces et les sections transversales des échantillons : a) 0.5 $\mu\text{m}$  Cr/XC100, b) 1.13 $\mu\text{m}$  Cr/XC100 et c) 2.64 $\mu\text{m}$  Cr/XC100.

Quant aux résultats issus de l'A.F.M (Fig.III.2), ils montrent également que la rugosité RMS ( $R_a$ ) ne dépasse en aucun cas les 19 nm. Elle est de l'ordre de 19 nm à 0.5 $\mu\text{m}$  et de l'ordre de 11 nm à 2.64 $\mu\text{m}$ , ce qui prédit une surface plus lisse lorsque l'épaisseur de la couche augmente. On conclut alors que les couches de chrome pur présentent une faible rugosité, et par conséquent elles ont un bon état de surface.

### III.2.2 Caractérisations structurales après recuit

- **Formation de carbures de chrome**

Pour avoir l'effet de l'épaisseur sur la formation des carbures de chrome, nous proposons de caractériser le comportement structural et mécanique des couches minces de chrome déposées sur des substrats de type XC100 avec trois épaisseurs (0.5 $\mu\text{m}$  et 1.13 $\mu\text{m}$  et 2.64 $\mu\text{m}$ ) dans le domaine de températures 700 - 1000°C.

Les courbes de variation des concentrations massiques des divers éléments constituant les échantillons Cr/XC100 en fonction de la température de recuit sont regroupés sur la figure III.6. Nous constatons que l'allure des courbes d'évolution de la teneur en C et en Fe est similaire, mais avec des concentrations de Fe plus élevées que celles de C (surtout dans les deux cas d'épaisseurs 0.5 et 2.64  $\mu\text{m}$ ).

L'évolution de la teneur en C et Fe ne s'amorce et commence à croître qu'à partir de 800°C (cas de l'épaisseur 1.13  $\mu\text{m}$ ) avec une vitesse de croissance plus rapide entre 900°C et 1000°C. Par ailleurs, la courbe de la teneur en Cr décroît progressivement au fur et à mesure que la température de recuit s'élève; cette dernière atteint la valeur d'environ 10% at. (cas des épaisseurs 1.13 et 2.64 $\mu\text{m}$ ) à la température 1000°C. Par contre dans le cas de l'épaisseur 0.5 $\mu\text{m}$ , la teneur de cet élément décroît d'une façon notable jusqu'à atteindre la valeur d'environ 5% at. à 900°C. Nous pouvons dire qu'il y a donc une diffusion rapide de Cr dans le substrat et migration de (Fe) et de (C) dans le film de Cr, c'est-à-dire vers la surface libre des échantillons.

L'allure des courbes obtenues par une étude antérieure menée par *R. Ghariani* [4] sur des couches de Cr déposées sur des substrats en acier 100C6, est similaire à l'allure de nos courbes de concentrations. Quant à la teneur en oxygène, nous constatons qu'elle décroît progressivement de (15 à 10 % at) pour des températures s'échelonnant de (20 à 800°C) dans les deux cas épaisseurs (0.5 et 2.64  $\mu\text{m}$ ), suivie d'une chute importante à partir de cette température jusqu'à 1000°C.

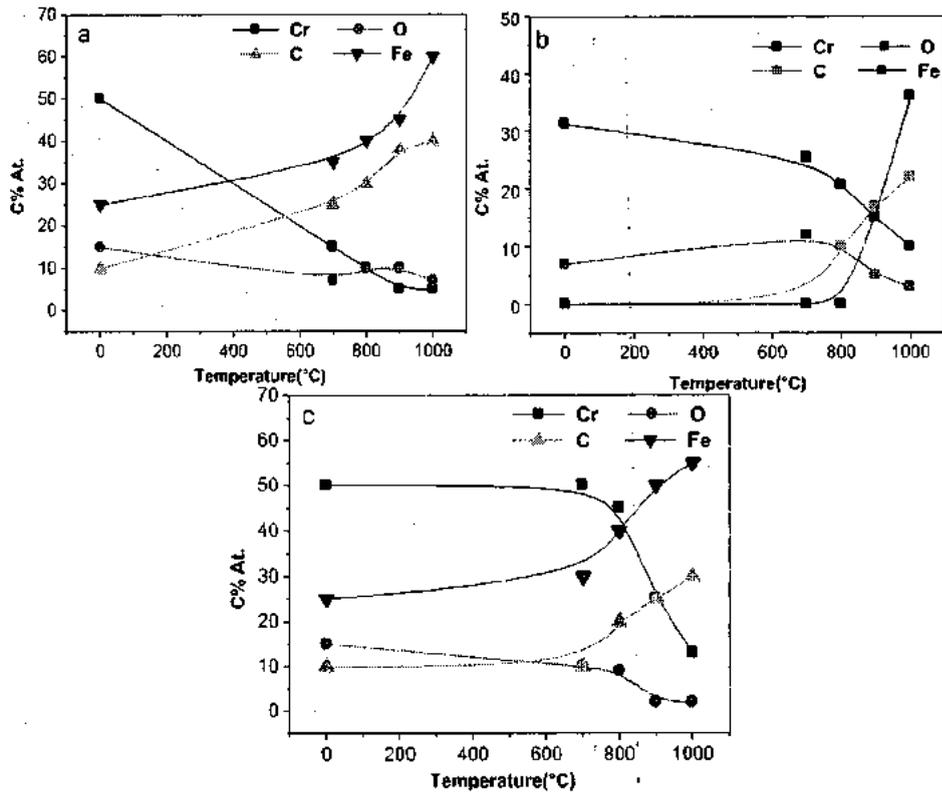


Figure III.6 : Profile des éléments Cr, Fe, C et O analysés par EDS des échantillons : a) 0.5µm Cr/XC100, b) 1.13µm Cr/XC100 et c) 2.64µm Cr/XC100 après recuit.

La figure III.7, présente les profils de composition des éléments présents dans le revêtement Cr/XC100 d'épaisseur (1.13µm) obtenus par XPS, avant et après recuit à 900°C. Le profil montre qu'au niveau de la surface les concentrations en C et surtout en O sont très élevées, ceci est dû à l'effet des conditions de stockage avant l'analyse. Ces concentrations diminuent d'une manière brutale et accrue à partir d'une épaisseur d'environ 70 nm, en suggérant que la profondeur des couches de contamination est moins importante. Nous constatons aussi que la concentration de Cr sur les couches superficielles est très élevée. Par ailleurs, la couche de Cr est sensiblement homogène en profondeur sur le substrat. Les profils montrent clairement une légère diffusion des éléments C et Fe vers les couches extérieures et une augmentation dans la concentration de l'oxygène dans la zone inter-axiale substrat/ revêtement. Ceci est dû à la température du substrat pendant le dépôt (200°C). Comme, nous constatons aussi une augmentation notable de la concentration en fer et une diminution brutale de la concentration en chrome dans le substrat.

À 900°C, le profil montre une diminution importante de la concentration de Cr, qui passe d'environ 55 u. a (avant recuit) à 30 u. a (après recuit à 900°C). Cette diminution est due à la

réaction de cet élément (Cr) avec le carbone (C) provenant du substrat, ce qui conduit à la germination et la croissance des carbures de chrome. Notons aussi la diffusion du chrome vers le substrat et le fer vers la couche mince. Remarquons aussi que sur la partie riche en Cr le rapport (Cr/C) est de l'ordre de 3.70, ce qui correspond à la formation des carbures de chrome.

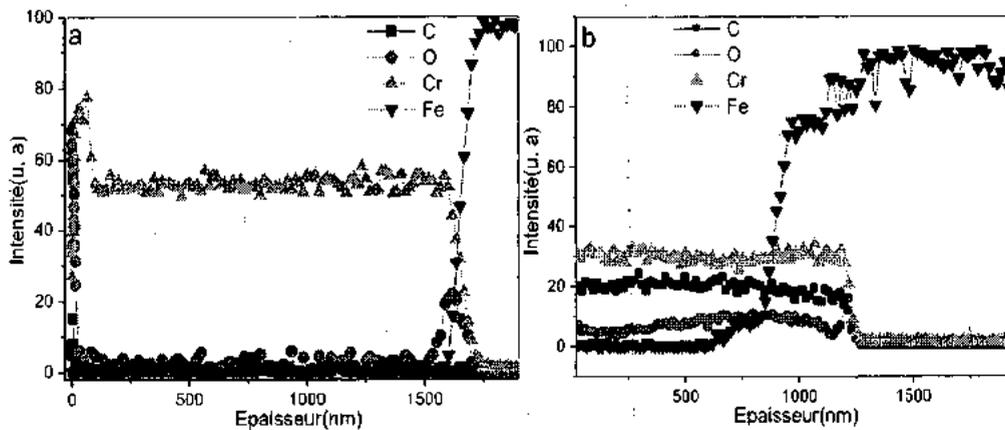


Figure III.7 : Profils de composition du revêtement 1.13µm Cr/XC100 : a) non recuit, et b) recuit à 900°C obtenus par XPS.

Pour plus de compréhension sur la formation des carbures de chrome, nous avons présenté sur la figure III. 8, les énergies de liaison par XPS des éléments Cr2p et C1s présents dans les films Cr/XC100 recuit à 900°C (pour différentes épaisseurs). D'après cette figure, le pic représentant Cr2p<sub>3/2</sub> est situé à une énergie de l'ordre de 574.6 eV dans le cas de l'échantillon 0.5µm Cr/XC100, et à une énergie de l'ordre de 575.1 eV dans le cas de 2.64µm Cr/XC100.

Or, nous avons trouvé dans une étude antérieure [5] que le pic de Cr se situe exactement à une énergie de l'ordre de 574.4 eV, donc nous pouvons dire alors qu'il ne s'agit pas du Cr métallique seul, mais plutôt d'un mélange des deux carbures de chrome Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [6].

Nous constatons aussi que la forme du pic C1s est non symétrique mais plutôt très étendue surtout dans le cas de l'épaisseur (0.5µm). Cela résulte de la contribution de plusieurs liaisons de carbone : la liaison Cr-C correspond au carbure de chrome qui est dominant à 283.5 eV [7]. En effet, d'après cet auteur la présence du C et du Cr dans cet intervalle d'énergies correspond à la liaison Cr-C qui est signée au carbure de chrome (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>).

Par ailleurs, nous constatons que les pics de Cr2p se décalent de plus en plus vers les hautes énergies de liaisons en passant du chrome pur au carbure de chrome, ceci est lié au phénomène de transfert de charges des atomes de Cr aux atomes de C et surtout la formation des liaisons Cr-C. La non- symétrie des pics Cr2p observée surtout dans les cas des épaisseurs (0.5 et 1.13µm)

signifie que la formation de la liaison Cr-Cr est sûrement faite avec au moins deux autres liaisons Cr-C à cause de sa plus faible épaisseur.

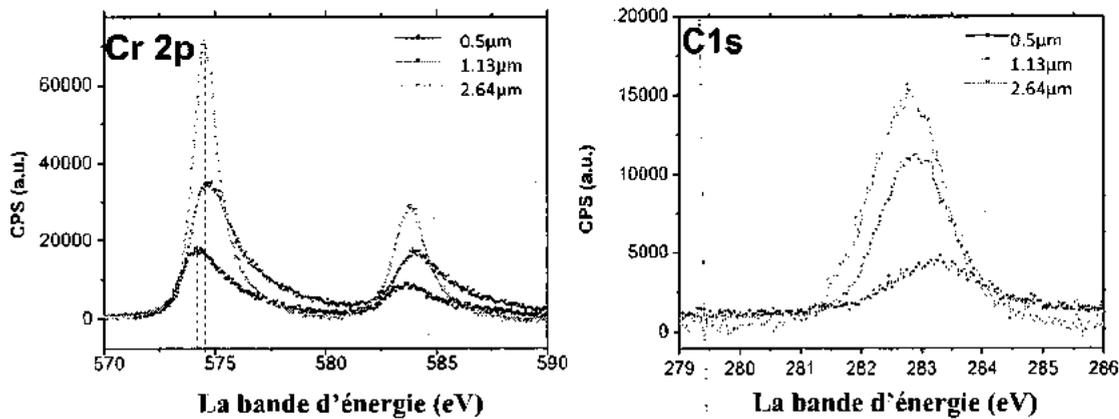


Figure III.8 : Énergie de liaison par XPS des éléments Cr2p et C1s présents dans les films de Cr/XC100 recuit à 900 °C.

**Remarque**

Nous avons constaté que les spectres de diffraction X enregistrés avant et après recuit aux températures 700 et 800°C pendant une heure sont pratiquement semblables, et aucune nouvelle phase n'est apparente sauf des pics du substrat et une augmentation légère dans l'intensité des pics Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 038 1479) Ceci est dû à l'épaisseur relativement faible des revêtements de Cr par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement utilisé dans la DRX et aussi une oxydation partielle des couches superficielles des revêtements à ces températures.

En revanche, le recuit des échantillons à une température supérieure ou égale à 900°C encourage l'inter-diffusion, et favorise la réaction entre les couches minces de chrome et le substrat, et par conséquent la formation des oxydes, des carbures binaires et ternaires de chrome.

Sur la figure III.9 (recuit à 900°C et 1000°C), nous constatons la présence des pics de Feα et des traces de Feγ (JCPDS 065 4899) (cas des trois échantillons de la série Cr/XC100); l'apparition des traces de pics (111), (200) et (311) de Feγ est due à l'austénite résiduelle non transformée durant le refroidissement. Cependant, nous remarquons la disparition des pics de Fe<sub>3</sub>C (cémentite); en effet à une température comprise entre 900 et 1000°C, la cémentite se dissout dans l'austénite. De même, les pics de Cr pur disparaissent à leur tour. En revanche, à la température 900°C des pics (202), (200), (120) de carbures Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (JCPDS 006 0683), apparaissent (dans le cas de l'épaisseur 0.5μm). Par contre, dans le cas de 1.13 et 2.64μm, nous remarquons que les spectres sont presque similaires. Nous notons uniquement une différence entre l'intensité des pics de

diffraction des carbures  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  qui apparaissent presque aux mêmes positions  $2\theta$ . Ceci prouve que les échantillons étudiés se composent des mêmes phases principales à cette température mais avec des proportions différentes. Quand la température de recuit atteint  $1000^\circ C$ , le carbure binaire  $Cr_7C_3$  déjà formé auparavant se transforme complètement en carbure ternaire  $(Cr, Fe)_7C_3$  (cas de l'échantillon de faible épaisseur) avec une consommation totale du film de Cr. Pour les deux autres échantillons ( $1.13$  et  $2.64\mu m$ ), nous observons également une évolution croissante des pics de  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  en intensité et en nombre ce qui témoigne de leur croissance à cette température, mais la transformation du carbure binaire  $Cr_7C_3$  en carbure ternaire  $(Cr, Fe)_7C_3$  n'est que partielle.

Soulignons aussi, que le carbure  $Cr_2C_3$  n'a pas été détecté dans notre cas. Des études antérieures [8, 9] menées sur des films de Cr déposées sur des substrats en acier 100C6 ont révélé l'existence des deux carbures  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$ . Et ils pensent que les carbures binaires se forment à l'interface Cr /substrat, puis croissent dans la couche de Cr, suite à la diffusion du C dans le film de Cr. Cette diffusion est favorisée par l'effet de taille [10]. Par conséquent, et compte tenu des paramètres de diffusion, le C diffuse plus facilement dans le Cr que dans le Fe (l'énergie d'activation de diffusion de C dans Cr étant de  $26.5$  KCal/mol, alors que celle de C dans le Fe est de  $32.4$  KCal/mol. Dans notre cas, le carbure  $Cr_7C_3$  est plus stable que le carbure  $Cr_{23}C_6$  et nous signalons l'absence totale du carbure  $Cr_3C_2$  malgré que ce dernier a besoin d'une énergie de formation plus petite que celle de  $Cr_{23}C_6$  (il est possible que la précipitation de ce carbure est très fine que la diffraction X ne le détecte pas).

D'après les valeurs des énergies de formation des carbures de chrome, il se trouve que le carbure  $Cr_{23}C_6$  est le composé le plus stable thermodynamiquement et possède une énergie plus faible [5] suivi de  $Cr_7C_3$  puis  $Cr_3C_2$ . Or dans notre cas nous avons constaté la stabilité de  $Cr_7C_3$  à  $1000^\circ C$  malgré sa formation parallèle avec  $Cr_{23}C_6$  à  $900^\circ C$ . Donc la formation des carbures binaires de chrome et leur transformation en carbures ternaires est basée sur le taux de diffusion des atomes de C du substrat vers la couche de Cr qui dépend principalement des conditions opératoires des traitements thermiques et l'état structural des couches déposées. Le traitement de recuit fournit l'énergie nécessaire aux atomes de Cr, C et même de Fe de se réarranger pour donner des carbures à travers les défauts de structure de la couche de Cr. Ces défauts sont très nombreux surtout dans les films fins comme le confirme l'étude morphologique ultérieurement (Fig.III.5). *Detroy et al.* [11] observe dans la synthèse et la caractérisation des carbures de chrome déposés par CVD que le Cr reste stable jusqu'à  $650^\circ C$  puis se transforme en carbure  $Cr_{23}C_6$  à la température comprise entre ( $850 - 950^\circ C$ ) et en carbure  $Cr_7C_3$  à partir de  $900^\circ C$ . Ces deux derniers

carbures ont été observés également par les auteurs [12] à 900°C, et ils ont constaté que le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  se transforme en  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  à 1060°C sur des films de Cr de 3µm d'épaisseur déposés par PVD sur le substrat 100C6; comme ils ont remarqué aussi que la transformation de ces carbures de chrome donne naissance à des importantes distorsions du réseau. Par contre, le carbure  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  a été détecté par *Leclercq et al* [13] dans de films de Cr déposés par CVD à 600°C.

Notons aussi que la transformation du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en carbure ternaire  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$  se fait au niveau de la zone interfaciale Cr/XC100 à haute température; cette dernière est due à un excès d'atomes de C et de Fe disponibles surtout après la dissolution de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Donc les atomes de fer occupant des sites de substitution dans le réseau de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , encouragent la réaction de ce dernier avec les atomes de Cr, ce qui va le transformer en carbure ternaire  $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ .

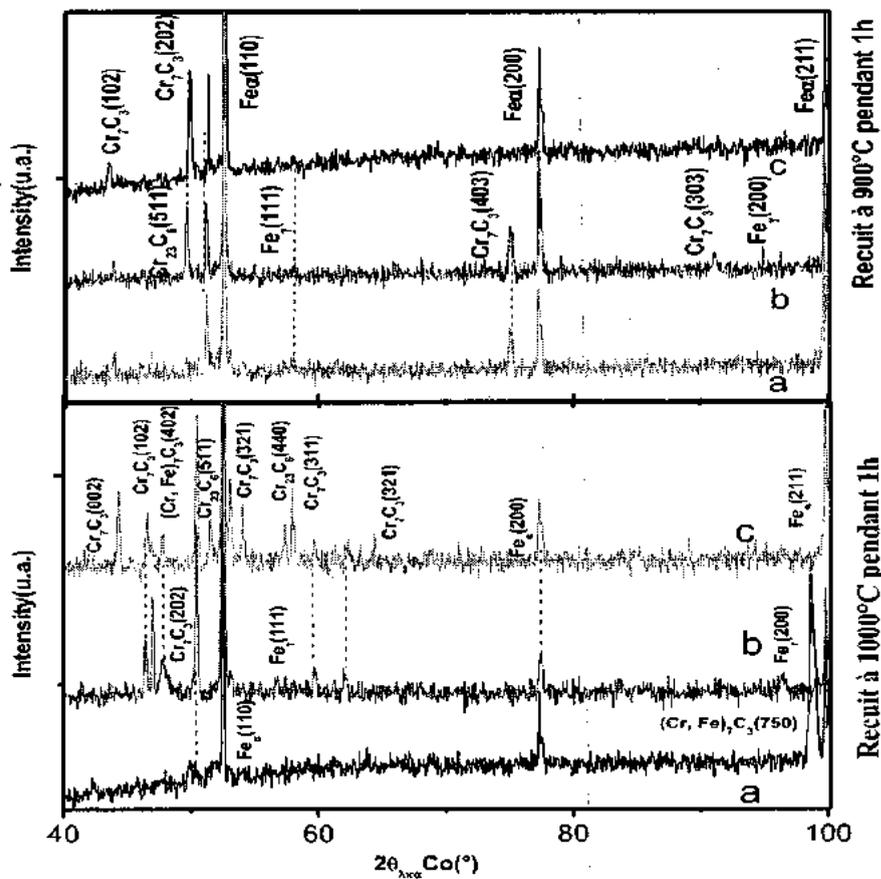


Figure III.9 : Spectre DRX des échantillons de Cr obtenus après recuit avec des épaisseurs de : a) 0.50µm, b) 1.13µm et c) 2.64µm.

Sur la figure III.10, nous avons présenté (par le biais de M.E.B et l'A.F.M) les différentes morphologies de la surface des couches de Cr obtenues après recuit à 1000°C en fonction de l'épaisseur.

D'après les images de l'A.F.M d'une surface de  $4.75\mu\text{m}^2$  des films de la série Cr/XC100, nous constatons que les deux films à  $1.13$  et  $2.64\mu\text{m}$  présentent une structure fibreuse et homogène, dont les nodules sont de taille homogène nanométrique, de géométrie sphérique (de diamètres quasi-identiques). La taille des nodules du film de Cr (Fig.III.10) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Les couches de  $2.64\mu\text{m}$  et  $1.13\mu\text{m}$  semblent plus denses que celles de  $0.5\mu\text{m}$ . L'augmentation de l'épaisseur des films favorise la densification et l'homogénéité des revêtements durant le traitement thermique grâce à la grande mobilité et la diffusion rapide des atomes constituant les échantillons d'un grain à l'autre. Ceci peut expliquer aussi l'augmentation de la taille des grains de la série Cr/XC100 en comparaison avec ce même film déposé avant recuit.

Les observations micrographiques au M.E.B, révèlent une morphologie dense, constituée de grains de quelques nanomètres sous forme globulaires. En effet, aucune apparition de fissure ou micropore n'est observée sur le film à  $2.64\mu\text{m}$ , ce qui montre que ce film reste thermiquement stable à cette haute température. En revanche, des micropores apparaissent sur la surface du film à  $1.13\mu\text{m}$ , ce qui montre une diffusion importante des atomes de Cr constituant le film déposé vers le substrat.

Par contre, dans le cas des films fins (à  $0.5\mu\text{m}$ ), l'accroissement de la température confère au film une morphologie particulière. Il a entraîné une coalescence des grains (Fig.III.10.a), accompagnée d'une fissuration de la couche en forme irrégulière. Ce comportement traduit par l'apparition des zones sombres qui constituent le reste des grains présentant des reliefs fins, constitués par des petits globules fins. Ces zones sont entourées par des bandes claires centrées sur les joints de cristallites et contiennent une charge importante de fissures. La taille moyenne de ces bandes est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ .

À partir de ces observations, nous pouvons dire que le recuit conduit à une coalescence des grains et à l'augmentation de la rugosité des films à partir de  $900^\circ\text{C}$ . Donc l'augmentation de la température de recuit conduit à la mise en solution du C dans la couche de Cr d'un côté et l'enrichissement de substrat en Cr d'un autre coté et a entraîné une migration de ces microporosités vers les joints de grains par une mobilité des dislocations. Cela a également emmené une croissance des grains ainsi l'apparition de fissuration sur les surfaces libres des couches. L'augmentation de la densité des défauts dans les films fins de Cr est due à la grande diffusion des atomes de Cr constituant ce film qui conduit à la diminution de sa densité et la relaxation des contraintes internes.

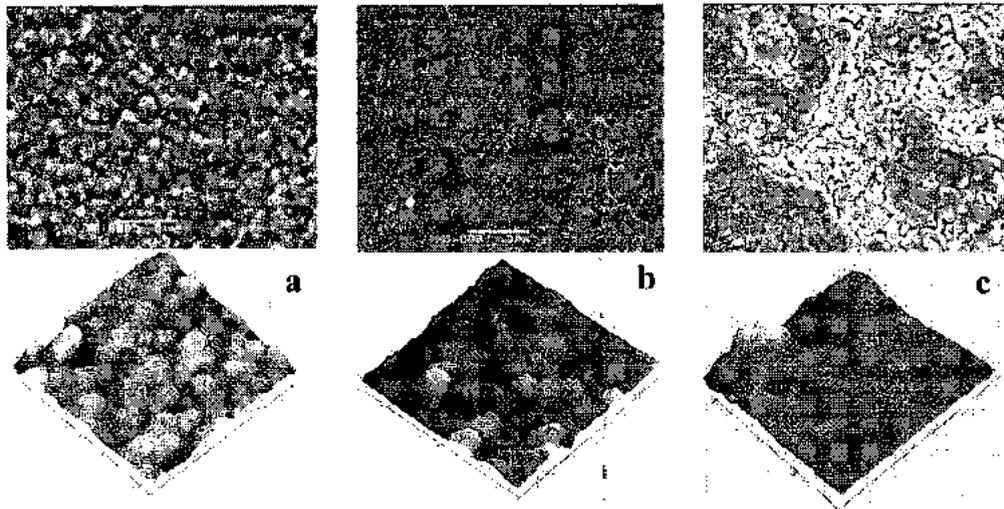


Figure III.10 : Images de M.E.B et A.F.M pour les surfaces des échantillons en Cr/XC100 obtenus avec des épaisseurs de : a) 0.5µm, b) 1.13µm et c) 2.64µm recuit à 1000°C.

### III.2.3 La taille des grains et paramètre de maille

Quant au pic (202) du carbure  $Cr_7C_3$  (JCPDS 006 0683), nous avons observé qu'à 900°C et qu'au fur et à mesure que l'épaisseur des films augmenté ce pic devient plus intense, s'élargie et se déplace vers les grands angles jusqu'à atteindre la position  $2\theta = 50.60^\circ$  (Fig.III.11). Par contre pour un traitement de recuit à 1000°C, ce pic devient de plus en plus étroit avec l'augmentation de l'épaisseur des films.

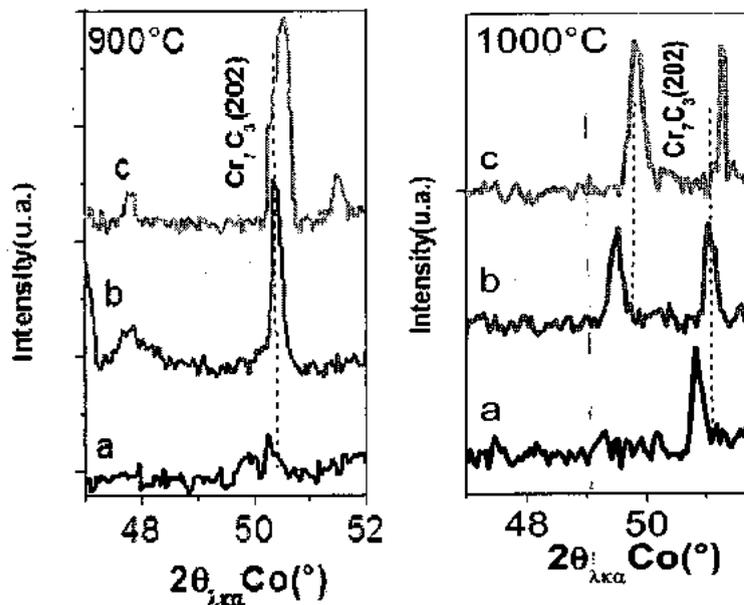


Figure III.11 : Evolution de la raie  $Cr_7C_3(202)$  avec la température de recuit des films de Cr de : a) 0.50µm, b) 1.13µm et c) 2.64µm d'épaisseur.

Nous avons ensuite calculé le paramètre  $d$  (la distance interreticulaire) apparent, d'après la loi de Bragg à partir de la position angulaire de la raie (202) du  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  en fonction de l'épaisseur des films de Cr à 900 et 1000°C (Fig.III.12).

Nous constatons que ce paramètre diminue avec l'épaisseur et la température de recuit et atteint la valeur proche à celle du carbure massif  $\text{Cr}_7\text{C}_3(202)$  (7.38 Å) à 2.64 µm d'épaisseur après un recuit de 1000°C, ce qui témoigne une amélioration de la microstructure des films de Cr quand on élève la température de recuit et la stœchiométrie des films à cette température. Cette amélioration se traduit par l'homogénéité de la morphologie des films et la diminution des défauts à cause du grossissement des grains (Fig.III.12.a).

La variation de la taille des cristallites avec l'épaisseur des films de 900 à 1000°C est croît graduellement avec l'augmentation la température de recuit et de l'épaisseur. La diminution du paramètre  $d$  et de l'accroissement de la taille des cristallites avec l'augmentation de la température de recuit dans les films de Cr permettent de dire que le recuit thermique à haute température offre l'énergie nécessaire aux atomes de Cr et de C pour se réarrangé dans les réseaux cristallins et se places dans des sites normaux. La variation de la taille des cristallise avec l'épaisseur des films explique la consommation rapides des films fins de Cr à cause de sa faible épaisseur et sa faible densité et à haute concentration des défauts dans ces revêtements.

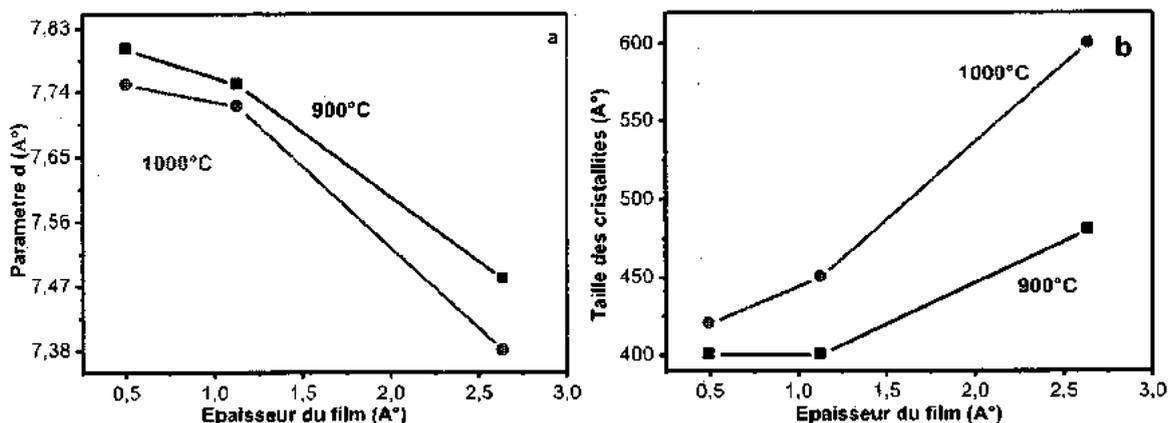


Figure III.12 : Evolution de : a) paramètre  $d$ , b) la taille des cristallites apparent avec la température de recuit et l'épaisseur des films de Cr.

### III.2.4 Caractérisations mécaniques

#### - Contraintes résiduelles

Dans cette partie nous allons étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés mécaniques des revêtements de Cr (pour différentes épaisseurs).

L'épaisseur est l'un des paramètres pouvant influencer sur le niveau de contraintes dans les couches minces. Ces contraintes résiduelles apparaissent durant le refroidissement au cœur des films déposés sur le substrat, l'apparition de ces dernières, est due à la différence du coefficient d'expansion thermique entre le film et le substrat. Ces contraintes entraînent l'apparition des fissures, des craquelures et elles peuvent conduire à un délaminage du revêtement (dans le cas de contraintes plus importantes). Un revêtement trop contraint se comportera très mal et s'endommagera très vite durant les applications industrielles. Nous pouvons donc vérifier que des épaisseurs de l'ordre du micron ne présentent pas de contraintes susceptibles d'entraîner le décollement de ces revêtements. Pour ce fait, nous avons réalisé des dépôts de Cr avec une vitesse de dépôt uniforme.

Nous remarquons que les contraintes résiduelles se relaxent et se stabilisent (à 0.5GPa) à partir de l'épaisseur de 1 $\mu$ m. Généralement, les contraintes dans les films de Cr sont faibles et cela pourrait s'expliquer par la présence massive d'oxygène dans les couches superficielles. Selon *Nouveau et al.* [14], La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à un effet d'ombrage. Ce dernier est responsable de la création de vides inter-colonnaires qui relaxent la contrainte. En effet, *Hones* [15] a schématisé ce processus comme le passage de la croissance de colonnes cylindriques vers des colonnes coniques induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Fig.III.13.b).

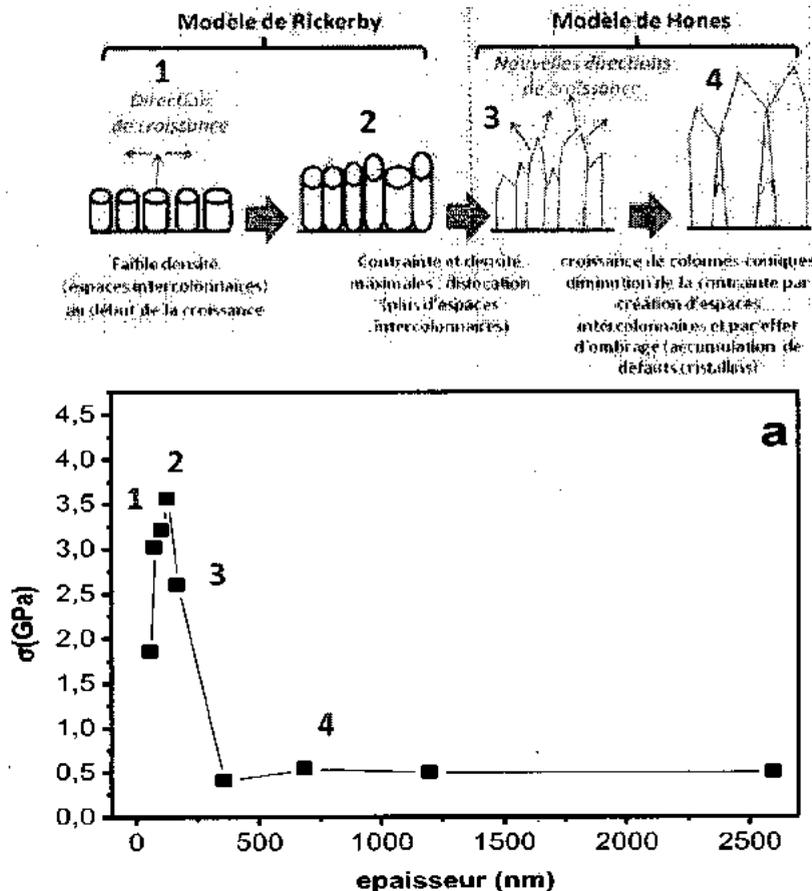


Figure III.13 : a) Contrainte résiduelles en fonction de l'épaisseur des couches de Cr, b) Modèle de croissance des couches selon Hones et Rickerby [15, 1].

### - Dureté et module de Young

L'optimisation des propriétés mécaniques des couches minces métalliques nanostructures s'avère très importante, compte tenu de leur application sévère dans l'industrie. La dureté et le module de Young des films semblent être à priori les principales caractéristiques des revêtements que nous devons optimiser pour espérer améliorer leur résistance à l'usure.

L'évolution des courbes de dureté des revêtements de Cr (à différentes épaisseurs) en fonction de la température de recuit présente une allure similaire (Fig.III.14.a). L'évolution de la courbe de dureté commence par une légère croissance, suivie d'une augmentation brutale entre 800 et 900°C (qui peut atteindre une valeur maximale de l'ordre de 25GPa dans le cas de 2.64 $\mu$ m), et d'une faible décroissance entre (900 et 1000°C).

La faible augmentation de la dureté entre (6GPa correspondant au chrome massif avant recuit et 8GPa à 700 - 800°C est due probablement à la formation de l'oxyde de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui se

stabilise principalement à 800°C. Nous pouvons donc supposer que la dureté en surface dans cet intervalle de température est liée à la présence de ce composé.

L'évolution brutale de la dureté (pour les trois cas d'épaisseurs) entre 800 et 900°C, s'explique par la formation des carbures binaires de chrome, en particulier  $Cr_7C_3$  (qui est le plus dur carbure de Cr, et qui est détecté par DRX (Fig.III.9)). Ce que nous pouvons retenir durant le premier domaine de recuit réside dans le rapprochement des valeurs de dureté pour les trois cas d'épaisseurs. Par contre dans le deuxième domaine de recuit, il existe un écart important entre les valeurs de dureté suivant l'augmentation de l'épaisseur (12GPa, 18GPa et 25GPa). La figure III.13.b confirme cette élévation de propriétés en mettant en évidence l'augmentation du module de Young apparent de Cr qui passe de 250 à 330GPa quand l'épaisseur de la couche mince passe de 0.5 à 2.64µm à la température 800°C. Ceci peut s'expliquer par la faible densité (cas de la faible épaisseur du dépôt) à cause de la diffusion importante surtout à travers des joints de grain (Fig.III.10), et la rapidité de la réaction (des éléments constituant ces échantillons) qui s'achève rapidement dans le cas de l'échantillon à 2.64µm d'épaisseur.

Quant à la diminution de la dureté entre 900 et 1000°C, elle est due probablement à la présence d'un accès de C, et suite à la diffusion du Fe et la formation de carbures binaires  $Cr_{23}C_6$  et des carbures ternaires  $(Cr, Fe)_7C_3$  qui sont moins durs que le carbure  $Cr_7C_3$ .

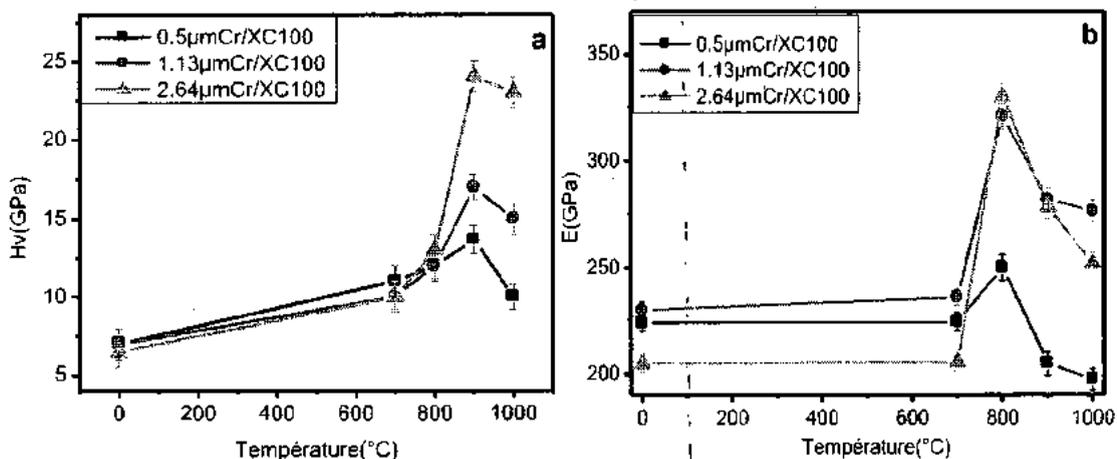


Figure III.14 : Evolution de : a) la dureté, b) le module de Young en fonction de la température de recuit des couches de Cr.

L'effet de l'épaisseur est important, compte tenu de la charge utilisée  $P = 10g$  qui est assez petite. La variation de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration des échantillons de Cr à 900 °C (Fig.III.15) montre que la dureté croit jusqu'à la valeur maximale ( $H = 12GPa$ ,  $18GPa$  et  $25GPa$ ). Puis, elle reste constante dans une plage d'épaisseurs 250, 400 et 750 nm respectivement

dans les cas des échantillons à 0.5, 1.13 et 2.64 $\mu\text{m}$ . Elle décroît ensuite, graduellement jusqu'à la valeur de 10 GPa (valeur correspond à celle du substrat XC100). Ce qui explique la formation des carbures de chrome dans cette partie de dépôt par la diffusion de C et l'augmentation de la résistance à la pénétration dans cette zone du film. Cependant la cause la plus probable à la diminution des propriétés mécaniques c'est l'appauvrissement en C dans le substrat suite à la diffusion de celui-ci vers le film et la formation des carbures.

Ceci provoque la formation d'une zone interfaciale fragile entre le revêtement et le substrat qui est constitué d'une matrice ferritique pauvre en carbone. *Gheriani et al.* [16] ont trouvé que la dureté des films de Cr croit progressivement avec l'augmentation du taux de diffusion de C de substrat vers les films de Cr durant le recuit thermique. *Burgess et al.* [17] ont montré aussi que la dureté baisse rapidement avec l'augmentation de la porosité et les microfissures dans la structure des revêtements des composés réfractaires.

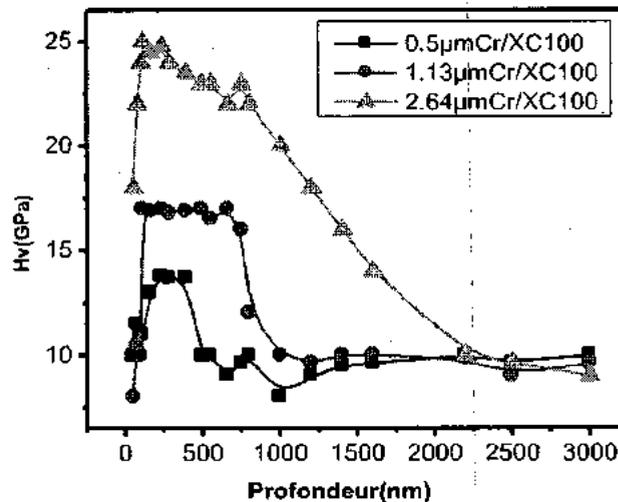


Figure III.15 : Evolution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration des couches de Cr.

### III.2.5 Conclusion

Nous avons montré dans cette partie que le substrat d'acier XC100 à l'état brut est constitué de ferrite et de perlite. La phase  $Fe\alpha$  subit une transformation en  $Fe\gamma$  durant le chauffage entre [900, 1000°C], cependant la cémentite ( $Fe_3C$ ) se dissout dans l'austénite ainsi obtenue et durant le refroidissement, la globalité de cette austénite se transforme en ferrite, néanmoins, une petite quantité de ce dernier reste sans transformation (c'est l'austénite résiduelle).

Nous avons établi que les films de chrome sont constitués de phases polycristallines avec des grains fins de l'ordre nanométrique.

Nous avons constaté, après traitements thermiques, que les comportements : structural et mécanique s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur et la concentration du carbone.

Suite à la diffusion de carbone des substrats dans la couches de chrome sous l'effet thermique, il se forme le carbure binaire  $Cr_7C_3$  à 800°C, qui se transforme à 1000°C en carbures ternaire  $(Cr, Fe)_7C_3$ , grâce à la diffusion du fer. Le carbure  $Cr_{23}C_6$  apparait seulement à  $T \geq 900^\circ C$ .

La dureté mesurée par nanoindentation, croit avec l'élévation de la température en passant de 12GPa (à 800°C) à son maximum 25GPa (à 900°C) et puis décroît suite à la diffusion du Fe et la formation de  $(Cr, Fe)_7C_3$  à 1000°C.

Le module de Young mesuré est en bon accord avec les résultats obtenus en dureté, et nous pouvons alors dire que l'élasticité dépend fortement des états structuraux des films de chrome.

### III.2 Formation des revêtements de nitrures de chrome

Les revêtements de nitrures de type CrN et Cr<sub>2</sub>N sont des phases cristallisées du système Cr-N. Dans ce système, il se trouve que la phase Cr<sub>2</sub>N a suscité beaucoup d'intérêt pour les applications tribologiques, mais la phase CrN est le meilleur candidat compte tenu de sa grande dureté, sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et fait l'objet de très nombreux travaux [18].

Dans cette deuxième partie du chapitre III, nous avons considéré les caractérisations structurales par DRX, EDS et XPS, mécaniques (dureté, module de Young et contraintes résiduelles) et tribologiques, sur des couches minces de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposées sur des substrats XC100 par pulvérisation cathodique magnétron R.F.

#### III.2.1 L'influence du pourcentage d'azote

Pour déterminer les concentrations précises d'obtention des deux phases de nitrures de chrome, nous avons réalisé une série de dépôts de Cr-N sur (Si) en parallèle avec XC100. En faisant varier le pourcentage d'azote dans la mixture du gaz utilisé dans le plasma (5, 10, 15, 20, 25 et 30 % N<sub>2</sub>). Les autres paramètres de dépôts ont été fixés et ils sont résumés dans le tableau III.3. (On rappelle aussi que les dépôts ont été réalisés à une température de 200°C)

**Tableau III.3 :** Conditions opératoires des dépôts de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> obtenus par pulvérisation magnétron R.F avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.

<b>Pourcentage (Ar, N<sub>2</sub>)</b>	(70 %, 30 %), (75 %, 25 %), (80 %, 20 %), (85 %, 15 %), (90 %, 10 %), (95 %, 5 %).
<b>Tension appliquée à de la cible de chrome</b>	- 900 V
<b>Distance cible-substrat</b>	80 mm
<b>Puissance appliquée à la cible de chrome</b>	650 W
<b>Temps de dépôt</b>	120 mn.
<b>Pression de travail</b>	0.4 Pa.
<b>Substrats</b>	Si <100>, XC100.
<b>Décapage cible et substrat (Si, XC100)</b>	5 mn

##### III.2.1.1 Caractérisations structurales

Pour déterminer les conditions d'obtention des nitrures de chrome (CrN, Cr<sub>2</sub>N), nous avons réalisé une série des dépôts en faisant varier le pourcentage d'azote (5, 10, 15, 20, 25 et 30 % N<sub>2</sub>), à cause de son rôle important dans l'obtention de ces nitrures de chrome. Sur la figure III.16, nous avons représenté les spectres EDS d'une couche de CrN (à 20 % N<sub>2</sub>) et d'une couche de Cr<sub>2</sub>N (à 10

%N<sub>2</sub>). D'après cette figure nous constatons la présence des éléments : Cr, N et O avec les raies K $\alpha$  de l'azote à 0.390 KeV, d'oxygène à 0.52 KeV, et ceux du chrome (L $\alpha_1, 2$ ) à 0.573 et 0.500 KeV.

Nous remarquons la présence accrue de carbone dans nos films. Ceci est dû, probablement à la mauvaise qualité de l'huile des pompes à vide. On ne fait pas cas de cette présence du carbone, en supposant que son effet sur les propriétés des films est négligeable.

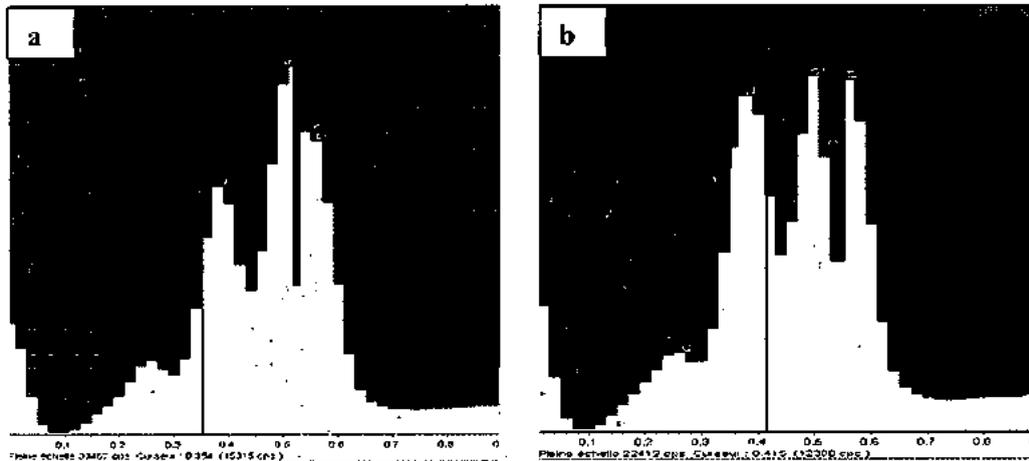


Figure III.16 : Spectre EDS (5KV) des couches de : a) Cr<sub>2</sub>N (10% N<sub>2</sub>), b) CrN (20 %N<sub>2</sub>).

L'aire de ces pics va nous permettre de calculer la composition de ces films (Tab.III.4).

Tableau III.4 : Compositions et épaisseurs des revêtements des dépôts de CryNx en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

% N <sub>2</sub> dans le plasma	Epaisseur (µm)	% at. N	% at. Cr	% at. O	N/Cr
5	1.30	14.3	82.6	3.1	0.17
10	1.24	31.3	74.0	4.7	0.49
15	1.15	42.0	65.3	2.7	0.59
20	0.96	48.5	49.5	2.0	0.98
25	0.90	50.0	47.7	2.3	1.05
30	0.87	54.1	42.7	2.2	1.26

D'après le tableau III.4, les analyses montrent que le taux d'oxygène ne dépasse pas 5 % at., ce qui est relativement acceptable pour un vide secondaire réalisé à 10<sup>-7</sup> mbar. Nous remarquons que l'augmentation du pourcentage d'azote s'accompagne d'une augmentation de la teneur en azote dans le revêtement Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et d'une diminution de la teneur en chrome. Et nous obtenons un rapport de (0.49 = 0.5) pour 10 % d'azote dans le plasma qui correspond à la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N et une stœchiométrie (N/Cr = 0.98 ≈ 1) à partir de 20 %N<sub>2</sub> de la phase cubique de CrN. Ces résultats confirment ceux trouvés dans les littératures [1, 2, 19, 20]. A partir de 25 %N<sub>2</sub>, nous

obtenons des couches de  $Cr_xN_y$  légèrement sur-stœchiométriques avec des rapports N/Cr (1.05 pour 25 % $N_2$ ; et 1.26 pour 30 % $N_2$ ), et nous constatons alors que la composition de ces couches accompagnées par une contamination par l'oxygène, diminue avec l'élévation de la pression d'azote dans le plasma. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma conduit à une chute de l'épaisseur de ces couches, ce qui affecte alors la vitesse de déposition des revêtements. Ce phénomène a été expliqué par l'auteur [20], par l'effet des ions d'azote qui sont les plus légers et les plus pulvérisés dans le plasma. Dans le cas du dépôt de  $Cr_xN_y$ , ce phénomène induit à une chute de la vitesse de dépôt lorsque le flux des ions d'azote au voisinage du substrat augmente, ceci élève l'énergie de ces espèces ioniques par rapport aux particules de Cr, ce qui entraîne le phénomène de re-pulvérisation des atomes des films.

Par ailleurs, des analyses par XPS (Fig.III.17) ont été également réalisées sur des films déposés avec 10 et 20 % $N_2$  dans le but de confirmer la formation des deux types de nitrures  $CrN$  et  $Cr_2N$  et de vérifier la contamination des couches. D'après cette figure, nous constatons que les couches déposées sont moins polluées, car elles contiennent environ 5% at. d'oxygène, ce qui est presque négligeable.

Nous constatons aussi, que les rapports N/Cr sont de l'ordre de 0.54 et 0.98, ces rapports sont proches de ceux obtenus par l'analyse EDS (0.49 et 0.98), et ils correspondent alors respectivement aux phases  $Cr_2N$  et  $CrN$ .

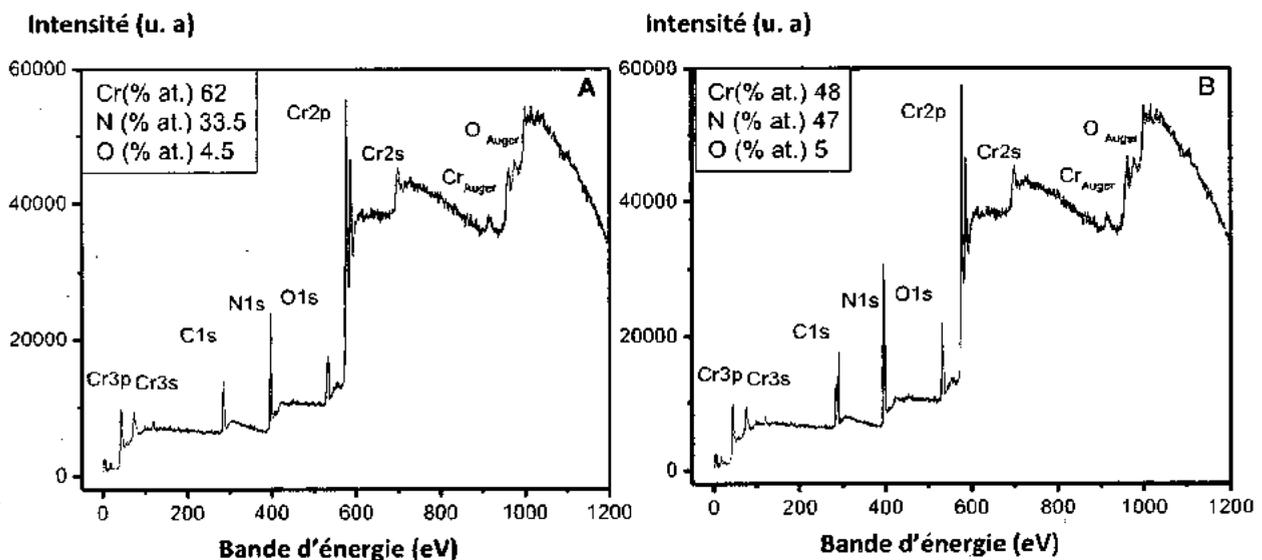


Figure III.17 : Spectre général de surface des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma : A) 10 % $N_2$  et B) 20 % $N_2$ .

Sur la figure III.18, nous constatons aussi, que l'intensité du pic N1s (situé à 396.8 eV) est plus élevée dans le cas de la couche déposée à 20 %N<sub>2</sub>, d'après certaines études antérieures [1, 21] cette position correspond à la phase CrN. Nous pouvons dire d'après ce résultat, que la phase CrN est majoritaire dans les deux cas. En effet, la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N n'existe pas seule dans le film déposé à 10 %N<sub>2</sub>, mais en coexistence avec la phase cubique CrN. En revanche le film déposé à 20 %N<sub>2</sub> présente une stœchiométrie de la phase CrN.

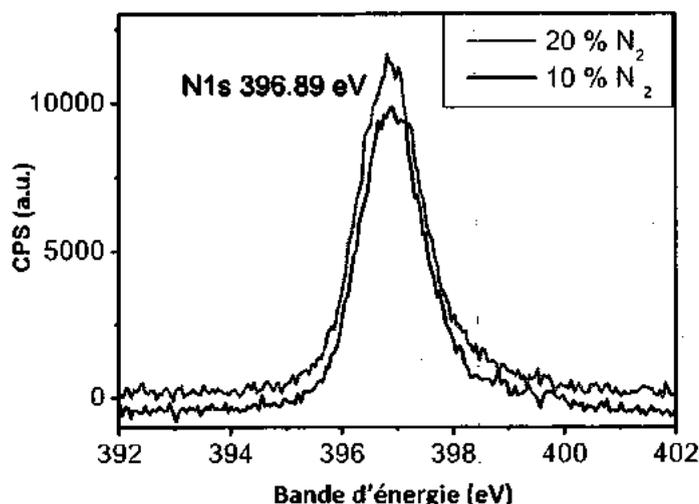


Figure III.18 : Énergie de liaison par XPS de N 1s des couches déposées à différents pourcentages d'azote dans le plasma

Afin de mettre en évidence l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur la structure cristalline, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des couches minces de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> (Fig.III.19). En plus des pics de Feα du substrat XC100, l'analyse des spectres de diffraction X, révèle dans le cas des couches déposées à 5 %N<sub>2</sub>, l'existence d'un large pic (110) de chrome pur à 51.8° en parallèle avec celui (200) de Cr<sub>2</sub>N. Lorsque nous introduisons 10 % de N<sub>2</sub> dans le plasma, nous obtenons alors les pics (111), (211) et (112) de la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N (JCPDS 035 0803) accompagnés du pic (200) de la phase CrN. A 15 %N<sub>2</sub>, la coexistence des deux phases de nitrides de chrome Cr<sub>2</sub>N (111) et CrN (200) s'est faite remarquée avec des intensités similaires. Dans le cas de 20 %N<sub>2</sub>, nous obtenons une cristallisation de la phase CrN selon les orientations (111) à 42.8° et (200) à 49.8°.

Notons, que les positions de ces pics se sont déplacées vers des valeurs (2θ) plus grandes (JCPDS 001 65) à cause de la sur-stœchiométrie des couches aux atomes d'azote au cours de leur diffusion en insertion dans le chrome (N/Cr ≥ 1). Et enfin, dans le cas de 25 %N<sub>2</sub>, un pic large,

légèrement traduit vers les grands angles, est obtenu à  $44.8^\circ$ . Ce pic peut provenir de cristallisation de la couche CrN selon l'orientation (111).

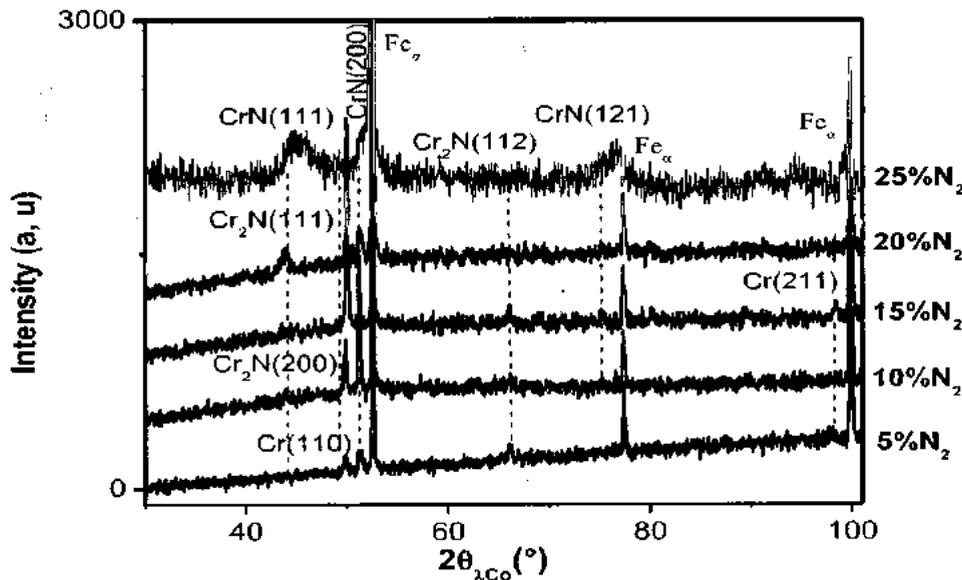


Figure III.19 : Spectre DRX des films de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposés avec différents pourcentages d'azote dans le plasma.

Par ailleurs, une étude morphologique par microscopie à force atomique (A.F.M) et des observations micrographiques des surfaces et des coupes transversales (au M.E.B) des couches de Cr<sub>2</sub>N (à 10 %N<sub>2</sub>) et CrN (à 20 %N<sub>2</sub>) (Fig.III.20), ont montré que la couche CrN présente une structure colonnaire dense et homogène, qui correspond selon le modèle de Mahieu [22] à la structure de la *zone I*.

En revanche, nous observons la présence de quelques microparticules dans le cas de la couche Cr<sub>2</sub>N, qui correspond à la *zone II* selon le modèle de structure de Mahieu [22]. La présence de ces microparticules dans cette couche (Cr<sub>2</sub>N) augmente la rugosité de sa surface et la couche de Cr<sub>2</sub>N révèle un état de surface rugueux ( $Ra = 56.39$  nm) avec un début des têtes de grains coniques. Lorsque nous avons augmenté la quantité d'azote dans le plasma à 20 %, l'état de surface devient moins rugueux ( $Ra = 17.49$  nm) caractérisé par des grains larges. Nous pouvons alors dire que la rugosité RMS ( $Ra$ ) diminue et passe de 56.39 nm à 17.49 nm respectivement pour 10 et 20 %N<sub>2</sub>. Ces résultats ont été également observés par [1, 23] et ont expliqué l'augmentation de la rugosité par la présence de ces particules en surface.

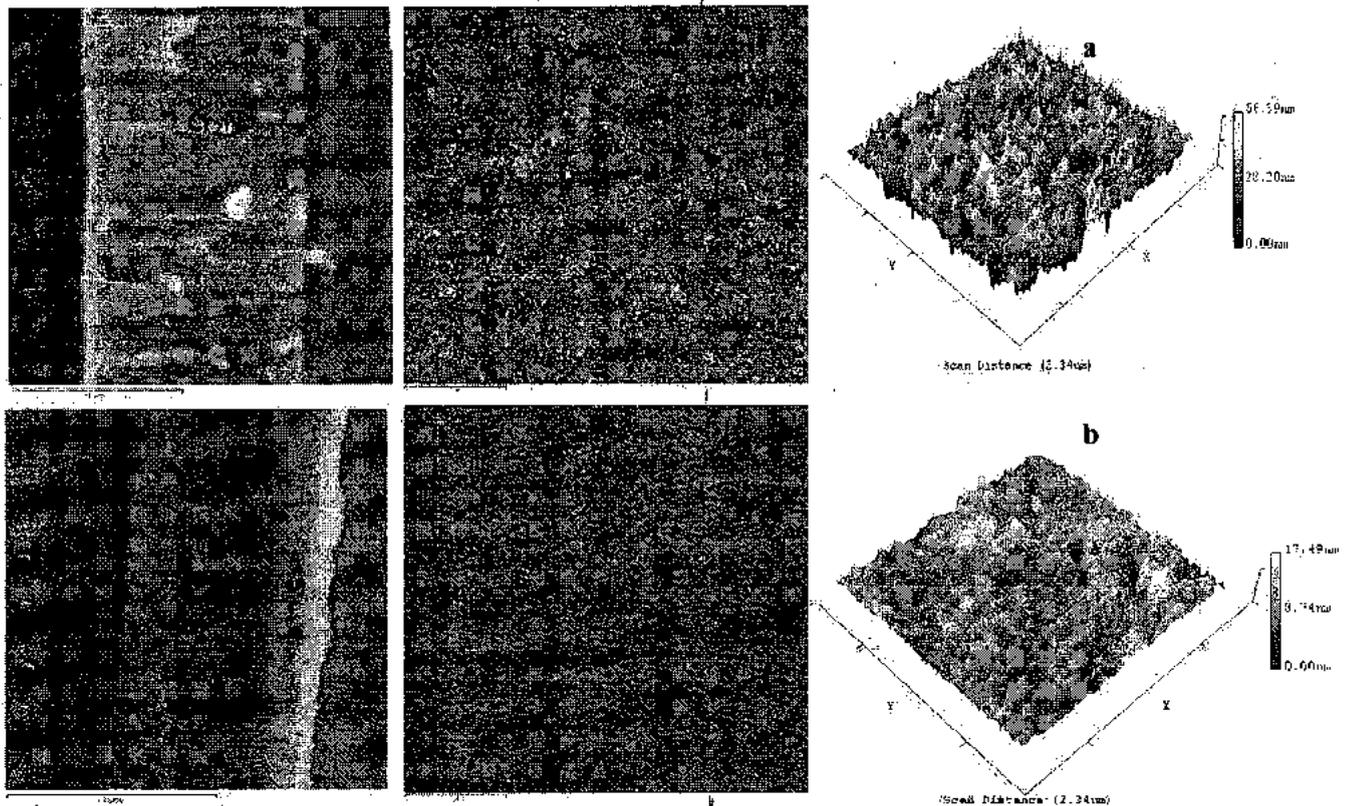


Figure III.20 : Images d'A.F.M et de M.E.B de la surface et de la coupe transversale des couches : a) 10 % N<sub>2</sub> et b) 20 % N<sub>2</sub> dans le plasma.

### III.2.1.2 La taille des grains et paramètre de maille

Nous avons ensuite calculé la taille des cristallites et le paramètre de maille en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (Fig.III.21) à partir de la position angulaire de la raie (200) de la phase cubique CrN.

Nous constatons d'après cette figure que la taille des grains des revêtements croit d'abord graduellement de 26.25 nm à 29.5 nm quand le pourcentage d'azote dans le plasma passe de 5 à 10 %N<sub>2</sub>. Puis elle décroît jusqu'à la valeur de 26 nm à 20 %N<sub>2</sub>. Zairi [20] observe aussi que la taille des colonnes formant les couches de Cr-N devient plus grosse et plus larges et l'état de surface est trouvé moins rugueux avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma sur des couches de CrN déposées par pulvérisation cathodique de magnétron. Cette diminution de la taille des grains (à 20 %N<sub>2</sub>) peut s'expliquer par la cristallisation de la couche CrN suivant l'orientation (200) et aussi par la diminution du taux de pulvérisation des atomes de chrome avec l'augmentation de la pression d'azote dans le plasma.

Comme, nous constatons aussi une augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma, cette augmentation peut s'expliquer par l'insertion des atomes d'azote dans le chrome. Ce paramètre de maille est plus grand que celui de Cr massif ( $a = 0.4130 \text{ nm}$ ) [1]. Nous pouvons estimer que cette augmentation du paramètre est due aux contraintes résiduelles qui s'exercent sur les couches minces. Ce résultat est justifier par le déplacement des pics de DRX vers les angles les plus grands et la formation des couches sous contraintes. Le même résultat est obtenu sur des couches de ZrN déposées par pulvérisation cathodique R.F [24].

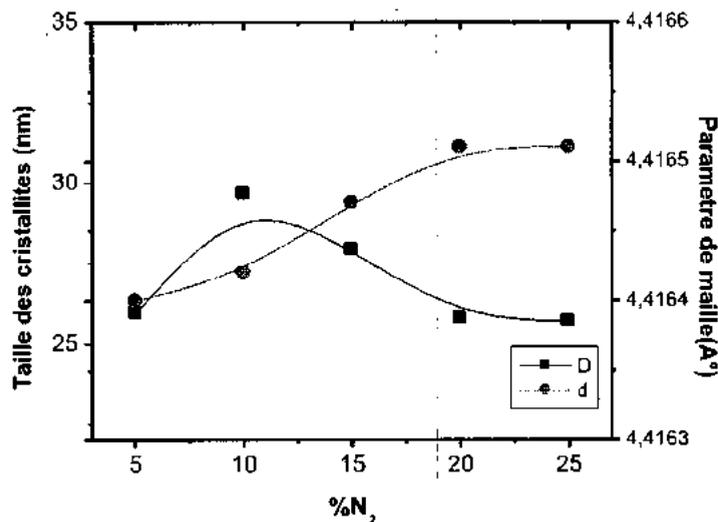


Figure III.21 : Evolution de la taille des cristallites et de paramètre de maille de la raie CrN(200) avec le pourcentage d'Azote dans le plasma.

### III.2.1.3 Caractérisations mécaniques

#### - Contraintes résiduelles

Les propriétés mécaniques (contraintes, dureté et module de Young) varient en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma en relation directe avec les phases en présence dans les couches déposées et leur morphologie.

Sur la figure III.22, nous avons présenté l'évolution des contraintes résiduelles compressives des couches déposées en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. Nous remarquons, que les couches de Cr pur sont sous contraintes de tension (0.8GPa). Ces contraintes changent de signe pour devenir des contraintes compressives et ce avec l'addition d'azote à la composition des films de Cr. Ceci est essentiellement dû au changement de structure au sein des couches étudiées. En effet, l'ajout d'azote de 5 à 10 % à des couches très riches en Cr nous laisse remarquer une augmentation des contraintes résiduelles qui passent de -0.5 à -1.5GPa quand le pourcentage

d'azote varie entre 5 et 10 %. Par contre, entre 10 et 15 %N<sub>2</sub> où la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N se stabilise, les contraintes résiduelles atteignent la valeur -2GPa. A 20 %N<sub>2</sub> où la phase CrN est présente, nous observons une légère augmentation de ces contraintes de l'ordre de -1.8GPa. Nos résultats se rapprochent de ceux trouvés par des études antérieures [1, 20, 25]. Alors que pour des pourcentages d'azote entre 20 et 30 %N<sub>2</sub>, où la phase cubique CrN est prédominante, nous observons encore un faible accroissement de contraintes de l'ordre de -1.7GPa. Ce peut être expliqué par la faible densification des couches déposées et l'insertion des atomes d'un excès d'azote dans ces couches.

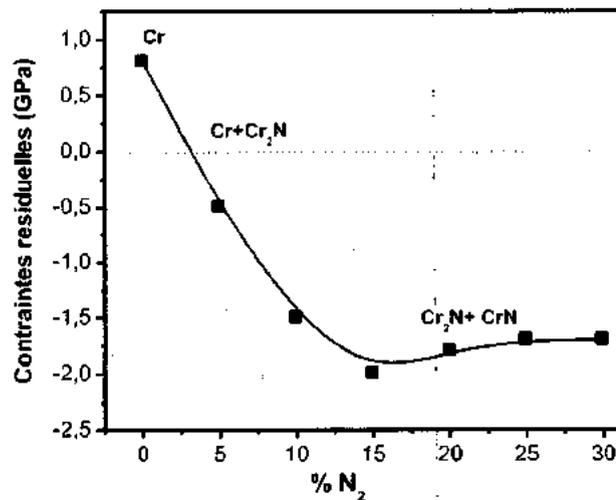


Figure III.22 : Contraintes résiduelles compressive de couches minces de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

#### - Dureté et module d'Young

Les mesures de la dureté et du module de Young en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (ayant un effet direct sur la composition chimique des couches) sont présentées sur la figure III.23.

Il faut signaler d'abord que la dureté et le module de Young du Cr pur sont respectivement (6.2 et 290GPa). Les valeurs de la dureté des nitrures de chrome déduit par les mesures de la nanoindentation, rapporté par la littérature varient de 19 à 30GPa [26], ces valeurs dépend du mode de préparation, de la technique de mesure, du rapport N/Cr, de la taille de grains, des contraintes résiduelles et de la texture des échantillons.

Dans notre cas, nous remarquons que ce module de Young prend une valeur proche de celle des nitrures de Cr formé après l'addition de 5 %N<sub>2</sub> d'azote (E = 296GPa). A 10 %N<sub>2</sub> où une solution solide de composition proche de la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N (avec un rapport de N/Cr ≈

0.5), la dureté atteint une valeur de l'ordre de 20GPa avec un module de Young de 297GPa. Par contre, lorsque nous ajoutons de l'azote (15 à 20%), la dureté et le module de Young de la couche de  $Cr_xNy$  prennent respectivement les valeurs (23 et 304GPa ; 25 et 300GPa), suite à la transformation graduelle de la phase amorphe (Cr,  $Cr_2N$ , CrN) à la phase cristalline cubique CrN. Et enfin à 25 % $N_2$ , la dureté décroît à cause de la faible densification des couches et atteint la valeur de 18GPa avec un module de Young égal à 300GPa. Les résultats que nous avons obtenus sont proches de ceux des auteurs [15, 27], par contre une étude menée par l'auteur [1] a montré que pour 15 % $N_2$  (correspondant à la phase hexagonale) la dureté est de l'ordre de 33GPa. Cette différence peut s'expliquer par les conditions de dépôt de ces couches et la technique de mesure utilisée.

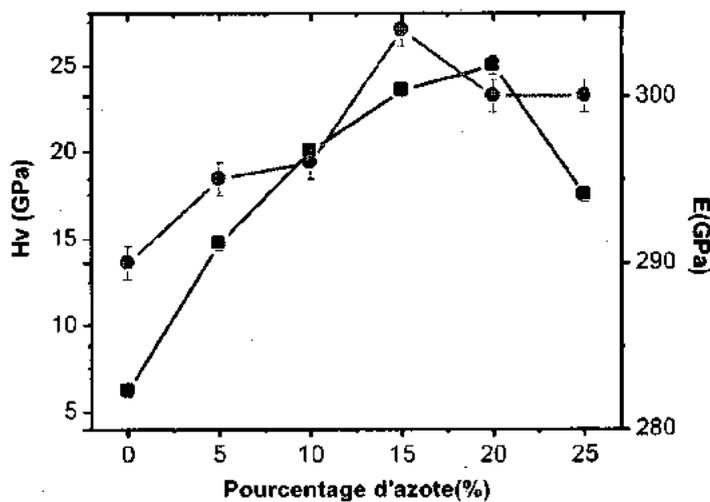


Figure III.23 : Dureté et module de Young des couches minces de  $Cr_xNy$  en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Pour mettre en évidence la relation existant entre la dureté et la contrainte résiduelle, nous avons présenté sur la figure III.24 l'évolution de la dureté et du module de Young des couches minces de CrN en fonction de la contrainte résiduelle. Nous constatons alors que la dureté et le module de Young augmentent avec la contrainte résiduelle. L'augmentation du module de Young pour une composition chimique proche de la composition stœchiométrique CrN peut être expliquée aussi par la disparition progressive de l'orientation préférentielle (200) de  $Cr_2N$  et la cristallisation de la couche CrN suivant le plan (111). Puisque le module de Young du plan (200) de  $Cr_2N$  est supérieur au module de Young du plan (111) de CrN.

**Remarque**

Les forces de liaison dépendent des paramètres tels que la composition chimique, la concentration des lacunes d'azote pour un état moins stoechiométrie  $y < 1$  et des interstitiels pour un état sur-stoechiométrie d'azote dans la maille cristalline.

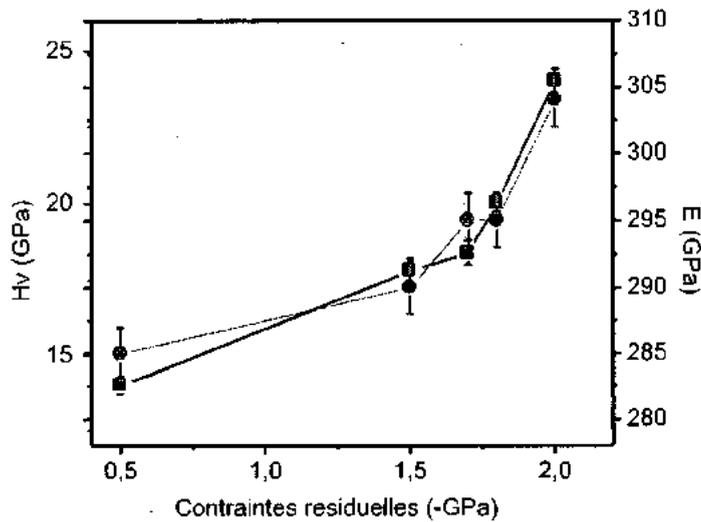


Figure III.24 : Dureté et module de Young des couches minces de CrxNy en fonction de la contrainte résiduelle.

**III.2.1.4 Comportement tribologique**

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier le comportement tribologique (coefficient de frottement et usure) des revêtements de CrxNy caractérisés précédemment à différents pourcentages d'azote dans le plasma, et de trouver la corrélation entre les propriétés mécaniques et la résistance à l'usure.

Sur la figure III.25 qui représente l'évolution du coefficient de frottement des deux couches Cr<sub>2</sub>N et CrN en fonction de la distance parcourue lors de l'essai, nous constatons que le coefficient de frottement instantané évolue en fonction de la longueur de la trace : en effet, toute évolution de ce coefficient de frottement au cours de l'essai est synonyme de modifications dans la zone de contact; il s'ensuit que le suivi minutieux de la mesure du coefficient de frottement au cours de l'essai est susceptible de nous renseigner sur le mécanisme de dégradation à grand débattement (participation du milieu lubrifiant comme un troisième corps).

Une première analyse de ces résultats montre que le coefficient de frottement augmente dès les premiers cycles de frottement pour les deux revêtements étudiés : il s'agit de la période de transition correspondant aux oxydes de chrome qui se forment superficiellement. Par la suite, après être passé par un maximum (fin de la période transitoire que nous nommerons simplement

par la suite « transition »), ce coefficient se stabilise après un certain nombre de cycles variable selon l'état de surface et les paramètres de chargement. Donc, nous obtenons des C.O.F compris entre 0.51 et 0.65. Les C.O.F sont dépendants des phases formées au sein de ces couches. En effet, nous constatons que le coefficient le plus élevé est obtenu pour une quantité de 10 % d'azote et qui correspond à la phase hexagonale  $Cr_2N$ . Zhou et al. [28] ont montré que le C.O.F de telles couches de nitrures de chrome testées contre une bille en  $Si_3N_4$  est de l'ordre de 0.51 à 0.66 sans lubrification et à température ambiante.

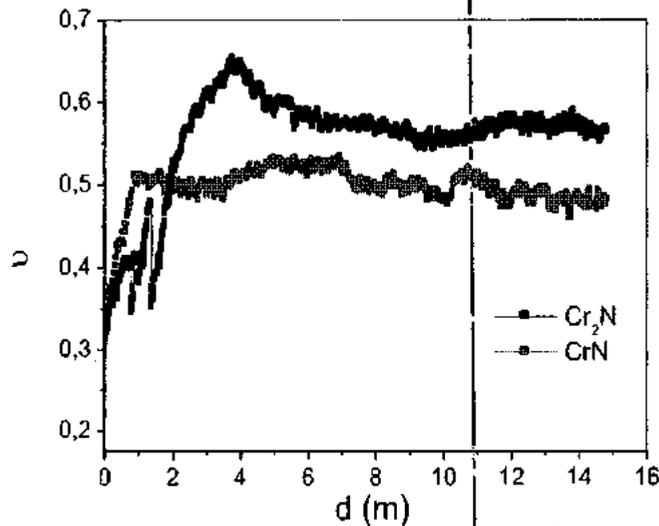


Figure III.25 : Coefficient de frottement des couches minces de  $Cr_xN_y$  en fonction de la distance parcourue.

Sur le tableau III.5, nous avons présenté les résultats des tests de frottement pour différents revêtements dans le but de mettre en évidence l'influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur l'adhérence de ces derniers tout en donnant des observations sur les traces de scratch.

Tableau III.5 : Influence du pourcentage d'azote dans le plasma sur l'adhérence des échantillons de Cr/XC100.

(%N <sub>2</sub> )	Epaisseur (µm)	Lc <sub>1</sub> -Lc <sub>2</sub> (N)	C.O.F	Observations Scratch-test
0	2.64	14.8-21	0.58	Ecaillages ductile interfaciaux + Ecaillages le long de la trace
5	1.30	14-28	0.59	Ecaillages importants le long de la trace + des fissures au bord de la trace.
10	1.24	13-32	0.6	Ecaillages importants + oxydation.
15	1.15	13-38	0.65	Ecaillages importants tout le long de la trace + oxydation.
20	1.10	11-28	0.51	Ecaillages ductile + Ecaillages le long de la trace.
25	0.96	11-20	0.52	Ecaillages ductile + Ecaillages le long de la trace

Les traces de scratch sur les surfaces de ces films ont été observées par M.E.B et analysées par EDS pour vérifier l'état de dégradation des revêtements. Sur la figure III.26.a, nous constatons que la couche déposée à 10 %N<sub>2</sub> (correspondant à la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N) présente un délaminage total du film à l'intérieur et aux bords des traces de frottement, et nous ne détectons que la présence du fer relatif au substrat XC100 et de l'oxygène au niveau de ces zones d'endommagement, preuve de leur oxydation. Ceci est en liaison directe avec l'état de surface de ces couches malgré ses propriétés mécaniques (H = 20GPa et E = 297GPa) et un état de contraintes internes de compression de l'ordre de  $\sigma = -1.5$ GPa.

En revanche, l'endommagement des films déposés à 20 %N<sub>2</sub> (correspondant à la stoechiométrie en azote de la phase cubique CrN) est moindre, car nous ne détectons que des écailllements très locaux dans les traces de frottement correspondantes. D'après certaines études [14], les couches de CrN ont un coefficient de frottement plus faible et un comportement d'usure mieux que celui de Cr<sub>2</sub>N.

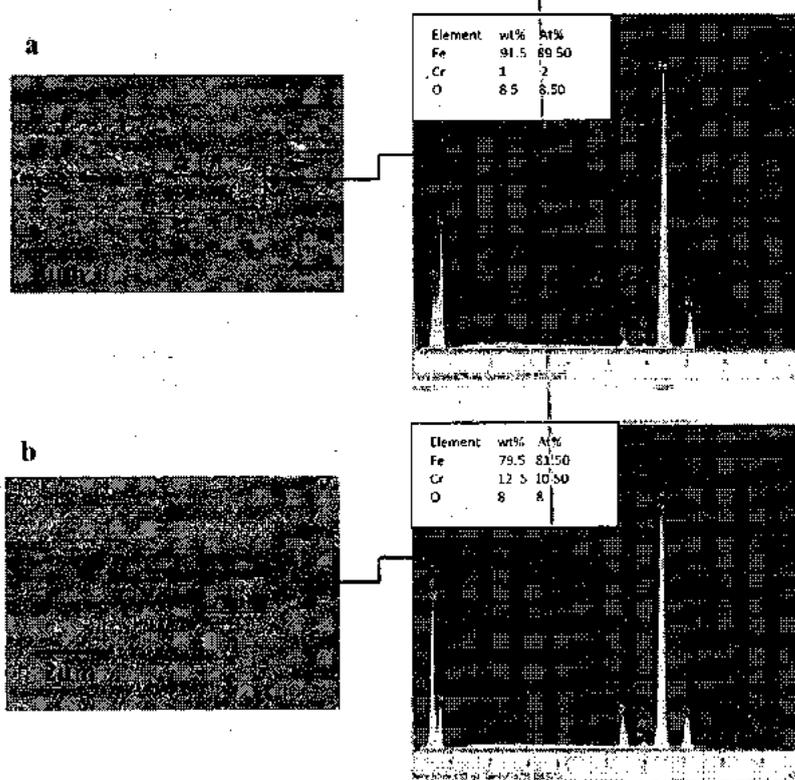


Figure III.26 : Analyse par EDS et WDS des résidus obtenus au fond de la trace d'usure effectuées sur les couches déposées à : a) 10 %N<sub>2</sub>, b) 20 %N<sub>2</sub> sur l'acier XC100.

### III.2.2 Influence de l'épaisseur des films

#### III.2.2.1 Caractérisation structurales

L'épaisseur des films est un paramètre très important. En effet, le niveau de contrainte, la structure des films, la dureté et la résistance à l'usure varient sensiblement avec l'épaisseur [4]. Plusieurs études ont montré l'effet de ce paramètre sur la structure, les propriétés mécaniques et tribologiques [29, 30, 31, 32] des revêtements. Alors, nous nous sommes intéressés par l'étude de l'effet de ce paramètre sur les différentes propriétés des couches CrN (20 %N<sub>2</sub>) et Cr<sub>2</sub>N (10 %N<sub>2</sub>). Pour ce fait, nous avons présenté sur le tableau III.6, toutes les conditions expérimentales concernant cette étude.

**Tableau III. 6 :** Conditions opératoires des dépôts de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

<b>Pourcentage (Ar, N<sub>2</sub>).</b>	(80 %, 20 %), (90 %, 10 %)
<b>Tension appliquée à la cible de chrome</b>	-900 V
<b>Distance cible-substrat</b>	80 mm
<b>Puissance appliquée à la cible de Cr</b>	650 W
<b>Temps de dépôt</b>	20, 30, 60, 90, 120 et 180 (mn).
<b>Pression de travail</b>	0.4 Pa.
<b>Substrats</b>	Si <100>, XC100.
<b>Décapage cible et substrat (Si, XC100)</b>	5 mn

Suite à chaque opération de dépôt, des mesures d'épaisseurs de couches obtenues ont été effectuées pour déterminer la vitesse de dépôt du Cr et du Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>. Nous constatons d'après la figure III.27, que la vitesse de dépôt du Cr pur est la plus élevée et elle est de l'ordre de 21.11 nm/min. Cette vitesse diminue avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le plasma ; en effet, nous remarquons que cette vitesse dans le cas des films de Cr<sub>2</sub>N est de l'ordre de 12.35 nm/min, par contre celle de CrN est de l'ordre de 11.07 nm/min. Signalons, que ces valeurs de vitesse sont différentes de celles trouvées par certaines études antérieures [1, 20]. Cette différence est due probablement aux différentes modifications effectuées sur le bâti de pulvérisation R.F comme l'ajout d'un deuxième magnétron, l'annulation du système de rotation pour le port-substrat, la vitesse de pompage etc.

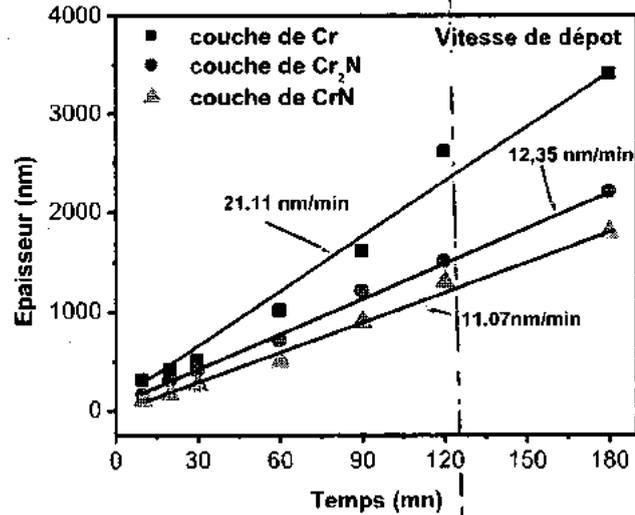


Figure III.27 : Variation de l'épaisseur en fonction du temps de dépôts des films de Cr, CrN et Cr<sub>2</sub>N.

A l'aide de l'aire des pics des spectres EDS, nous avons pu calculer la composition chimique des couches Cr<sub>2</sub>N et CrN. Les résultats sont présentés sur le tableau III.7.

Tableau III.7 : L'épaisseur et la composition chimique des films de Cr<sub>2</sub>N et CrN.

Temps. de dépôt (min)	CrN					Cr <sub>2</sub> N				
	Épaisseur (nm)	Cr	N	O	N/Cr	Épaisseur (nm)	Cr	N	O	N/Cr
20	170	46.4	45.0	9.6	0.96	300	65.0	29.1	4.9	0.48
30	260	47.7	45.7	6.6	0.95	400	64.3	31.3	4.4	0.48
60	600	50.1	47.3	2.6	0.94	950	64.6	32.5	2.9	0.50
90	960	47.8	48.8	3.4	1.02	1200	66.3	32.0	1.7	0.49
120	1500	48.2	49.5	2.3	1.03	1800	64.6	33.5	1.9	0.51
180	1800	47.0	50.1	2.9	1.06	2500	65.3	32.8	1.9	0.50

Nous constatons d'après ce tableau, que les couches à faible épaisseur présentent une contamination par l'oxygène dont le pourcentage varie entre 6.6 et 9.6 % at (cas de CrN) et entre 4.4 et 4.9 % at. (cas de Cr<sub>2</sub>N) pour un temps de dépôts variant de 20 à 30 min, ceci est dû à faible densification de ces couches qui favorise l'incorporation d'oxygène facilement. D'après cette analyse par EDS, nous constatons l'existence d'une sur-stœchiométrie en azote ( $N/Cr \geq 1$ ) dans le cas des couches CrN. Par contre, les couches Cr<sub>2</sub>N sont stœchiométriques en azote ( $N/Cr$  proche de 0.5), ce qui nous amène à dire que la composition des couches ne semble pas dépendre de leur épaisseur.

Afin de comprendre l'influence de l'épaisseur des couches sur leurs propriétés, des analyses de structure ont été réalisées par diffraction des rayons X (Fig.III.28). Nous constatons sur cette figure, que pour une faible épaisseur, les couches de CrN sont orientées suivant les plans CrN (200) et présentant un pic CrN (111) de faible intensité. Lorsque l'épaisseur atteint la valeur de  $1\mu\text{m}$ , l'intensité de ce pic (111) augmente et la couche présente alors deux orientations cristallines (111) et (200). A partir de  $1.5\mu\text{m}$  d'épaisseur, nous assistons à l'apparition de l'orientation (220), qui devient plus importante à  $1.8\mu\text{m}$ . En remarque la présence du plan  $\text{Cr}_2\text{N}(112)$  dans tous les films.

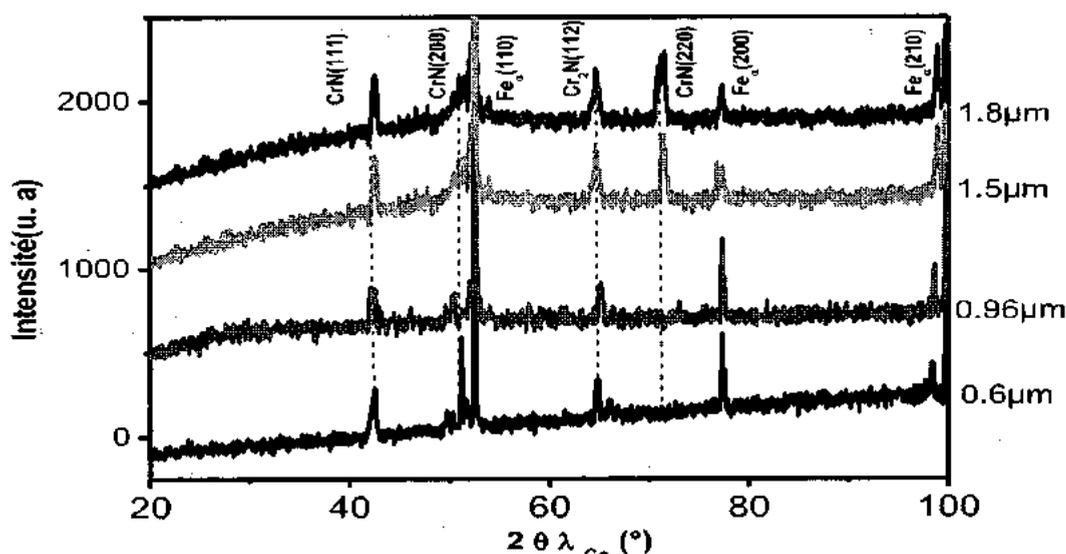


Figure III.28 : Diffractogrammes de CrN/XC100 en fonction de l'épaisseur de film.

Des analyses par diffraction de rayons X (Fig.III.29) ont montré que les couches de nitrure de chrome déposées à 10%N<sub>2</sub> de la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N sont peu épaisses par rapport à celle de la phase cubique CrN mais n'étaient pas bien cristallisées et qu'il y avait présence de Cr pur pour les faibles épaisseurs. Les couches de Cr<sub>2</sub>N cristallisent selon l'orientation Cr<sub>2</sub>N(111) à partir de  $1\mu\text{m}$  avec la présence du pic (110) de Cr. Nous avons pu également constater que l'intensité du pic (200) de la phase cubique CrN (JCPDS 035 0803) augmente avec l'épaisseur des couches. Les couches épaisses sont bien cristallisées toujours selon l'orientation Cr<sub>2</sub>N (111) et nous constatons aussi l'apparition d'une orientation (112) de Cr<sub>2</sub>N (JCPDS 035 0803) dans tous les films.

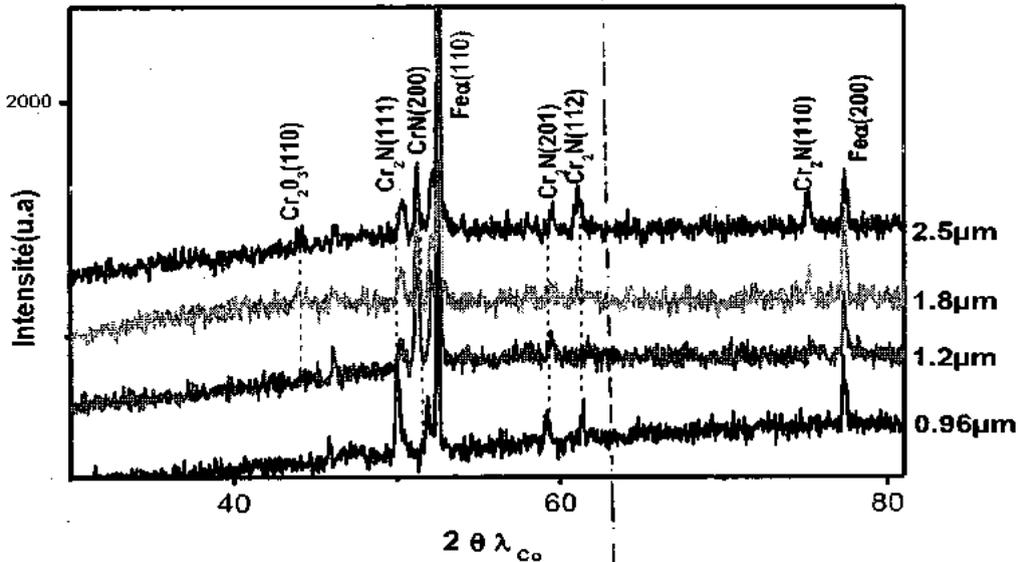


Figure III.29 : Diffractogrammes de Cr<sub>2</sub>N/XC100 en fonction de l'épaisseur de film.

La figure III.30 présente les énergies de liaison obtenues par XPS des éléments (N1s, Cr2p et O1s) de la phase CrN à 20 %N<sub>2</sub> (cas de 0.96, 1.5 et 1.8 μm). La position du pic N1s de la phase CrN varie entre 396.9 et 397.2 eV d'après l'auteur [1]. Elle dépend essentiellement de la méthode d'élaboration. Dans notre cas (Fig.III.30.a) la position de ce pic N1s (cas de 1.5 et 1.8 μm) est à 396.9 eV, et elle se situe à 397.2 eV dans le cas de l'épaisseur (0.96 μm), de même une augmentation de l'intensité de ce pic est observée quand l'épaisseur passe de 0.96 à 1.5 μm et il s'élargit d'avantage dans le cas de l'épaisseur 1.8 μm. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [21]. Quant au spectre Cr2p associé à la phase CrN (Fig.III.30.b) il se compose de deux pics centrés respectivement à 574.8 et 584 eV; ces pics proviennent respectivement de Cr2p<sub>3/2</sub> et Cr2p<sub>1/2</sub> de la phase CrN. Nous constatons que la largeur à mi-hauteur (FWHM) diminue avec l'augmentation de l'épaisseur et que l'intensité des pics de Cr2p augmente avec cette dernière.

Une contamination surfacique en O est mise en évidence par le pic caractéristique localisé à 530.5 eV (Fig.III.30.d). L'oxygène présente un spectre avec un bruit de fond assez important. Ce pic indique probablement la présence d'oxyde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nous ne notons aucun décalage de ce pic avec l'augmentation de l'épaisseur.

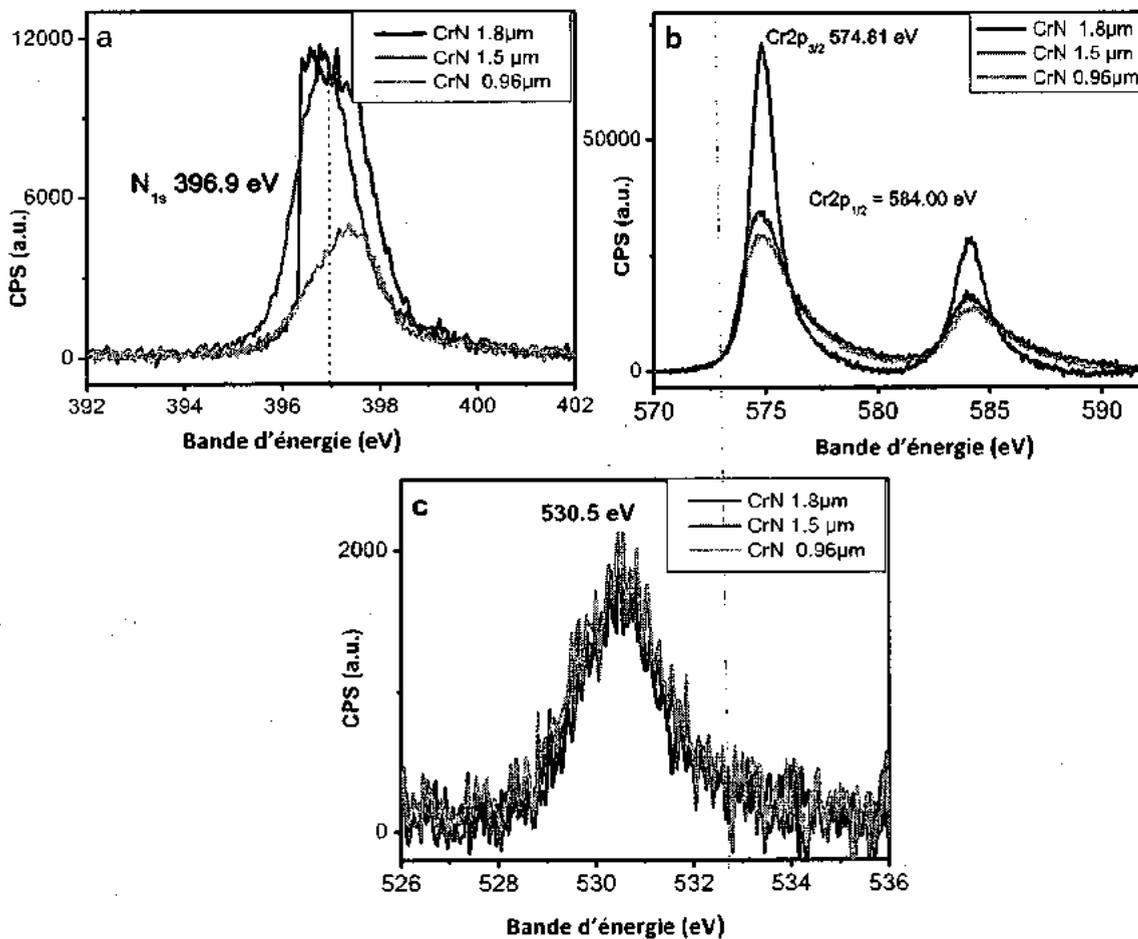


Figure III.30 : Énergie de liaison par XPS des éléments: a) N1s, b) Cr2p et c) O1s présents dans les films de CrN.

De même, nous avons représenté sur la figure III.31 les énergies de liaison par XPS des éléments (N1s, Cr2p et O1s) présents dans les couches déposées à 10% N<sub>2</sub> (la phase Cr<sub>2</sub>N) à différentes épaisseurs (1.5, 1.8 et 2.5 µm). Nous avons obtenu des résultats qui sont très proches de ceux des couches déposées à 20% N<sub>2</sub> (CrN) (Fig.III.30). En effet, les positions énergétiques des éléments (N1s, Cr2p et O1s) sont respectivement : N1s à 397.5 eV, Cr<sub>2p</sub><sub>1/2</sub> à 583.89 eV et Cr<sub>2p</sub><sub>3/2</sub> à 574.59 eV et O1s à 529.6 eV. Ces pics pourront être attribués au Cr métallique au lieu qu'à la phase CrN [33], ce qui montre que le Cr libre n'a pas encore réagi avec l'azote. Ces valeurs indiquent aussi qu'il s'agit des oxydes de Cr intermédiaires dans les couches déposées. L'intensité des pics N1s et Cr2p devient augmentée avec l'épaisseur.

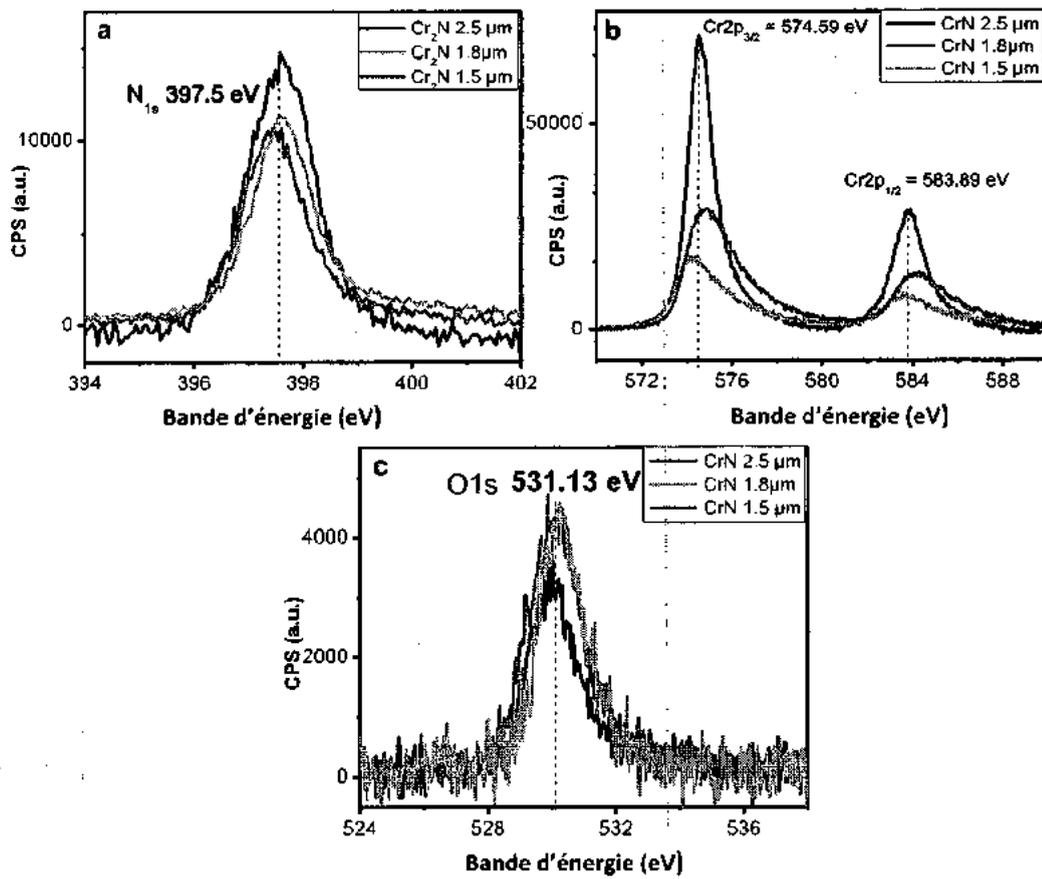


Figure III.31 : Énergie de liaison par XPS des éléments : a) N1s, b) Cr2p et c) O1s présents dans les films de Cr<sub>2</sub>N.

Nous avons présenté sur la figure III.32 les observations micrographiques (par M.E.B) des surfaces et des coupes transversales des films déposés à 10 et à 20 % N<sub>2</sub> pour différentes épaisseurs. La coupe transversale des couches CrN déposées sur substrats en (Si) permet de vérifier, après clivage, les épaisseurs de couches indiquées sur le tableau III.7, ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie.

La croissance colonnaire est observée sur les images en coupe transversale avec une surface rugueuse et moins dense pour le film de faible épaisseur. En revanche pour la couche épaisse, nous remarquons une morphologie moins rugueuse que celle de faible épaisseur. La rugosité passe de 54 nm à 8.5 nm, ce qui prédit une surface homogène et lisse et une amélioration de la structure des couches et la surface devient plus dense et homogène ceci se traduit par une transformation de la *zone I* à la *zone II* (d'après le modèle de Mahieu [22]) lorsque l'épaisseur de dépôt croît.

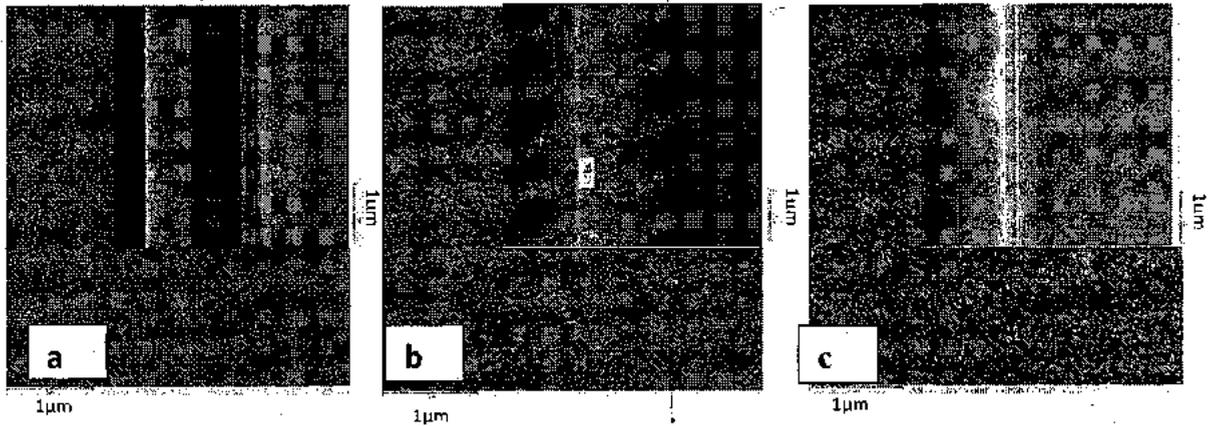


Figure III.32 : Images au MEB des surfaces et des coupes transversales des couches de CrN pour : a) 0.96 $\mu$ m, b) 1.5 $\mu$ m et c) 1.8 $\mu$ m d'épaisseur.

En revanche, le film de Cr<sub>2</sub>N à 1.5 $\mu$ m (Fig.III.33.a) présente une morphologie de surface avec des nodules arrondis de taille différents et plus rugueuse comparés au film de Cr<sub>2</sub>N de faible épaisseur. La surface devient plus rugueuse avec l'augmentation de l'épaisseur. La morphologie de la surface du film Cr<sub>2</sub>N à 2.5  $\mu$ m (Fig.III.33.c) est de type colonnaire : les colonnes présentent des sommets chevauchés sous forme de pyramide.

La rugosité passe de 42 nm à 74.5 nm, ce qui prédit une surface rugueuse et une transformation de la structure des couches lorsque l'épaisseur augmente. Selon le modèle des zones de structure de Mahieu [22], cette morphologie peut être attribuée à la zone Ic. En effet, cette zone est caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle [2].

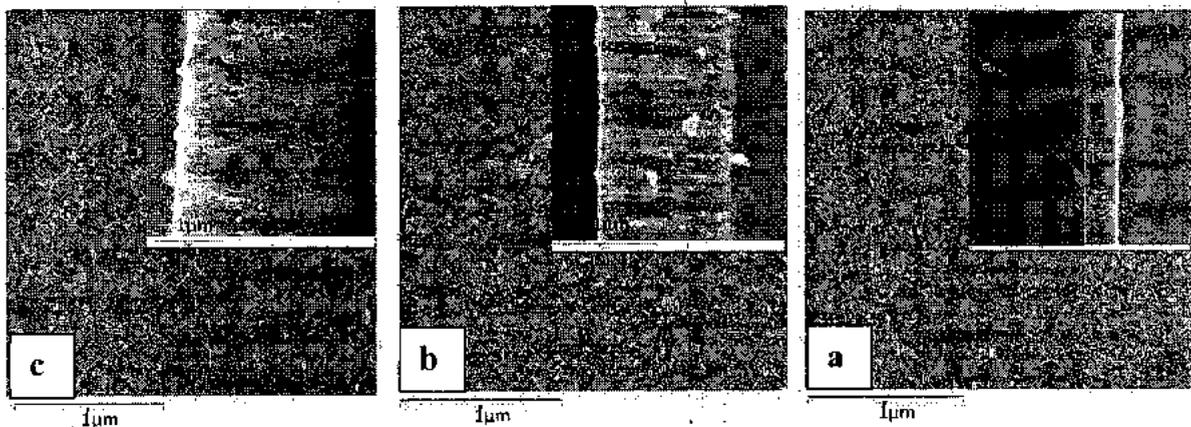


Figure III.33 : Images au MEB des surfaces et des coupes transversales des couches de Cr<sub>2</sub>N pour : a) 1.5 $\mu$ m, b) 1.8 $\mu$ m et c) 2.5 $\mu$ m d'épaisseur.

### III.2.2.2 La taille des grains et paramètre de maille

Sur la figure III.34, nous avons présenté l'évolution des courbes de la taille de grains et du paramètre de maille des films de CrxNy avec l'épaisseur de dépôt à partir de la position angulaire de la raie CrN (200). Nous assistons à une augmentation de la taille des grains conjointement à une diminution du paramètre de maille.

Ce comportement peut s'expliquer en termes d'énergie apportée au film au cours de sa croissance. En effet, l'augmentation de l'énergie apportée au cours du dépôt du film induit une augmentation de la mobilité des atomes pulvérisés et favorise ainsi l'augmentation de la taille des grains, ainsi que la réduction par migration de la quantité de défauts ponctuels dans les domaines cristallisés. Ce même comportement est observé par *Kim et al.* [33] sur des films d'AlN déposés par pulvérisation magnétron qui relie la diminution de paramètre de maille de la phase AlN avec l'augmentation des épaisseurs à la relaxation des couches, on observe une diminution du paramètre de maille.

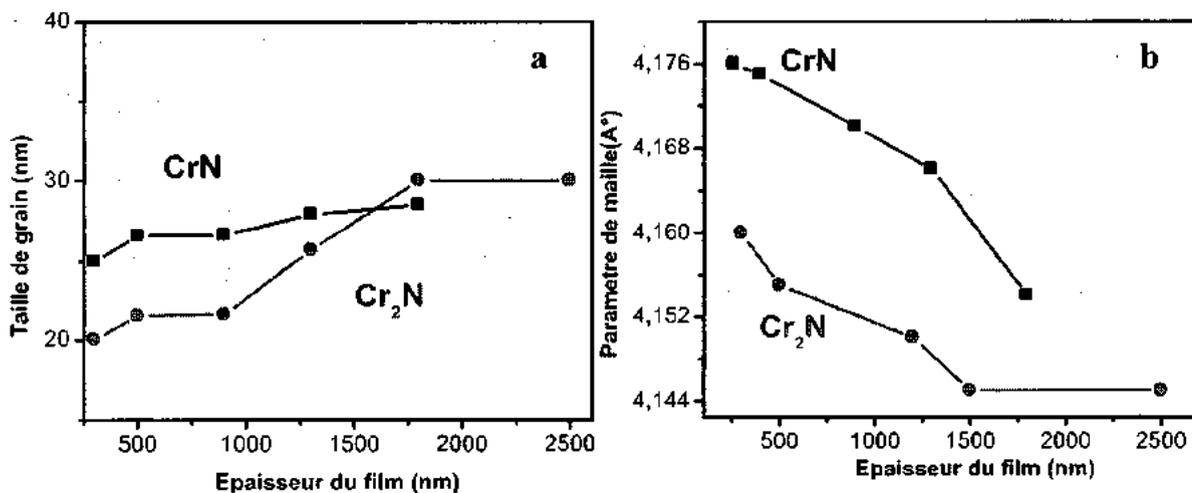


Figure III.34 : Evolution de : a) la taille de grain, b) de paramètre de maille avec l'épaisseur du film à partir de la raie CrN(200).

### III.2.2.3 Caractérisations mécaniques

#### - Contraintes résiduelles

Sur la figure III.35, nous avons présenté l'évolution des courbes de contraintes résiduelles des couches minces de CrN et Cr<sub>2</sub>N en fonction de l'épaisseur de dépôt. Nous constatons une diminution des contraintes résiduelles de type compressives (dans le cas des couches de CrN). L'augmentation de l'épaisseur de dépôt entraîne un changement de structure mis en évidence par

l'apparition des orientations (111) et (220) de CrN, qui sont moins compressives par rapport à celles de la raie (200) de CrN (Fig.III. 28).

Ce changement de la structure s'accompagne d'une diminution des contraintes résiduelles. En effet, quand l'épaisseur passe de 260 à 900 nm, la contrainte décroît et passe de la valeur -2.05 à -1GPa. Et au-delà de cette épaisseur (900 nm), la contrainte varie légèrement. Cela signifie qu'il existe à l'interface couche-substrat, une contrainte beaucoup plus grande. En augmentant l'épaisseur, la couche se relaxe en surface, comme il a été constaté par [24, 34] sur des films de ZrN et par [1] sur les films de CrN.

Dans le cas des couches de Cr<sub>2</sub>N, les contraintes sont aussi compressives et varient entre (-1.8 et -0.6GPa). Cette diminution des contraintes avec l'augmentation de l'épaisseur du film peut trouver une explication partielle dans la morphologie des couches (plus rugueuses, Fig.III.33) d'une part, et leur mauvaise cristallisation avec l'existence du pic de Cr et l'apparition de la phase CrN d'autre part. Nous pouvons dire alors que ces contraintes résiduelles sont liées à la morphologie des couches minces. Par ailleurs, *Hones* [15] a décrit le processus de croissance de colonnes de différents diamètres, accompagnée d'effet d'ombrage responsable de la création des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Mais dans le cas d'une faible épaisseur, les colonnes restent identiques avec peu d'espaces vides. Les couches sont relativement moins denses et les contraintes très élevées. En effet, lorsque les revêtements sont plus épais, les contraintes n'évoluent plus de manière significative ou la croissance des colonnes sous forme de connes, induit des espaces vides de plus en plus grands entre les colonnes. Les couches seraient alors denses et sous plus faibles contraintes. Ce qui explique alors, l'existence d'une faible dépendance de la contrainte avec l'épaisseur du film, pour des couches de plus de 200 nm [1].

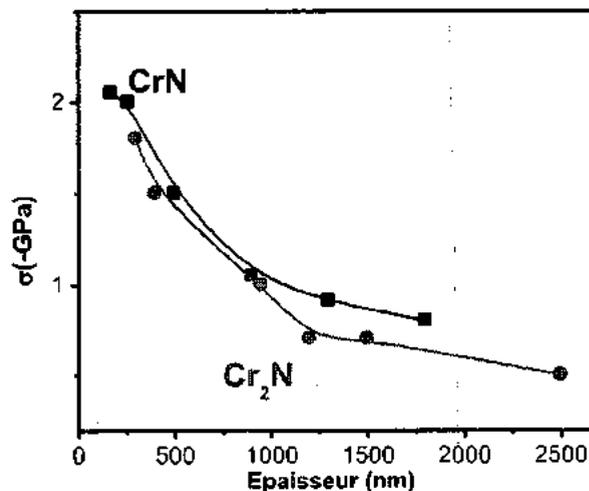


Figure III.35 : Evolution des contraintes résiduelles avec l'épaisseur des films de CrxNy.

**Dureté et module d'Young**

Ceci est dû au fait des contraintes résiduelles de films qui diminuent quand sur la figure III.36, nous avons présenté l'évolution des courbes de dureté et du module d'Young (des couches CrN et Cr<sub>2</sub>N) en fonction de l'épaisseur de dépôt. Nous constatons que ces deux paramètres (dureté et module de Young) diminuent avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt. La diminution de la dureté est probablement expliquée aussi par l'augmentation de la taille des grains [35].

Ce comportement peut être attribué à une augmentation de la densité de défauts ponctuels, cet effet a été montré précédemment avec les déformations du réseau à cause de la variation de paramètre de maille. Il pourrait également être lié à la variation de la structure des films et le changement des orientations privilégiées qui subissent une re-pulvérisation préférentielle du Cr avec l'augmentation de l'épaisseur de dépôt. En effet, selon les travaux de *Hones et al.* [36] sur des films de CrN, l'augmentation de l'épaisseur de dépôt peut entraîner une diminution du module d'Young et de la dureté. Nous pouvons dire que quel que soit l'épaisseur de dépôt, les couches CrN sont généralement moins durs (24 - 15.3GPa) que celles de Cr<sub>2</sub>N (31.5 - 16GPa) à cause de la formation de ces dernières. La diminution des propriétés mécaniques est attribuée à une relaxation des contraintes au cours de la coalescence de dépôts qui vont ensuite devenir homogènes selon l'observation au M.E.B.

Ces résultats sont proches de ceux obtenus sur des couches de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> élaborés par PVD [1]. Remarquons aussi, que les propriétés mécaniques des couches de CrN augmentent quand l'épaisseur de dépôt est plus faible (une centaine de nanomètre) les couches présentant une résistante à la déformation des réseaux de CrN ou par hétérogénéité de la croissance de dépôt qui favorise l'apparition des dislocations.

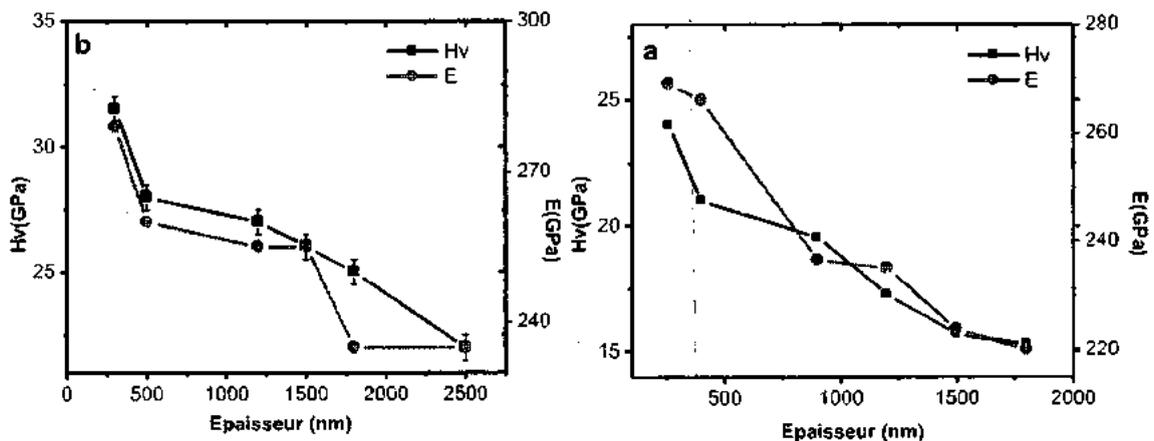


Figure III.36 : Evolution de la dureté et de module de Young avec l'épaisseur du film de : a) CrN/XC100, b) Cr<sub>2</sub>N/XC100.

### III.2.2.4 Comportement tribologique

Les tests d'adhérence des couches de Cr<sub>x</sub>Ny ont été effectués par des essais de scratch. Les films testés ainsi que leurs résultats d'élaboration sont résumés sur le tableau III.8. Et afin de vérifier la nature des endommagements rencontrés, nous avons également présenté sur la figure III.37, des observations micrographiques (au M.E.B) des traces de frottement obtenues par scratch (des couches CrN et Cr<sub>2</sub>N) et des analyses (par EDS et WDS) des résidus obtenus au fond de la trace d'usure pour chaque épaisseur.

Tableau III. 8 : Influence de l'épaisseur des films sur l'adhérence des échantillons de Cr<sub>x</sub>Ny/XC100.

Revêtements	Epaisseur (µm)	C.O.F	Lc <sub>1</sub> -Lc <sub>2</sub>	Observations Scratch-test
CrN	0.96	0.55	13 - 40	Ecaillages le long de la trace.
	1.5	0.55	10 - 31	Ecaillages le long de la trace
	1.8	0.7	11 - 30	Ecaillages et arrachement adhésif du film le long de la trace et sur les bords
Cr <sub>2</sub> N	1.5	0.7	10 - 19	Ecaillages le long de la trace.
	1.8	0.85	7 - 22	Arrachement total du film.
	2.5	1.1	8 - 22	Arrachement totale du film.

Le film mince de CrN (0.95) présente une bonne résistance au frottement (Fig.III.37.a), en effet, à travers la trace du test, nous détectons le Cr, preuve que ce film ne s'est décollé que localement. Dans les zones d'écaillage, nous détectons du Fe et de O preuve de l'oxydation du matériau. En revanche, à partir d'une épaisseur de 1.5 µm, le film de CrN (Fig. III.37.b, c) s'est complètement décollé de son substrat XC100, car nous ne détectons ni de Cr ni de N au niveau de la trace de frottement mais plutôt du Fe relatif au substrat en XC100 et de O (preuve de l'oxydation de la surface du substrat). En revanche, nous détectons une plus grande quantité de fer et d'oxygène comparé au film de CrN de 0.96µm d'épaisseur. Les films Cr<sub>2</sub>N d'épaisseur 1.5µm ne présentent pas une bonne résistance au frottement de l'acier revêtu (Fig.III.37.d). Cette figure montre une couche endommagée au niveau de la trace de frottement dans laquelle nous ne détectons qu'une faible quantité de Cr. La mauvaise résistance au frottement a été démontrée aussi pour les films de Cr<sub>2</sub>N épaisse (>1.5µm). Nous pouvons alors conclure que quelle que soit la composition des films déposés sur l'acier les films épais de Cr<sub>x</sub>Ny ne résiste pas au frottement, alors que celui de faible épaisseur présente une bonne résistance au frottement à sec contre la bille d'acier 100Cr6. Donc l'écaillage est de plus en plus visible au fur et à mesure que l'épaisseur de Cr<sub>x</sub>Ny augmente, ce qui facilite la détection de Lc<sub>1</sub> et Lc<sub>2</sub>. Pour les faibles épaisseurs de 0.96 et 1.5µm, les écailles sont de très petite taille, ce qui explique qu'il est plus difficile de localiser avec précision le point critique.

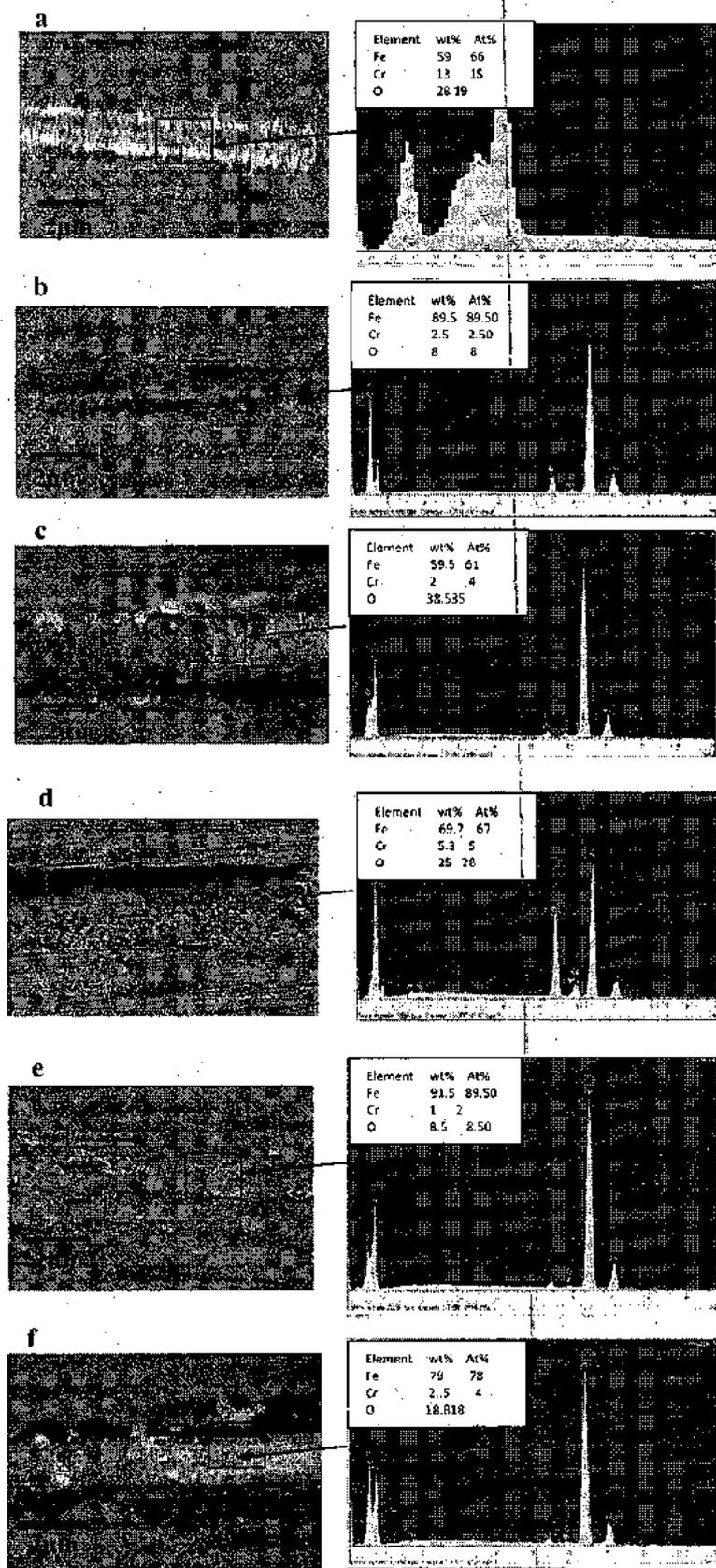


Figure III.37 : Analyse EDS et WDS des résidus obtenus au fond de la trace d'usure effectuées sur les couches de CrN : pour : a) 0.96  $\mu\text{m}$ , b) 1.5  $\mu\text{m}$  et c) 1.8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et des couches de Cr<sub>2</sub>N pour d) 1.5  $\mu\text{m}$ , e) 1.8  $\mu\text{m}$  et f) 2.5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

### III.2.5 Conclusion

Une caractérisation fine du système Cr-N montre que le nitrure de chrome  $Cr_2N$  de la structure hexagonale est obtenu pour 10% d'azote dans le plasma, il représente des contraintes de l'ordre de -2GPa et un rapport N/Cr proche de 0.5. La morphologie des couches de  $Cr_2N$  de cette phase présente une surface dense contaminée par les oxydes ce qui mène à avoir avec une importante rugosité de l'ordre de 74.5nm.

Le nitrure de chrome CrN de la structure phase cubique est obtenu pour 20 % d'azote dans le plasma, il présente des contraintes de l'ordre de -1.8GPa. La morphologie des couches de cette phase présente une structure dense, homogène avec une faible rugosité de l'ordre de 8.5nm.

Les mesures des mécaniques et tribologiques montrent que les couches de CrN sont plus dures mais moins adhérentes que les couches de  $Cr_2N$ ,



### III.3 Formation des revêtements de carbonitrides de chrome

Les carbonitrides de chrome sont sensés regrouper les propriétés des carbures de chrome (dureté, ductilité) et des nitrures de chrome (dureté, résistance à l'usure et à la corrosion); par ailleurs les similitudes structurales entre les systèmes Cr-C et Cr-N expliquent leur complète inter-solubilité, justifiant le fait de considérer le système ternaire Cr-C-N comme un système binaire (Cr-C)-(Cr-N). D'autre part, il s'avère que la température est un paramètre essentiel qui permet d'améliorer ces propriétés structurales des films. En effet, des études menées par *Zheng et al.* [37] ont montré qu'à basse température, les films des carbonitrides de silicium obtenus sont mous et moins élastiques. Par contre, un chauffage du substrat lors du dépôt favorise la cristallisation et permet la densification du film.

Pour déterminer les conditions optimales d'obtention des carbonitrides de chrome à partir des films de nitrures de chrome (CrN, Cr<sub>2</sub>N), et à cause du rôle important de l'azote dans l'obtention de ces nitrures, nous avons fait varier le pourcentage d'azote entre (10 et 20 %N<sub>2</sub>). Comme nous avons effectué des recuits thermiques sous vide à des températures comprises entre 700 et 1000°C pendant 1 heure, afin d'activer la réaction entre les substrats et les couches minces de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> et de favoriser l'incorporation de C dans l'atome de Cr. Le tableau III.9 regroupe les conditions opératoires des dépôts de Cr-N-C obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

**Tableau III.9 :** Conditions opératoires des dépôts de Cr-N-C obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

Pourcentage (Ar, N <sub>2</sub> ).	(90 %, 10 %), (80 %, 20 %)
Tension appliquée à la cible de chrome	-900 V
Distance cible-substrat	80 mm
Puissance appliquée à la cible de chrome	650 W
Temps de dépôt	120 mn
Pression de travail	0.4 Pa
Décapage cible et substrat (XC100)	5mn
Température de recuit	700 à 1000°C

#### III.3.1 Caractérisations structurales

Sur la figure III.38, nous avons présenté les profils des éléments : Cr, Fe, C, N et O (obtenus par EDS) de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/XC100 en fonction de la température de recuit. Nous assistons à une contamination importante des couches déposées (à 10 %N<sub>2</sub> dans le plasma) qui est de l'ordre de (15% at. d'oxygène); cette dernière résulte de l'adsorption de l'oxygène dans les films pendant la déposition et de son accumulation à la surface des substrats avant la déposition des couches. Notons aussi une diminution progressive de la concentration de cet élément au fur et à mesure que

la température de recuit augmente, qui peut être expliquée par la décomposition des oxydes à partir de 900°C.

Les concentrations de Cr et de N dans le cas des films déposés à 10 %N<sub>2</sub> varient légèrement entre les températures 700 et 800°C, ceci est dû à la stabilité des nitrures de chrome. Et à partir de 900°C, nous assistons à une diminution progressive de la concentration de ces deux éléments, qui est plus importante dans le cas des films déposés à 20 %N<sub>2</sub>. Cette diminution est la conséquence de la diffusion des éléments Cr et N (constituant les dépôts) et leurs réactions avec le C provenant du substrat suivi de la formation des carbures binaires (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) à 900°C et le carbonitride de chrome Cr<sub>3</sub>N<sub>1,6</sub>C<sub>0,4</sub> (JCPDS 01 089 2540) à 1000°C.

Dans l'intervalle de températures (900 -1000°C), nous constatons une augmentation de la concentration des éléments C et Fe. Notons aussi que l'augmentation de la concentration de Fe est plus importante que celle de C et surtout dans le cas des films (à 20 %N<sub>2</sub>).

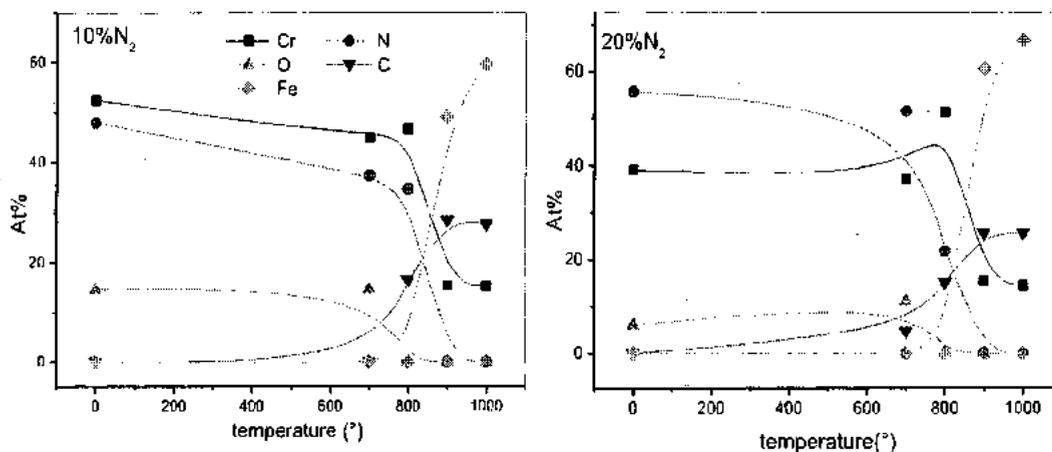


Figure III.38 : Profilé des éléments Cr, Fe, C, N et O analysés par EDS de Cr-N/XC100 en fonction de la température de recuit.

La figure III.39 représente l'évolution des deux rapports N/Cr, C/Cr en fonction de la température du recuit, pour les deux films. Nous pouvons constater que le rapport C/Cr augmente avec la température du recuit et ce pour les deux films. Nous obtenons alors à une température (900°C) un rapport stœchiométrique (C/Cr) de l'ordre de 1.2 (cas du film à 10 % N<sub>2</sub>) et de 0.89 (cas du film à 20 %N<sub>2</sub>) et à une température (1000°C) le rapport (C/Cr) de l'ordre de 1.5 (cas du film à 10 %N<sub>2</sub>) et de 1.03 (cas du film à 20 %N<sub>2</sub>). En revanche, le rapport N/Cr diminue entre (700 et 1000°C) dans les deux cas de dépôt.

D'après ces rapports, nous remarquons que  $(N/Cr)$  est de l'ordre de 0.12 à 900°C dans le cas du film à 10 %N<sub>2</sub>; ceci est dû au manque d'azote surtout dans ces films (azote étant le plus volatile des trois atomes lors de dépôt).

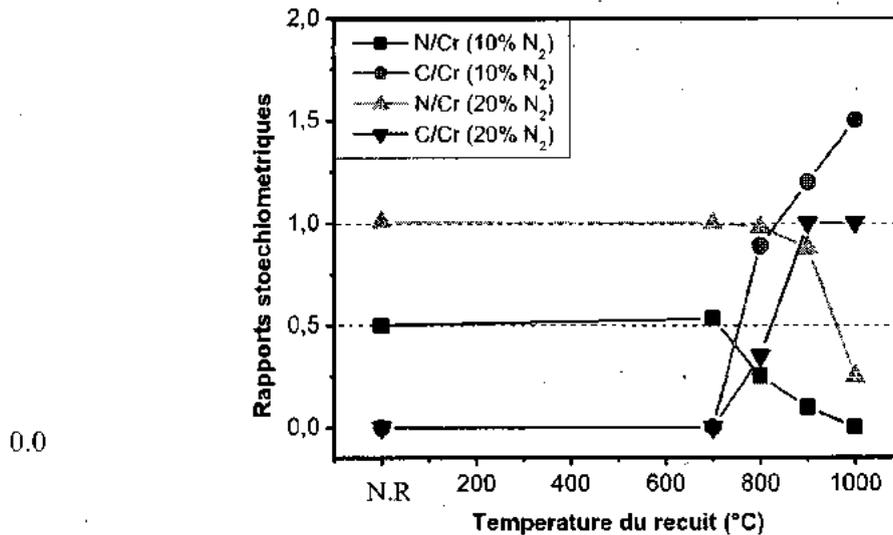


Figure III.39 : Variation des rapports stœchiométriques avec la température du recuit pour les films de CrxNy.

Nous pouvons dire que la formation des carbures et la transformation des nitrures en carbonitrides de chrome peut s'expliquer à l'aide des considérations physico-chimiques et thermodynamiques. En effet, Pour ce qui est des carbures de chrome, nous pensons qu'ils se forment à l'interface substrat/couche de Cr, puis croissent graduellement dans la couche de Cr, suite à la diffusion du C du substrat dans le film de CrxNy.

Cette diffusion de C est favorisée par l'effet de taille (le C ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments Cr, Fe et O). Par conséquent, le C diffuse facilement dans le Cr et le Fe. Mais, compte tenu des paramètres de diffusion, le C diffuse plus simplement dans le Cr que dans le Fe (l'énergie d'activation de diffusion de C dans Cr étant de 26.5 KCal/mole alors que celle de C dans Fe dans presque le même intervalle de température, est de 32.4 KCal/mole) [4]. Par ailleurs, l'énergie d'activation de diffusion du chrome poly-cristallin (69.7 KCal/mole) est presque 3 fois plus importante que celle de la diffusion du carbone dans le chrome cristallisé [4]. Ceci permet de dire que la diffusion de Cr dans Fe est très improbable relativement à la diffusion de C dans Cr qui explique le sens du déplacement du front de la réaction, c'est à dire la croissance des carbures de chrome se fait donc du substrat vers la surface libre des échantillons.

Sur la figure III.40, nous avons présenté les énergies de liaison (par XPS) des éléments : Cr, C et N des films (à 10% et 20 %N<sub>2</sub>) recuit à 1000°C pendant 1heure. Après recuit à 1000°C, l'allure des spectres est similaire pour les deux cas de films. Mais, l'énergie correspondant au pic Cr2p<sub>3/2</sub> qui est de l'ordre de 574.6 eV (cas des couches déposées à 10 %N<sub>2</sub>) n'est pas caractéristique du chrome métallique (574.4 eV) [38], mais plutôt d'un carbure de chrome [40]. Quant à la non-symétrie du pic Cr2p<sub>3/2</sub> et son élargissement à cette température de recuit, signifie plusieurs contributions : la liaison Cr-C existe au moins avec une autre liaison Cr-N. Et pour les couches déposées à 20 %N<sub>2</sub> l'énergie correspondant au pic Cr2p<sub>3/2</sub> est de l'ordre de 575.11 eV. Cette énergie montre que le chrome existe entre l'énergie de liaison Cr-C correspond aux carbures de chrome (576.6 eV) et Cr-N des nitrures de chrome formés (574.6 eV) [21, 40].

Notons aussi, l'élargissement du pic C1s dans le cas des deux films, mais moins intense (284 eV). Cela résulte de la contribution de plusieurs liaisons de carbone : la liaison Cr-C (correspondant au carbure de chrome) qui est la plus dominante (à 282.8 eV) ou bien la liaison C-C du carbone libre à 285 eV [41].

La position de la raie N1s reste la même dans les deux cas de films (à 397.4 eV), mais l'intensité de cette dernière est plus importante dans le cas des couches à 20 %N<sub>2</sub>. Nous remarquons aussi que le pic N1s présente une intensité plus élevée que celle du pic correspond au Carbone C1s. Cette différence signifie, probablement, que l'azote est plutôt moins liée au chrome lors de la transformation des nitrures de chrome en carbonitrures de chrome par la diffusion du carbone dans le film Cr-N et sa stabilité au lieu de celle de l'azote après recuit. Nous pouvons donner aussi une autre explication, qui est l'effet de taille ( $r_C < r_N$ ), qui facilite la diffusion du C dans le Cr par rapport à l'azote malgré, que les enthalpies standards de formation de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> et CrN qui sont respectivement (80 et 26.5 KCal) [42], ils indiquent que la liaison Cr-C est plus forte que la liaison Cr-N.

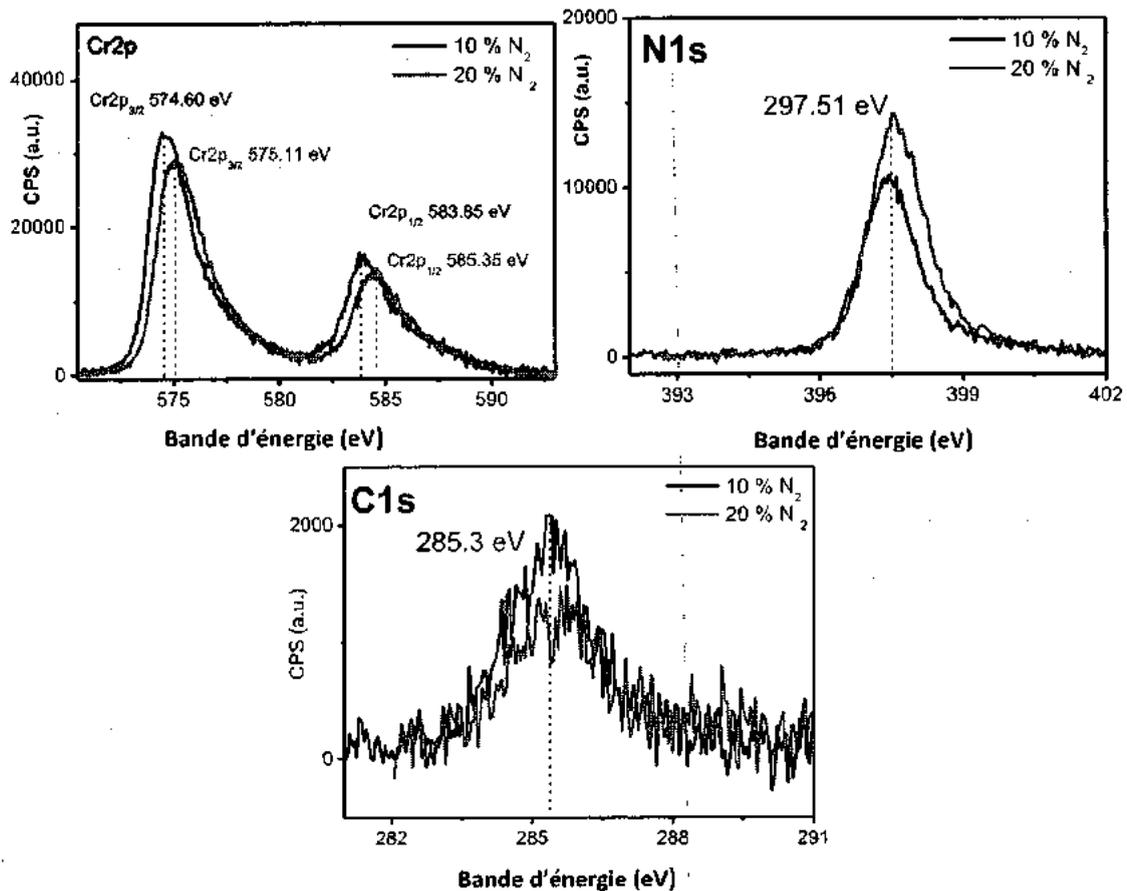


Figure III.40 : Énergie de liaison par XPS de C1s, N1s et Cr2p des couches de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> recuit à 1000°C pendant 1h.

Nous constatons d'après une analyse faite par XPS (Fig.III.41) l'existence d'une interface (entre film CrN (à 20 %N<sub>2</sub>) et substrat XC100) à une température de recuit (1000°C). Cette interface présente une largeur estimée à environ 20 nm, et elle se compose des éléments (Cr, N, O, C et Fe). Notons aussi que la teneur en C augmente légèrement et atteint une valeur de l'ordre de 19 % at., ce qui signifie la diffusion de ce dernier du substrat vers le film pour former les carbures de chrome. Cette interface s'est générée lors des premiers stades du recuit par l'inter-diffusion de ces éléments au niveau de la zone film / substrat. L'interface influe sensiblement sur le niveau d'adhérence du revêtement avec le substrat, ce qui contribue à l'effet de l'ensemble sur ses propriétés mécaniques et tribologiques [2].

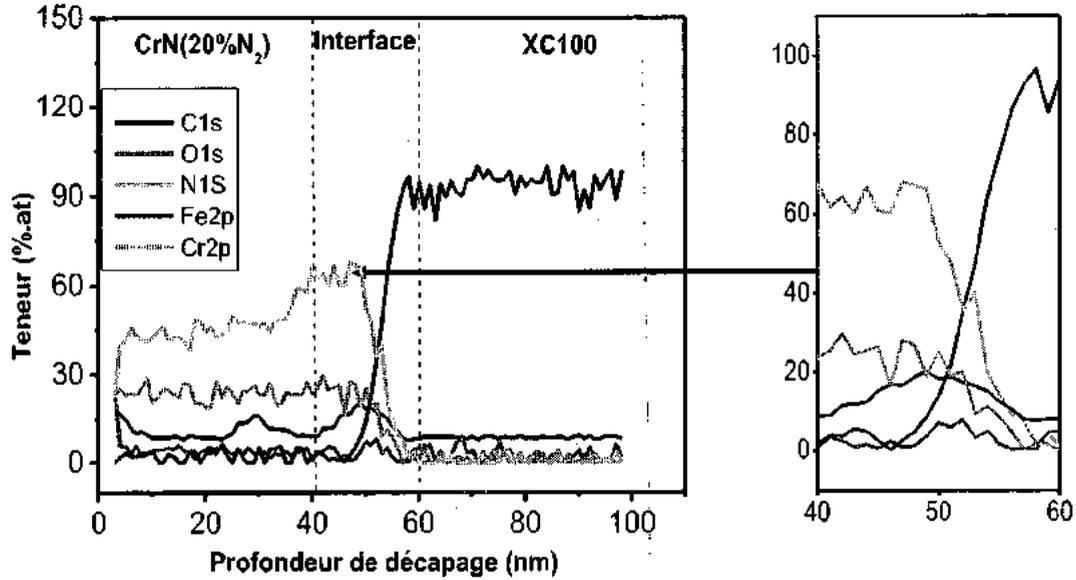


Figure III.41 : Évolution de la composition chimique par XPS de film de CrN (à 20 %N<sub>2</sub>) /XC100 recuit à 1000°C en fonction de la profondeur de décapage.

Sur la figure III.42, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X obtenus à différentes températures de recuit, et ce dans le cas des échantillons Cr<sub>2</sub>N (10 %N<sub>2</sub>)/XC100. Sur le spectre correspondant à 700°C, notons qu'en plus de la présence des pics caractéristiques du substrat (Fe $\alpha$ ), il existe aussi des pics d'une structure biphasée de nitrures Cr<sub>2</sub>N bien cristallisés suivant la raie (111) et suivant la raie (200) de nitrure CrN (JCPDS 011 0065). Comme nous signalons également la coexistence des traces de pics de Cr<sub>2</sub>N selon les directions (112), (200) (201) et (110) (JCPDS 035 0803).

Par contre, dans le cas d'un recuit à 800°C, nous constatons qu'en plus d'une présence majoritaire de la phase CrN, il existe aussi les pics de diffraction de la phase Cr<sub>2</sub>N (seuls les plus intenses (200) et (111) sont visibles). En effet, le processus de recuit pour cet échantillon, conduit essentiellement à la croissance de la phase CrN; ce changement peut s'expliquer par la réaction des atomes de N avec les atomes de Cr sous l'effet thermique. Ce dernier fournit l'énergie aux atomes de N qui leur permet de bouger facilement entre les sites vacants du Cr pour avoir des positions plus stables pour la cristallisation de la couche suivant la direction (200) de la phase CrN.

Nous constatons aussi l'apparition de carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> selon le pic (411) (JCPDS 006 0683) avec une cristallisation partielle.

Par ailleurs, quand la température de recuit varie entre 900 et 1000°C, nous notons qu'en plus de l'existence du pic (200) de l'austénite résiduelle (Fe $\gamma$ ) (obtenue après refroidissement), une évolution de la croissance de la raie (411) du carbure Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> qui devient bien cristallisé (pic étroit) à

1000°C, comme nous assistons aussi à la formation des carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (JCPDS 035 0694) et  $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$  (JCPDS (005 0720).

Signalons aussi la disparition des pics de  $\text{Cr}_2\text{N}$ , justifiée par leur transformation en carbonitrides de chrome  $\text{Cr}_3\text{C}_{0,4}\text{N}_{1,6}$  (JCPDS 00 420852) selon la direction (041) et (131). Nous remarquons également une diminution de l'intensité de la raie (200) de  $\text{CrN}$  et une augmentation de l'intensité du pic (411) de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , ce qui explique la formation des carbures de chrome moyennant les nitrures de chrome qui se transforment en carbonitrides de chrome.

Signalons aussi que les composés  $\text{CrN}$  et  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ne changent pas d'orientations préférentielles au cours du recuit, mais seulement leurs positions angulaires changent, en effet, nous assistons à une translation vers les plus grands angles lorsque la température de recuit augmente :  $51.174^\circ$  (à  $700^\circ\text{C}$ ) ;  $51.183^\circ$  (à  $900^\circ\text{C}$ ) et  $51.471^\circ$  (à  $1000^\circ\text{C}$ ) dans le cas de  $\text{CrN}$  et  $46.048^\circ$  (à  $800^\circ\text{C}$ ) ;  $46.38^\circ$  (à  $900^\circ\text{C}$ ) et  $46.547^\circ$  (à  $1000^\circ\text{C}$ ) dans le cas de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Ce qui explique l'insertion faible des atomes d'azote devant le carbone dans la couche déposée à cause du faible pourcentage d'azote dans le plasma qui conduit à une structure dense empêchant ainsi la diffusion de l'azote et de carbone.

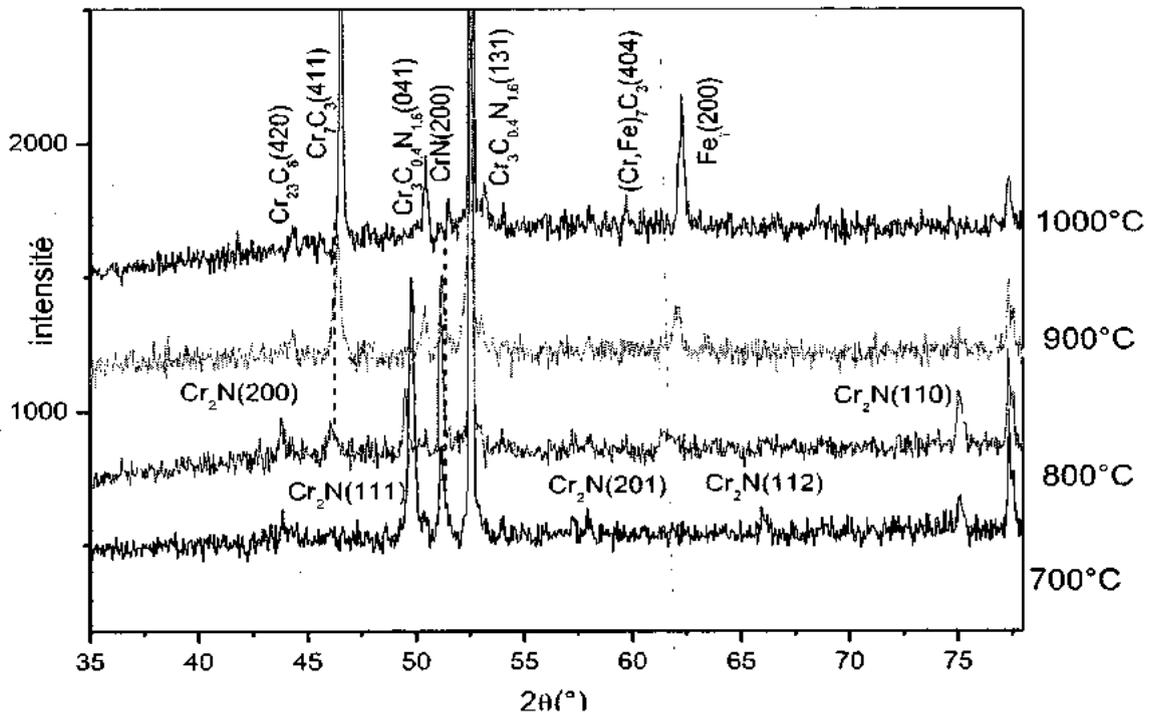


Figure III.42 : Spectres de diffraction des rayons X obtenus à différentes températures de recuit des échantillons  $\text{Cr}_2\text{N}$  (10% $\text{N}_2$ )/XC100.

Parallèlement, pour les échantillons déposés à 20% d'azote dans le plasma (Fig.III.43), nous constatons à 700°C l'existence d'une coexistence des phases : CrN cristallisée suivant les raies larges (111) et (200) (JCPDS 011 0065) et Cr<sub>2</sub>N suivant la raie (200) (JCPDS 035 0803). Par contre, à la température 800°C, une diminution remarquable des intensités des raies de nitrures de chrome est observée, contrairement à ce qui a été apporté par *Knotel et al* [42] (stabilité de ces deux nitrures à 800°C).

Comme nous constatons aussi l'apparition des pics : (410) des carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (JCPDS 006 0683), (420) des carbures Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (JCPDS 035 0694) et (023) des carbonitrures de chrome Cr<sub>3</sub>N<sub>1,6</sub>C<sub>0,4</sub> (JCPDS 01 089 2540). Quand la température de recuit varie entre 900 et 1000°C, nous remarquons l'apparition de plusieurs phases de structures polycristallines et une transformation partielle du carbure binaire Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en carbure ternaire (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, ainsi que la disparition des nitrures de chrome, ce qui explique la transformation totale des nitrures de chrome en carbonitrures de chrome; ces derniers sont apparus avec des intensités très importantes suivant les raies (023) et (131).

Nous pouvons alors conclure que le pourcentage d'azote favorise la formation de carbonitrures de chrome. Nous observons, également, une évolution croissante en intensité du pic (420) de Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Et enfin soulignons la présence des pics de Fe<sub>α</sub> et de Fe<sub>γ</sub>.

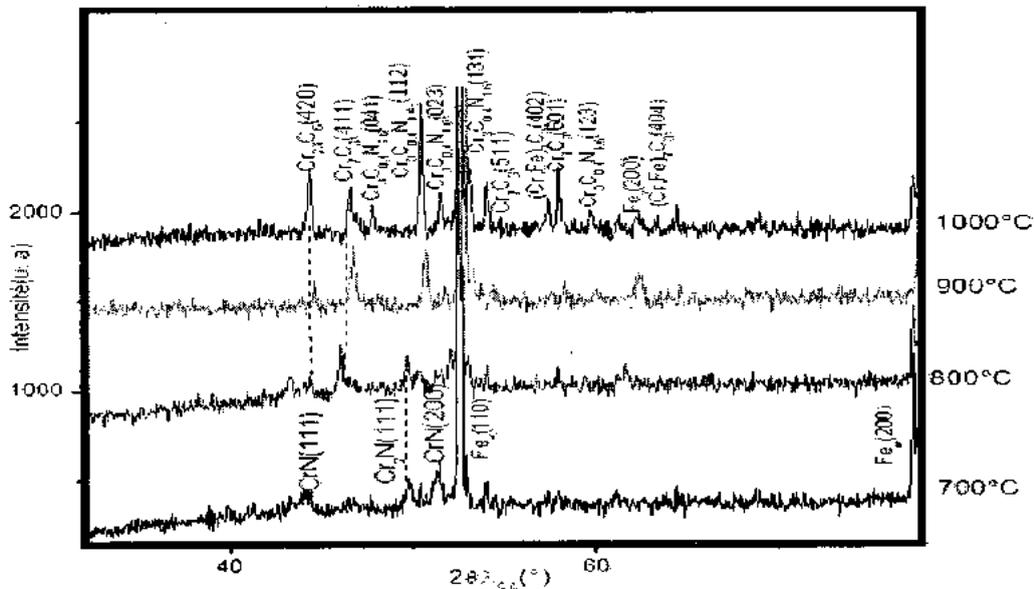


Figure III.43 : Spectres de diffraction des rayons X à différentes températures de recuit des échantillons de CrN (20%N<sub>2</sub>)/XC100

Nous avons regroupé dans le tableau III.10, les résultats de la largeur à mi-hauteur et la taille des grains à partir de la position angulaire des raies  $Cr_2N$  (111) et  $Cr_7C_3$  (411) des couches de  $Cr_xN_y$  en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma et ce pour des températures de recuit s'échelonnant entre 700 et 1000°C.

Nous avons constaté que la largeur à mi-hauteur des raies du carbure  $Cr_7C_3$  et de la phase  $Cr_2N$  diminue après recuit pour les deux types de films. Par contre, la taille des grains des échantillons contenant (10 % $N_2$ ) est inférieure à celle des échantillons à 20 % $N_2$  dans le plasma.

**Tableau III.10 :** Evolution de la largeur à mi-hauteur et la taille de grains des couches de  $Cr_xN_y$  en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma après recuit thermique

T. recuit (°C)	Echant.	Largeur à mi-hauteur		Taille de grain (nm)	
		$Cr_2N$ (111)	$Cr_7C_3$ (410)	$Cr_2N$ (111)	$Cr_7C_3$ (410)
700	10% $N_2$	0.14	-	13	-
	20% $N_2$	0.28	-	13	-
800	10% $N_2$	0.14	0.22	14	14
	20% $N_2$	0.21	0.24	31	31
900	10% $N_2$	0.20	0.24	22	22
	20% $N_2$	0.25	0.38	30	30
1000	10% $N_2$	-	0.40	33	33
	20% $N_2$	-	0.43	34	34

Et en ce qui concerne la morphologie de ces films après recuit à 1000°C, nous constatons d'après les observations micrographiques (au M.E.B) des films déposés respectivement à (10 % et 20 % $N_2$ ), que la surface des films déposés à 10 % $N_2$  dans le plasma présente une structure particulière par rapport à celle obtenue avant recuit (Fig.III.44). En effet, cette dernière est dense, formée par des gros grains de (forme arrondie) avec une apparition de trous noirs au sein de ces grains. La présence de ces trous peut s'expliquer par la diffusion des éléments (Cr et N) vers le substrat. Par contre dans le cas de (20 % $N_2$ ) nous assistons à une coalescence importante des grains, qui s'arrondissent et s'élargissent aléatoirement.

Quant à la topographie par A.F.M, cette dernière présente une coalescence de grains et des surfaces rugueuses.

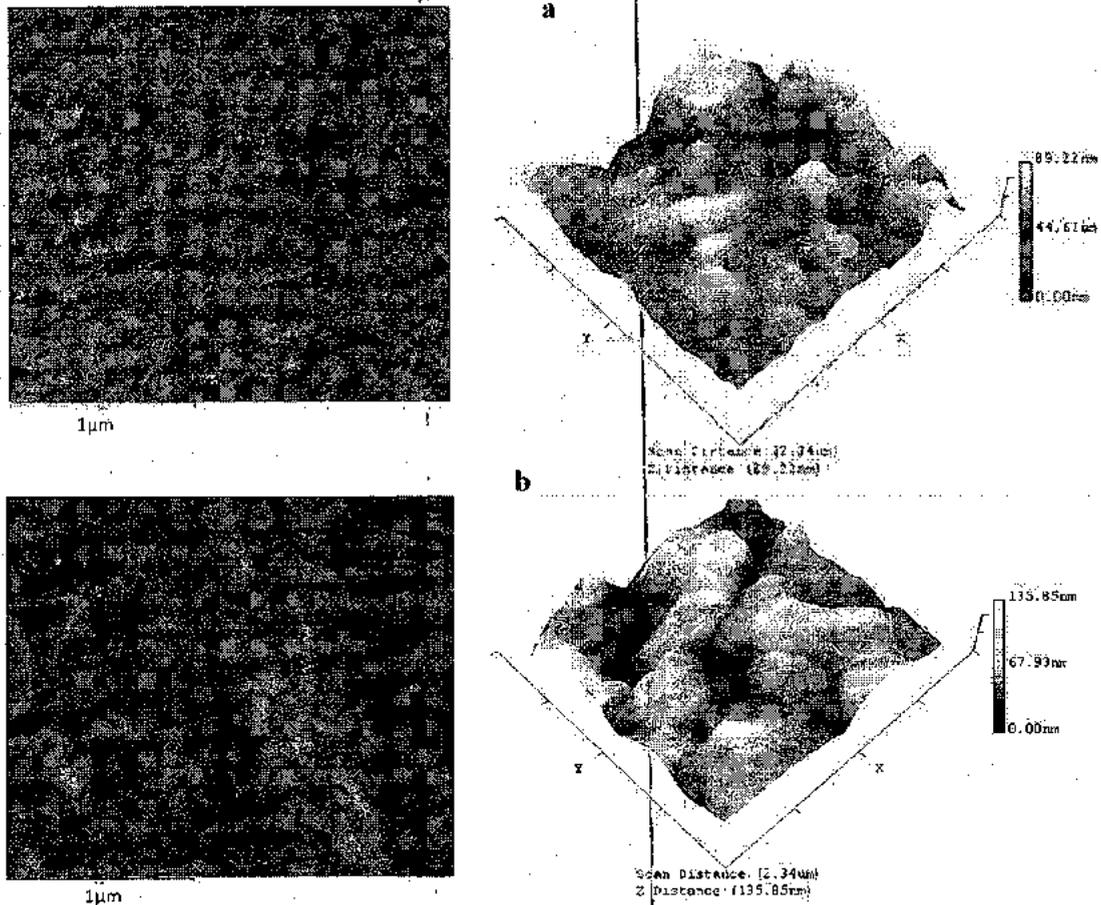


Figure III.44 : Micrographie obtenue aux M.E.B et A.F.M de la surface des échantillons : a) 10% N<sub>2</sub>, b) 10% N<sub>2</sub> après recuit à 1000°C.

Afin de mettre en évidence l'influence de la température sur l'épaisseur des couches et de confirmer ainsi le mécanisme de diffusion du dépôt (1.5µm CrN à 20 %N<sub>2</sub>) vers le substrat, différentes mesures d'épaisseurs des couches ont été effectuées (au M.E.B) à partir de la section transversale des échantillons ayant subis des recuits à des températures s'échelonnant entre 700 et 1000°C pendant 1 heure sous vide (Fig.III.45).

Nous constatons d'après cette figure une augmentation de l'épaisseur en fonction de la température de recuit : la valeur de cette épaisseur qui est de l'ordre de 1.76µm à 700°C, atteint 2.92µm à 1000°C. En effet, cette épaisseur permet une amélioration de l'adhérence du film qui atteint une rugosité maximale au niveau de la zone inter-faciale (film/ substrat) à 700°C, qui est due à la diffusion du film de chrome et sa répartition dans la zone superficielle du substrat. Ce substrat acquière une structure perlitique lamellaire plus dense.

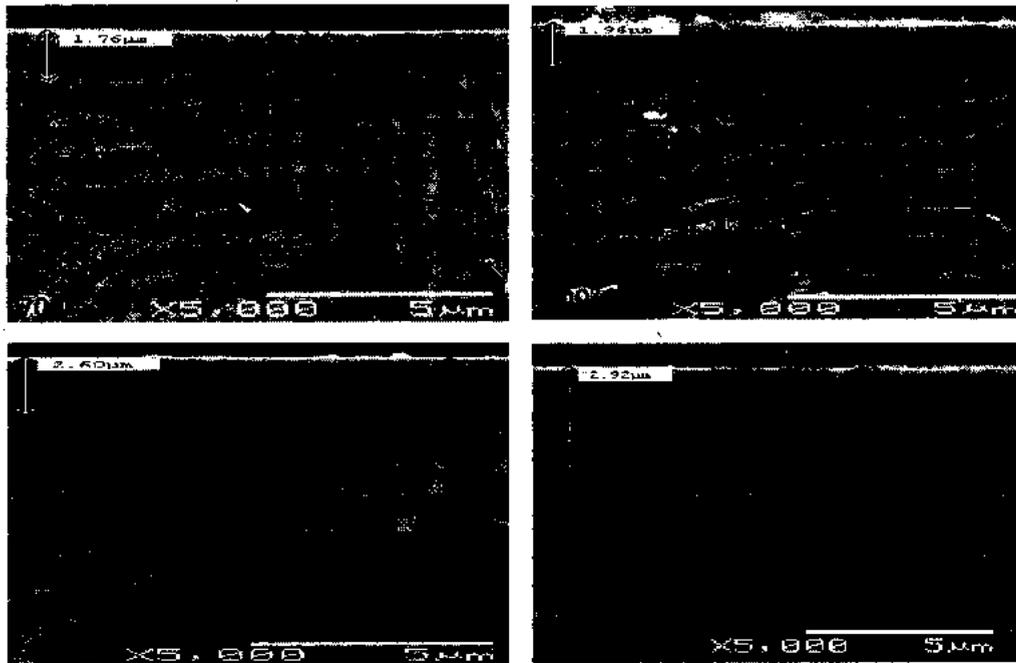


Figure III.45 : Variation de l'épaisseur des films de CrN (20 %N<sub>2</sub>)/XC100 en fonction de la température de recuit.

### III.3.2 Caractérisations mécaniques

#### - Nanoindentation

Les revêtements de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposés dans les deux cas (10 et 20 %N<sub>2</sub>) après un recuit à différentes températures (700 à 1000°C) sous vide, ont été testés par nano-indentation, les résultats de dureté et de module de Young obtenus sont regroupés dans le tableau III.11 qui présente aussi les différentes phases détectées par DRX. Comme, nous avons présenté sur la figure III.46, l'évolution des courbes de dureté et du module de Young en fonction de la température de recuit. D'une manière générale quel que soit la nature des phases formées (nitrides, carbures et carbonitrides de chrome) leur dureté est largement supérieure à celle du Cr massif (6GPa) (considéré comme revêtement de référence compte tenu de sa large utilisation en mélange soit avec les éléments metalloïdes ou bien avec les éléments métalliques de transitions).

D'après ce tableau, nous constatons qu'à 700°C, il existe une certaine stabilité des revêtements présentant des duretés de l'ordre de 20GPa correspondant à la formation de Cr<sub>2</sub>N et CrN. Ces duretés sont de même ordre de grandeur que celles des revêtements avant recuit. Par contre, quand la température de recuit atteint 800°C, nous constatons qu'en plus des nitrides de chrome, des carbures de type Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> apparaissent à leur tour; notons aussi qu'à cette température, les valeurs de dureté et du module du Young sont les plus élevées (33.2GPa et 310GPa) pour

10%N<sub>2</sub> et (25GPa et 343GPa) pour 20 %N<sub>2</sub>; ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues pour les nitrures (304GPa) et carbures de chrome (296GPa), ce qui signifie que l'assemblage de ces deux différentes phases produit un effet composite favorable sur les propriétés mécaniques avec une amélioration de la durabilité de ces revêtements. Ce qui se traduit par l'augmentation importante du rapport H/E par rapport aux résultats obtenus pour les carbures et nitrures de chrome (seuls) calculés précédemment. Ceci a été confirmé par une étude sur des carbonitrures de titane [43].

A partir de 900°C qui correspond à la stabilité des carbures de chrome aux dépens de nitrures de chrome, nous constatons une légère diminution de la dureté (30GPa) cependant le module de Young devient proche de celui du chrome massif (289GPa).

En ce qui concerne la transformation des nitrures en carbonitrures de chrome après recuit à 1000°C, l'exploitation des résultats a été difficile compte tenu de la forte rugosité de surface Ra > 100 nm. Dans ce cas les revêtements présentent des duretés et des modules de Young plus faibles notamment pour les couches déposées à 20 %N<sub>2</sub> par rapport à celles déposées à 10 %N<sub>2</sub>. Nous assistons donc à une régression de la durabilité des revêtements avec la coalescence des grains ainsi qu'à une diminution de la densité de ces revêtements observée au M.E.B (Fig.III.45).

**Tableau III.11 :** Evaluation des propriétés mécaniques de différentes phases obtenues après recuit de Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>/XC100.

T (°C)	10 %N <sub>2</sub>				20 %N <sub>2</sub>			
	Les phases	Hv (GPa)	E (GPa)	H/E	Les phases	Hv (GPa)	E (GPa)	H/E
700	Cr <sub>2</sub> N+CrN	19.56	285	0.060	Cr <sub>2</sub> N+CrN	20.00	289	0.0691
800	CrN+Cr <sub>2</sub> N +Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	33.20	310	0.109	CrN+Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	24.77	343	0.0722
900	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + CrN+ Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	30.05	300	0.101	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> +CrN	20.8	283	0.0734
1000	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> + Cr <sub>3</sub> N <sub>1.6</sub> C <sub>0.4</sub>	15.65	289	0.054	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + Cr <sub>3</sub> N <sub>1.6</sub> C <sub>0.4</sub> + CrN +Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	19.47	270	0.0721

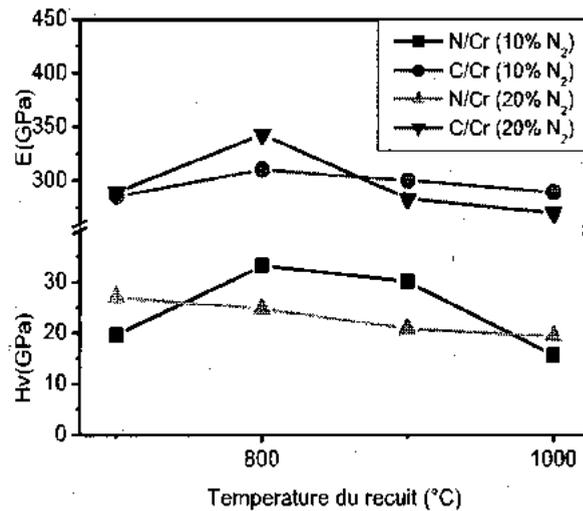


Figure III.46 : Evolution de la dureté et de module de Young avec la température de recuit pour les films de CrxNy.

### III.3.3 Comportement tribologique

Pour mettre en évidence l'effet de la température de recuit sur l'adhérence, nous avons alors choisi des films traités à 900 et 1000°C dans le but d'avoir le comportement du mélange (carbures et nitrures avec les carbonitrures) de chrome formées dans cette intervalle de température sur le substrat utilisé. Les résultats (C.O.F et  $Lc_{1,2}$ ) des tests de scratch réalisés sur les films de Cr-N à 10 et 20 %N<sub>2</sub> traités à 900 et à 1000°C (avec une bille en acier 100Cr6 sous charge normale de 5 N) sont présentés sur le tableau III.12. Nous avons également effectué des observations micrographiques (au M.E.B) afin de vérifier la nature des endommagements rencontrés (Fig. III.47).

Tableau III.12 : Evaluation des propriétés tribologiques des films de CrxNy/XC100 obtenues après recuit :

Revêtements	T° de recuit	C.O.F	$Lc_1$ - $Lc_2$	Observations Scratch teste
CrxNy(20 %N <sub>2</sub> )	900°C	0.50	20 - 27	Fissurations du film.
	1000°C	0.80	5 - 12	Ecaillages total du film.
CrxNy(10 %N <sub>2</sub> )	900°C	0.57	5 - 19	Fissurations + caillages le long de la trace.
	1000°C	0.80	7 - 12	Arrachement total du film.

Dans le cas du revêtement de CrxNy déposé à 20 %N<sub>2</sub> (recuit à 900°C), nous constatons une présence de microfissures tout le long de la trace à  $Lc_2 = 27$  N. Cette valeur montre que la couche présente une meilleure résistance à la déformation (Fig. III.47.A, C). Après recuit à 1000°C, nous assistons à des décollements superficiels de taille assez large se produisant à partir de  $Lc_1 = 5$  N, et le délaminage de la couche déposée atteint alors son maximum à  $Lc_2 = 12$  N; et comme la concentration des éléments Cr et N est négligeable dans les traces analysées par EDS, nous

pouvons dire que la couche soit délaminee totalement. En revanche pour les couches de  $Cr_2N$  déposées à 10 % $N_2$ , nous observons des décollements très importants aux bords de la trace qui se produisent entre 5 et 7 N ( $L_c$ ). A partir de ces faibles charges, les écaillages sont observés clairement en dehors et à l'intérieur de la trace du scratch-test. nous pouvons alors dire que quel que soit la charge appliquée, les couches déposées (à 10 % $N_2$  après recuit à haute température) ont une très faible résistance à la déformation, et un arrachement total de ces couches est observé à des faibles charges appliquées; ceci est justifié par la disparition du Cr et de N dans les plages analysées par EDS. Nous pouvons conclure que les couches déposées (à 20%  $N_2$  recuit à 900°C) présentent des propriétés mécaniques et tribologiques meilleures que celles (à 10 % $N_2$ ).

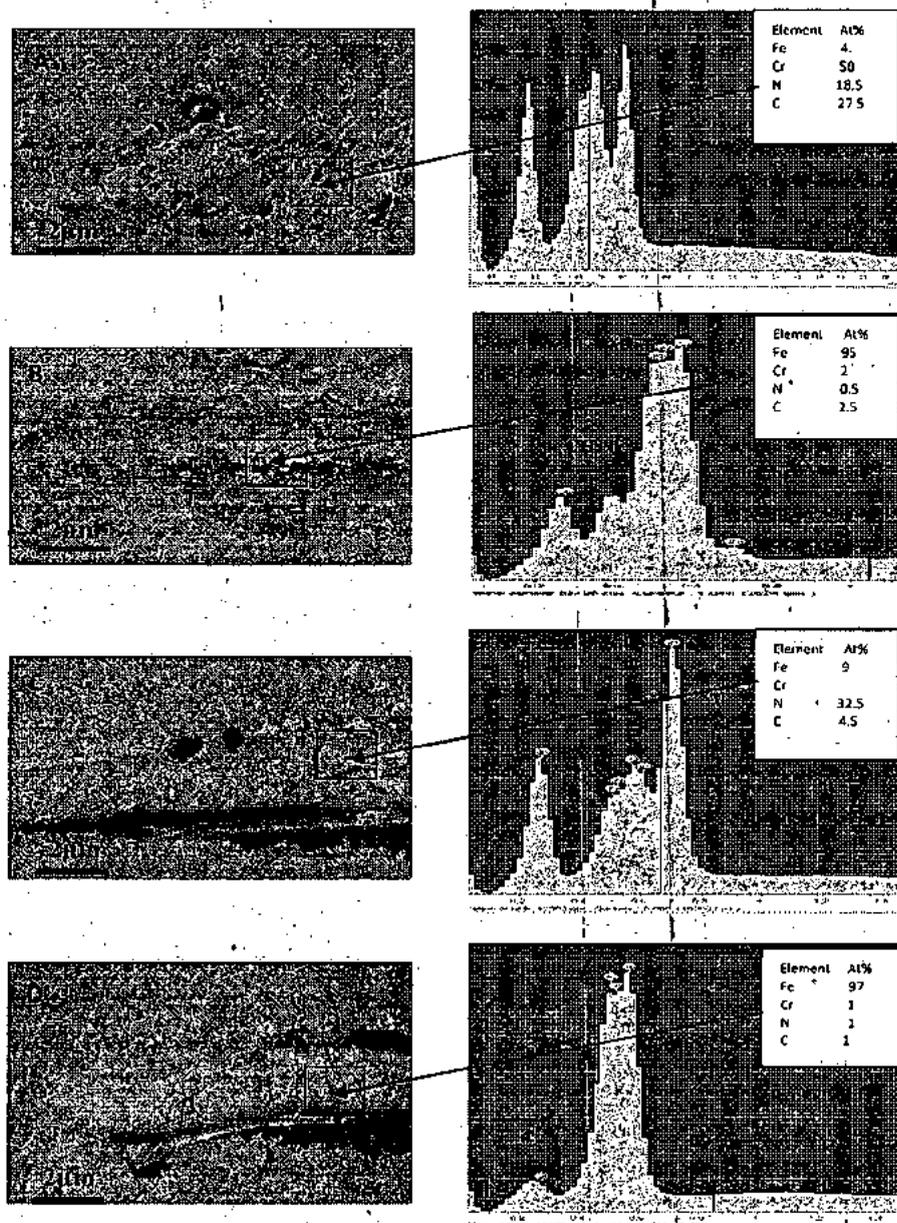


Figure III.47 : Morphologies de surface de la trace d'usure et leurs analyses EDS et WDS : a) Cr-N/XC100 (10 %  $N_2$ ), c) Cr-N/XC100 (20 %  $N_2$ ) recuit à 900°C et b) Cr-N/XC100 (10 %  $N_2$ ), d) Cr-N/XC100 (20 %  $N_2$ ) recuit à 1000°C.

### III.3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisé les revêtements de Cr-N déposés sur des substrats XC100. Ces revêtements sont préparés initialement sous forme de couches minces déposées (à 10 et 20 %N<sub>2</sub>) dans le plasma (Ar, N<sub>2</sub>) correspondant respectivement à la formation de nitrures de chrome Cr<sub>2</sub>N et CrN. Ces échantillons ont subi des recuits thermiques entre 700 et 1000°C sous vide.

Les principaux résultats obtenus se résument comme suit :

La stabilité des nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N dans les couches déposées (à 10 et 20 %N<sub>2</sub>) sur les substrats XC100 est atteinte à 700°C. Puis grâce à la diffusion du carbone du substrat dans les revêtements, il se forme alors dans les films Cr-N le carbure Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> à 800°C, qui se transforme partiellement ensuite en carbure ternaire (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> grâce à la diffusion du fer; et le carbure Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> apparait seulement à T ≥ 900°C particulièrement dans les couches déposées à 20 % d'azote dans le plasma.

La diminution des intensités de nitrures de chrome à T ≥ 900°C avec la diffusion du chrome et d'azote dans le substrat suivi de leur transformation en carbonitrures de chrome Cr<sub>3</sub>N<sub>1,6</sub>C<sub>0,4</sub> à 1000°C.

Les propriétés mécaniques des films de Cr-N, augmentent et deviennent de plus en plus meilleures grâce à la formation des carbures de chrome à 800°C, puis décroissent progressivement avec les transformations des nitrures de chrome en carbonitrures et des carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en carbures substitués (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> à cause de la forte rugosité de la surface libre des couches grâce au gonflement des grains constituant les revêtements.

Le comportement tribologiques du système Cr-N après recuit thermique montre que l'échantillon CrN/XC100 est moins résistant à l'usure à 900°C à cause de sa forte dureté. A 1000°C, nous constatons l'endommagement et le délaminage quasi-total de tous les films de CrN aux bords et à l'intérieur des traces de frottement de tous les films. Ce qui montre la fragilisation des couches déposées après recuit à haute température, qui rend sensiblement plus grossière la microstructure des films et la formation des pores et des oxydes dans les films étudiés.

## III.4 Références bibliographiques

- [1] C. Nouveau « *Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) obtenus par méthodes P.V.D : réalisation et caractérisations. Applications à l'usinage de bois* ». Thèse de doctorat n°21, ENSAM de Cluny. 2001.
- [2] I. Rahil. « *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitruure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron.* » Thèse de doctorat - ENAM-0051. 2013.
- [3] A. Javier. « *Élaboration du carbures, du nitrure de titane par procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation et microstructure.* » Thèse de doctorat de l'université de bordeaux I N° 2582. 2002.
- [4] R. Gheriani. « *Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C–1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers* ». Thèse de doctorat, Constantine, 2005.
- [5] F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Gueroudji, « *Low temperature MOCVD routes to chromium metal thin films using bis (benzene) chromium*», Journal of the Electrochemical Society 146. 3716-3723. 1999.
- [6] F. Schuster and F. Maury, « *Influence of organochromium precursor chemistry on the microstructure of MOCVD chromium carbide coatings*», Surf. Coat. Technol. 43-44.185-198. 1990
- [7] T. Jiang, I. Odnevall and G. Herting. «*Chemical Stability of Chromium Carbide and Chromium Nitride Powders Compared with Chromium Metal in Synthetic Biological Solutions*». ISRN Corrosion Volume 2012 , ID 379697. 2012
- [8] C. Harkati, thèse de magister, Université de Constantine novembre. 1998.
- [9] R. Gheriani, R. Halimi ; Surf. Coat. Technol. Vol. 180, N° 181, pp. 49-52.2004.
- [10] E. K. Storms, « *The Refractory Carbides*», academic Press, New York, Chap. 7. 1967.
- [11] M. Detroye, F Reniers , C Buess-Herman, J Vereecken. « *Synthesis and characterization of chromium carbides* ». Applied Surface Science. V120, I 1–2, 85–93. 1997.
- [12] L. Chekour, J. Krier, R. Halimi, A. Conet, J. Phy. III. C4. 254 .1996.

- [13] G. Leclercq M. Kamal J.-F. Lamonier L. Feigenbaum. « *Treatment of bulk group VI transition metal carbides with hydrogen and oxygen* ». Applied Catalysis A General; 121(2):169-190. 1995.
- [14] C. Nouveau, M. Djouadi MA, Décès-Petit C, Surf. Coat. Technol. 174-175 455. 2003.
- [15] P. Hones, Thèse de Doctorat n° 2116, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [16] R. Gheriani, R. Halimi ; Surf. Coat. Technol. Vol. 180, N° 181, pp. 49-52. 2004.
- [17] D. Burgess, M. Yust, K. G. Kreider, Sensors Actuat. A 24- 155. 1990.
- [18] J. W. Lee, S. K. Tien, Y. C. Kuo, and C. M. Chen, « *The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering*», Surf. Coat. Technol. 200(10) 3330-3335. 2006.
- [19] Y. Benlatreche, « *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe* », Thèse de doctorat -ENSAM-0014. 2011.
- [20] A. Zairi. « *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactif : Propriétés mécaniques et tribologiques* ». Thèse de doctorat - ENAM-0052. 2013.
- [21] J. Chastain., « *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*». Physical Electronics division, 1992.
- [22] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, « *Biaxial alignment in sputter deposited thin films*», Thin Solid Films. 515 1229–1249. 2006.
- [23] S-C. Lcc, Ho. W-Y Lai. F. D. materials chemistry and physics 43 266-273. 1996.
- [24] R. Lammi. « *Propriétés physiques et chimiques des couches minces de ZrN, Zr-Al-N et Zr-Cr-N déposées par pulvérisation magnétron réactive* » Thèse N° 3238. 2005.
- [25] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, F. Rick, J. Holland, Surf. Coat. Technol. 97 661-668. 1997.

- [26] F. Cosset, G. Contoux, A. Celerier, and J. Machet, « *Deposition of corrosion-resistant chromium and nitrogen-doped chromium coatings by cathodic magnetron sputtering* », Surf. Coat. Technol. 79- 25-34. 1996.
- [27] X. T. Zeng, S. Zhang, T. Muramatsu. Surf. Coat. Technol. 127. 38-42. 2000.
- [28] F. Zhou, K. Chen, M. Wang, X. Xu, H. Meng, M. Yu, Z. Dai, 265, 1029-1037. 2008.
- [29] X. Philip Ye, J. Julson, M. Kuo, A. Womac, D. Myers, « *Properties of medium density fiberboards made from renewable biomass* », Bioresource Technology 98 (5), 1077- 1084, 2007.
- [30] C. M. C. Pereira, C. Blanchard, L. M. H. Carvalho, C. A. V. Costa. « *High frequency heating of medium density fiberboard (MDF): theory and experiment t* », Chemical Engineering Science 59 (4), 735-745, 2004.
- [31] J. Y. Sheikh-Ahmad, T. Morita, « *Tool coatings for wood machining: Problems and prospects* », Forest Products Journal 52 (10), 43-51, 2002.
- [32] H. Sein, W. Ahmed, M. Jackson, R. Woodward, R. Polini, « *Performance and characterization of CVD diamond coated, sintered diamond and WC-Co cutting tools for dental and micromachining applications* », Thin Solid Films 447-448, 455-461, 2004.
- [33] K. H. Kim, E.Y. Choi, S.G. Hong, B.G. Park, J.H. Yoon, J.H. Yong. « *Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system* », Surf. Coat. Technol. 201.4068-4072. 2006.
- [34] P. Jin, S. Maruno, Jpn. J. Appl. Phys. 30-1463. 1991.
- [35] S. bull. J. Wear 233-235. 412-523. 1999.
- [36] P. Hones., Sanjines R., Levy F., Surf. Coat. Technol. 94-95. 398-402. 1997.
- [37] W. T. Zheng, N. Hellgren, H. Sjiistriim, J. E. Sundgren, Surf. Coat. Technol. 100 287. 96) 184-191. 1998.
- [38] F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Gueroudji, « *Low temperature MOCVD routes to chromium metal thin films using bis (benzene) chromium* », Journal of the Electrochemical Society 146. 3716-3723. 1999.

- [39] F. Schuster and F. Maury, « *Influence of organochromium precursor chemistry on the microstructure of MOCVD chromium carbide coatings* », Surf. Coat Technol. 43-44 185-198. 1990.
- [40] D. Rats, L. Vandembulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, and J. Sevely, « *Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys* », Thin Solid Films 270(1-2) 177-183. 1995.
- [41] T. Ivanova, M. Surtchev, and K. Gesheva, « *Characterization of CVD chromium oxide thin films* », Physica Status Solidi (a) 184(2) 507-513. 2001.
- [42] O. Knotek, F. Löffler, and G. Krämer, G.E. Bunshah, Mc Guire and S.M. Rosnagel « *Applications to cuttings tools: CVD-coated cutting tools. by R.F* », in «*Handbook of Hard Coatings: Deposition technologies, properties and applications*», p. 377-379.2000.
- [43] A. Benseggane. Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle. Grenoble, France. 1984.

## **CHAPITRE IV**

# **ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME : LE SYSTEME Cr-V-N.**

### IV.1 Introduction

Dans des études précédentes, le LaBoMaP a développé et étudié les systèmes ternaires à base de Cr-N, tels que Cr-Al-N [1, 2], Cr-V-N [1], Cr-Mo-N [3], Cr-Si-N [4]. Dans ce chapitre nous avons axé notre étude sur les propriétés stœchiométriques, structurales, mécaniques et tribologiques des films de Cr-V-N et de faire une comparaison avec celles des films binaires de CrN et de VN.

### IV.2 Obtention des nitrures de vanadium

#### IV.2.1 Caractérisation structurales des nitrures de vanadium

Afin de déterminer les conditions d'obtention des deux phases  $V_2N$  et VN, nous avons préparé une série d'échantillons obtenus à différents pourcentages d'azote dans le plasma (5, 10, 15, 20 et 25 % $N_2$ ). Quant aux paramètres de dépôt, nous les avons fixés et représentés sur le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Conditions opératoires de dépôt de  $V_xN_y$  obtenus par pulvérisation magnétron R.F.

Pourcentage (Ar, $N_2$ )	(95%, 5%), (90%, 10%), (85%, 15%) (80%, 20%), (75%, 25%)
Tension appliquée à la cible de V	-900 V
Distance cible-substrat	80,mm
Puissance appliquée à la cible de V	550 W
Temps de dépôt	120 mn
Pression de travail	0.4 Pa
Décapage cible et substrat : Si <100>, XC100	5 $\mu$ m

Sur la figure IV.1, nous avons présenté les spectres d'analyse surfacique par (EDS) des échantillons de V-N déposés à 10 et 20 % $N_2$  pur. Nous constatons la présence des éléments (V, N, et O) et ce pour les différents pourcentages d'azote. En effet, les pics du vanadium se situent à 450 et 495 eV caractéristiques de ( $L_{1, 2}$ ), le pic correspondant à l'azote se situe à 390 eV caractéristique de  $K_{\alpha 1}$ , et celui de l'oxygène à 520 eV (de faible teneur dans le cas des couches de V-N déposées à 10%  $N_2$ ). Les rapports (N/V), les épaisseurs, et la nature des phases (obtenues par DRX) des couches V-N à différents pourcentages d'azote sont regroupées dans le tableau IV.2.

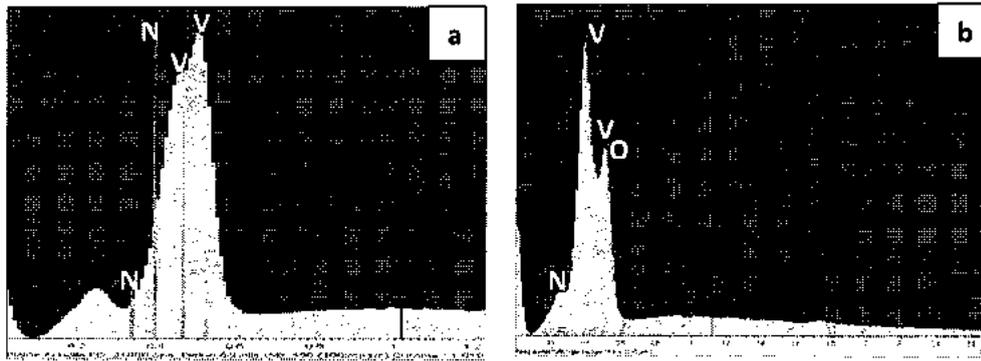


Figure IV.1 : Spectre EDS des couches de V-N: a) 10 %N<sub>2</sub>, b) 20 %N<sub>2</sub> (5KV).

D'après ce tableau, nous obtenons le nitrure V<sub>2</sub>N à partir du pourcentage d'azote dans le plasma (15% N<sub>2</sub>) correspondant à un rapport (N/V = 0.62). Notons aussi que ce nitrure de vanadium n'est pas détecté par la DRX malgré que le rapport (N/V) soit de l'ordre de 0.518 à (10 %N<sub>2</sub>). Par contre, à 20%N<sub>2</sub> nous assistons à la formation d'un mélange de phases (V<sub>2</sub>N et VN).

En effet, la phase cubique VN de structure bien cristallisée se forme à partir de 20 % N<sub>2</sub> (N/V = 1.01). Cependant selon la littérature [5, 6, 7, 8], il s'avère très difficile d'avoir la stœchiométrie du vanadium en azote.

Tableau IV. 2 : Rapport N/V et épaisseur des couches de V-N réalisées à différents pourcentages d'azote.

%N <sub>2</sub>	N/V	Epaisseur (nm)	Phases
5	0.213	960	V
10	0.518	950	V+V <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
15	0.621	945	V <sub>2</sub> N+V <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
20	1.010	930	V <sub>2</sub> N+VN+V <sub>2</sub> O <sub>9</sub> +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
25	1.171	920	VN+V <sub>2</sub> O <sub>9</sub> +V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Notons aussi, que la vitesse de dépôt des films de VN (à 20 % N<sub>2</sub>) est inférieure à celle enregistrée pour le film de CrN (à 20 %N<sub>2</sub>) (Fig.IV.2). Cette différence de vitesse des dépôts, peut être justifiée par la diminution de la concentration des atomes de vanadium pulvérisés (stœchiométrie de VN correspondant à 20 % d'azote). D'autre part, si nous prenons en compte le côté thermodynamique et les énergies de formation de ces nitrures, nous constatons que le nitrure CrN est plus stable et il a besoin d'une faible énergie (396.8 ± 0.4 eV à 750°C) [6] pour se former comparativement au nitrure VN qui existe généralement dans un état non- stœchiométrique sous forme de VN<sub>x</sub> (x = 0.72 - 1.0) [6, 7, 8], ayant une grande énergie d'environ (1123 ± 25 eV à 900°C). Par contre, le nitrure V<sub>2</sub>N n'a besoin que d'une énergie de formation comprise entre 934 et 998 ± 25 eV à 900°C [9].

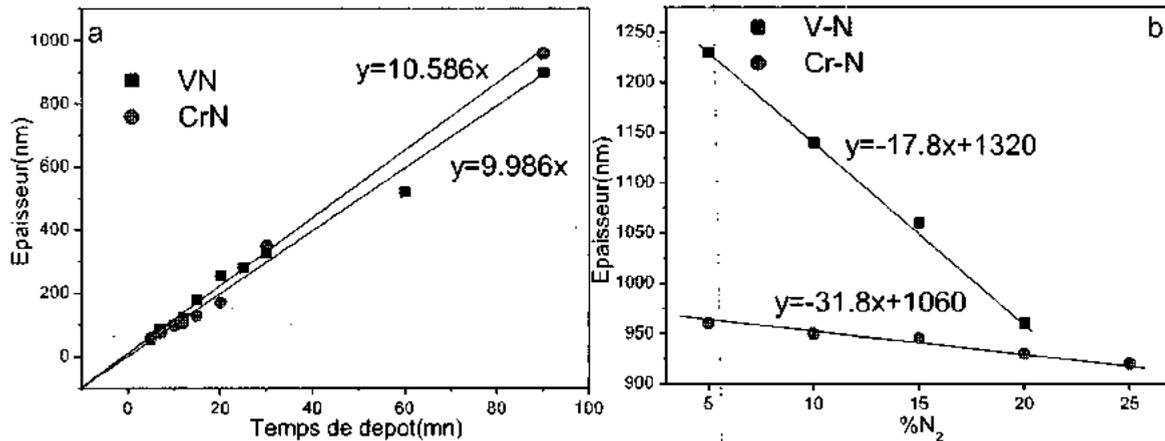


Figure IV.2 : Evolution de l'épaisseur en fonction de : a) le temps de dépôt, b) pourcentage d'azote dans le plasma.

Nous avons présenté sur la figure IV.3, les spectres de diffraction des rayons X des nitrures de vanadium obtenus pour différents pourcentages d'azote dans le plasma. D'après cette figure, nous constatons :

- Dans le cas des couches déposées (à 5 et 10 %N<sub>2</sub>) : qu'en plus du pic de vanadium pur à 51.58°, la présence des pics de Fe $\alpha$  correspondant au substrat XC100 et des pics d'oxydes V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> suivant les raies (1 $\bar{2}$ 0) et (100) (JCPDS 018 1450) et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suivant la raie (301) (JCPDS 003 0207).
- Lorsque nous introduisons 15 %N<sub>2</sub> dans le plasma, qu'en plus des pics des oxydes V<sub>5</sub>O<sub>9</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la présence de nouveaux pics de la phase hexagonale V<sub>2</sub>N suivant les raies : (100) à 42.56° et (111) à 48.26° (JCPDS 033 1439).
- A 20 %N<sub>2</sub>, la présence d'une coexistence des deux nitrures de vanadium suivant les raies (110) de V<sub>2</sub>N et (111) de VN) (JCPDS 035 0768). Un déplacement vers des angles plus petits est observé dans les positions de V<sub>2</sub>N.
- Dans le cas des couches déposées (à 25 %N<sub>2</sub>), qu'en plus du pic (200) de faible intensité de la phase cubique VN, la présence d'un autre pic de cette phase bien cristallisée selon la raie (111). Cette phase a été aussi détectée par Zhiwei [10] dans le cas des couches déposées avec un processus thermique et par Latella [11] pour des couches déposées par un système diode arc cathodique.

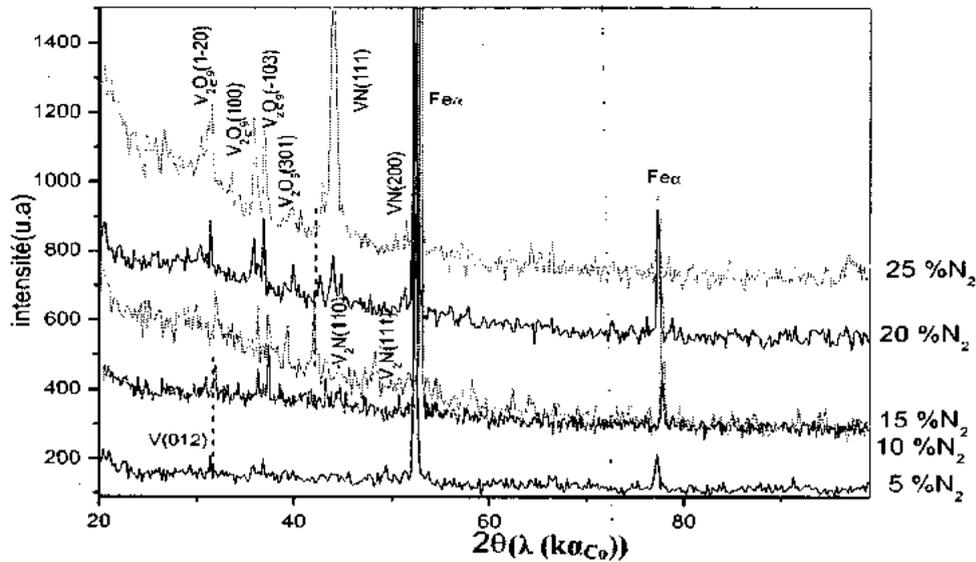


Figure IV.3 : Diffractogrames de DRX obtenus pour différent pourcentage d'azote dans le plasma des films de V-N.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire qu'il existe un écart entre les rapports (N/V) concernant la formation des différentes phases : comme la phase V<sub>2</sub>N qui n'apparait qu'à 15 %N<sub>2</sub> (correspondant à N/V = 0.62) au lieu de 10 %N<sub>2</sub> (correspondant à N/V = 0.518), ceci peut s'expliquer par l'élévation de la concentration d'oxygène dans les couches déposées qui gêne l'incorporation d'azote dans le vanadium. Par ailleurs, d'après l'évolution de l'épaisseur, du rapport N/V et des contraintes résiduelles des couches déposées sur substrats de Si en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma (Fig.IV.4), nous assistons à une croissance progressive des contraintes résiduelles avec l'élévation du pourcentage d'azote. Et nous pouvons dire que ces contraintes (dans le cas des couches riches en vanadium : %N<sub>2</sub> ≤ 5) sont très faibles (-0.4GPa) et proches de celles du vanadium pur.

A 15%N<sub>2</sub> correspondant à la formation de V<sub>2</sub>N, les contraintes augmentent et deviennent (-1GPa); et enfin, ces contraintes atteignent leur maximum (-1.1GPa) lorsque le pourcentage d'azote atteint 20% correspondant au nitrure VN prédominant de structure bien cristallisée avec un rapport N/V≈1. Ces résultats sont moins faibles par rapport aux revêtements à base de chrome et à base de titane [9].

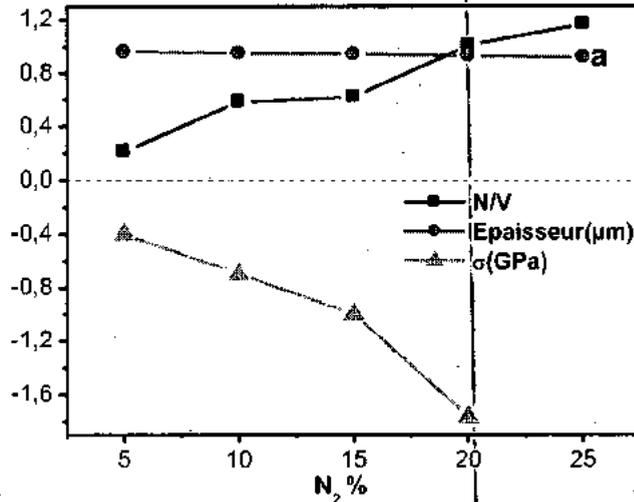


Figure IV.4 : Evolution de l'épaisseur, contraintes et rapport N/V des couches de V-N en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

Pour mettre en évidence la morphologie de ces nitrures, nous avons présenté sur la figure IV.5 des observations (au M.E.B et A.F.M) de la surface du film de VN (à 20 %N<sub>2</sub>). D'après cette figure, la surface rugueuse (RMS = 46nm) poreuse et compacte (de ce film) présente une structure colonnaire en coupe ; cette structure est constituée par des agglomérations aigues de différentes tailles .

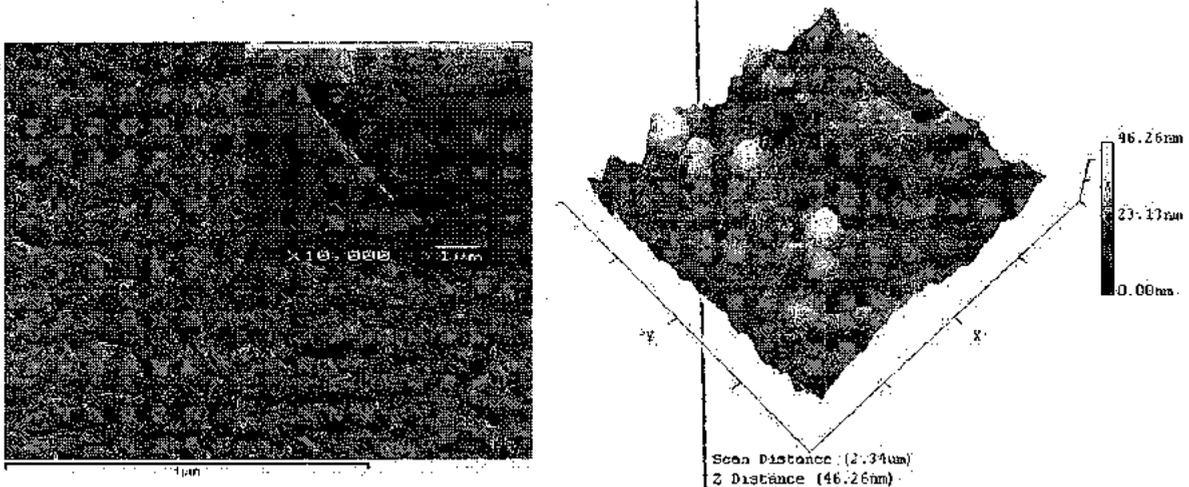


Figure IV.5 : Morphologie obtenues aux MEB et au AFM d'une couche de VN déposée à 20 % N<sub>2</sub>.

#### IV.2.2 Propriétés mécaniques des nitrures de vanadium

##### - Contraintes résiduelles

Sur la figure IV.6, nous avons présenté l'évolution des courbes des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur et du pourcentage d'azote dans le plasma (dans le cas des couches de VN

et CrN). Nous constatons que les contraintes sont compressives pour les deux couches et quel que soit le pourcentage d'azote dans le plasma. Ces contraintes varient entre (-0.15 et -2GPa) quand le pourcentage de l'azote passe de 5 à 20 %N<sub>2</sub> (cas de CrN) et entre (-0.4 et -1.1GPa) quand l'azote varie entre 5 et 20 %N<sub>2</sub> (cas de VN), on observe toujours une augmentation des contraintes.

Nous constatons aussi, que l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur (cas de VN à 20 %N<sub>2</sub>) est similaire à celle de CrN (à 20 %N<sub>2</sub>) (Fig.IV.6). Cependant la valeur maximale de la contrainte (correspondant à CrN) est de l'ordre de 6.2GPa à 100 nm, elle est supérieure à celle de VN (4.2GPa à 100 nm) et à celle du vanadium pur (4.5GPa à 100 nm). Ces valeurs se concordent à celles obtenues par *Latella* [11], cette diminution peut s'expliquer, soit par la différence entre la morphologie des couches de VN (présentant une structure poreuse, rugueuse et moins dense) et les couches de CrN (présentant une structures homogène et plus dense), soit par la contamination des couches de VN par l'oxygène (qui a un rôle de retarder l'amélioration des propriétés mécaniques de ces films), ce qui signifie la diminution des contraintes intrinsèques.

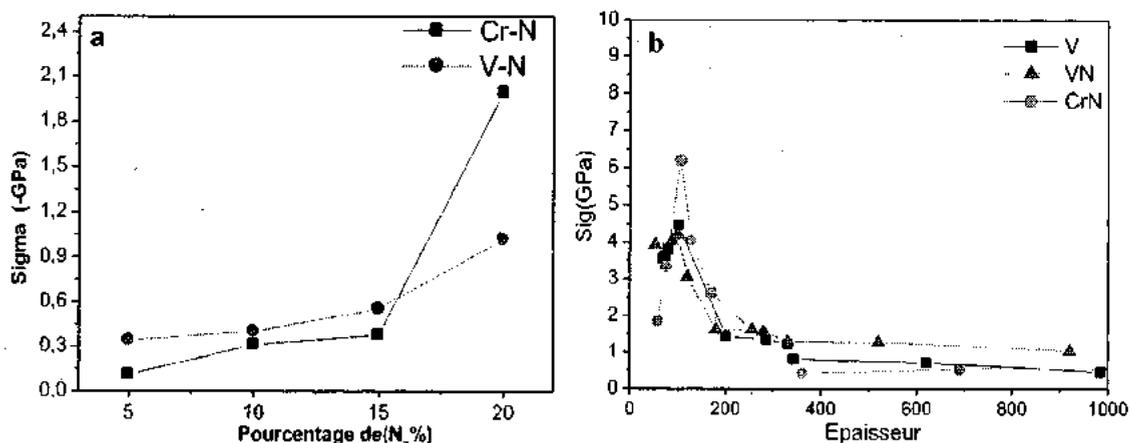


Figure IV.6 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de : a) pourcentage d'azote dans le plasma et b) l'épaisseur des couches de Cr-N et V-N.

#### - Nanoindentation

Sur la figure IV.7, nous avons présenté l'évolution des courbes de dureté et du module de Young des nitrures de vanadium en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma. Nous constatons d'après cette figure, que la dureté augmente sur l'intervalle (5 à 10 %N<sub>2</sub>) et passe de 6 à 13GPa ; par contre le module de Young reste invariable sur cet intervalle et présente une valeur de l'ordre de 270GPa, à cause de l'incorporation rapide de l'azote dans le vanadium avant la

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

stœchiométrique. Dans le cas d'un pourcentage d'azote (15 %N<sub>2</sub>), nous assistons à une diminution de la dureté et du module de Young (8GPa et 250GPa). Et à partir de 20 %N<sub>2</sub>, nous remarquons une légère augmentation de la dureté (10GPa) avec la formation de VN. Cette valeur de dureté a été également obtenue (cas des revêtements de VN) déposés par pulvérisation diode par arc. Cependant la valeur du module de Young de VN est inférieure à celle obtenue dans la littérature [11], la faible élasticité des couches de VN peut-être expliqué par la rugosité de surface, ce qui influe sur les mesures par nanoindentation.

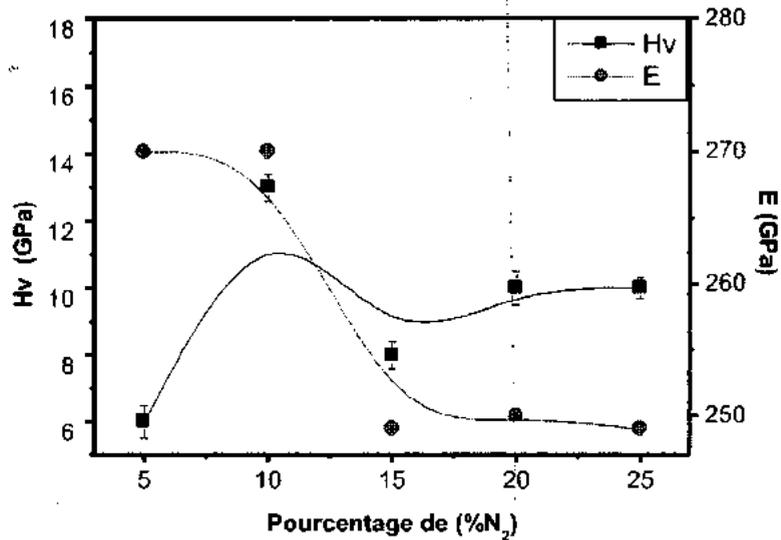


Figure IV.7 : Evolution de la dureté et module de Young pour différents pourcentage d'azote dans le plasma.

### IV.2.3 Comportement tribologique

Nous avons présenté sur la figure IV.8, l'évolution du coefficient de frottement des revêtements (V, VN et CrN) en fonction de la distance parcourue

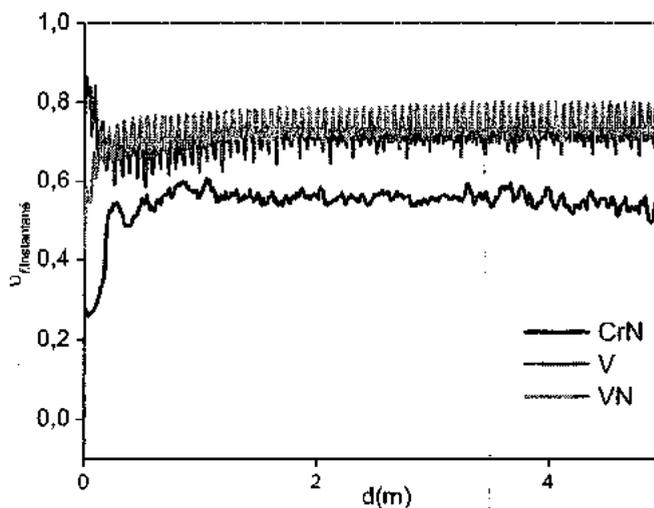


Figure IV.8 : Evolution de coefficient de frottement des films de CrN, V et VN en fonction de la distance de glissement.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

---

Lors de l'essai (dans le cas des couches de vanadium pur), nous constatons dès la première révolution de la bille l'existence d'un bruit qui s'est fait entendre (avec une intensité forte), le coefficient de frottement enregistré se stabilise autour de 0.72 avec un bruit de 0.134 de largeur. Ce qui prévoit une usure importante qui peut s'expliquer par l'existence d'un excès de défauts dans les couches de vanadium.

Pour le film de VN, nous remarquons durant le test un bruit qui s'est fait entendre (moins fort) Jusqu'à 2m de parcours de la bille. Le coefficient de frottement se stabilise à une valeur très faible de 0.27 puis il augmente rapidement à 0.72. Donc les revêtements de VN présentent deux comportements différents: Cette faible valeur peut s'expliquer par l'oxydation de la surface libre de la couche; en effet, juste après 0.2 m de frottement, la valeur du coefficient augmente, ceci est dû à l'élimination progressive des oxydes et l'homogénéité de la surface. Quant à la couche de CrN, elle présente un bruit très étroit en largeur, le coefficient de frottement augmente, puis se stabilise autour de 0.55 au bout de 1m de parcours de la bille. Donc la couches de VN présente un coefficient de frottement moins faible que ceux des couches de CrN et de V. Nous pouvons conclure que la couche VN présente des propriétés mécaniques et tribologiques moins faible que le CrN.

### IV.2.4 Conclusion

Nous avons montré que la formation de la phase cubique VN correspond à  $N/V=1$  pour 20% d'azote dans le plasma; ces couches sont cristallisées suivant la raie (111) VN et présentent des contraintes compressives de l'ordre de -1.07GPa.

- La phase  $V_2N$  de rapport  $N/V = 0.62$  pour 15 % $N_2$ , est moins cristallisée, et elle présente des contraintes de l'ordre de -1GPa. A 15 % d'azote dans le plasma la présence du mélange ( $V_2N$  et VN) avec une contamination des revêtements.
- Les couches de VN ont une structure colonnaire avec une surface rugueuse et moins dense.
- Les mesures par nanoindentation et essai de frottement montrent que les couches de VN présentent des propriétés mécaniques et tribologiques faibles par rapport à celles des couches de CrN.

IV.3 Obtention des couches ternaires de Cr-V-N

Dans cette partie, nous avons présenté une étude comparative des propriétés structurales, mécaniques et tribologiques des films de CrN, VN et Cr-V-N dans le but de mettre en évidence l'influence de l'ajout du vanadium sur les propriétés du système binaire Cr-N, et de les comparer avec celles des films binaires de CrN et de VN que nous avons déjà étudiés.

Des films Cr-V-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive sur des substrats (Si poli deux faces et XC100) à partir de deux cibles, l'une de Cr pur (99.99 %) et l'autre de V pur (99.99 %) fixées sur les deux cathodes; afin de modifier la teneur en Cr et en V dans les revêtements Cr-V-N, nous avons fait varier les tensions appliquées sur les deux cibles dans le but de changer la vitesse de pulvérisation et par conséquent la composition chimique des films déposés. Nous avons d'abord fixé la tension appliquée à la cible de Cr à -900V tout en faisant varier (de 0 jusqu'au -900V) celle appliquée à la cible de V (tension maximale pouvant être atteinte).

Puis, nous avons fixé la tension appliquée à la cible de V à -900V et nous avons fait varier (de 0 jusqu'à -900V) celle appliquée à la cible de Cr. Quatre différentes compositions des films de Cr-V-N ont été étudiées en plus de deux films de CrN et de VN. Certains films ont été recuits par la suite à des températures allant de 700 à 1000°C dans le but d'étudier leur stabilité thermique. Les conditions de dépôts sont présentées dans le tableau IV.3. Les autres paramètres ont été fixés : pression de travail de 0.4 Pa, rapport N<sub>2</sub>/Ar et la température du dépôt. Les substrats (Si, XC100) et les cibles se distinguent par un décapage ionique pendant 5 min à une tension de -700V sous argon pur afin d'éliminer des oxydes formés sur ces surfaces pendant leur stockages.

Tableau.IV.3 : Conditions de dépôts des films de Cr-V-N.

Echant.	(Ar%, N <sub>2</sub> %)	Pression de travail (Pa)	Tension. a. la cible de V (-V)	Tension. a. à la cible de Cr (-V)	Puissance. a. à la cible de V (Wat)	Puissance. a. à la cible de Cr (Wat)	Temps de dépôt (mn)
CrN	(80, 20)	0.4	0	900	0	650	90
Cr-V-N			500	900	260	650	
			700	900	300	650	
			900	900	550	650	
			900	700	550	500	
VN			900	0	550	0	

IV.3.1 Caractérisations structurales (avant recuit)

Les résultats des analyses par EDS réalisées sur le film de CrN montrent la présence des raies  $K\alpha_{1,2}$  à 5.4 KeV,  $L\alpha_1$  à 0.57 KeV et  $M\alpha$  à 5.87 KeV du Cr, La raie  $K\alpha$  à 0.39 KeV de N et celle de O  $K\alpha$  à 0.52 KeV (Fig.IV.9.a). Le film de VN montre la présence des raies  $K\alpha_{1,2}$  à 5.5 KeV,  $L\alpha_1$  à 0.51 KeV du V, et des raies  $K\alpha$  de N et de O dans les mêmes positions énergétiques que nous avons déjà enregistréés dans le film de CrN. En effet, nous notons la présence du Cr, V, N et O dans les films de Cr-V-N.

Notons, que l'intensité de raies de Cr et V présentes dans les films déposés sur substrat de Si sont clairement dépendant de la tension appliquée aux cibles (Cr, V), ce qui signifie que la composition chimiques des couches de Cr-V-N dépend essentiellement du taux de pulvérisation du Cr et V. La concentration atomique des éléments Cr, V, N et O obtenus par EDS et les rapports stœchiométriques ( $N/(Cr+V)$ ,  $N/Cr$ ,  $N/V$  et  $Cr/V$ ) et l'épaisseur des films sont regroupés dans le tableau IV.5. La concentration d'oxygène dans les films, mesurée par EDS est comprise entre 2 et 8 at. %, ce qui prouve que le vanadium favorise l'oxydation des films.

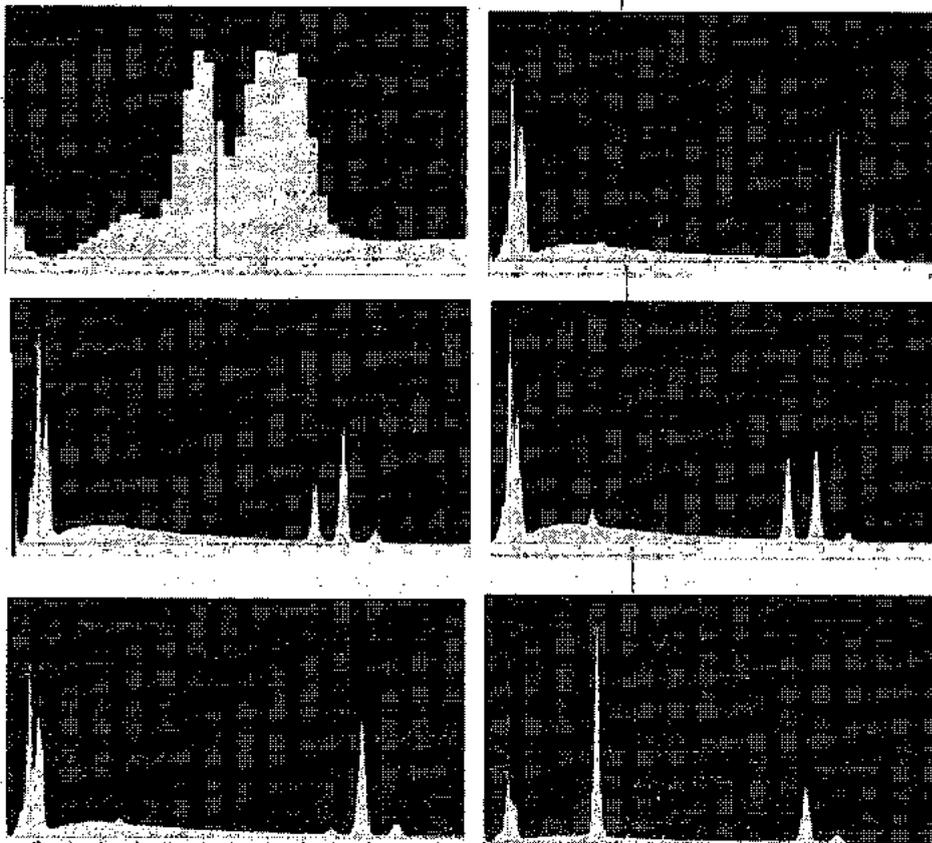


Figure IV.9 : Spectres EDS des films de : A) CrN, B) Cr-V (7 % at.)-N, C) Cr-V (10 % at.)-N, D) Cr-V (26 % at.)-N, E) Cr-V (38 % at.)-N, et F) VN.

CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

Tableau IV.4 : Composition Chimique et épaisseur des films de : CrN, Cr-V-N et VN.

Films	Composition chimique (at. %)								Epaisseur (µm)
	N	Cr	V	O	N/(Cr+V)	N/Cr	N/V	Cr/V	
Cr <sub>0.51</sub> N <sub>0.47</sub>	48	50	0	2	0.96	0.96	-	-	1.26
Cr <sub>0.45</sub> N <sub>0.45</sub> V <sub>0.7</sub>	45	45	7	3	0.86	1.00	6.42	6.42	1.30
Cr <sub>0.42</sub> N <sub>0.36</sub> V <sub>0.1</sub>	42	36	10	8	0.84	1.16	4.20	3.60	1.37
Cr <sub>0.25</sub> N <sub>0.42</sub> V <sub>0.26</sub>	42	25	26	7	0.82	1.68	1.61	0.96	1.95
Cr <sub>0.12</sub> N <sub>0.43</sub> V <sub>0.38</sub>	43	12	38	7	0.86	3.58	1.13	0.26	1.35
V <sub>0.48</sub> N <sub>0.47</sub>	47	0	48	5	0.98	-	0.98	0	1.23

Les films de Cr-V-N révèlent une diminution de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en V : ceci est dû à la haute réactivité de V avec N. De plus la concentration de Cr diminuée avec l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de V. Des résultats similaires ont été obtenus par *J.H. Ouyang et al*, [12] sur des films de (V, Ti)N.

Les films binaires de CrN (déposés à 0W appliquée à la cible de V) et VN (déposés à 0 W appliquée à la cible de Cr) montrent des rapports stœchiométriques N/Cr et N/V proche de 1 (Tab. IV.4). Ce qui signifie la présence du nitrure CrN dans le film de CrN et le nitrure de VN dans le film de VN. Cependant l'analyse des films de Cr-V-N (Tab.IV.4) donne un rapport N/(Cr+V) inférieur à 1, ce qui signifie, que ces couches peuvent contenir du Cr<sub>2</sub>N, V<sub>2</sub>N où le Cr est remplacé par les atomes de V par substitution.

Sur la figure IV.10, nous avons présenté l'évolution des rapports : N/ (Cr+V), N/Cr, N/V et Cr/V en fonction de la concentration de V. D'après cette figure, nous constatons que les couches de Cr-V-N sont loin de la stœchiométrie en azote. En effet, nous remarquons que les rapports Cr/V et N/V diminuent pour atteindre un palier à partir de 26 at. %. Par contre, celui N/ (Cr+V) ne varie presque pas. La décroissance de la concentration de N pour des concentrations de V plus élevées est une conséquence de l'accroissement du flux atomique de V tout en maintenant partiellement la pression d'azote (qui est relativement faible) [13]. En revanche, le rapport N/Cr, augmente en fonction de concentration de V et passe de 0.98 pour les films de CrN (0 % at. V) à 3.58 pour les films de Cr-V-N (38 % at V).

Ces résultats montrent l'affinité du vanadium avec l'azote. De ce fait, les atomes de V peuvent se substituer par des atomes de Cr; ce comportement a été observé dans les films de CrN implantés par le vanadium [14], et des films de Cr-V-N déposés par le procédé platinage ionique arc-cathodique [15]. A partir de cette valeur, les nitrures de vanadium et les composés ternaires Cr-V-N peuvent croître dans les joints de grains de la structure CrN.

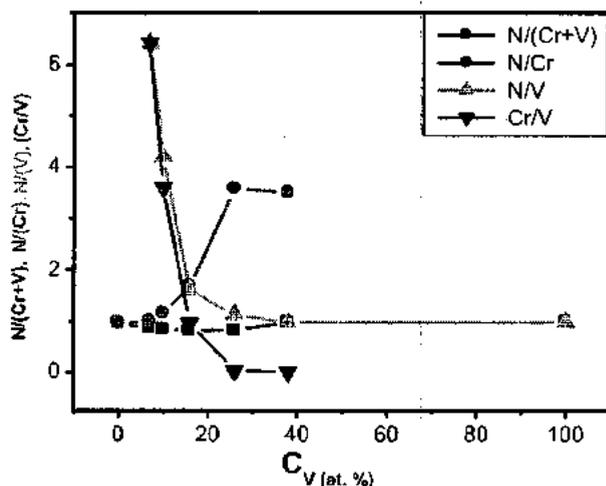


Figure IV.10 : Les rapports N/(Cr+V), N/Cr, N/V et Cr/V des films de Cr-V-N : en fonction de la concentration de V déduits des mesures par EDS

Par ailleurs, des analyses par XPS ont confirmé la présence des éléments (Cr, N, V et O). Nous constatons d'après la figure IV.11, que la courbe du pourcentage atomique de chaque élément est presque constante tout le long de l'épaisseur des films. Notons une variation de l'épaisseur des couches en fonction de la teneur en V, en effet, dans le cas du film Cr-V-N (à 10 % at. V) le substrat (Si) est atteint à une épaisseur de 1200 nm (Fig.IV.11). Par contre, dans le cas du film Cr-V (à 26.% at V) -N le substrat est atteint à une épaisseur de 1650 nm.

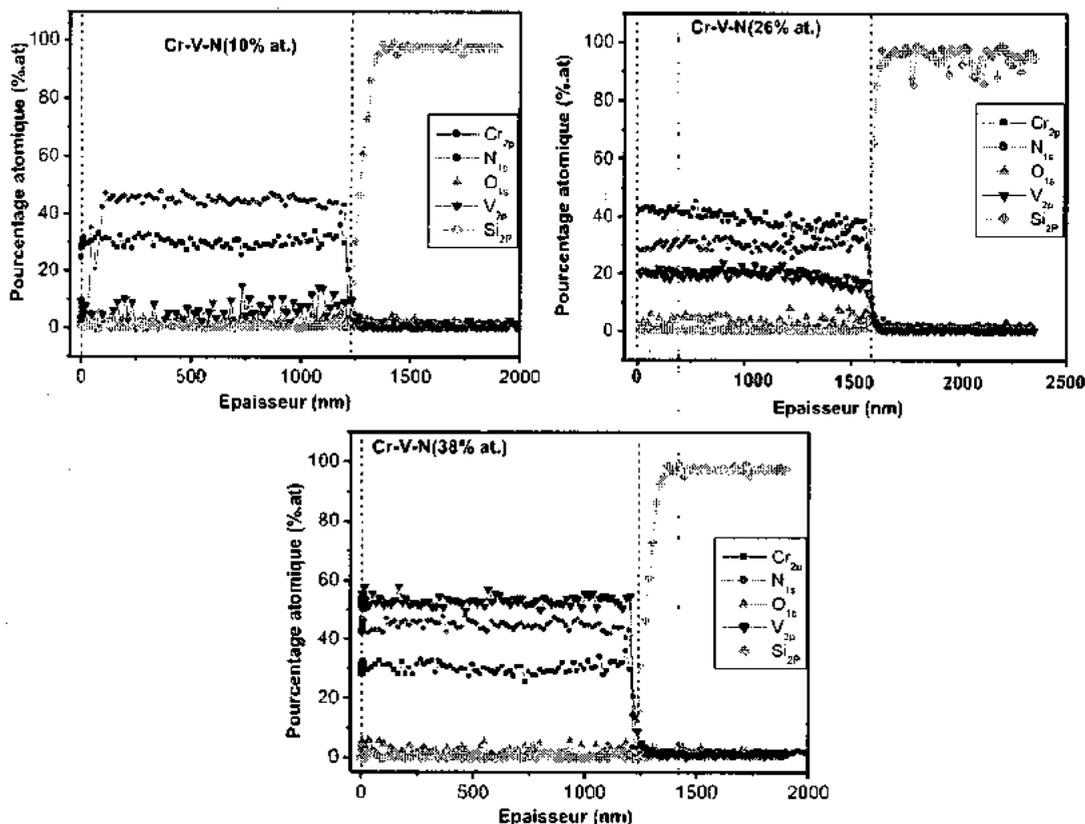


Figure IV.11 : Analyses XPS des films de Cr-V-N en fonction de l'épaisseur

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

Pour identifier les phases présentes dans les films de CrN, Cr-V-N et VN, nous avons réalisé des analyses par XPS à travers la quantification des énergies de liaison de Cr, V et N. Sur la figure IV.12, nous avons présenté les courbes d'énergie de liaison (par XPS) des éléments Cr2p, V2p, N1s et O1s présents dans les films : CrN, Cr-V (10 % at.)-N, Cr-V (26 % at.)-N, Cr-V (38 % at.)-N et VN.

Pour le film de CrN pur, nous constatons que le pic de N1s est situé à une énergie de liaison de l'ordre de 397.1 eV avec une intensité plus élevée. Ce résultat montre que la phase CrN est majoritaire dans ce film avec la formation de la liaison Cr-N.

Les énergies de liaisons des deux pics de Cr2p sont obtenues respectivement : à 574.40 eV (pour la raie Cr2p<sub>1/2</sub>), et à 584.2 eV (pour la raie Cr2p<sub>3/2</sub>). Ces deux pics pouvant être attribués à la liaison Cr-N d'après l'auteur [16, 17] plutôt qu'à la liaison Cr-Cr d'après [18]. Ce résultat confirme bien ce qui a été trouvé dans l'analyse (DRX).

Pour les films de Cr-V-N, les énergies de liaison (obtenues par XPS) des pics de Cr2p<sub>3/2</sub> et N1s se situent respectivement : à (574.6 eV; 397.4 eV) pour 10% at. V et (574.8 eV; 397.5 eV) pour 26 et 38 % at.V. Remarquons aussi, la diminution de l'intensité des pics de Cr2p<sub>3/2</sub> et de N1s avec l'augmentation de la teneur en V dans ces films tout en se décalant vers des énergies plus élevées. Ces énergies correspondent à la formation des liaisons : Cr-O et Cr-O-N plutôt que celles Cr-N ; et d'après certaines études [16, 19, 20], ces valeurs énergétiques sont relatives aux nitrures de chrome Cr<sub>2</sub>N avec des traces de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui se sont formés par insertion de l'oxygène [18].

Pour le nitrure VN pur, une bonne corrélation entre la stœchiométrie du film et les positions des bandes d'énergie des deux pics V2p et N1s (513.40 eV et 397.3 eV) a été observée. Les deux pics de V2p s'élargissent et se situent à des positions d'énergies de liaisons : 513.4 et 520.96 eV (Fig.IV.12.C) relatives respectivement à V2p<sub>3/2</sub> et V2p<sub>1/2</sub>, avec des intensités assez élevées, et sont attribuées à VN<sub>x</sub> (à 513.4 eV) d'après les auteurs [21] et au nitrure VN (à 513.52 et à 521.26 eV). A 10, 26 et 38 %V, les pics ne donnent aucune information à cause de leur faible intensité.

Une contamination en O est mise en évidence par le pic O1s localisé à 531.2 eV (Fig.IV.12.D). La valeur relative à l'oxygène libre est de l'ordre de 530.7 eV [22] et celle des oxydes de vanadium et de chrome est de l'ordre de 530.4 eV [23]. Nous ne notons aucun décalage de ce pic avec la teneur en V dans les revêtements et ses intensités sont presque similaires.

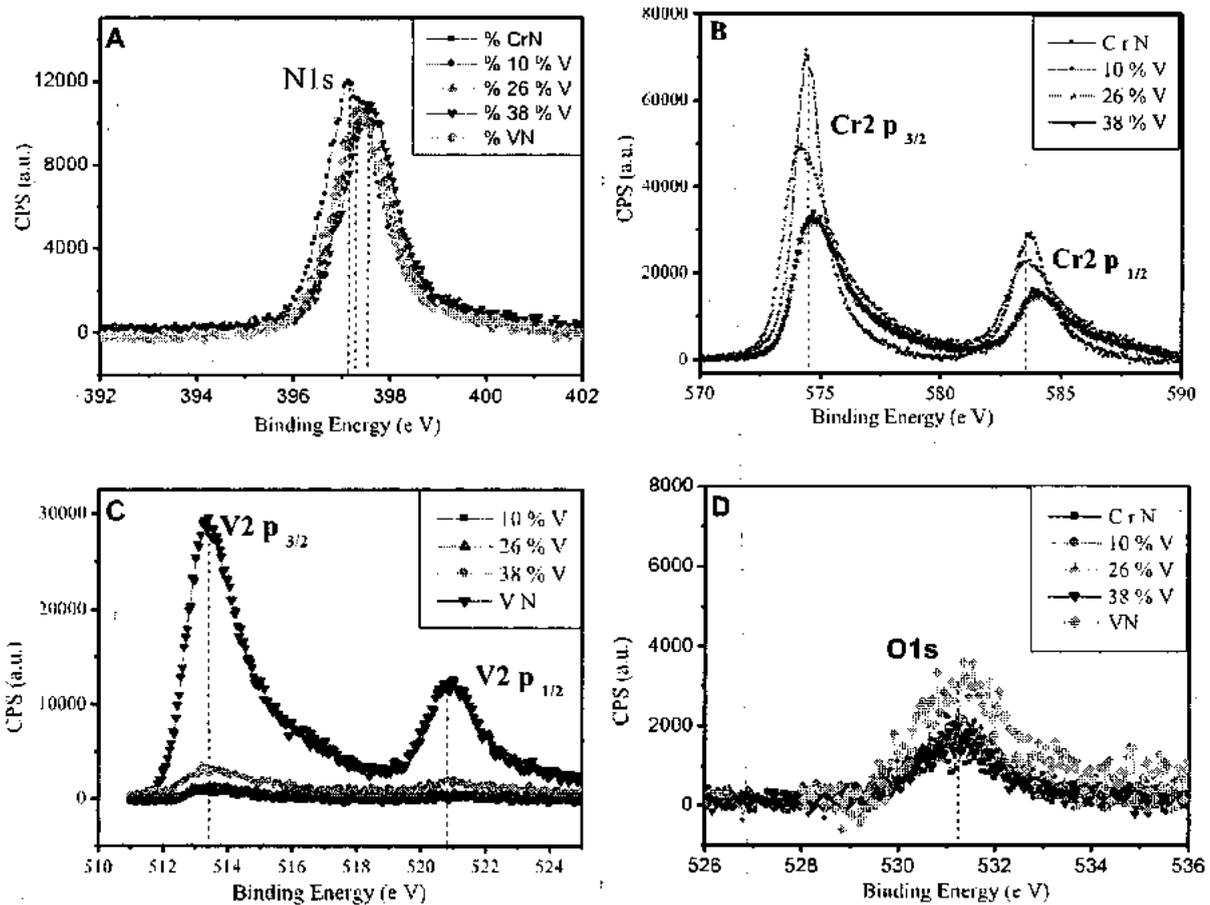


Figure IV.12 : Énergie des liaisons par XPS des éléments : A) N1s, B) Cr2p, C) V2p et D) O1s présents dans les films de Cr-V-N.

Sur la figure IV.13, nous avons présenté les spectres de diffraction des rayons X des films de CrN, VN et Cr-V-N (à différents pourcentages de V). Dans le cas du film CrN, nous constatons la présence de deux pics à des angles de diffraction :  $44.29^\circ$  et  $50.37^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (111) de la phase CrN (cubique à faces centrées) (JCPDS 011 0065) et (111) de la phase hexagonale  $Cr_2N$  (JCPDS 035 0803) [14, 24]. Notons, un décalage du pic de CrN (111) vers les énergies élevées avec  $0.41^\circ$  (après comparaison avec celui de la fiche JCPDS (011 0065)). Ce décalage est probablement dû aux contraintes résiduelles formées durant la déposition du film qui sont générées au fort bombardement ionique (650W).

Par ailleurs, dans le cas du film VN ayant un rapport N/V de l'ordre de 0.98 (Tab.IV.4), nous constatons, l'existence de deux pics (111) et (200) de la phase (cubique à faces centrées) VN à des angles de diffraction:  $43.96^\circ$  et  $51.83^\circ$  (JCPDS 073 0528). Notons aussi, l'existence du pic (110) à  $43.03^\circ$  correspondant à la phase hexagonale  $V_2N$  (JCPDS 00 035 0803). La présence de cette phase dans ces films VN est probablement due à l'existence de l'azote libre dans ce film.

CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

Cette dernière a été observée dans la littérature [25]. Nous assistons aussi, à une présence de l'oxyde  $V_5O_9$  selon les orientations (101) et (022) ( $30.58^\circ$  et  $36.05^\circ$ ) (JCPDS 018 1450).

Dans le cas des films Cr-V-N, nous avons remarqué la présence des nitrures de chrome et de vanadium. En effet, entre 7 et 10% at. V, nous constatons la présence des pics (111) et (200) correspondant à la phase CrN et un pic (111) de  $Cr_2N$ . Pour ces deux teneurs en V, le pic (111) de CrN se décale graduellement vers des angles plus faibles à cause des contraintes résiduelles de ces couches (substitution d'atomes de V dans le Cr) ou à cause de l'apparition d'une structure amorphe. A partir de (26% at. V), nous assistons à la disparition graduelle de la phase CrN et que la phase VN devient prédominante. Cela est confirmé par l'apparition des pics (111) et (200) relatifs à la phase cubique VN respectivement à  $45.05^\circ$  et  $52.01^\circ$ , et du pic (110) à  $43.75^\circ$  de la phase hexagonale  $V_2N$ , et celui de la phase  $Cr_2N$  (111). Ce résultat permet de confirmer que le film de Cr-V (26 et 38 % at.)-N, est très probablement une solution solide constituée des éléments : Cr, V et N où les atomes V substituent les atomes de Cr dans le réseau CrN [3].

Les spectres de diffraction des rayons X de ces films Cr-V-N, déposées à 26 et 38 % at. V, révèlent l'existence des pics (101) et (022) d'oxydes  $V_5O_9$  à  $30.58^\circ$  et  $35.50^\circ$  (JCPDS 018 1450), et le pic (012) à  $32.18^\circ$  d'oxyde  $Cr_2O_3$  (JCPDS 038 1479), ce qui prouve l'oxydation du film de Cr-V-N à ces teneurs en V. Cette structure a été observée sur des films de Ti-V-N par *Ouyang et al.*, [12, 26] où la phase VN est présente avec des pics plus intenses devant la phase TiN lors des analyses par DRX.

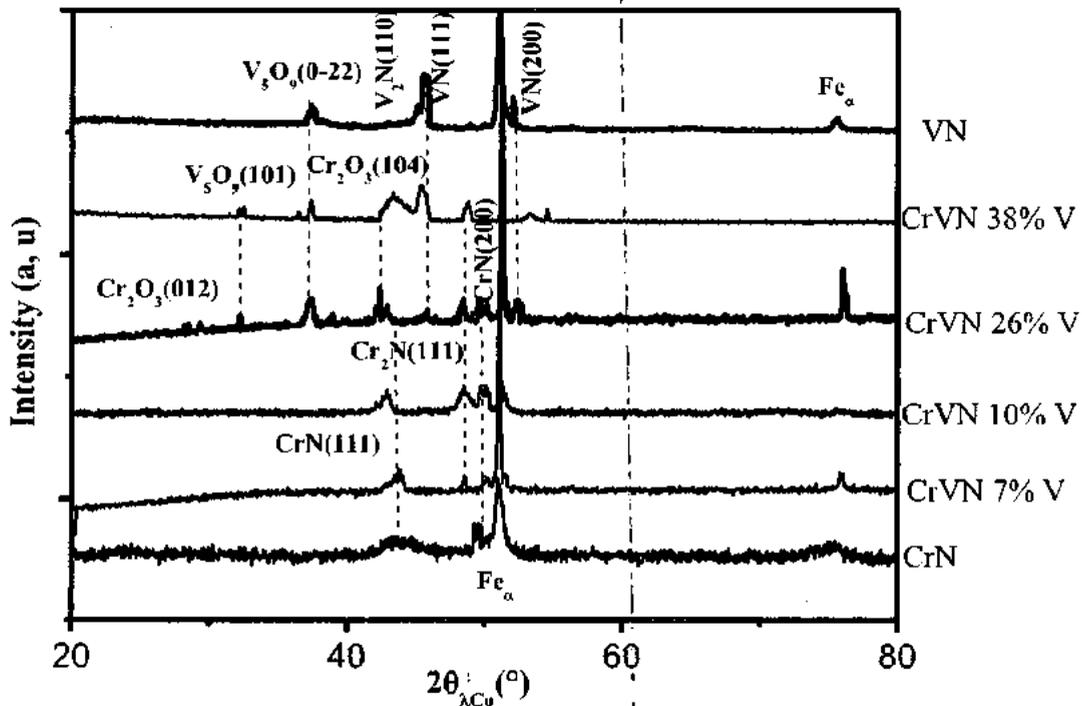


Figure IV.13 : Diffractogrammes de rayons X des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

---

Parallèlement, des observations micrographiques (par M.E.B) en surface et en coupe transversale ainsi que des topographies en A.F.M des revêtements CrN, Cr-V-N (à différents pourcentages de V) et VN sont présentées sur la figure IV.14. Ces films présentent une structure colonnaire et dense (caractéristique des dépôts PVD). Notons, une continuité dans les interfaces entre les couches et le substrat de Si. Ceci a été déjà confirmé (par XPS) durant l'étude de leur concentration atomique en fonction de leur épaisseur. Par ailleurs, nous constatons que le dépôt Cr-V (38 % at.)-N présente des colonnes sous forme prismatique avec une croissance indéterminée. Ce résultat montre que l'adhérence de ce film est très faible et par conséquent nous pouvons dire que ce film présente des propriétés mécaniques et tribologiques médiocres.

La surface du film CrN (Fig.IV.14.A) présente une structure colonnaire dense et homogène de rugosité RMS relativement basse (17 nm), et elle contient des nodules arrondis très fins. Selon le MSZ de Mahieu [27], cette structure est située entre la *zone Ic* et la *zone T*. Ortmann et al, [28] est observé une structure similaire pour des films de CrN films déposés par le procédé PAPVD. En revanche, le film de VN présente une structure colonnaire avec des sommets pyramidaux à facettes (Fig.IV.14.E) de rugosité de l'ordre de 27 nm, et peut être attribuée à la *zone II* selon le MSZ de Mahieu [27].

Le changement de structure du film CrN avec l'addition du vanadium, est dû au changement dans le mécanisme de formation des films Cr-V-N avec l'incorporation du V en substitution dans la phase CrN. En effet, la microstructure de la surface des films Cr-V-N a changé complètement à partir des faibles pourcentages de V dans le film et présente des structures pyramidaux à facette comparable à celle des films VN (*zone Ic*).

Nous constatons aussi un grossissement important dans la taille des grains constituant ces films, qui varie de 93 nm (cas du film Cr-V (10 % at.)-N) jusqu'à 245 nm (cas du film Cr-V (38 % at.)-N).

Ce grossissement est expliqué par l'effet du bombardement ionique qui accroît avec l'augmentation de la puissance appliquée aux cibles. Puisque durant la déposition des films, les flux énergétiques des ions influent sur les films durant la pulvérisation des atomes avec l'encouragement de leur mobilité et leur diffusion, ce qui change rapidement la structure initiale de CrN, ce qui favorise la précipitation des nouveaux composants accompagnée avec des transformations morphologiques.

#### CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

---

Cette structure a été obtenue pour des multicouches de TiAlN/VN [29] où il a été observé que la sous-couche de VN présentait une structure colonnaire. Notons aussi que le film de faible teneur en V (Cr-V (10 % at.) N) (Fig.IV.14.B) présente une surface lisse et plus dense par rapport à celle du film Cr-V (26 % at.) N (Fig.IV.14.C) qui devient plus rugueuse, moins dense et poreuse avec une croissance aléatoire ce qui laisse supposer que l'énergie de déformation est importante suite à l'incorporation du V dans le film et provoquant un désordre important et un état hors équilibre thermodynamique [3]. Et selon le MSZ de *Mahieu* [27] la structure des films Cr-V-N se situe entre la *zone Ic* et la *zone T*.

CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITURES DE CHROME

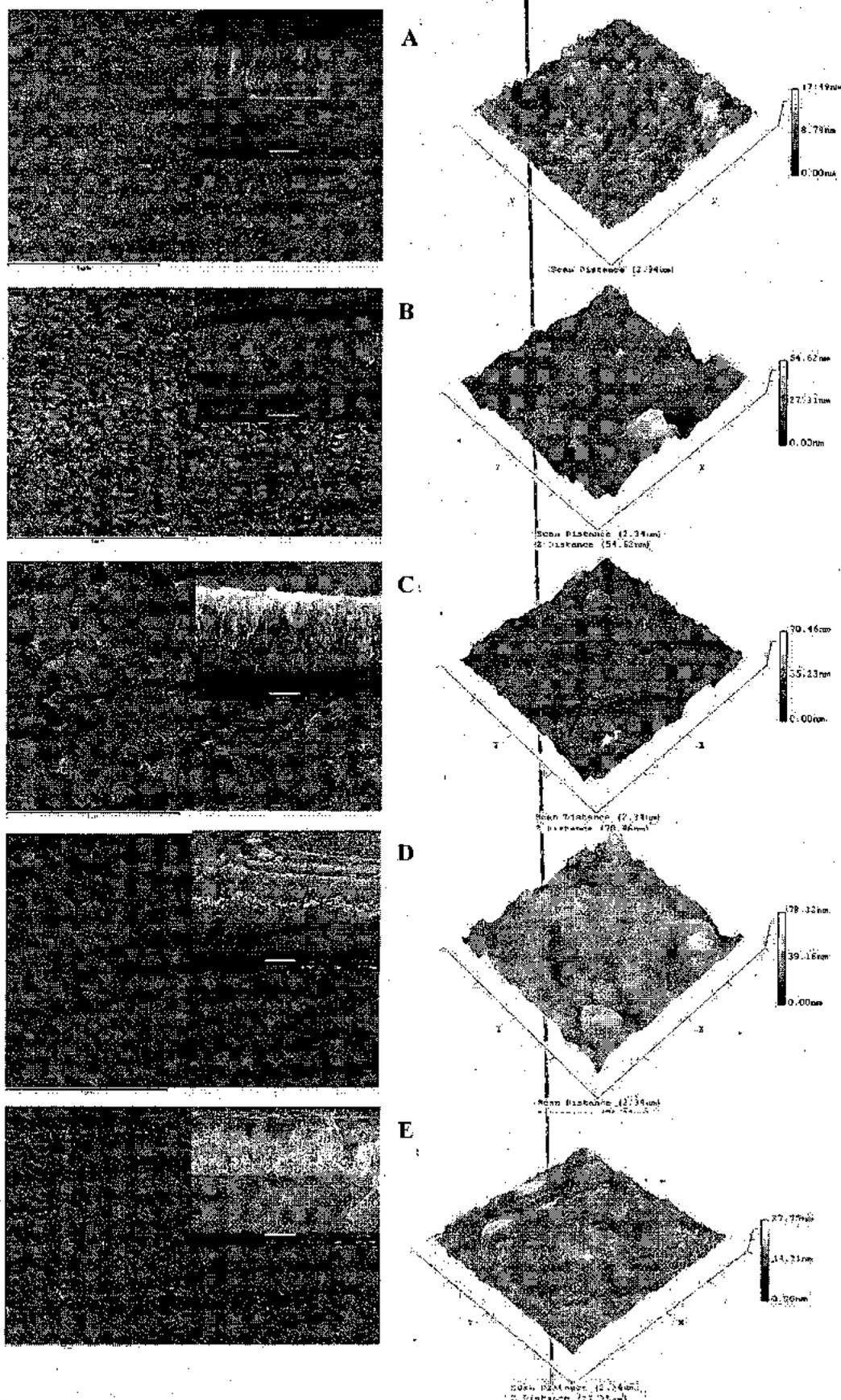


Figure IV.14 : Les images de MER en surface et en coupe transversale et de AFM des revêtements de : A) CrN, B) Cr-V (10 %N<sub>2</sub>)-N, C) Cr-V (26 %N<sub>2</sub>)-N, D) Cr-V (38 %N<sub>2</sub>)-N et E) VN.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

La figure IV.15, présente l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité des films de Cr-V-N en fonction de la teneur en V. D'une manière générale, l'épaisseur des films de Cr-V-N est faible et inférieure à 2  $\mu\text{m}$  (varie entre 1.3 et 1.95  $\mu\text{m}$ ). Par ailleurs, les films ternaires de Cr-V-N ont des épaisseurs assez importantes que celles des dépôts binaires CrN et VN. Ces écarts sont dus à la pulvérisation simultanée des deux cibles de Cr et de V ce qui augmente la quantité de matière déposée sur les substrats.

Si nous prenons en considération les tensions appliquées au deux cibles, nous constatons que les épaisseurs des couches de Cr-V-N obtenues en faisant varier la tension appliquée à la cible de V ( $V_{(Cr)}$  étant fixée à -900V) sont plus importantes que celles obtenues en faisant varier la tension appliquée à la cible de Cr ( $V_{(V)}$  étant fixée à -900V). Cela est dû probablement à la différence dans la vitesse de déposition des films binaires CrN (1.058  $\mu\text{m/h}$ ) et VN (0.996  $\mu\text{m/h}$ ) ce qui confirme la différence du taux de pulvérisation des deux éléments Cr et V.

Nous notons que les valeurs de RMS des films CrN et VN sont respectivement égales à 23 et 27 nm. Cependant, pour les films Cr-V-N elles sont plus élevées. En ajoutant du V dans le système Cr-N, la rugosité RMS des films Cr-V-N croît brutalement et atteint la valeur de 54 nm (cas du film Cr-V (10 % at.)-N) et 78 nm (cas du film Cr-V (38 % at.)-N), ce qui confirme les observations en surface par M.E.B et A.F.M. En conclusion, ces couches sont très rugueuses par rapport à celles des films binaires CrN et VN.

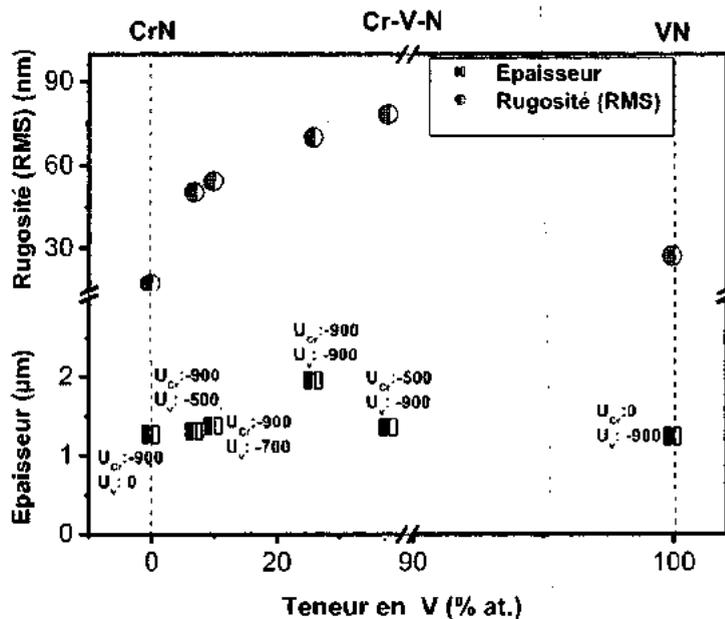


Figure IV.15 : Epaisseur et rugosité (RMS) de la surface des films de Cr-V-N obtenus sur l'acier XC100 en fonction de la teneur en V.

IV.3.2 Caractérisations mécaniques du système Cr-V-N

- **Contraintes résiduelles**

Sur la figure IV.16, nous avons présenté l'évolution de la courbe des contraintes résiduelles des films CrN, VN et Cr-V-N en fonction de la teneur en V. Nous constatons d'une manière générale, que ces revêtements présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles. En effet, la contrainte de CrN est de l'ordre de -1.89GPa et celle de VN est de l'ordre de -1.05GPa.

Quand nous ajoutons du V dans le système binaire Cr-N, nous constatons que les contraintes des couches ainsi obtenues de Cr-V-N diminuent et deviennent -1.299GPa pour 10 % at.V, et atteignent la valeur de -0.29GPa pour 26 % at. V. Ces valeurs sont proches de celles des revêtements de Cr-V- N obtenus par implantation ionique de V dans les films de CrN (-2.458GPa) [14], et beaucoup plus faibles que celles des revêtements Ti-V-N (-3.63 et -7.20GPa) obtenues par évaporation par arc pulsé [11] et de Cr-Si-N (-0.9 et -5.3GPa) obtenues par pulvérisation cathodique R.F. La diminution des contraintes résiduelles dans les films de Cr-V-N déposées par la même procédure peut s'expliquer par l'amélioration de la cristallisation des couches de Cr-V-N avec l'addition du V [1].

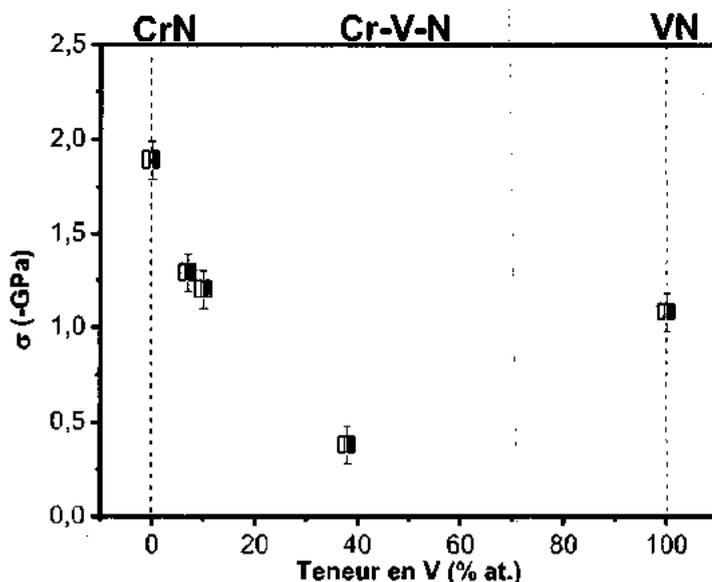


Figure IV.16 : Contraintes résiduelles des films de CrN, VN et Cr-V-N obtenus sur Si en fonction de la teneur en V.

- **Nanoindentation**

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des films CrN, VN et Cr-V-N déposés sur des substrats XC100 (Fig.IV.17). Une bonne corrélation peut être observée entre les contraintes

résiduelles, la dureté et le module de Young des films Cr-V-N en fonction de la teneur en V. En effet, lorsque la teneur en V augmente, les contraintes dans ces films diminuent grâce à la cristallisation des couches de Cr-V-N [1], la porosité des couches, et le grossissement de la taille des grains conduisent aussi à la détérioration des propriétés mécaniques (dureté et module de Young). Nous avons constaté que les revêtements de Cr-V-N présentent des duretés très faibles (comprises entre : 5.25 et 11.23GPa) par rapport à celles de CrN (19.53GPa) et de VN (10.35GPa). Nous vérifions ainsi ce que nous l'avons observé dans la morphologie des films de Cr-V-N: la couche contenant 26% at. V, était en effet la moins dense, poreuse et la plus rugueuse, c'est donc la moins dure et nous pouvons dire alors qu'elle est la moins résistante aux déformations. Certaines études [30] expliquent la réduction de la dureté dans les films par la relaxation des contraintes résiduelles avec l'augmentation de l'épaisseur et le développement des deux phases  $V_2N$  et  $Cr_2N$  qui sont moins denses par rapport à la phase dense CrN.

La dureté des films de Cr-V-N est proche de celle des films de T-V-N (pour des pourcentages de vanadium assez élevés) [11] mais elle est plus faible que celle obtenue par [14] (qui est de l'ordre de 41.58GPa) ainsi que celle obtenue par [31] (entre 22.5 et 24GPa) pour des revêtements de VN. Donc la dureté décroît graduellement à cause de la relaxation des contraintes résiduelles, de l'augmentation de la taille des grains et de la rugosité de surface qui perturbe la pénétration discontinue des couches. La contamination par l'oxygène (6 à 8 at. %) et la formation des oxydes ont un effet néfaste sur les propriétés mécaniques des films de Cr-V-N; comme il a été constaté par des études menées sur des films Cr-Zr-N [32] et sur des films W-O-N [33].

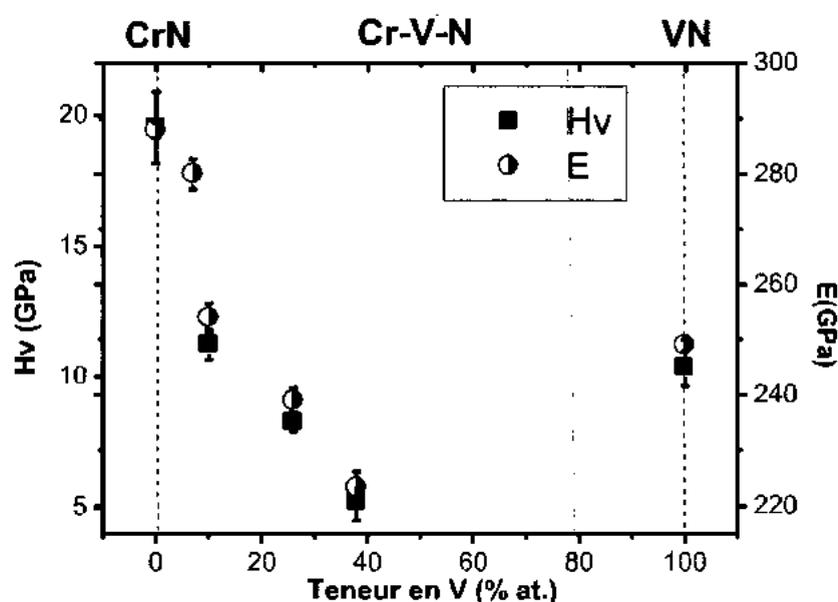


Figure IV.17 : Évolution de la dureté et du module d'Young des films de Cr-V-N obtenus sur acier XC100.

### IV.3.3 Comportement tribologique

Afin de mettre en évidence l'influence du pourcentage de V sur l'évolution du coefficient de frottement des couches Cr-V-N déposées sur substrat XC100, nous avons présenté sur la figure IV.18 la variation du coefficient de frottement en fonction de la teneur en V.

D'après cette figure nous constatons que le film de CrN présente un coefficient de frottement moyen de 0.55. Ce film présente alors une bonne résistance à l'usure, comme il a été confirmé par *Zhao et al* [34]. Cependant, cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue sur des films de CrN déposés par le système de pulvérisation PVD Alcatel SCM 450 sur substrat AISI 304 (qui est de l'ordre de 0.50) [35]. Cette différence est probablement due à la différence dans nature de la zone interfaciale couche / substrat et les liaisons qui se produisent entre ces deux matériaux. En faisant une comparaison entre les films Cr-V-N et CrN, nous pouvons dire alors : augmenter la teneur en V dans le film Cr-V-N est plus favorable à la production de films avec une faible valeur moyenne du coefficient de frottement qui reste inférieure à celui du film CrN (0.55). Ce qui est corrélé avec les propriétés mécaniques.

La valeur moyenne du C.O.F varie entre (0.39 et 0.52). Ces valeurs sont proches de celles obtenues par *Weng et al.* [14] (0.5 et 0.6) sur des films Cr-V-N, et elles sont inférieures à celles obtenues par *Ouyang et al.* [12] (0.6 et 0.8) sur des couches Ti-V-N. En effet, le film de Cr-V (38 % at.)- N présente la plus faible valeur moyenne de  $\mu$  (0.39), ce qui explique la corrélation avec le mouvement dynamique des dislocations durant la substitution de vanadium dans le réseau de CrN [4]. Comme le nitrure de vanadium a un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de chrome [1], alors avec l'augmentation de la teneur en V nous augmentons aussi le taux de VN par rapport au CrN dans les films Cr-V-N et par conséquent nous diminuons le coefficient de frottement. Cette diminution est causée aussi par la contamination des films Cr-V-N par l'oxygène et en suite la formation des oxydes. Ces oxydes jouent le rôle d'un milieu lubrifiant entre la couche et le substrat. Cependant, *Sarakinos et al.* [36] explique ce fait par le changement dans la micro/nanostructure avec l'addition du carbone (dans le cas des films à base de carbone).

Quant à la couche de VN, elle présente un coefficient de frottement de l'ordre de (0.42) qui reste inférieur à celui des revêtements de CrN.

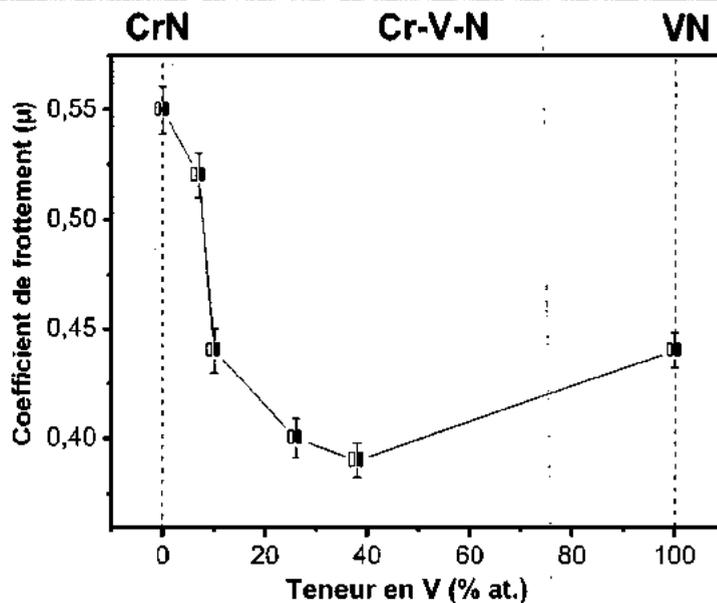


Figure IV.18 : Coefficient de frottement  $\mu$  des films de Cr-V-N obtenus sur des substrats en acier XC100 en fonction de la teneur en V.

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la teneur en V sur l'adhérence des films Cr-V-N, nous avons effectué des tests de Scratch (dans les mêmes conditions). La figure IV.19 représente l'évolution de  $Lc_1$  et  $Lc_2$  appliquées à la surface des revêtements de Cr-V-N en fonction de la teneur en V. Nous rappelons que  $Lc_1$  représente l'effort normal correspondant au début de développement des fissures dans la couche déposée et  $Lc_2$  représente l'effort relatif au début de l'arrachement de cette couche de son substrat.

Nous avons constaté que l'effort nécessaire à la fissuration des couches de Cr-V-N ( $Lc_1$ ) varie légèrement entre 6.87 et 8.285 N, et celui relatif au détachement du substrat qui varie entre 44.42 et 38.23 N. Pour le film de VN, les valeurs de  $Lc_1$  et  $Lc_2$  sont respectivement 13 et 42 N, donc l'addition du V améliore légèrement l'adhérence des couches de Cr-V-N. En effet, cette amélioration est plus visible sur  $Lc_2$  que sur  $Lc_1$ . La force  $Lc_2$  prend une valeur maximale de 52.06 N pour une teneur en V de 10 % at., puis elle décroît respectivement jusqu'à 42.59 (pour 26 % at. V) et enfin à 38.23 N (pour 38% at. V). Mais elle reste toujours supérieure à celle de CrN (qui est de l'ordre de 32.04). Ce résultat peut s'expliquer par la diminution des contraintes résiduelles qui sont proportionnelles aux valeurs de  $Lc_2$  (avec l'addition de V) dans le système Cr-V-N. Ce résultat est très proche de celui obtenu dans le cas des films de Cr-Al-N [37]. Notons aussi que la variation de  $Lc_1$  est similaire à celle du coefficient de frottement mais inversement proportionnelle à celle de la rugosité de surface RMS.

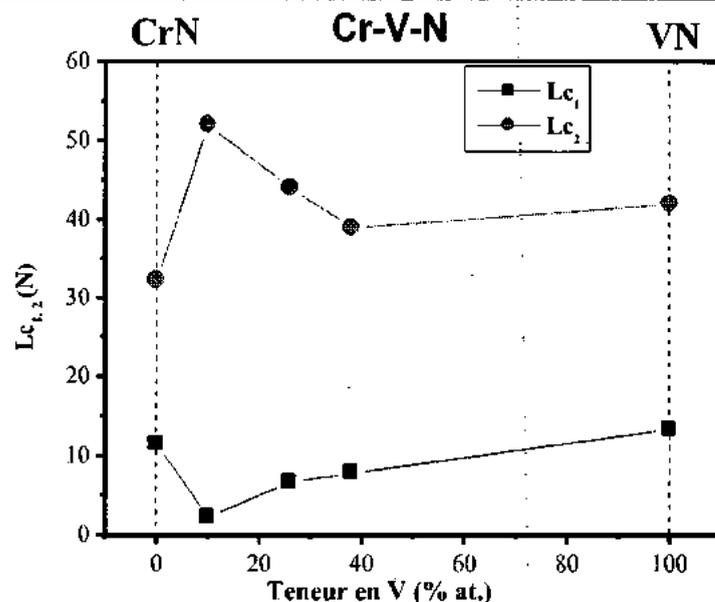


Figure IV.19 : Évolution des charges critiques  $L_{c1}$  et  $L_{c2}$  relatives aux revêtements de CrN, Cr-V-N et VN obtenus sur des substrats en aciers XC100.

Pour avoir une idée plus apparente sur l'endommagement des revêtements lors des tests d'adhérence, nous avons présenté sur la figure IV.20 les micrographies des zones du début de fissuration et celles du début d'arrachement des revêtements.

L'endommagement du film de CrN (Fig.IV.20.A) se fait à 11.46 N avec arrachement et écaillage le long de la trace et l'apparition des craquelures conformes au niveau de ces bords au début de test de scratch. Ce type d'écaillage est dû à l'apparition des contraintes résiduelles dans la couche et au couplément entre la couche la plus dure de CrN et la moins dure de substrat XC100 [38]. Nous constatons que l'effort du début de délaminage des couches ( $L_{c2}$ ) du film de CrN est le plus faible (32.2 N) comparé aux autres films.

Cette valeur reste inférieure à celles des revêtements de CrN obtenue par la procédure PVD ion plating sur des substrats d'acier X37CrMoV5-1[39]. De plus, pour les films de Cr-V-N, l'endommagement est moins important que celui des films de CrN. En effet, le début d'arrachement se fait avec cohésion dans les films Cr-V (10 et 26 % at.)-N qui sont les plus adhérents car le substrat n'est pas visible et l'endommagement se fait par craquelures conformes au bord de la trace malgré ces faibles valeurs de  $L_{c1}$  ( $< 10$  N), puis ils deviennent abrasifs à partir de la force  $L_{c2}$ . Pour le film Cr-V (26 % at.)-N, l'endommagement du film devient très prononcé où l'arrachement de la couche se fait le long de la trace et sur les bords au début du test. Ce résultat est cohérent avec les faibles valeurs du coefficient de frottement.

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

Quant au film VN, il présente des valeurs de  $Lc_1$  et  $Lc_2$ , respectivement égales à 13 et 42 N qui sont assez importantes en comparaison avec celles des autres films; au début du test l'endommagement de cette couche est de type ductile. *Yoshida et al.* [40] explique ce résultat par la faible dureté du film VN (10.5GPa). L'endommagement du film VN est important et se fait avec arrachement de la couche le long et aux bords de la trace (Fig.IV.20.E), ceci est dû probablement à leur faible épaisseur et à la différence des propriétés mécaniques du film VN et le substrat XC100.

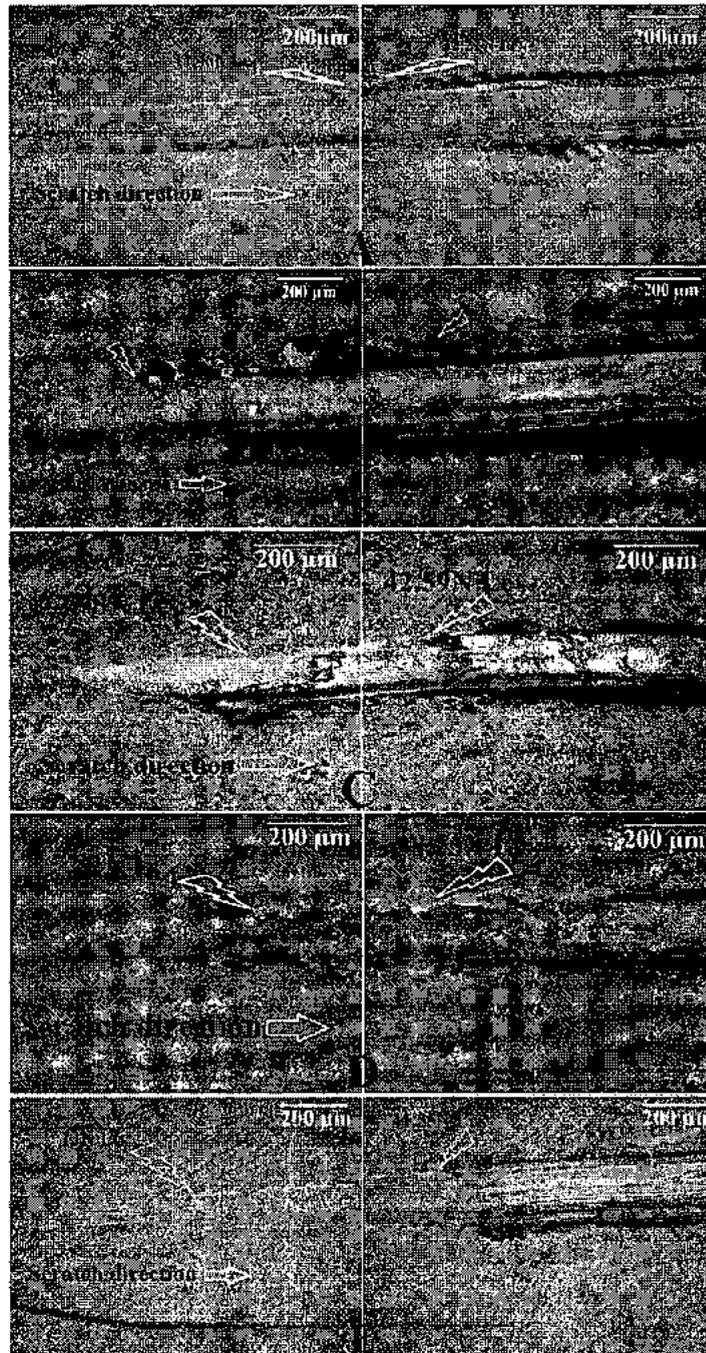


Figure IV.20 : Micrographie du scratch test des zones d'endommagement ( $Lc_1$ ) et d'arrachement de ces revêtements ( $Lc_2$ ) des films de A) CrN, de Cr-V-N à : B) 10 at. % V, C) 26 at. % V, D) 38 at. % V, et de E) VN.

IV.3.4 Caractérisations structurales (après recuit)

Nous avons étudié l'effet de la température du recuit sur la structure, la composition chimique et les propriétés mécaniques des films Cr-V (10% at.)-N, et ce pour des températures de recuit comprises entre 800 et 1000 °C pendant une heure de maintien.

Sur la figure IV.21, nous avons présenté le profil des éléments (Cr, V, Fe, C, N, et O) analysés par EDS et WDS (cas du film Cr-V (à 10% at.)-N) après recuit à différentes températures. Nous constatons qu'à la température 800°C, la quantité d'oxygène n'était pas suffisante, mais celle (des éléments Cr et N) est très importante par rapport au V, ce qui confirme la formation des nitrures de chrome. A partir de 900°C, nous constatons une disparition totale de l'azote et du vanadium tout en laissant place à l'oxygène. En effet, en plus de l'oxygène, nous pouvons voir nettement la présence du chrome de la couche initiale du fer et du carbone du substrat.

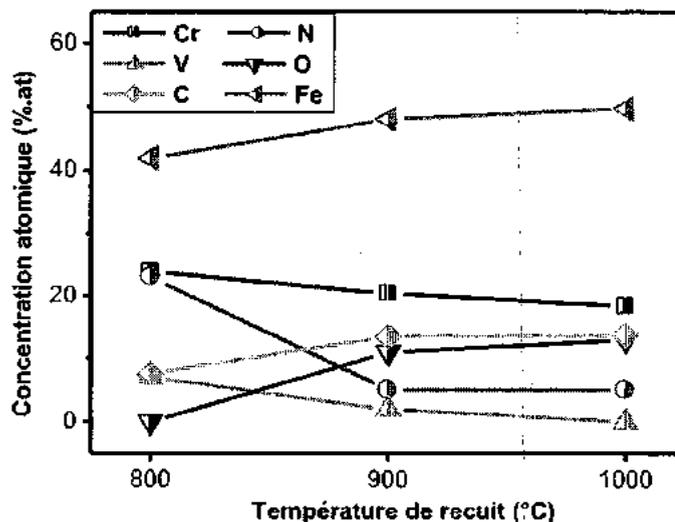


Figure IV.21 : Profil des éléments Cr, Fe, C, N, V et O analysés par EDS de Cr-V (10 % at.)-N/XC100 en fonction de la température de recuit.

Dans les profils XPS de l'échantillon Cr-V (10 % at.)-N, recuit à 1000°C pendant 1h (Fig.IV.22), nous signalons une diffusion importante du fer vers la couche de Cr-V-N et une légère diffusion de carbone vers la couche de Cr-V-N surtout dans la zone interfaciale couche /substrat. Le profil montre aussi une diminution progressive de la concentration de chrome. La diminution est la conséquence de la réaction du chrome avec le carbone provenant du substrat suivi de la formation des carbures de chrome, que nous avons détecté par diffraction des rayons X. Comme nous avons aussi signalé une augmentation de concentration moyenne d'oxygène dans la couche et même dans le substrat, qui peut être expliquée par la formation des oxydes.

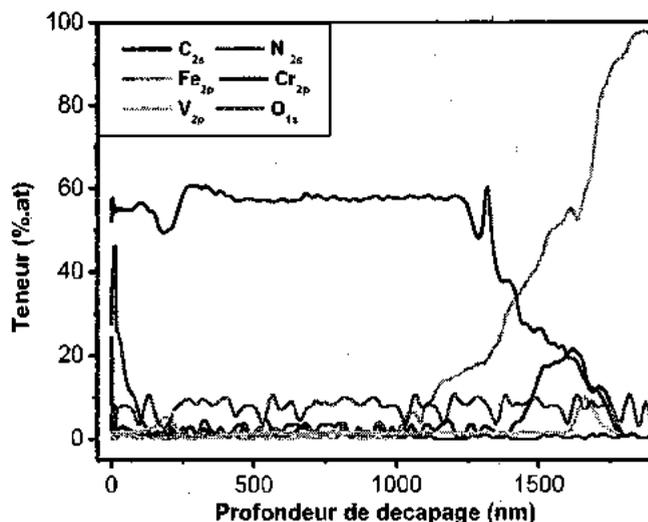


Figure IV.22 : Profils XPS de concentration obtenus sur l'échantillon Cr-V (10 % at.)-N, recuit à 1000°C pendant 1h.

Par ailleurs, sur la figure IV.23, nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X du film Cr-V (10 % at.)-N à différentes températures de recuit. Nous constatons qu'à la température 800°C (correspondant à l'orientation maximale de CrN), l'existence d'une grande stabilité thermique. En effet, les pics (200) de CrN et (111) de Cr<sub>2</sub>N deviennent étroits. En plus de ces pics, nous signalons l'apparition du pic (111) de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat confirme la stabilité thermique des nitrures de chrome à 800°C, comme il a été confirmé par *P.H. Mayrhofer et al.* [41].

Par contre, pour les températures (900 à 1000°C), les couches de Cr-V (10 % at.)-N présentent une structure amorphe avec un mauvais état à cause de la présence des oxydes de chrome et de vanadium avec des intensités très élevées. Nous constatons aussi la transformation du nitrure de chrome CrN en carbonitrure de chrome Cr<sub>2</sub>(N, C) et la formation de carbure de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, ce qui montre que la consommation de ces éléments (par les films de Cr-V-N) est en totale durant la réaction des atomes de chrome et d'azote du revêtement avec ceux du carbone du substrat. Cette couche présente donc une très mauvaise stabilité thermique.

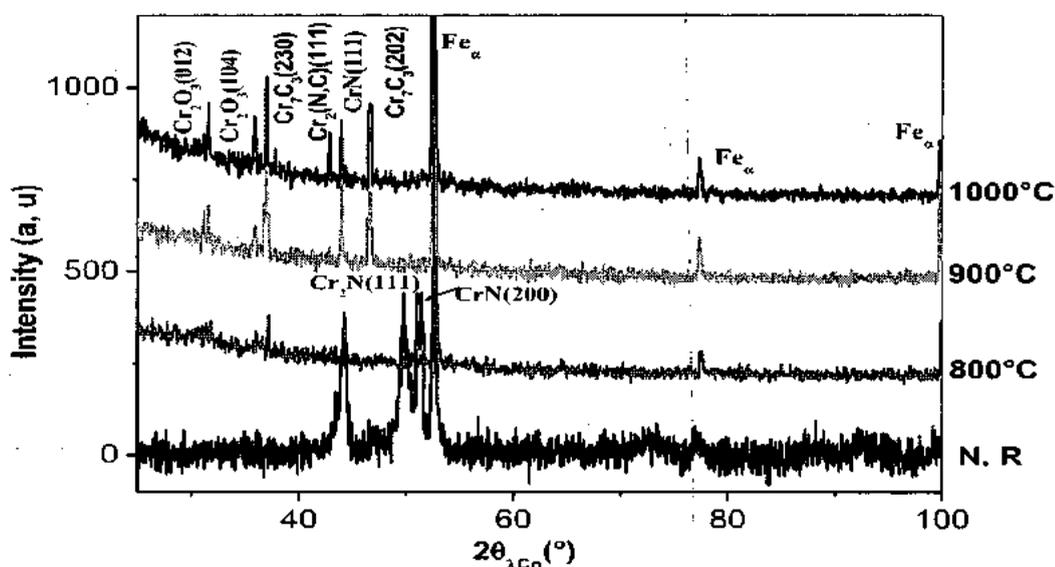


Figure IV.23 : Diffractogrammes de film Cr-V (10 % at.)-N pour différentes températures de recuit.

Sur la figure IV.24, nous avons présenté des observations micrographiques réalisées (à l'aide du M.E.B et de l'A.F.M) concernant le film Cr-V (à 10 % at.)-N recuit à 1000°C. Nous constatons que les grains s'arrondissent et s'élargissent avec une surface rugueuse.

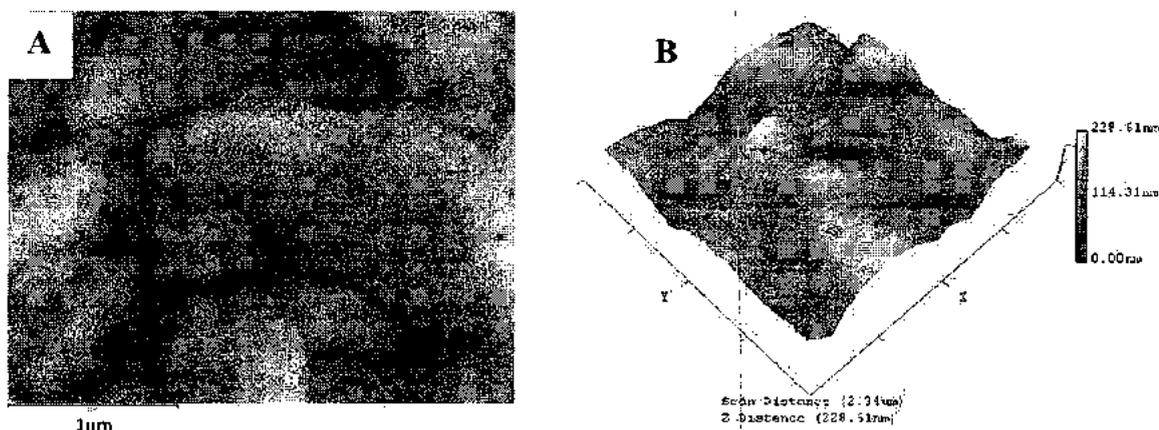


Figure IV.24 : Micrographie obtenue au : A) M.E.B, B) A.F.M sur le film Cr-V (10 % at.)-N recuit à 1000°C.

### IV.3.5 Propriétés mécaniques

La figure IV.25 représente la variation de la dureté et du module de Young en fonction de la température de recuit pour l'échantillon Cr-V (10 % at.)-N/XC100. Nous remarquons une augmentation de la dureté et du module de Young en fonction de la température de recuit. En

## CHAPITRE IV ETUDE DE L'INFLUENCE DE VANADIUM SUR LES PROPRIETES DES NITRURES DE CHROME

effet, leurs valeurs avant recuit sont respectivement (11.23GPa et 254GPa), deviennent maximales (16GPa et 260GPa) à 900°C, puis diminuent légèrement à 1000°C.

L'augmentation des propriétés mécaniques avec la température de recuit est due à la diffusion de carbone du substrat vers la couche de Cr-V-N et à la formation et la croissance de  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  vis-à-vis de la phase CrN. Donc la concentration de carbone diffusée dans le film de Cr-V-N a une importante influence sur les propriétés mécaniques et physiques des couches.

La diminution de la dureté après la valeur maximale est due probablement à l'inter-diffusion du chrome de la couche vers le substrat et du fer du substrat au sein de la couche (Fig.IV.22). Une étude menée par [42] sur des films de Cr-Si-N déposés par pulvérisation cathodique R.F après traitement thermique a émis la même remarque. La deuxième cause la plus probable à cette diminution c'est la déstabilisation de CrN (à partir de 830°C) [43], suivie de sa transformation partielle en carbonitride de chrome, et de la formation d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (moins dur) que le CrN et le  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , Ce qui provoque la formation d'une zone fragile entre le revêtement et le substrat qui est constitué d'une matrice ferritique à haute température. N. Ichimiya et al, [44] remarque aussi que l'oxydation des films de (Ti, V) N réduise sa dureté.

En outre, le recuit conduit à un appauvrissement en azote, le profil de la concentration en azote à partir de 900°C montre plutôt une émigration de l'azote vers la zone superficielle du film, en revanche la concentration de l'azote au voisinage de la zone interfaciale couche/substrat est négligeable.

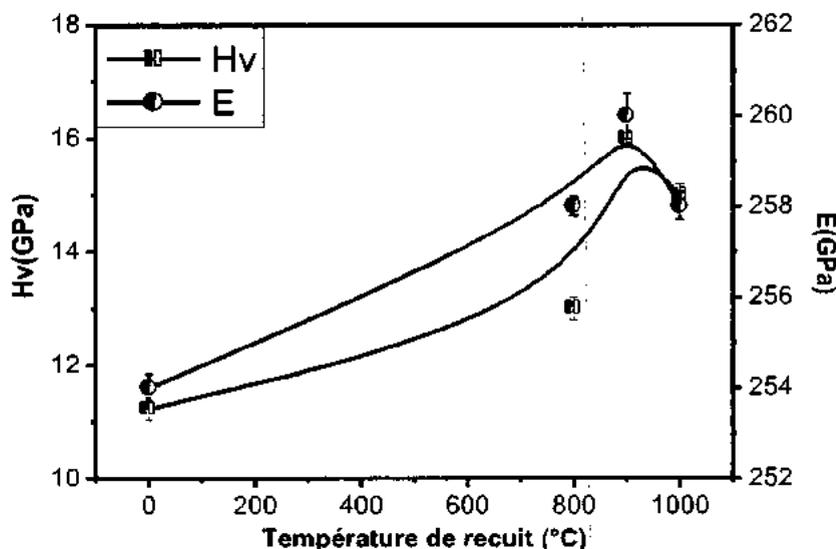


Figure IV.25 : Variations de la dureté et du module de Young avec la température de recuit de film Cr-V (10 % at.)-N.

#### IV.3.6 Conclusion

Dans cette étude, nous avons fait varier le pourcentage de vanadium dans les films Cr-V-N dans le but de mettre en évidence son effet sur les propriétés intrinsèques du système Cr-N. A l'issue des résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Pour changer le pourcentage de vanadium dans ces films, nous avons appliqué différentes tensions sur les deux cibles (-300 à -900V) et 20 % d'azote dans le plasma pour avoir la stoechiométrie des nitrures de chrome et de vanadium.

Les couches de Cr-V (26% at.)-N ne présentent pas de structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions groupées aléatoirement, ces particules sont intercalées par des défauts. Cependant pour les couches de Cr-V (10 % at.)-N, la structure devient dense et colonnaire avec des particules relativement identiques et bien alignées.

Les films de Cr-V-N présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles qui varient de -0.289GPa à -0.997GPa.

Avec l'élévation du pourcentage de vanadium dans les films de Cr-V-N, une détérioration des propriétés mécaniques par la diminution de la dureté (19 à 7.2GPa) et du module de Young (288 à 266GPa) à 26 %V, qui correspond aux nitrures de vanadium.

Les films de Cr-V-N montrent une diminution du coefficient de frottement jusqu'à 0.29 (à 26 %V) avec élargissement de bruit qui explique l'effet de vanadium dans la ductilité de films.

L'étude de la stabilité thermique des films de Cr-V-N déposés à 10 % V, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

La structure de la surface est développée par des grains élargies et bien arrondi avec une diminution remarquable de leur nombre.

La diffusion de carbone du substrat dans les revêtements et du chrome et d'azote dans le substrat suivi par la transformation de CrN en carbonitride de chrome et aussi de la formation de carbure  $Cr_7C_3$  avec la stabilité des oxydes de chrome et de vanadium à hautes températures.

## IV.4 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Benlatreche. "Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN, CrVN) et modification de l'arête de coupe", Thèse de doctorat -ENSAM-0014. (2011).
- [2] C. Labidi. "Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe". Thèse de doctorat, d'ENSAM de Cluny. (2006).
- [3] I. Rahil. "Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitride et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron". Thèse de doctorat-ENAM-0051. (2013).
- [4] A. Zairi. "Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive: Propriétés mécaniques et tribologiques". Thèse de doctorat -ENAM-0052. (2013).
- [5] R. Hubler. Surf. Coat. Technol. 158 – 159680–684. (2002).
- [6] P.K. Tripathy, Sehra JC, Kulkarni AV. On, "The carbonitrothermic reduction of vanadium pentoxide". J Mater Chem; 11:691–5 (2001).
- [7] A.I. Gusev, Phys. stat. sol. (b) 209 267. (1998).
- [8] E.I. Isaev, S.I. Simak, I.A. Abrikosov, R. Ahuja, Yu.Kh. Vekilov, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, B. Johansson, J. Appl. Phys. 101- 123519(2007).
- [9] O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Natziger, Metall. Trans. A 17A- 1647. (1986).
- [10] Z. Zhiwei, Ying Liu, Hong Cao, Jinwen Ye, Shengji Gao, Mingjing Tu. "Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization" Journal of Alloys and Compounds 464 .75–80(2008).
- [11] B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie, D. G. McCulloch, "Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics" , Surf. Coat. Technol. 200- 3605-3611. (2006)
- [12] J.H. Ouyang, S. Sasaki, "The friction and wear characteristics of cathodic arc ion-plated (V, Ti)N coatings in sliding against alumina ball", Wear 257(7-8) 708-720. (2004).
- [13] F. Medjani. "Caractérisations des réactions interfaciales dans les couches minces métalliques binaires et multiples". thèse de Doctorat. Constantine. (2007).
- [14] K.-W. Weng, T.-N. Lin, D.-Y. Wang, "Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of Vanadium and Carbon ions", Thin Solid Films 516(6) 1012-1019. (2008).

- [15] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, T. Aizawa, "Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method", Surf. Coat. Technol. 177-178 627-630. (2004).
- [16] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings", Surf. Coat. Technol. 201 (6), (2006).
- [17] K. H. Kim, E.Y. Choi, S.G. Hong, B.G. Park, J.H. Yoon, J.H. Yong, "Syntheses and mechanical properties of Cr-Mo-N coatings by a hybrid coating system", Surf. Coat. Technol. 201 - 4068-4072, 2193-2201. (2006).
- [18] L. Hultman, "Thermal stability of nitride thin films", Vacuum 57(1) 1-30. (2000).
- [19] L. Wang, G. Zhang, R. J. K. Wood, S. C. Wang, Q. Xue, "Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application", Surf. Coat. Technol. 204 (21-22), 3517-3524. (2010).
- [20] J. Lin, J. J. Moore, W. C. Moerbe, M. Pinkas, B. Mishra, G. L. Doll, W. D. Sproul, "Structure and properties of selected (CrAlN, TiCC, CrBN) nanostructured tribological coatings", International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 28 (1), 2-14. (2010).
- [21] Z. Yang, P. Cai, L. Chen, Y. Gu, L. Shi, A. Zhao, Y. Qian, "A facile route to VN and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals from single precursor NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>", Journal of Alloys and Compounds 420 (1-2), 229-232, (2006).
- [22] A. Conde, A. B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, J. de Damborenea, "Surface analysis of electrochemically stripped CrN coatings", Surf. Coat. Technol. 201(6), 3588-3595, (2006).
- [23] Z. Zhao, Y. Liu, H. Cao, J. Ye, S. Gao, M. Tu, "Synthesis of VN nanopowders by thermal nitridation of the precursor and their characterization", Journal of Alloys and Compounds 464 (1-2), 75-80, (2008).
- [24] S.K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin, M-A. Djouadi, "Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application", Surf. Coat. Technol. 200(1-4) 141-145. (2005).
- [25] H. Guerdaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guemmaz, J.C. Parlebas, "Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films", Catalysis Today 113(3-4) 270-274. (2006).
- [26] J. H. Ouyang, S. Sasaki, "Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions", Surf. Coat. Technol. 187 (2-3), 343-357, (2004).
- [27] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, "Biaxial alignment in sputter deposited thin films", Thin Solid Films. 515-1229-1249. (2006).

- [28] S. Ortmann, A. Savan, Y. Gerbig, H. Haefke, "In process structuring of CrN coatings, and its influence on friction dry and lubricated sliding", *Wear* 254 1099-1105. (2003).
- [29] Z. Zhou, W. M. Rainforth, Q. Luo, P. Eh. Hovsepian, J. J. Ojeda, M. E. Romero Gonzalez, "Wear and friction of TiAlN/VN coatings against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air at room and elevated temperatures", *Acta Materialia* 58 (8), 2912-2925,(2010).
- [30] K.D. Bouzakis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, K. Efsthathiou, E. Pavlidou, G. Erkens, R. Cremer, S. Rambadt, I. Wirth, "The effect of coating thickness, mechanical strength and hardness properties on the milling performance of PVD coated cemented carbides inserts", *Surf. Coat. Technol.* 177-178 657-664. (2004).
- [31] K. Kutschej, B. Rashkova, J. Shen, D. Edwards, C. Mitterer, G. Dehm, "Experimental studies on epitaxially grown TiN and VN films", *Thin Solid Films* 516 (2-4), 369-373, (2007).
- [32] J.-W. Lee, S.-T. Chang, H.-W. Chen, C.-H. Chien, J.-G. Duh, C.-J. Wang, "Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films", *Surf. Coat. Technol.* 205(5) 1331-1338. (2010).
- [33] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, F. Vaz, A. Cavaleiro, "Mechanical evaluation of unbiased W-O-N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering", *Surf. Coat. Technol.* 200(22-23) 6511-6516. (2006).
- [34] Z.B. Zhao, Z.U. Rek, S.M. Yalisove, J.C. Bilello, "Phase formation and structure of magnetron sputtered chromium nitride films: In-situ and ex-situ studies", *Surf. Coat. Technol.* 185(2-3) 329-339. (2004).
- [35] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, C. Coddet, "Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films", *Vacuum* 82(5) 501-509. (2008).
- [36] K. Sarakinos, J. Alami, D. Severin, P. M. Karimi and M. Wuttig: "The effect of the backscattered energetic atoms on the stress generation and the surface morphology of reactively sputtered vanadium nitride films", *Thin Solid Films*, 516, (14), 4568-4573.( 2008).
- [37] Q. Yuexiu, S. Zhang, B. Li, Y. Wang, J.-W. Lee, F. Li, D. Zhao, "Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN". *Surf. Coat. Technol.* 231 126-130. (2013).
- [38] G.S. Kim, S.Y. Lee, "Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CFUBMS", *Surf. Coat. Technol.* 201(7) 4361-4366. (2006).
- [39] M. Polok-Rubiniec, L.A. Dobrzański, M. Adamiak, "Comparison of the PVD coatings", *Archives of Materials Science and Engineering* 38(2) 118-125. (2009).

- [40] H. Yoshida, K. Kusama, H. Kobayashi, G. Wolf, "Method to improve scuffing resistance of nitrided rings", SAE Technical Paper (1997), 6<sup>th</sup> International Mobility Technology Conference and Exhibit, SAE BRASIL 97; Sao Paulo; Brazil; 90557. (1997).
- [41] P.H. Mayrhofer, H. Willmann and C. Mitterer. "Oxidation kinetic of sputtered Cr-N hard coatings". Surf. Coat. Technol 147. 222-228. (2001).
- [42] V. Rachpich « Synthèse et caractérisations structurale, physicochimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron en condition réactive » Thèse de Doctorat d'EMMA (Nancy) (2007).
- [43] C. Héau, R.Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti. " Study of thermal stability of some hard nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering" . V. 120-121, 200-205. (1999).
- [44] N. Ichimiya, Y. Onishi and Y. Tanaka, "Properties and Cutting Performance of (Ti,V)N Coatings Prepared by Cathodic Arc Ion Plating" . Surf. Coat. Technol, Vol. 200, No. 5-6, pp. 1377-1382. (2005).

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE

Les revêtements à base de chrome sont largement utilisés pour des applications sévères telles que la protection de pièces contre l'usure et la corrosion. Pour cette raison, de nouveaux procédés de chromage et à base de chrome, se sont proposés comme alternatifs. Parmi eux, nous citerons les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui sont très performantes.

L'objectif principal de notre travail s'articule sur l'étude du comportement structural, mécanique et tribologique des carbures, nitrures et carbonitrures des couches minces (de Cr et Cr-N) déposées sur des substrats XC100 (avant et après recuit à des températures comprises entre 700 et 1000°C). Parallèlement, nous avons étudié l'effet de l'addition du vanadium (comme un troisième élément) sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques du système binaire Cr-N (avant et après recuit thermique), puis nous les avons comparés avec les couches binaires de CrN et VN.

Les couches minces ont été obtenues par pulvérisation dual magnétron RF. Cette dernière assure une épaisseur (de la couche) uniforme et homogène avec une bonne adhérence à basse pression et à basse température.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence l'influence de l'épaisseur de ces couches de Cr pur déposées sur substrat (XC100) sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques :

- Nous constatons, après traitements thermiques, que les propriétés : structurale, mécanique et tribologique, s'améliorent avec l'augmentation de l'épaisseur, suite à la diffusion de carbone des substrats XC100 dans la couche de chrome sous l'effet thermique, il se forme ainsi le carbure binaire  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  à 800°C, qui se transforme en carbure ternaire  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  à 1000°C, grâce à la diffusion du fer. Le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  apparaît seulement à  $T \geq 900^\circ\text{C}$ . Des duretés (12 et 25 GPa) ont été obtenues grâce à la formation du carbure binaire  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  (à 900°C) et puis elles décroissent suite à la diffusion du Fe et la formation de  $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$  (à 1000°C). Le module de Young mesuré est en bon accord avec la dureté d'où la forte dépendance de l'élasticité avec les états structuraux des films de chrome ;
- La caractérisation du système Cr-N, montre l'influence de la quantité d'azote sur la vitesse de dépôt et la nature des phases formées. Les films déposés à 10 % d'azote dans le plasma contiennent la phase hexagonale du nitrure de chrome ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) avec un rapport N/Cr proche

de 0.5. Ces films présentent des contraintes résiduelles de l'ordre de -2 GPa. La morphologie de la surface des couches issues des films déposés (à 10 %N<sub>2</sub>) présente une structure colonnaire très dense, contaminée, et avec un état de nano-porosité, qui se traduit par une importante rugosité de l'ordre de 46 nm. Le nitrure de chrome (CrN) de la phase cubique est obtenu à 20% d'azote dans le plasma, il présente des contraintes résiduelles de l'ordre de -1.8 GPa. La morphologie de cette phase présente une structure dense, homogène avec une croissance colonnaire et de faible rugosité de l'ordre de 35 nm. D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que les couches de Cr<sub>2</sub>N sont plus dures mais moins adhérentes que celles de CrN.

Comme, nous avons étudié l'influence du traitement thermique sur le système Cr-N déposé sur des aciers XC100. Pour ce fait, nous avons considéré les deux cas (films déposés à 10 % et à 20 %N<sub>2</sub>) dans le plasma (Ar, N<sub>2</sub>) correspondant respectivement à la formation des nitrures de chrome Cr<sub>2</sub>N et CrN ayant subi des recuits thermiques entre 700 et 1000°C :

- Dans les deux cas considérés, nous signalons la présence d'une stabilité des nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N jusqu'à 900°C ;
- Suite à la diffusion de carbone contenu dans le substrat vers les revêtements, le carbure Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> se forme à 800°C au sein des films de Cr-N, et se transforme ensuite (partiellement) en carbure ternaire (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> grâce à la diffusion du fer; le carbure Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> apparaît seulement à T ≥ 900°C particulièrement dans les couches déposées à 20% d'azote dans le plasma. La diminution des intensités des pics de nitrures de chrome à T ≥ 900°C avec la diffusion du chrome et d'azote dans le substrat suivie de leur transformation en carbonitride de chrome à 1000°C ;
- Les propriétés mécaniques des films de Cr-N s'améliorent surtout durant la formation des carbures de chrome (à 800°C); puis elles diminuent progressivement durant les transformations de ces nitrures de chrome en carbonitrides et des carbures de chrome Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> en carbures ternaires (Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> au sein de la surface libre des couches, ce phénomène est dû à la relaxation des films provoquée par le gonflement des grains constituant les revêtements et la forte rugosité des surfaces ;
- Le comportement tribologique du système Cr-N après recuit thermique, montre que l'échantillon CrN/XC100 est résistant à l'usure (à 900°C) à cause de sa dureté élevée. A 1000°C, nous constatons l'existence d'endommagement et de délaminage quasi-total de tous les films de Cr-N. Ce qui conduit à la fragilisation des couches déposées après recuit à

haute température qui rend sensiblement plus grossière la microstructure de ces films et surtout la formation des pores et des oxydes au sein de ces derniers.

Lors de la réalisation des dépôts de Cr-V-N, nous avons remarqué que l'ajout de V va nous permettre d'avoir de multi-phases constituées de nitrures binaires CrN, VN et des phases Cr-V-N avec une structure prismatique :

- Les couches de Cr-V (26% at.)-N ne présentent pas de structure colonnaire et contiennent des particules de différentes dimensions regroupées aléatoirement, ces particules sont intercalées par des défauts. Cependant pour les couches de Cr-V (10 % at.)-N, la structure devient dense et colonnaire avec des particules relativement identiques et bien alignées ;
- Les films de Cr-V-N présentent des contraintes résiduelles compressives très faibles qui varient de -0.289 GPa à -0.997 GPa ;
- Lors de l'élévation du pourcentage de V dans les films de Cr-V-N, nous assistons à une détérioration des propriétés mécaniques par la diminution de la dureté (19 à 7.2 GPa) et du module de Young (288 à 266) à 26 %V, correspondant aux nitrures de vanadium. Les films de Cr-V-N montrent une diminution du coefficient de frottement 0.29 (à 26 % V) avec élargissement de bruit, ce qui explique l'effet de vanadium sur la ductilité des films.
- L'étude de la stabilité thermique des films de Cr-V-N déposés (à 10% V), nous a permis de dire que la structure de la surface est formée par des grains élargis et bien arrondis avec une diminution remarquable de leur nombre et que la diffusion de carbone du substrat dans les revêtements et aussi celle du chrome et d'azote dans le substrat, sera suivie par la transformation de CrN en carbonitride de chrome et aussi par la formation de carbure  $Cr_7C_3$ , mais les oxydes de chrome et de vanadium restent stables (à haute température).

Finalement, les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ont montré que le recuit thermique améliore significativement les propriétés du système Cr-N à 900°C.

## PERSPECTIVES

Dans cette optique, nous sommes intéressés au développement du système binaire (Cr-N) et ternaire Cr-N-C par le biais d'autres méthodes, soit avec des recuits sous atmosphères déterminées d'azote et de carbone, soit de déposer directement des couches ternaires Cr-C-N par pulvérisation dual magnétron R.F, qui donneront d'après la bibliographie des super-réseaux avec des propriétés excellentes.

Malgré que les films ternaires de Cr-V-N présentent des propriétés mécaniques et tribologiques moins bonnes que celles des nitrures de chrome, nous proposons de poursuivre notre étude dans cette optique et de considérer des revêtements sous forme de multicouches (CrN/VN) qui sont susceptibles d'apporter des améliorations à leurs propriétés. De plus, ces résultats pourront servir à la comparaison avec les résultats des revêtements de types Cr-Zr-N déposés sur substrats (alliages à base d'aluminium ou des biomatériaux).

# Influence of vanadium on structure, mechanical and tribological properties of CrN coatings

L. Aissani\*<sup>1</sup>, C. Nouveau<sup>2</sup>, M. J. Walock<sup>3</sup>, H. Djebaili<sup>4</sup> and A. Djelloul<sup>4</sup>

This work aims to show the characterisation of Cr–V–N coatings, with the varied amounts of Cr and V. CrN, VN and Cr–V–N coatings were deposited onto silicon and XC100 steel substrates by reactive radio frequency magnetron sputtering and characterised with X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopies, energy dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, nanoindentation, pin on disc tribological tests and scratch tests. The residual stress was calculated using the Stoney formula. Compared to the CrN system, the Cr–V–N films presented a rough surface based on pyramidal morphology. A hardness of 19.53 GPa and a friction coefficient of 0.55 were obtained for CrN; in contrast, Cr–V–N coatings presented a weak hardness of 6.23 GPa. In the case of wear against a 100Cr6 ball, the Cr–V–N films were completely removed from the substrate, even though the Cr–V–N coating presented a low friction coefficient (0.39). However, the VN film showed good tribological performance.

**Keywords:** Cr–V–N, CrN, VN, Hardness, Wear, Friction coefficient

## Notation:

at.-%	atomic percentage
Ar/N <sub>2</sub>	(argon/nitrogen) gases
B	the line width (FWHM) in radians
D	grain size
E	Young's modulus
e <sub>f</sub>	film thickness
e <sub>s</sub>	substrate thickness
E <sub>s</sub>	Young's modulus of the substrate
eV	electron volt
d	diameter
H	hardness
Hz	Hertz
Lc <sub>1</sub>	cohesive failure critical load
Lc <sub>2</sub>	adhesion failure critical load
N	Newton
P	pressure
R	curvature radius of the sample after deposition
R <sub>0</sub>	curvature radius before deposition
R <sub>a</sub>	average roughness
R <sub>RMS</sub>	root mean square roughness
μ	friction coefficient

λ <sub>Co</sub>	X-ray wavelength of cobalt
θ	Bragg's angle
σ	the residual stress
ν <sub>s</sub>	Poisson's ratio of the substrate

## Introduction

Many studies have been dedicated to Cr based ternary nitrides, such as Cr–Al–N<sup>1</sup> and Cr–Zr–N.<sup>2</sup> These compounds have been developed rapidly, and their excellent properties (high oxidation resistance and a very low surface roughness, compared to the Cr–N system) were reported in many papers. Typically, the tertiary elements that have been chosen are based on the properties of the binary systems.

The addition of V to improve the tribological properties of CrN films has been studied successfully.<sup>3</sup> In addition, the excellent mechanical properties were achieved for CrN/VN multilayers deposited by magnetron sputtering.<sup>4</sup> Recently, vanadium nitride has generated a great deal of interest because it can easily oxidise at high temperatures and become a good lubricant film.<sup>5,6</sup> The coefficient of friction of a Cr–V–N coating, with a hardness of 15 GPa, was 0.5 when sliding against AISI 52100 steel at a room temperature, according to Uchida *et al.*<sup>7</sup> Moreover, the coefficient of friction of Cr–Al–V–N coatings sliding against the same steel decreased from 0.6 at the room temperature to 0.05 at 800°C due to the formation of vanadium oxides.<sup>8</sup> When vanadium is mixed with other transition metal nitrides like CrN or TiN,<sup>3</sup> the tertiary compound can at present improve mechanical properties comparing the constituent binary materials. For example, the ternary Cr<sub>50</sub>V<sub>30</sub>N nitride shows a sliding performance instead of

<sup>1</sup>Université de Djijel, Cité Ouled Aissa, BP 98, 16000 Jijel, Algérie

<sup>2</sup>LaBoMaP, Arts et Métiers ParisTech, Rue Porte de Paris, 71250 Cluny, France

<sup>3</sup>Department of Physics, University of Alabama at Birmingham, CH 310, 1720 2nd Ave S, Birmingham, AL 35294-1170, USA

<sup>4</sup>LASPI, Université de Khenchela, Rue de Batna, 4009 Khenchela, Algérie

\*Corresponding author, email lindaaissani2004@yahoo.fr

the binary CrN and VN systems.<sup>7</sup> Ti<sub>77</sub>V<sub>23</sub>N shows a higher hardness in comparison to the binary TiN and VN systems, while Ti<sub>22</sub>V<sub>78</sub>N had a lower hardness comparing to the binary TiN system.<sup>9</sup>

The purpose behind the present work is to study the properties of Cr–V–N films deposited by reactive radio frequency (RF) magnetron sputtering. Thus, the ternary Cr–V–N films are compared to the binary CrN and VN coatings. By this comparison, the influence of vanadium content on the structure, morphology, mechanical and tribological properties of the Cr–N system can be determined.

## Experimental

Cr–V–N thin films were deposited by RF magnetron sputtering (NORDIKO type 3500, 13.56 MHz) in an Ar/N<sub>2</sub> mixed atmosphere on Si (100) coupons (10 × 10 mm<sup>2</sup>, 380 μm thick) and polished XC100 steel discs (*d* = 15 mm, 3 mm thick). A detailed description of the sputtering system has been reported elsewhere.<sup>10</sup> The chamber was pumped down to a base pressure under 2 × 10<sup>-5</sup> Pa before the depositions. The total pressure during the deposition was fixed to 0.4 Pa with the nitrogen partial pressure P<sub>N<sub>2</sub></sub> set at 0.1 Pa (P<sub>Ar</sub> is 0.3 Pa). The typical composition of XC100 steel is as follows: 0.95 to 1.05 wt-%C, 0.5 to 0.8 wt-%Mn, 0.05 wt-%S, 0.25 wt-%Si, 0.035 wt-%P and S, with Fe as the balance. The average roughness R<sub>a</sub> of XC100 steel substrates is ~30 nm. The distance between the confocal arranged targets and the substrate was 80 mm. Before deposition, the substrates were situated under Ar<sup>+</sup> ions bombardment for 5 min at -1000 V and at 10 μbar. During deposition, the substrate temperature was estimated around 150–350°C. In this study, Cr (99.95 at-%) and V (99.98 at-%) targets were used to co-deposit the Cr–V–N films. Moreover, before deposition, the Cr and V targets were cleaned with an Ar<sup>+</sup> discharge for 5 min at 250 W (-500 V) and a working pressure of 0.4 Pa. Before deposition of the nitride coatings, the substrates were coated with 230–250 nm thick Cr (or V) underlayers to improve adhesion. Coatings with different Cr/V ratios were obtained by varying the power (the bias voltage) applied to the Cr and V targets from 0 to 650 W (-900 V). The deposition time was fixed at 90 min, and the parameters of the deposited films are summarised in Table I. The thickness of the coatings was determined by

optical profilometry (VEECO, Wyko NT-1100). The structure was analysed by X-ray diffraction (XRD) using a SIEMENS D500, with a Co K<sub>α</sub> radiation source (30 kV, 50 mA, λ<sub>Co</sub> = 0.178 nm). The average grain size of the thin films was determined by Scherrer's method<sup>11</sup>

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

where 0.9 is the shape factor, λ represents the X-ray wavelength (that was used for the measurement (λ<sub>Co</sub> = 0.178 nm)), β is the line width (full width half maximum) in radians and θ is the Bragg's angle. The position of the (111) diffraction peak was used to estimate the grain size. The surface morphology and the film structure were observed by a scanning electron microscopy HR-SEM system, which was equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) to determine the chemical composition. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed to verify the chemical composition. The film surface roughness was measured by atomic force microscopy (AFM; nanoscope V). The hardness and Young's modulus of the coatings were investigated by nanoindentation (MTS-XP) in continuous stiffness mode, where the tip oscillates with a frequency of 45 Hz and amplitude of 2 nm. A diamond Berkovich indenter with a tip radius of ~200 nm was used in the experiments with a maximum load of 10 mN. The loading and unloading phases of the indentations were carried out under load control at a nominal rate of 0.05 mN s<sup>-1</sup>. The reported values were determined from the average of five indentations and were evaluated at a depth of 5% of the total film thickness in order to avoid influences from the steel substrate and/or the surface roughness. The hardness and elastic modulus of the coatings were calculated using the Oliver and Pharr method.<sup>6</sup> The compressive residual stresses σ of the films were calculated with Stoncy's formula<sup>12</sup>

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2)$$

where σ is the residual stress in the thin film, E<sub>s</sub> and ν<sub>s</sub> are Young's modulus (195 GPa) and Poisson's ratio (0.29) of the substrate. e<sub>f</sub> and e<sub>s</sub> indicate the film and substrate thicknesses respectively, R is the curvature radius of the sample after deposition and R<sub>0</sub> is the curvature radius before deposition. Pin on disc and oscillating (TRIBO tester) wear tests were carried out to characterise the tribological performance of the coatings. The counterparts were 100Cr6 steel balls, 6 mm in diameter. The applied load was increased progressively from 0 to 5 N within the sliding speed of 0.5 m s<sup>-1</sup>. The maximum sliding distance was 600 mm, and the wear track diameter was 2 mm under a test temperature of 21.5°C and a relative humidity of 33.2%. Each test lasted ~10 min. During the measurement, the experiment parameters such as transverse force and acoustic emission are recorded for subsequent data analysis. The coating/substrate interfacial adhesion was investigated the use of scratch tests (Scratch Tester Millennium 200). This apparatus was equipped with an optical microscope and a Rockwell diamond indenter (with a tip radius and a conical angle of 200 μm and 120° respectively). In addition, it can apply a maximum load

**Table 1** Deposition conditions of the Cr–V–N thin films\*

CrN			
A. power (Cr)/W		Targets bias (Cr) (-V)	
650		900	
Cr–V–N			
A. power/W		Targets bias (-V)	
Cr	V	Cr	V
650	260	900	500
650	550	900	900
350	550	500	900
VN			
B. power (V)/W		Targets bias (V) (-V)	
550		900	

\*A. power Working pressure of 0.4 Pa, 20%N<sub>2</sub> + 80%Ar gas mixture and deposition time of 90 min.

of  $100 \pm 0.05$  N. The stripping speed and the strip length were  $10 \text{ mm min}^{-1}$  and  $10 \text{ mm}$  respectively. After the tests, the attached optical microscope observed the tracks for the determination of critical loads.

## Results and discussion

### Microstructure and chemical composition

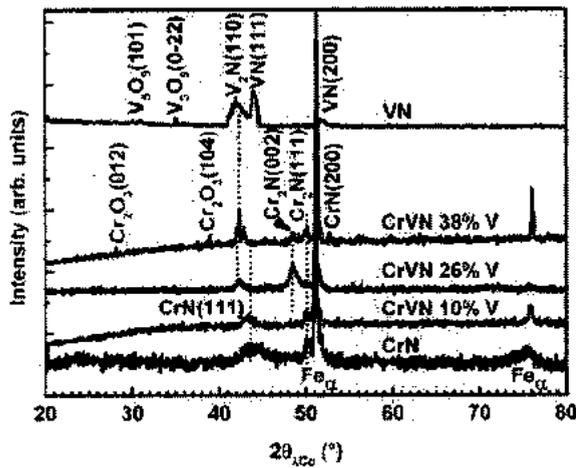
Chemical compositions of the Cr-V-N thin films are presented in Table 2. The CrN coating has an N/Cr atomic ratio  $\sim 0.96$ ; this is the characteristic of the cubic CrN phase.<sup>12</sup> Figure 1 shows the XRD patterns of the CrN, VN and Cr-V-N films, which are deposited on XC100 steel substrates. The Cr-N coating exhibits an NaCl cubic structure with a CrN (111) diffraction peak at  $44.29^\circ$  and a Cr<sub>2</sub>N (111) diffraction peak at  $50.37^\circ$ , which are similar to the observations in previous studies.<sup>13,14</sup> The (111) diffraction peak of the CrN coating is shifted to a higher (2 $\theta$ ) angle by  $0.41^\circ$ , as compared to the JCPDS (00-011-0065) reference file; this is probably related to a compressive residual stress ( $-1.980 \text{ GPa}$ ), as it is shown in Table 2, which was possibly generated by the ion bombardment from the high applied power ( $650 \text{ W}$ ) in the plasma. Figure 2 shows the XPS spectra of Cr 2p, N 1s and V 2p for Cr-V-N films in each one with different Cr to V ratios. The XPS core level spectrum of N 1s shown in Fig. 2 exhibits almost a symmetric shape. For a pure CrN film, the Cr 2p<sub>3/2</sub> binding energy is obtained at  $574.40 \text{ eV}$ . According to Conde *et al.*, the peak corresponds to a CrN film for Cr-N bonds.<sup>15</sup> The N 1s spectrum shows a single wide peak at  $397.1 \text{ eV}$ . In addition, according to Barshilia *et al.*,<sup>16</sup> this value probably corresponds to nitrogen in the CrN ( $397.0 \text{ eV}$ ), which gives a supplementary evidence supporting N element bonded to Cr during the coating deposition. The above results are in an excellent consistent with the XRD analysis.

Figure 3 shows the cross-sectional of Cr-V-N coatings, and Fig. 4 shows their top view SEM images. The CrN coating presents a compact columnar structure that appears to extend through the thickness of the coating. The average grain size of the CrN coating was estimated by the Scherrer formula using the (111) reflection,<sup>6</sup> which was  $72 \text{ nm}$  (Figs. 3a and 4a). Wang *et al.*<sup>13</sup> obtained the same structure on the CrN coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering, however with a preferential (200) orientation. Because of the presence of both CrN and Cr<sub>2</sub>N phases in the CrN structure, as shown in the XRD pattern (Fig. 1), it is difficult to glean more quantitative information from the structural zone of this coating. This structure probably appears to be between the Ic zone and the transitional (T) zone according to Mahieu's model,<sup>17</sup> because the top of the columns are relatively flat, and the layer is also well crystallised. Ortmann *et al.*<sup>18</sup> showed a similar structure for CrN films deposited by plasma activated physical vapour deposition. The CrN coating thickness and RMS roughness (according to AFM observations) were  $1.26 \mu\text{m}$  and  $23.3 \text{ nm}$  respectively. Table 2 shows the influence of the vanadium content on the overall chemical composition of the Cr-V-N coatings. The V content varies from 10 to 38 at-% (Table 2). As expected, the Cr content and the Cr applied power are decreased, whereas the V content increases with increased within V applied power. The nitrogen content

Table 2 Chemical composition and properties of Cr-V-N thin films

Coatings	A		B		C		D		E	
	Cr <sub>1.50</sub> N <sub>0.48</sub>		Cr <sub>1.36</sub> N <sub>0.42</sub> V <sub>0.10</sub>		Cr <sub>1.25</sub> N <sub>0.42</sub> V <sub>0.26</sub>		Cr <sub>1.12</sub> N <sub>0.43</sub> V <sub>0.38</sub>		V <sub>0.48</sub> N <sub>0.47</sub>	
N/Cr + V	0.96		0.84		0.82		0.86		0.98	
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	1.26		1.37		1.45		1.94		1.23	
Grain size	82		162		274					
RMS surface roughness (nm)	1.20		7.40		19.70		29.11		1.08	
Residual Stress, stress $\sigma$ (/-GPa)*	1.980		1.287		0.289		0.340		1.025	
Critical load, L <sub>c1</sub> (N)	11.46		8.28		6.87		7.82		13.33	
Critical load, L <sub>c2</sub> (N)	32.22 (chipping)		44.42 (delamination)		42.59 (delamination)		38.23 (delamination)		41.55 (chipping)	

\* Negative values indicate compressive stress.

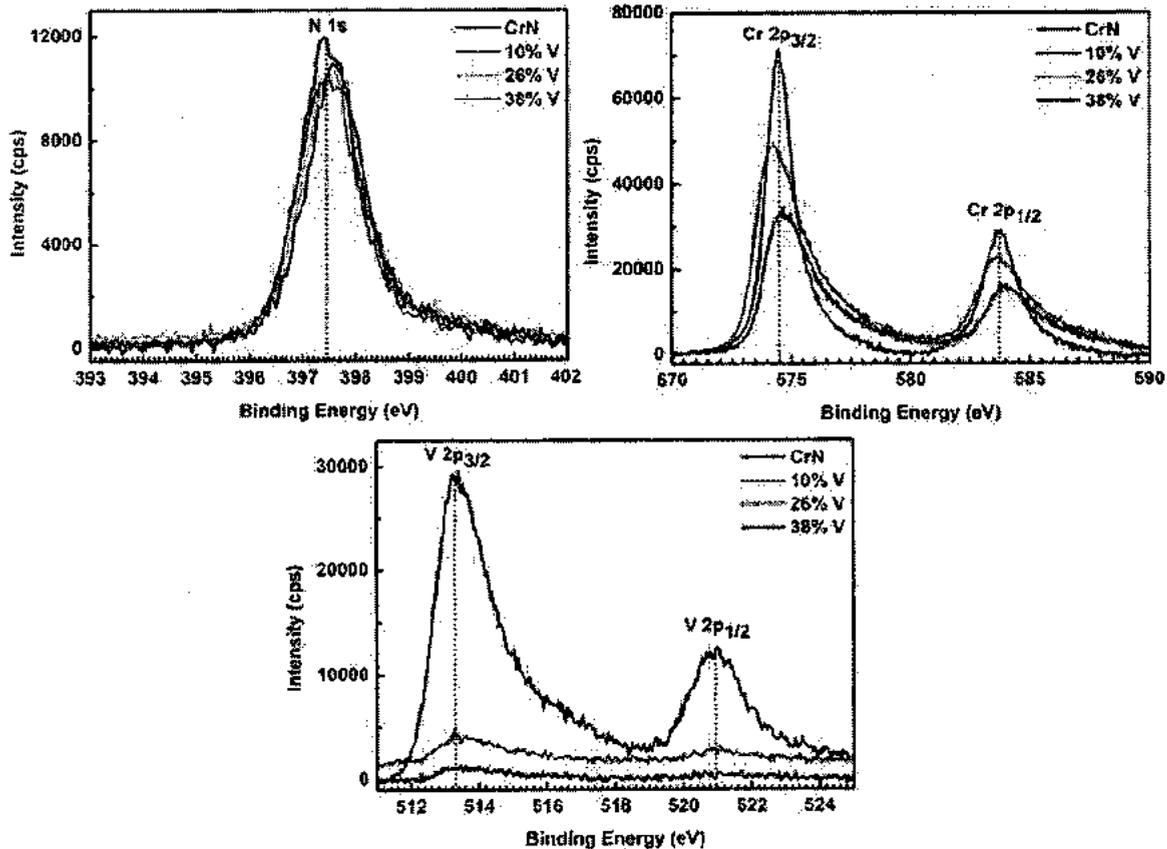


1 X-ray diffraction patterns of Cr-V-N thin films

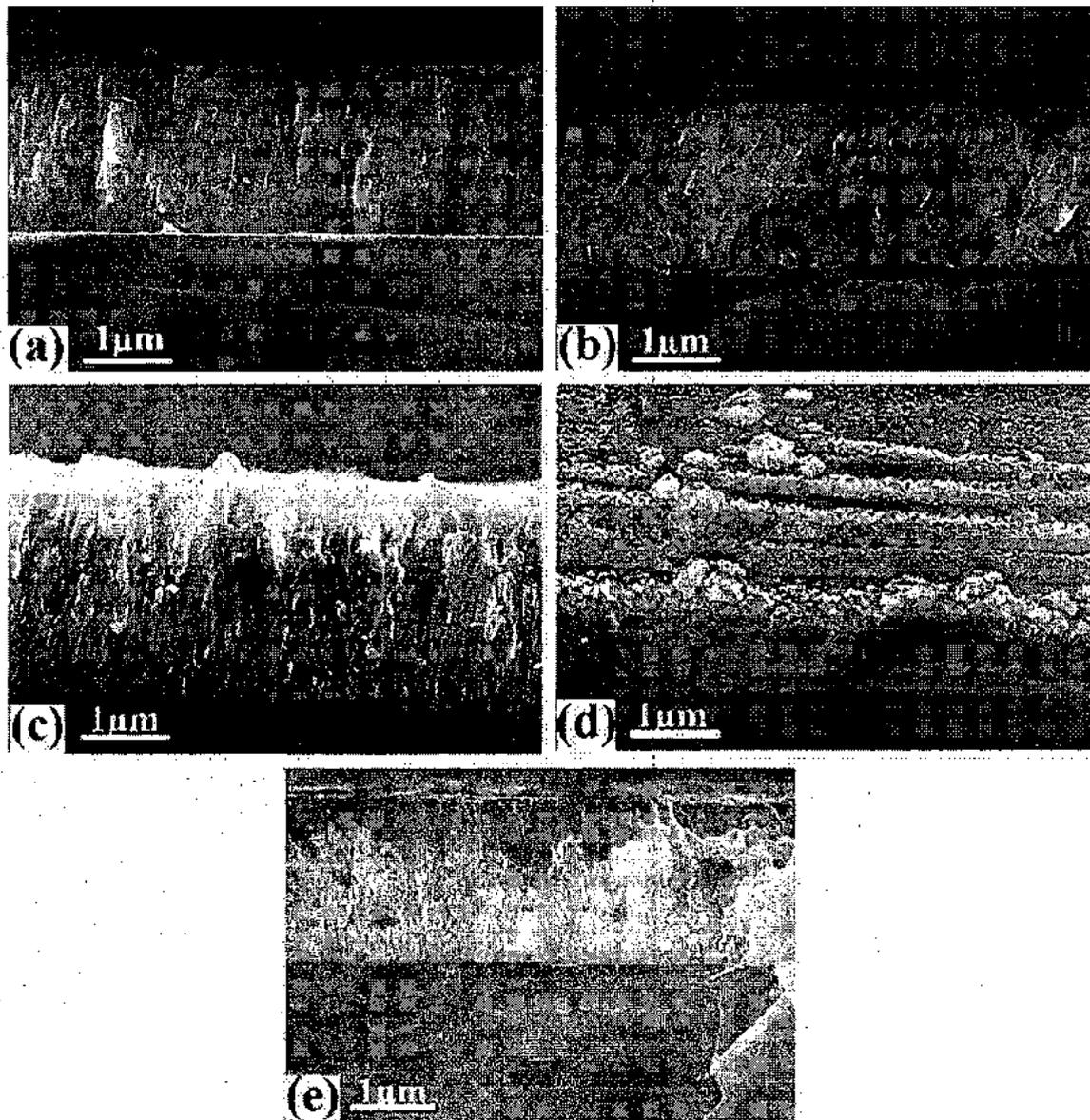
of the coatings is relatively between 42 and 43 at-%. The diffraction patterns of the Cr-V-N layers (Fig. 1) indicate planar spacing, which is typical of the NaCl cubic structure with an overlap of both (111) and (200) orientations of CrN and VN. At 26 at-% of V, a broad Cr<sub>2</sub>N (002), a minor Cr<sub>2</sub>N (111) and also minor V<sub>2</sub>N (110) diffraction peaks are also detected. In addition, the Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is detected in the Cr<sub>0.42</sub>V<sub>0.38</sub>N<sub>0.43</sub> coating at 38 at-% of V. Within the Cr-V-N coatings, peak positions of Cr-V-N films are at lower angle than that of VN and CrN. This may suggest that Cr-V-N films consist of

solid solution between CrN and VN. On the other hand, the CrN (111) peak intensity gradually decreases with increasing V content and CrN and VN disappears entirely from the XRD pattern of the 38 at-% V coating. This may be due to the presence of an in plane compressive stress<sup>19</sup> and/or the substitution of V atoms into some Cr lattice sites. Unlike, the Cr<sub>2</sub>N (002) and (111), VN (111), and V<sub>2</sub>N (110) orientations gradually emerged in the XRD patterns: this can be related to the increase in the applied power of the V target. Similar results were observed for (V, Ti) N films,<sup>20</sup> where TiN diffraction peaks are not detected, because VN diffraction peaks are significantly stronger. This suggests that Cr-V-N films is composed of a solid solution of Cr and V, i.e. vanadium atoms substituted into chromium lattice sites. Previous studies have shown similar results for vanadium ions implanted into CrN films by metal vapour vacuum arc implantation,<sup>15</sup> and for Cr-V-N films deposited by cathodic arc ion plating method.<sup>7</sup> For the Cr-V-N films, the XPS analysis yields binding energies of Cr 2p<sub>3/2</sub> and N 1s are (397.4 and 574.6 eV) at 10 at-% V and (397.6 and 574.8 eV) at 26 and 38 at-% V. In general, Cr 2p<sub>3/2</sub> and N 1s shifted to high binding energies with the increase in the V content than that of CrN reference. The components observed would relate more to metallic Cr, which could be related to Cr<sub>2</sub>N, or, they correspond to Cr-N-O bonds, with some trace of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formed by insertion of oxygen.<sup>15</sup>

For the V 2p XPS peaks, between 10 and 26 at-% V, the V spectra did not give any information because of the feeble V concentration in the films. At 38 at-% of V



2 X-ray photoelectron spectroscopy spectra for Cr-V-N thin films

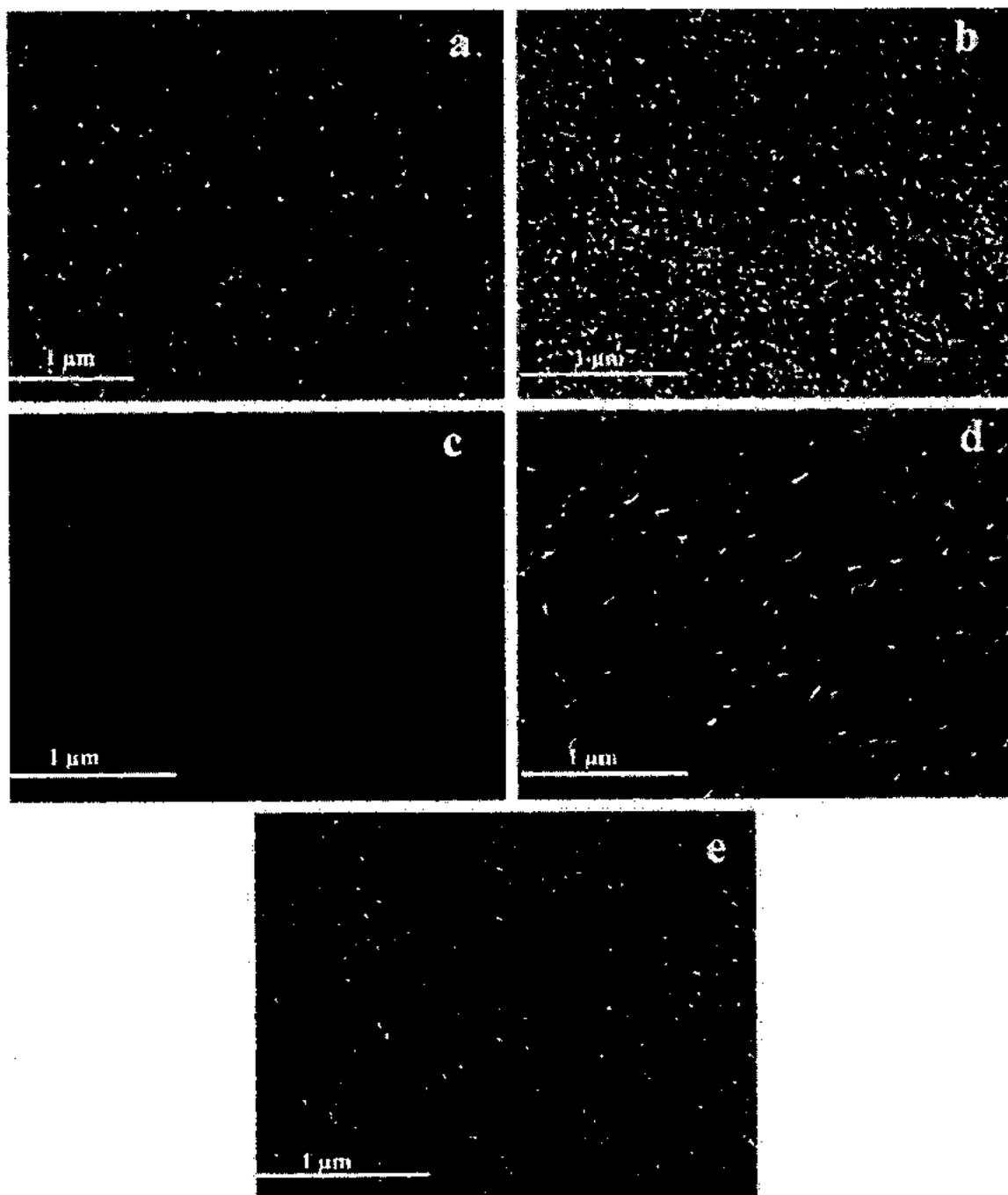


3 Cross-sectional SEM images of a CrN, Cr-V-N at b 10 at-% V, c 26 at-% V, d 38 at-% V and e VN thin films

content, the peak takes 513.42 eV with a small intensity. Compared to the one that is measured by Yang *et al.*, the peak positions correspond to the  $VN_x$  phase.<sup>21</sup> At 10 at-% V, a dense and a columnar structure with a pyramid-like surface (size  $\sim 93$  nm) is seen in Figs. 3b and 4b. At 26 at-% V, this microstructure very clearly coalesced to large grains (size  $\sim 192$  nm) as in Fig. 4c. For the film with 38 at-% of V, the surface shows more pronounced facets with even larger grains ( $\sim 245$  nm) than that at 26 at-% V or at 10 at-% V (Fig. 4d). In addition, this structure was observed for Ti-V-N and Ti-Al-N films deposited by reactive magnetron sputtering.<sup>22</sup>

The change in the CrN film structure by adding the vanadium content is due to the change in the growth mechanism for the Cr-V-N coatings. Actually, for a low V power supply (or bias voltage) (260 W,  $-500$  V), it is expected there would be significantly less effects from ion bombardment than at a higher V power supply

(550 W,  $-900$  V). Indeed, at low V power supply (10 at-% V), the film appears dense, with less defined columnar growth than those with high V content. Because, during the deposition, an energetic ion flux resulting from the sputtering effect and the heat of effective momentum transfer attacks the film surface and hence encourages diffusion. Thus, weakly deposited particles were removed and new precipitated compounds are formed, changing the surface morphological surface. Relating to Mahieu's model, the Cr-V-N films are clearly within the transition between zone T and zone 2 between 10 and 26 at-% V content. However, the high V content coatings appear to be near the transition to zone 2.<sup>17</sup> The influence of V content on Cr-V-N coating morphology is also evaluated by measuring the roughness and the film thickness. As a function, of V content, optical profilometry and AFM analyses yield coating thicknesses (RMS roughness) of  $1.37 \mu\text{m}$  (29.60 nm),  $1.45 \mu\text{m}$  (56.39 nm) and  $1.94 \mu\text{m}$  (86.17 nm) for 10, 26 and 38 at-% V (Table 2) respectively.



4 Surface morphologies (SEM) of a CrN, Cr-V-N at b 10 at-% V, c 26 at-% V, d 38 at-% V and e VN thin films

This is possibly to a meager increase in the film thickness despite a high applied power due to a lower deposition rate of vanadium than chromium, and residual stresses are generated by the higher ion energy bombardment. This increase may be explained also with the atomic shadowing effect theory. Namely, during the film growth some of the crystalline orientations can be more favoured than the others, as the increase in the grain size leads to an increase in the surface roughness. This is similar to earlier observations of the Cr-N system deposited by magnetron sputtering technique.<sup>23</sup> The VN layer presents an N/V atomic ratio  $\sim 0.98$  with a nitrogen concentration of 48 at-%, indicating that the film is almost stoichiometric

(Table 2). The XRD pattern of the VN coating is shown in Fig. 1. Two diffraction peaks VN (111) and (200) at  $43.96^\circ$  and  $51.83^\circ$  respectively referred to JCPDS (00-073-0528) and a minor  $V_2N$  (110) at  $43.03^\circ$  JCPDS (00-032-1413) are detected; similar peaks were also detected in previous studies.<sup>24</sup> No apparent peak shift is observed for this film. Moreover, minor  $V_5O_9$  (101) and (0-22) diffraction peaks are located at  $30.58^\circ$  and  $35.50^\circ$  JCPDS (00-018-1450) respectively. From the XPS analysis, a good correlation between the stoichiometry of the film and the binding energy positions of V and N1s peaks (513.40 and 397.3 eV) has been observed, which corresponded to a VN stoichiometry. The cross-section of VN coating presented

a compact and columnar structure with a faceted surface (size  $\sim 90$  nm) (Fig. 3e). The VN surface did not show any discontinuity or defect, which refers to zone I in Mahieu's model.<sup>17</sup> In addition to this, the VN coating has a smaller thickness and lower RMS roughness (1.23 and 27.31 nm) than CrN (Table 2). Negligible oxygen concentration is detected in the pure CrN film; however, non-negligible amounts are detected in all Cr-V-N and VN films. Both Cr and V show strong affinities to oxygen. In addition, the mixing of these elements during deposition can form a strong base for the formation of oxides.<sup>25</sup> The oxygen contamination may be the result of a leak during coating deposition.

### Mechanical properties

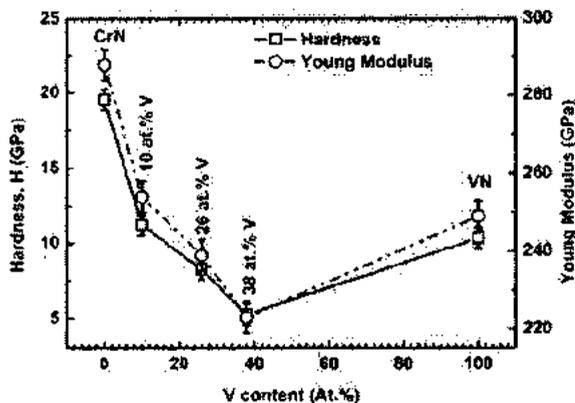
The hardness  $H$  and Young's modulus  $E$  of the studied coatings as a function of V content in the Cr-V-N layers are given in Fig. 5. The residual stress  $\sigma$  of all coatings is compressive and appears to follow the same trend as the coatings' hardness and Young's modulus. The CrN film presents the higher hardness and Young's modulus ( $H = 19.53$  GPa,  $E = 287$  GPa). This may be due to its high stress level (Table 2) and dense structure<sup>20</sup> as observed in Fig. 3. Increasing the V content in the Cr-V-N system causes a drop in both hardness and Young's modulus. Nanoindentation tests yield hardness and Young's modulus of 11.27 and 239 GPa, 8.23 and 254 GPa and 5.27 and 223.39 GPa for coatings with 10, 26 and 38 at-% of V respectively (Fig. 5). For almost Cr-V-N coatings, the mechanical properties are lower than the XCI00 substrate ( $H = 10.32$  GPa,  $E = 226.13$  GPa), while there are several possible reasons for the observed decline in mechanical properties. Jiang *et al.*<sup>26</sup> explained the decline via the surface roughness effect. Indeed, the higher surface roughness with larger grains in the high V films could alter the contact between the indenter tip and the surface of the sample. This would greatly affect the accuracy of the nanoindentation measurement in our case. Another possible explanation is that an actual decrease in the mechanical properties of the film is induced by the film growth mechanism. The typical growth mechanism for Cr-V-N films tends to form rough columnar structures, which are clearly observed in the surface micrographs of Fig. 4. This type of growth may introduce more voids in the structure. Porous ceramics compounds such as chromium carbides coatings have shown significantly a reduced hardnesses compared to their non-porous

counterparts.<sup>27</sup> Moreover, Bouzakis *et al.*<sup>28</sup> explained the decline in the mechanical properties by the relaxation of residual stress with increasing film thickness, and the development of dominant  $V_2N$  and  $Cr_2N$  phases, which are less dense as compared to the CrN phase. Similar results are reported for Cr-V-N<sup>7</sup> and Ti-V-N<sup>9</sup> films obtained with high V content. Moreover, it is well known that the (111) orientation is the hardest for face centred cubic nitride films.<sup>29</sup> As well as the increase in V content, there is a decrease in the CrN (111) intensity that corresponds to the observed decrease in hardness. An additional reason for the mechanical properties decline is the high oxygen contamination of Cr-V-N coatings (Table 2). The oxygen (6 to 8 at-%) is typically bonded, forming oxides that may affect the coating mechanical properties in addition to this similar trends was observed on sputtered Cr-Zr-N<sup>30</sup> and W-Al-N films.<sup>31</sup> In our work, the low hardness values for Cr-V-N films may be due to the decrease in CrN (111) orientation, relaxation in the compressive stress, increased surface roughness and oxygen contamination. The pure VN film showed a slight increase in hardness and Young's modulus to 10.35 and 249 GPa. The average value of the Young's modulus is lower than that of polycrystalline vanadium nitride, which is typically 342 GPa.<sup>9</sup> The slight increase in the mechanical properties of the VN layer in comparison to the Cr-V-N ones is in agreement with the microstructure change (Fig. 4) because the shadowing effect is reduced and the voids in the microstructure are filled due to the surface diffusion of adatoms, which causes an improvement in mechanical properties.<sup>32</sup> In addition, this small rise in hardness can partly explained by the decrease in both grain size and RMS roughness. Unlike, the mechanical properties of the films are still poor in comparison to the CrN film. Latella *et al.*<sup>9</sup> found similar results when working within the TiVN system. Moreover, it may be useful to remember that the VN coating does suffer from significant oxygen contamination (4–5%), which will affect adversely the mechanical properties (7–8 at. %).

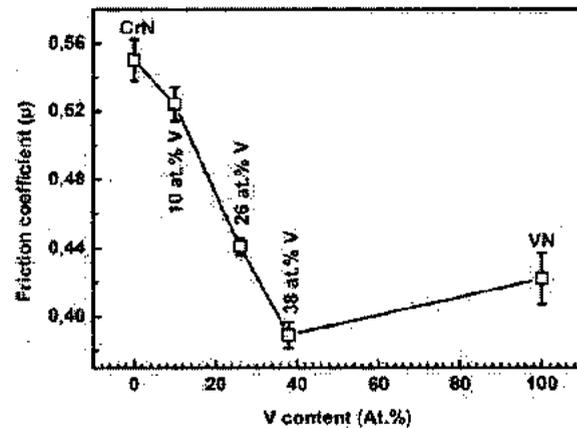
### Tribological properties

#### Friction coefficient

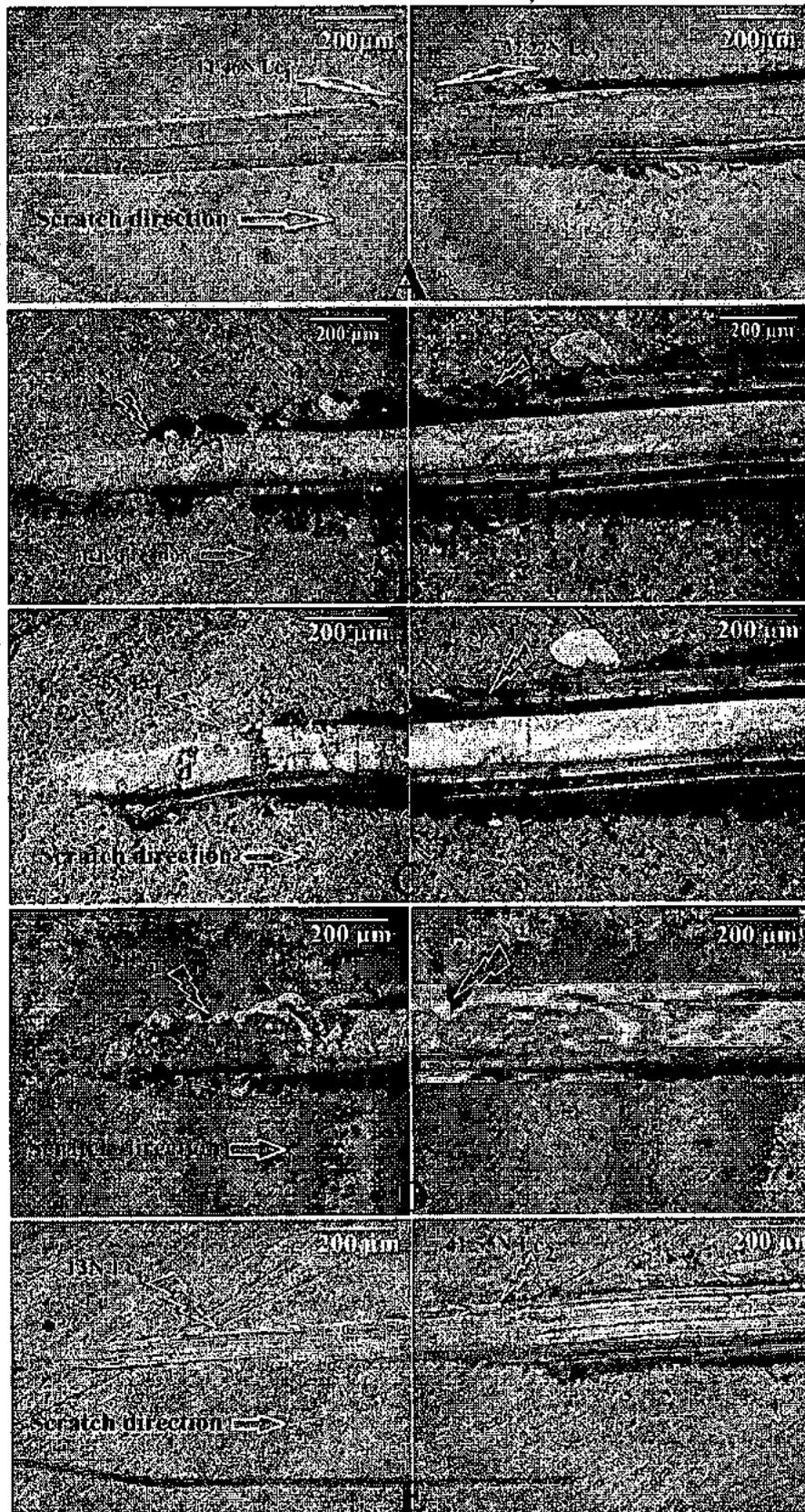
The evolution of the friction coefficient  $\mu$  was determined by pin on disc tests as a function of the V and Cr contents (Fig. 6). Each test lasted 10 min under a 5 N load; a 100Cr6



5 Hardness and Young's modulus of Cr-V-N thin films



6 Friction coefficient of Cr-V-N thin films



7 Micrographs of scratch tracks of a CrN, Cr-V-N at b 10 at-% V, c 26 at-% V, d 38 at-% V and e VN thin films

steel ball was the counterpart. The average friction coefficient of the CrN film is 0.55, indicating that the CrN has a good abrasive resistance, as reported by Zhao *et al.*<sup>33</sup> However, the friction coefficient is slightly higher comparable to that exhibited by CrN films deposited on AISI 304 stainless steel sample by a PVD Alcatel SCM 450 sputtering system (0.50).<sup>34</sup> This difference is due to friction forces that are acting at the interface between the CrN coating and the substrate. In addition, the magnitude of those forces is related to the surface properties of the two materials. From Cr-V-N coatings, a clear trend was observed between the mechanical properties (hardness and Young's modulus) and the friction coefficient. In addition, similar results were obtained for ternary Ti-V-N coatings by Latella *et al.*,<sup>9</sup> who explained this correlation by the dynamical behaviour of dislocations with the vanadium substitution of titanium atoms in the film structure. However, Sarakinos *et al.*<sup>35</sup> explained this result by the change in the micro/nanostructure of carbon based compounds, which possessed similar tribological parameters. Compared with the friction coefficient of CrN coating (0.55), the Cr-V-N coatings have a slightly lower friction coefficient of ~0.39. According to Yuexiu *et al.*,<sup>4</sup> this is attributed to the contamination of the Cr-V-N coating by oxygen, and formation of oxides. These oxides act as a lubricant between two counterparts.<sup>4</sup> In addition, the presence of these composites in the film contributes to the low coefficient of friction. For VN film, the friction coefficient is 0.42 against 100Cr6 ball, which is in good agreement with the measurements of VN coatings, which is deposited by unbalanced magnetron sputtering by Fatch *et al.*<sup>36</sup> However, it is significantly higher than VN films (0.33) deposited by DC magnetron sputtering. The VN coating exhibited a lower friction coefficient than CrN coating (Fig. 6), while the lower surface roughness of the VN coating is contributing to the lower friction coefficient. In similar results of VN films by Yuexiu *et al.*,<sup>4</sup> who explained the low friction coefficient of VN film by the presence of vanadium oxides at its surface. As with the Cr-V-N coating, also the presence of oxides within the film may play a role in the reduced coefficient of friction.

### Scratch tests

Scratch tests were carried out to investigate the adhesion between the coatings and the XC100 steel substrates. Two critical loads were defined: the cohesive failure critical load  $L_{c1}$ , corresponding to the beginning of cracking in the coatings, and the adhesion failure critical load  $L_{c2}$ , corresponding to the chipping or the delamination of coatings.<sup>35</sup>  $L_{c1}$  and  $L_{c2}$  versus the V content are presented in Table 2. The scratch tracks of the coatings deposited at various V content were observed by optical microscopy as shown in Fig. 7. It is obvious in (Table 2) that the critical loads followed a similar trend as the friction coefficient, but the inverse tendency to the RMS roughness lower RMS roughness values resulted in higher critical loads. For the CrN coating, cohesive failure occurs at ~11.46 N. The failure mechanism appears to be conformal cracking in the scratch track (Fig. 7a); these kinds of cracks are often associated with a hard coating (CrN) coupled to a soft substrate (XC100).<sup>36</sup> The chipping at the edge of the scratch track appears to be the initial stage for the adhesive failure of chromium nitride coating. The adhesive failure critical load  $L_{c2}$  has a medium value of 32.2 N. However, this is lower as compared with the

adhesion properties of CrN deposited by an ion plating PVD process onto X37CrMoV5-1 steel,<sup>37</sup> which can be attributed to the presence of a high residual stress and a soft substrate. For the Cr-V-N coatings, the cohesive failures are significantly lower (6.9–8.3 N). However, adhesive failure occurred at higher critical loads, ranging from 44.4 N for 10 at-% V and then decreased slightly to 38.2 N with the 38 at-% V coating. Thus, it appears that the addition of V to the CrN system has improved the adhesion of the layers. This may be explained by a reduction in the coatings' residual stress with the addition of V to the Cr-V-N system. In addition, the  $L_{c2}$  values are inversely proportional to the residual stress in the case of Cr-Al-N films.<sup>38</sup> Moreover, a different failure mechanism can be seen during the scratch testing of Cr-V-N coatings (Fig. 7). Similar to CrN coatings, the initial chipping/spallation occurs at the edge of the scratch track. However, with the Cr-V-N coatings, this behaviour extends past the edge of the coating out to the surface of the sample. In addition, this coating failure and removal appear more complete as several areas of the steel substrate were exposed. In addition, there is significantly more debris along the edge of the track in the initial failure ( $L_{c1} < 10$  N), while a complete failure of the Cr-V-N coatings occurred at higher critical loads, and this may be due to their weak structure cohesion. Moreover, the addition of V decreases the friction coefficient, which can be an indicator of the coatings resistance to abrasion, i.e. lower coefficients of friction correlate with low critical loads for cohesive failure.

The VN coating (Table 2) has a significantly better  $L_{c1}$  (up to 13.3 N) when it is compared to the Cr-V-N coatings. Moreover, the critical load of adhesive failure was on the same order of magnitude (41.5 N). In both cases (cohesive and adhesive failure), this is an improvement over the CrN coating. Yoshida *et al.*<sup>39</sup> showed that for very soft coatings (hardness is on the order of 5 GPa), the films could resist plastic deformation. Nevertheless, when the coatings failed, there was interfacial spallation along the scratch track borders (Fig. 7c) and the VN coating flaked off the edge of the scratch track as well as the stylus passed by. These dramatic failures may originate from the coating's small thickness, and the differences in the mechanical properties between the coating and substrate.

### Conclusion

Cr-V-N coatings were deposited onto Si and XC100 steel substrates by RF dual magnetron sputtering. The structure, morphology, mechanical and tribological properties of the coatings were characterised. The results permit us to sum up as follows.

1. Both the pure CrN and VN films are well crystallised. The CrN coating is very dense and presents good mechanical and tribological properties.
2. From the XRD and EDS analyses, the Cr-V-N coatings appear to be composed of a solid solution, with vanadium substitution at chromium sites and exhibit a faceted grain structure with pyramid-like forms.
3. The mechanical and tribological properties of the Cr-V-N coatings were lower than that either the CrN or VN binary coatings are excepted in terms of COF. This may be due to the rough morphological surface and/or oxygen contamination.

4. In this study, the addition of vanadium did not improve the mechanical and tribological properties of the Cr-N system.

## Acknowledgements

The authors would like to thank Mr Gildas Guillemot for the mechanical and tribological measurements carried out at Arts et Metiers ParisTech of Lille and Mr IMHOFF for the SEM and EDS analysis of the test samples at ICB in Dijon. The authors are also grateful to the whole group of LaBoMaP at Arts et Metiers ParisTech of Cluny for their help in the deposition of coatings, the EDS or XRD analyses and residual stresses measurements.

## References

1. A. E. Reiter, V. H. Derfingler, B. Hanselmann, T. Bachmann and B. Sartory: 'Investigation of the properties of  $Al_{1-x}Cr_xN$  coatings prepared by cathodic arc evaporation', *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**, (7), 2114-2122.
2. G. Kim, B. Kim, S. Lee and J. Hahn: 'Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources', *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**, (5-6), 1669-1675.
3. D. G. Sangiovanni, L. Hultman and V. Chirita: 'Super toughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration', *Acta Mater.*, 2011, **59**, (5), 2121-2134.
4. Q. Yuevui, S. Zhang, B. Li, Y. Wang, J.-W. Lee, F. Li and D. Zhao: 'Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN', *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **231**, 126-130.
5. W.-D. Münz: 'Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering', *MRS Bull.*, 2003, **28**, (3), 173-179.
6. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman and H. Clemens: 'Microstructural design of hard coatings', *Prog. Mater. Sci.*, 2006, **51**, (8), 1032-1114.
7. M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsu, K. Toyoda, K. Kubota and T. Aizawa: 'Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method', *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **177-178**, 627-630.
8. K. Bobzin, N. Bageivan, M. Ewering, R. H. Brugnara and S. Theib: 'DC-MSIP/HPPMS (Cr,Al,V)N and (Cr,Al,W)N thin films for high-temperature friction reduction', *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205**, (8-9), 2887-2892.
9. B. A. Latella, B. K. Gan, K. E. Davies, D. R. McKenzie and D. G. McCulloch: 'Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics', *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, 3605-3611.
10. C. Nouveau, M.-A. Djouadi, P. Boer, M. Lambertin, C. Dédès-Petit and P. L. Ko: 'Characterization of triode and magnetron-sputtered chromium nitride coatings', *Ceramics*, 2000, **61**, 131-144.
11. A. Patterson: 'The scherrer formula for x-ray particle size determination', *Phys. Rev.*, 1939, **56**, (10), 978-982.
12. G. Stony: 'The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis', *Proceeding of the Royal Society of London*, 1909, **A82**, 172-175.
13. K.-W. Wang, T.-N. Lin and D.-Y. Wang: 'Tribological property enhancement of CrN films by metal vapor vacuum arc implantation of vanadium and carbon ions', *Thin Solid Films*, 2008, **516**, (6), 1012-1019.
14. S. K. Pradhan, C. Nouveau, A. Vasin and M.-A. Djouadi: 'Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application', *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**, (1-4), 141-145.
15. L. Hultman: 'Thermal stability of nitride thin films', *Vacuum*, 2000, **57**, (1), 1-30.
16. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi and K. S. Rajan: 'A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings', *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**, (6), 2193-2201.
17. S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla and R. De Grysc: 'Biaxial alignment in sputter deposited thin films', *Thin Solid Films*, 2006, **515**, 1229-1249.
18. S. Ottmann, A. Savan, Y. Gerbig and H. Haefke: 'In process structuring of CrN coatings, and its influence on friction dry and lubricated sliding', *Wear*, 2003, **254**, 1099-1105.
19. R. Lohmann, E. Osterschulze, K. Thoma and H. Gartner: 'Analysis of r.f.-sputtered TiB<sub>2</sub> hard coatings by means of X-ray diffractometry and Auger electron spectroscopy', *Mater. Sci. Eng. A*, 1991, **A139**, 259-263.
20. J. H. Ouyang and S. Sasaki: 'The friction and wear characteristics of cathodic arc ion-plated (V, Ti)N coatings in sliding against alumina ball', *Wear*, 2004, **257**, (7-8), 708-720.
21. J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo and C.-M. Chen: 'The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering', *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, (10 SPEC ISS 1), 3330-3335.
22. W. Y. Yeung, S. N. Dub, R. Wührer and Yu. V. Milman: 'A nanoindentation study of magnetron Co-sputtered nanocrystalline ternary nitride coatings', *Sci. Sintering*, 2006, **38**, (3), 211-221.
23. J. Lin, W. D. Sproul, J. J. Moore, S. Lee and S. Myers: 'High rate deposition of thick CrN and Cr<sub>2</sub>N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering', *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205**, 3226-3234.
24. H. Gueddaoui, G. Schmerber, M. Abes, M. Guemmaz and J. C. Parlebas: 'Effects of experimental parameters on the physical properties of non-stoichiometric sputtered vanadium nitrides films', *Catal. Today*, 2006, **113**, (3-4), 270-274.
25. R. Häbler: 'Transition metal nitrides thin films: deposition using a dynamically controlled magnetron sputtering apparatus', *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **158-159**, 680-684.
26. W.-G. Jiang, J.-J. Su and X.-Q. Feng: 'Effect of surface roughness on nanoindentation test of thin films', *Eng. Fract. Mech.*, 2008, **75**, (17), 4965-4972.
27. J. Luo and R. Steven: 'Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics', *Ceram. Int.*, 1999, **25**, (3), 281-286.
28. K. D. Bouzakis, S. Hadjiyiannis, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, K. Elstathou, E. Pavlidou, G. Erkens, R. Cremer, S. Rumbadt and J. Wirth: 'The effect of coating thickness, mechanical strength and hardness properties on the milling performance of PVD coated cemented carbides inserts', *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **177-178**, 657-664.
29. Q. N. Meng, M. Wen, C. Q. Qu, C. Q. Hu and W. T. Zheng: 'Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrate biases', *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **205**, (8-9), 2865-2870.
30. J.-W. Lee, S.-T. Chang, H.-W. Chen, C.-H. Chien, J.-G. Duh and C.-J. Wang: 'Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films', *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**, (5), 1331-1338.
31. N. M. G. Patreira, N. J. M. Carvalho, F. Vaz and A. Cavaleiro: 'Mechanical evaluation of unbiased W-O-N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering', *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**, (22-23), 6511-6516.
32. A. R. Shetty, A. Karimi and M. Cantoni: 'Effect of deposition angle on the structure and properties of pulsed-DC magnetron sputtered TiAlN thin films', *Thin Solid Films*, 2011, **519**, (13), 4262-4270.
33. Z.-B. Zhao, Z. U. Rek, S. M. Yalisoze and J. C. Bilello: 'Phase formation and structure of magnetron sputtered chromium nitride films: In-situ and ex-situ studies', *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **185**, (2-3), 329-339.
34. Z. G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong and C. Coddet: 'Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films', *Vacuum*, 2008, **82**, (5), 501-509.
35. K. Sarakinos, J. Alami, D. Severin, P. M. Karimi and M. Wittig: 'The effect of the backscattered energetic atoms on the stress generation and the surface morphology of reactively sputtered vanadium nitride films', *Thin Solid Films*, 2008, **516**, (14), 4568-4573.
36. N. Fatch, G. A. Fontalvo, G. Gassner and C. Mitterer: 'The beneficial effect of high-temperature oxidation on the tribological behaviour of V and VN coatings', *Tribol. Lett.*, 2007, **28**, (1), 1-7.
37. M. Polok-Rubimiec, L. A. Dobrzański and M. Adamiak: 'Comparison of the PVD coatings', *Arch. Mater. Sci. Eng.*, 2009, **38**, (2), 118-125.
38. G. S. Kim and S. Y. Lee: 'Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CPUBMS', *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**, (7), 4361-4366.
39. H. Yoshida, K. Kusama, H. Kobayashi and G. Wolf: 'Method to improve scuffing resistance of nitrided rings', in 'Proc. 6th Int. Mobility Technology Conf. and Exhibit (SAE BRASIL 97). Sao Paulo, Brazil', 90557; 1997.