

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DES FILMS

II.1.1. Procédures d'élaboration des films minces

Pour les besoins de notre étude nous avons utilisé deux bâtis de pulvérisation cathodique. Un bâti de pulvérisation magnétron constitué d'une seule cible (configuration initiale) pour l'élaboration de couches de TiN et CrN. Après modifications, ce bâti a été transformé en dual magnétron (constitué de deux cibles cofocales) afin de réaliser des couches de CrAlN. L'élaboration de couches de ZrBN a quand à elle été faite par pulvérisation triode.

II.1.1.1. Bâti de pulvérisation magnétron R.F.

Ce support de dépôts de type « NORDIKO 3500 » peut être subdivisé en trois parties : un système de pompage, une enceinte de dépôts et une armoire électrique (figure.II.1.1.).

a- Le système de pompage

Constitué de deux pompes '1', il permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa. Après mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 1 Pa. Un système automatisé permet à une électrovanne placée sur le conduit de pompage de passer le relais à une pompe cryogénique qui assure l'obtention du vide secondaire. Due à l'absence d'un sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24 h est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ($1-2 \times 10^{-4}$ Pa) ce qui nous a limités à un dépôt/jour.

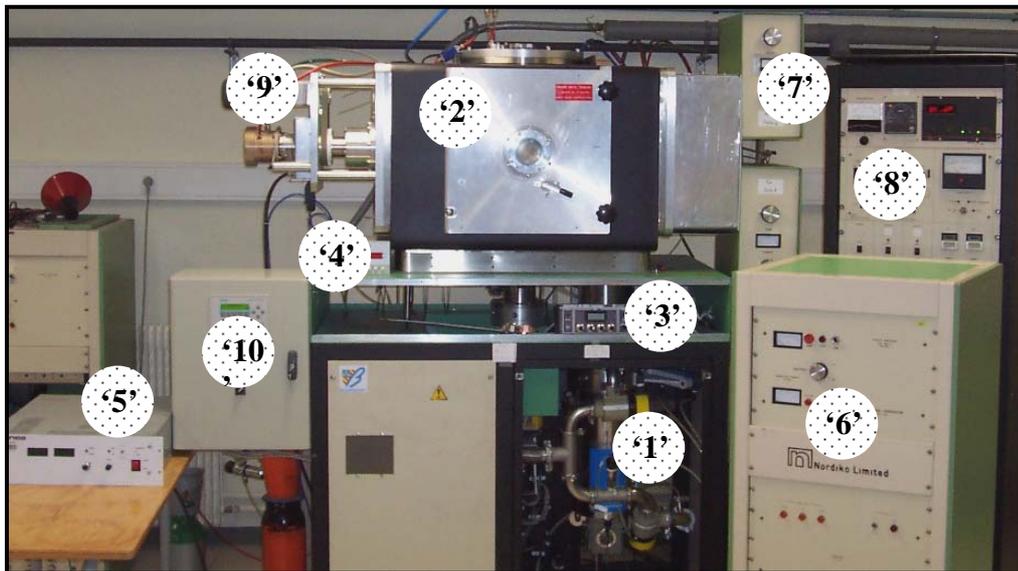
b- L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inox dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges de Pirani et Penning. Des débitmètres massiques '3' permettent de réguler le flux (100 sccm max) d'introduction des gaz. Avant élaboration des films, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les substrats et la cible par décapage ionique tandis que de l'azote est admis par la suite pour réaliser les dépôts de nitrure. Le contrôle des pressions partielles et des pressions de travail se fait à l'aide d'une jauge capacitive Baratron '4'. Un porte-substrats (PS) sur lequel sont placés les échantillons, est relié à une alimentation DC '5' afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou du dépôt. La cible constituée du matériau à pulvériser est reliée à un générateur R.F (13,56 MHz) de puissance variable de 0 à 1250 W '6'. 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). Grâce à des circuits d'accord '7' (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. La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance RF induit une tension d'auto-polarisation. La mesure de cette dernière s'est avérée plus pertinente que la mesure de la puissance RF, elle

constitue un paramètre clé pour le contrôle et la reproductibilité des dépôts. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'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. Un hublot situé au centre de la porte de l'enceinte permet une observation du plasma ce qui rend possible sa caractérisation optique par spectroscopie d'émission.

c- Armoire électrique de contrôle '8'

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.



'1' système de pompage, '2' enceinte de dépôt, '3' débitmètres massiques, '4' jauge Baratron, '5' alimentation DC, '6' générateur RF 13,56 MHz, '7' adaptateur d'impédance, '8' cadran de contrôle, '9' moteur de rotation du porte-substrats (PS), '10' automate

Figure.II.1.1 : Bâti de pulvérisation magnétron

II.1.1.1.1. Configuration initiale du bâti

Dans sa configuration de départ, l'enceinte de dépôt était constituée principalement d'un porte-substrats en cuivre (PS) fixe '11', de forme circulaire (\varnothing 200 mm). Il était placé sur un axe horizontal à 80 mm d'une cathode magnétron '12' (\varnothing 100 mm) comme le montre la figure.II.1.2.a.

Dans cette configuration deux cibles de Titane puis de Chrome de pureté respective 99,97 et 99,98% ont été utilisées pour réaliser les films de TiN et CrN.

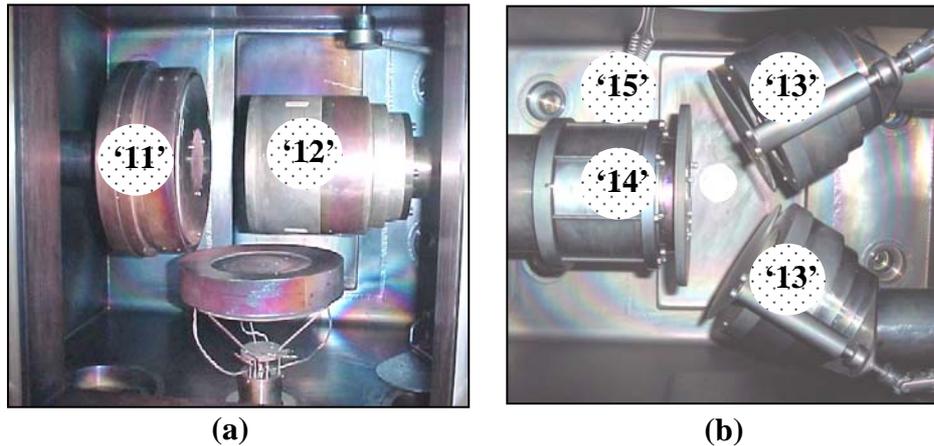


Figure.II.1.2 : Intérieur de l'enceinte de dépôts : (a) avant modifications, (b) après modifications

II.1.1.1.2. Configuration après modifications en « dual magnétron »

Les modifications survenues sur le bâti de pulvérisation magnétron consistaient essentiellement à :

- Remplacer la cathode verticale '12' par deux cathodes cofocales indépendantes '13' (générateurs et caches)
- Mettre en place un moteur permettant la rotation du PS '14' avec une vitesse de 0 à 30 tr/min
- Installer une microbalance à quartz '15' afin d'évaluer la vitesse de dépôt.

Un automate programmable 'Siemens SIMATIC C7-621' '10' gère la rotation du moteur et l'ouverture des caches selon des séquences choisies. La machine modifiée comporte deux cathodes convergentes vers un PS vertical et rotatif. La figure.II.1.2.b montre l'intérieur de la nouvelle enceinte. Deux générateurs R.F '6' couplés à deux adaptateurs d'impédance '7' permettent l'alimentation des deux cathodes indépendamment l'une de l'autre.

Pour réaliser nos dépôts, nous avons utilisé une cible frittée CrAl avec une teneur de 55% de chrome et 45% d'aluminium (massique).

II.1.1.1.3. Conséquences liées aux modifications

Les modifications effectuées sur le bâti magnétron étaient importantes, elles ont induit quelques problèmes de fonctionnement qu'il nous a fallu résoudre.

a- La décharge plasma

Afin d'obtenir une décharge plasma nous avons accordé les adaptateurs d'impédance et contrôlé les masses électriques et les isolations des différentes pièces de la cathode. Après de nombreux essais infructueux, le taux de puissance réfléchi se maintenait à 100%, nous avons constaté que le problème provenait du carter de cathode. En effet, ce dernier avait été remonté avec des entretoises trop longues. Une distance trop importante entre ce carter et la cible induisait la formation d'un plasma entre ces deux pièces. Un usinage du carter a permis de supprimer les entretoises et de ramener le carter à une

position correcte. Nous avons également modifié la seconde cathode. Ces modifications ont permis d'obtenir un plasma avec un taux de puissance réfléchi très faible.

b- Puissance réfléchi et extinction de la décharge

Une augmentation de la puissance réfléchi en cours de dépôt a été observée. Ce phénomène est dû essentiellement à l'usure de la cible et à l'encrassement des cathodes. En effet, du fait de leur position, les cathodes sont sujettes à l'encrassement. Leur proximité favorise la pollution de l'une par l'autre notamment pendant les phases de nettoyage de la cible. De plus l'inclinaison de la cathode « basse » et la position de son cache favorisent la chute de fragments de dépôts (délaminage des dépôts sur les caches), entre la cible et le carter de cathode. Ceci crée des courts-circuits entre la cible polarisée et le carter à la masse. Le plasma s'interrompt alors sans qu'il soit possible de le réamorcer. Pour éviter que ce phénomène ne se manifeste souvent, nous procédons au nettoyage systématique de la cible à chaque remise à l'air.

c- Vide résiduel (10^{-2} Pa)

Après la modification du bâti, il nous était impossible de retrouver les performances en vide du système d'où une forte probabilité de l'existence d'une fuite au niveau de l'enceinte ou du joint tournant du PS. Afin de détecter cette fuite nous avons utilisé une méthode de ressuage. Elle consiste à répandre de l'alcool (pression de vapeur saturante élevée) sur certaines zones du bâti et à l'infiltrer dans les défauts débouchants en s'aidant d'un jet d'air comprimé. Une introduction de vapeur d'alcool se traduit par la remontée de la pression contrôlée par la jauge Penning. Cette méthode qui paraît à première vue rudimentaire est relativement efficace surtout dans le cas de grosses fuites. Néanmoins, dans notre cas, nous n'avons pas réussi à détecter notre fuite. Nous avons par la suite utilisé une méthode de détection plus sophistiquée qui a donné de meilleurs résultats (§ II.1.2.2).

d- Défocalisation du plasma et vitesse de dépôt

L'observation visuelle du plasma illustrée par la figure.II.1.3 indiquait que ce dernier ne se focalisait pas au centre du PS. De plus, nous avons noté que lors des dépôts de TiN réalisés à vitesse de rotation nulle, la partie du PS la plus proche de la cible était recouverte d'un film de couleur dorée, l'autre moitié d'un film plus sombre d'où une importante inhomogénéité de l'épaisseur des films déposés.

Afin de comprendre les raisons de non focalisation du plasma, la question de l'influence d'une cathode sur l'autre s'est posée. Chaque cathode est équipée d'aimants permanents induisant tout autour un champ magnétique. Ces champs dont l'intensité dépend de la taille des aimants permanents peuvent interagir entre eux.

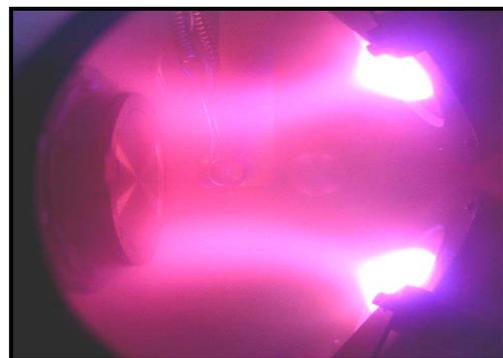


Figure.II.1.3 : Plasmas déviés

Pour vérifier cela, nous avons enlevé l'aimant d'une cathode et nous avons créé une décharge plasma. Il s'est avéré que les aimants de la nouvelle configuration induisaient une défocalisation du plasma. Ainsi, nous avons remplacé les aimants par des bandes magnétiques que nous avons ajustées progressivement jusqu'à avoir un effet magnétron acceptable qui n'a pas affecté le plasma.

Par la suite, nous avons mesuré les vitesses de dépôt ainsi que l'homogénéité de l'épaisseur des dépôts sur le PS. Pour ce faire, une bande de silicium (150 mm de long) passant par l'axe du PS a été fixée à l'aide de pinces disposées tous les 20 mm. Des dépôts d'AlN ont été réalisés. La variation de couleur de ce revêtement en fonction de son épaisseur a été utilisée pour mettre en évidence les zones de plus importante vitesse de dépôt. Après mesure des épaisseurs des couches obtenues, nous avons constaté que les vitesses de dépôt étaient faibles (la vitesse moyenne de dépôt au centre du PS est de 330 nm/h) et ceci quelles que soient les conditions de dépôt. Afin de remédier à ce problème, une couronne en aluminium (100 mm de long) a été rajoutée pour rapprocher le PS des cathodes. La distance étant devenue la même que lors de la configuration avant modifications (80 mm), nous avons pu obtenir pour certaines conditions de dépôts, des vitesses de l'ordre de 1 $\mu\text{m/h}$ pour CrAlN de plus et afin d'éviter l'hétérogénéité potentielle des couches minces, nous avons positionné les échantillons à revêtir au centre du PS sur un diamètre de 60 mm.

II.1.1.2. Bâti de pulvérisation triode

Le bâti de pulvérisation triode que nous avons utilisé (figure.II.1.4) est un ancien bâti de pulvérisation Thomson CSF prévu pour le dépôt de couches métalliques [75]. Ce bâti se présente sous forme d'une enceinte de dépôts parallélépipédique en acier inoxydable '1' à l'intérieur de laquelle on trouve un filament de tungstène '2' qui émet les électrons nécessaires à l'amorce du plasma lorsque ce dernier est alimenté par un fort courant.

Placée en vis-à-vis, une anode '3' polarisée positivement capture les électrons émis. Le champ magnétique créé par un système de bobines escamotables '4' a pour effet de ralentir l'attraction des électrons par l'anode et d'augmenter sous effet magnétron la distance moyenne parcourue par les électrons permettant ainsi un perpétuel renouvellement des espèces énergétiques.

Le matériau à pulvériser '5' est un disque de 4'' (Ø 10,16 cm) monté sur un support qui peut contenir jusqu'à 6 cibles de 2''. Pour l'élaboration des couches de ZrBN une cible frittée de ZrB_2 de 3'' de diamètre a été utilisée. Deux caches en inox '6' permettent d'isoler individuellement la cible et le PS lors des phases de nettoyage *in situ*. Ces caches sont en position ouverte pendant le dépôt.

Même si le système ne comporte pas de chauffage du substrat, la température que peuvent atteindre les substrats a été évaluée à 300 °C. À cet effet, une circulation d'eau permet de refroidir le PS, le filament de tungstène, la cible et les parois de la chambre.

L'utilisation d'un générateur R.F de 13,56 MHz '7' relié au PS par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance '8' nous a permis de réaliser des dépôts en « bias sputtering » nécessaire à la formation de la phase cubique du BN dans les films de ZrBN.

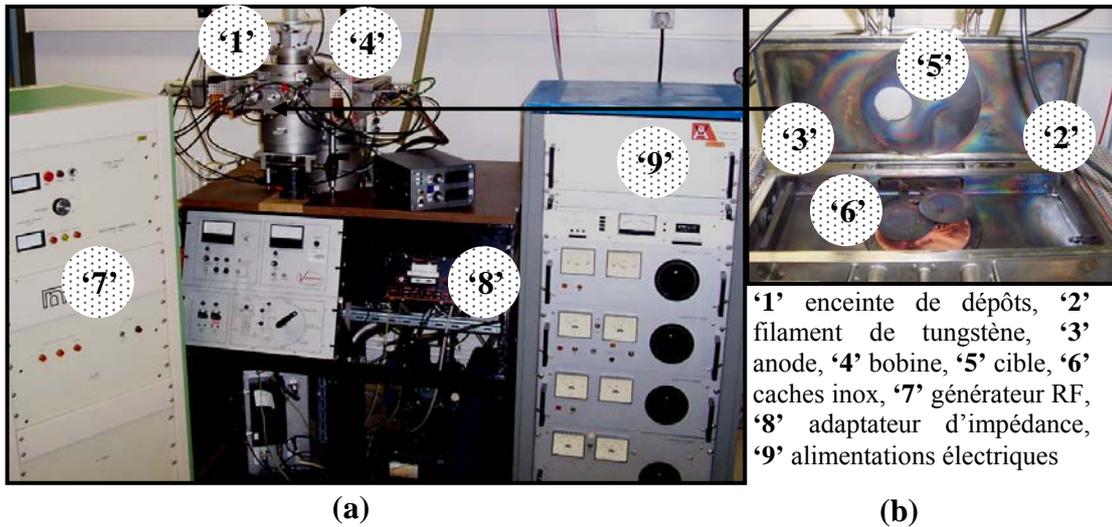


Figure.II.1.4 : (a) Vue d'ensemble du bâti, (b) Intérieur de l'enceinte de dépôts

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe à palette de type Welch Model 1397 qui permet l'obtention du vide primaire et assure l'évacuation des vapeurs de gaz au niveau du refoulement de la pompe secondaire qui est une pompe à diffusion. L'utilisation d'une pompe secondaire avec une vitesse de pompage de l'ordre de 2000l/s [104] permet d'obtenir un vide poussé après un temps relativement court. La mesure des pressions dans l'enceinte est réalisable à l'aide de deux jauges : Pirani et Bayard-Alpert. Des débitmètres massiques placés en amont des lignes de gaz permettent l'introduction et le contrôle du flux gazeux introduit dans l'enceinte. Comme dans le cas du bâti magnétron, nous avons réalisé nos films dans un mélange d'argon et d'azote avec différentes proportions.

Une armoire électrique ‘9’ rassemble toutes les alimentations nécessaires au maintien et au contrôle de la décharge. Elle comprend les alimentations en courant continu du filament de tungstène (15-25 A) et des bobines (0-3 A) ainsi que les alimentations en tension de la cible (0-2000 V), et de l'anode (100-250 V).

L'inconvénient majeur d'un tel dispositif réside dans le changement fréquent du filament chaud lorsque l'on travaille avec des gaz réactifs. Néanmoins, il permet d'obtenir d'importantes vitesses de dépôts et de travailler à de faibles pressions.

II.1.1.3. Substrats et protocole de dépôts

II.1.1.3.1. Substrats

Les dépôts ont été appliqués sur un grand panel de substrats selon nos besoins. Néanmoins, des substrats de silicium <100> polis deux faces ont été systématiquement utilisés afin de disposer de surfaces propres et de s'affranchir de l'effet de la rugosité de surface. Des échantillons de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ont été découpés à partir de wafers monocristallins (épaisseur de $380 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$). 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.

Des supports carrés d'aciers (90CMV8) ont également été préparés. Des dimensions de $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ ont été utilisées pour des analyses telles que l'EDS, la DRX, l'XPS et le scratch-test, alors que des échantillons plus volumineux ($20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$) ont été réalisés pour des tests tribologiques. Avant les dépôts, un polissage au papier abrasif (SiC, \varnothing 800) a permis de leur conférer une rugosité de surface proche de celle des outils de coupe du bois. Pour les tests par nano-indentation nous avons utilisé des substrats de verre et de silicium.

Après optimisation des conditions de dépôt, des outils de coupe du bois ont été revêtus : des plaquettes carbures pour les tests de défonçage de MDF et des couteaux en acier pour les tests de microdéroulage de hêtre et de MDF.

II.1.1.3.2. Nettoyage des substrats

a- Nettoyage *ex situ*

Quels que soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés quelle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,..) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,..). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante [105]

- ▶ Trichloréthylène (à 99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- ▶ Acétone pure (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons,
- ▶ Ethanol absolu (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons.

A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau déionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

b- Nettoyage *in situ*

Pour quantifier l'épaisseur de couche enlevée lors du décapage ionique *in situ* des substrats de silicium en pulvérisation triode, nous avons procédé à des mesures de perte de masse par pesée des échantillons avant et après nettoyage. Ce dernier s'est effectué sous flux d'ions argon (Ar^+) pendant 5 min et sous une tension d'auto-polarisation (Tap) égale à -280V. Un exemple de mesure est donné dans le tableau.II.1.1.

	Échantillon 1		Échantillon 2	
	Avant nettoyage	Après nettoyage	Avant nettoyage	Après nettoyage
Pesée 1 (mg)	68.3442	68.3386	45.1315	45.1225
Pesée 2 (mg)	68.3477	68.3410	45.1326	45.1217
Moyenne (mg)	68.3459	68.3398	45.1320	45.1221
Δm (μg)	6.1		9.9	

Tableau.II.1.1 : Mesure de perte de masse sur deux échantillons de silicium avant et après dépôt

Étant donné la masse volumique du Si : $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$, le calcul s'est déroulé comme suit :

$$\rho = \frac{\delta m}{\delta v} = 2.33 \Rightarrow \delta v = \frac{\delta m}{2.33} \Rightarrow \delta v = 2.61803 \text{ cm}^3$$

Si l'on suppose que le poids des impuretés présentes en surface avant dépôt est négligeable devant le poids de la couche érodée et que les échantillons utilisés ont une forme bien carrée ($10 \times 10 \text{ mm}^2$), on a alors :

$$1 \times 1 \times \text{épaisseur} = 2.61803 \text{ cm}^3 \Rightarrow \text{épaisseur (enlevée)} = 2.61803 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 26.1803 \text{ nm}$$

Sachant que la valeur de la couche d'oxyde natif est dans notre cas d'une dizaine de nanomètres, une valeur de 30 nm est relativement élevée de plus elle est susceptible d'introduire une erreur non négligeable sur nos mesures d'épaisseur. Le temps de nettoyage a donc été abaissé à 3 mn pour la même tension appliquée. Le même raisonnement a été adopté en pulvérisation magnétron où la durée de nettoyage a aussi été fixée à 3 mn.

II.1.2. Techniques de caractérisations physico-chimiques

II.1.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière [106]. En effet, quand un faisceau d'électrons incident interagit avec la surface de l'objet à analyser divers phénomènes se produisent : diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger, de photons X, ... Si on associe à chaque type d'émission le détecteur correspondant, une grande diversité d'informations sur l'échantillon peut-être obtenue. L'optique électronique et la courte longueur d'onde du faisceau permettent l'obtention des images avec une grande résolution (ordre de grandeur 4 nm) et une bonne profondeur de champ.

Fonctionnement d'un MEB

La production du faisceau d'électrons se fait dans un canon à électrons par effet thermoélectronique à partir d'un filament de tungstène porté à une température de l'ordre de 3000 °C. Les électrons produits sont accélérés grâce à une tension appliquée entre le canon à électrons et l'objet à analyser. Les tensions d'accélération appliquées se situent entre 0 et 30 kV. Des bobines électromagnétiques et des diaphragmes assurent le guidage, la focalisation et le balayage du faisceau jusqu'à la surface de l'échantillon.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont récoltés chacun par leur détecteur respectif. Le signal est modulé par une chaîne électronique et synchronisé avec le balayage d'un tube cathodique.

L'opération se déroule sous un vide se situant entre 10^{-4} et 10^{-5} Pa constamment maintenu dans la colonne et la chambre d'analyse afin d'éviter tous risques de contamination de l'enceinte, d'oxydation de la source ou de l'échantillon et pour éviter les collisions qui peuvent se produire entre électrons et particules de l'air (phénomène de freinage). Les échantillons ne nécessitent pas de préparation spécifique mais le dépôt

de film conducteur d'or ou de carbone s'impose lorsque l'on veut observer des échantillons isolants. La préparation des échantillons se réduit à un nettoyage à l'éthanol éventuellement dans un bain d'ultrasons. Dans le cas de matériaux diélectriques, la recherche d'une imagerie de grande qualité se fera après évaporation d'une couche d'or ou de carbone. Par ailleurs, le fonctionnement en mode 'vide partiel' permet d'obtenir une très bonne qualité d'image sans application d'aucun revêtement spécifique et autorise ainsi l'analyse des surfaces.

Le MEB « Jeol 5900 LV » du LaBoMaP du CER de Cluny nous a permis de réaliser des observations de surface sur les couches produites ainsi que des mesures d'épaisseur. Ces observations ont aussi été utilisées comme une première caractérisation de l'état de contraintes internes des films. Une illustration de la surface d'un film de ZrBN très contraint est portée sur la figure.II.1.5.a. Sa surface présente des éclatements sous forme de 'cloques'.

Avant dépôt, des observations sur les arêtes des plaquettes carbures ont été systématiquement réalisées, afin de s'affranchir d'une erreur d'interprétation des résultats que peut engendrer l'emploi de plaquettes préalablement endommagées. Lors de l'acquisition de ces images, il s'est avéré que très souvent, ces dernières présentent régulièrement des ébréchures (figure.II.1.5.b). La fragilité de l'arête, conférée par l'arrachage aisé des grains de carbures lors de l'affûtage ou du transport, a conduit à éliminer une grande partie de ces outils pour les essais d'usinage. Une attention très particulière a été portée quant à l'état initial de l'arête des outils.

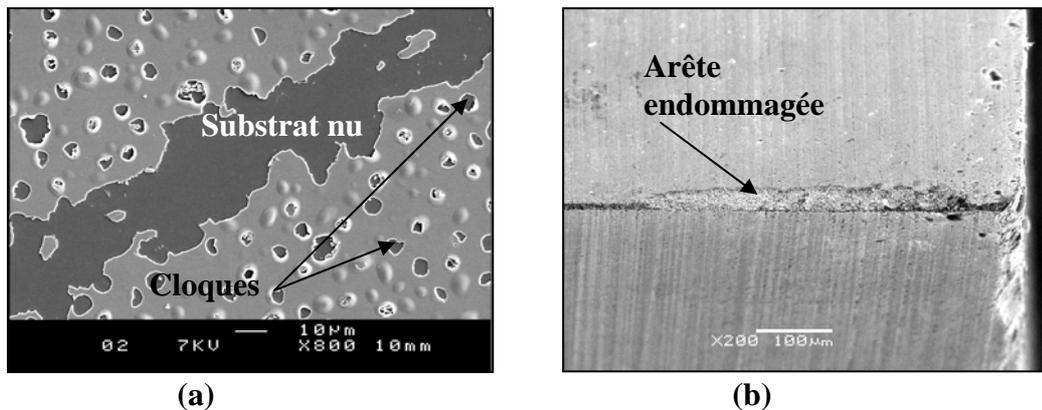


Figure.II.1.5. Images MEB : (a) Surface d'une couche de ZrBN, (b) Arête de coupe endommagée d'une plaquette carbure avant dépôt

En ce qui concerne l'observation de la morphologie des films réalisée sur des tranches obtenues après clivage d'échantillons « *cross-section* », elle a été effectuée à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes (IMN) grâce au MEB « Jeol 6500 » muni d'une source à effet de champ. Cette dernière autorise une densité de signal plus importante qu'un filament en tungstène et une meilleure résolution à fort grandissement.

II.1.2.2. Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

Couplé au MEB, le détecteur EDS permet de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ 1 µm (poire d'interaction) variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau.

Le détecteur se présente sous forme d'un monocristal de silicium compensé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat (dans notre cas, en croisant la surface de l'échantillon à une distance de 10 mm de la sortie de colonne) permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

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. Ainsi avec cette analyse, la stoechiométrie des films a pu être obtenue. La résolution du système est de 129 eV pour une tension de 20 kV appliquée sur un échantillon de manganèse. Nos travaux ont été réalisés avec une tension de 5 kV afin de localiser le volume d'interaction sur l'épaisseur du dépôt (ordre de grandeur : 300 nm dans une couche de nitrure de chrome), cette résolution était ainsi encore meilleure et a permis de travailler sur les raies de basse énergie. Une analyse par EDS a été systématiquement réalisée après chaque dépôt. La figure.II.1.6 présente deux spectres EDS issus de l'analyse d'échantillons de ZrBN et de CrAlN. Compte tenu des profils obtenus, nous avons constaté une présence importante d'oxygène dans les films produits. Les résultats des analyses quantitatives ont confirmé ces résultats en donnant respectivement 28 et 10% atomiques d'O₂.

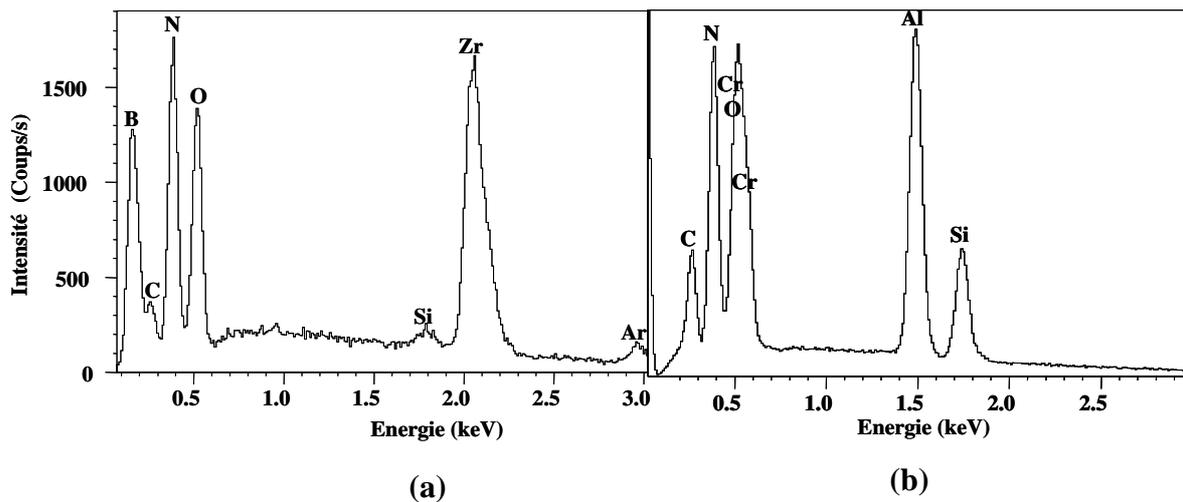


Figure.II.1.6 : Spectres EDS : (a) Dépôt de ZrBN, (b) Dépôt de CrAlN

Les taux d'oxygène mesurés par EDS sont très importants et empêchent toute étude sérieuse sur des nitrures car à ces taux nous sommes plutôt en présence d'oxynitrures. Nous avons donc décidé d'identifier la nature et l'emplacement des fuites existantes. Pour ce faire, nous avons procédé à l'inspection des bâtis à l'aide d'un détecteur de fuite « ASM 10 ». Cet appareillage comprend deux ensembles :

- Un ensemble appelé « bloc analyseur » (figure.II.1.7.a) qui contient le cœur de l'appareil (la cellule d'analyse) avec un groupe de pompage composé d'une pompe à palette et d'une pompe à diffusion. C'est une cellule d'analyse par spectrométrie de masse, qui est réglée sur la masse de l'hélium ($m/e = 4$) ou une autre « masse légère », masse 2 ou 3

Où :

m/e = masse du spectromètre de la particule / nombre d'électrons perdus à l'ionisation.

- Un ensemble appelé « Coffret électronique » (figure.II.1.7.b) sur lequel se trouve un galvanomètre de lecture de fuite.



(a)

(b)

Figure.II.1.7 : Détecteur de fuites ASM 10 : (a) Bloc analyseur, (b) Coffret électronique

Le bloc analyseur est connecté au bâti et on met l'ensemble sous vide. Après mise sous tension du coffret électronique qui est quant à lui relié au groupe de pompage, on procède à la détection. A l'aide d'une soufflette on pulvérise de l'hélium sur l'emplacement potentiel des fuites (joints toriques, jointures métalliques, cordons de soudures,...). Un signal sonore retenti si la température du filament d'une jauge Pirani baisse, signifiant une entrée intempestive d'hélium et donc une augmentation de la pression de gaz.

Grâce à ce dispositif, un grand nombre de fuites a été localisé. Nous avons procédé par la suite au nettoyage des joints toriques de la porte et de son hublot ainsi que des gorges d'encastrement de ces derniers. Le serrage de tous les plans de joints du bâti a également été effectué. Ainsi, nous avons pu améliorer la vitesse de pompage et le vide résiduel (10^{-5} Pa).

II.1.2.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes.

Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont

en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté (figure.II.1.8).

La condition nécessaire pour cette interférence constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{II.1.1})$$

Où :

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

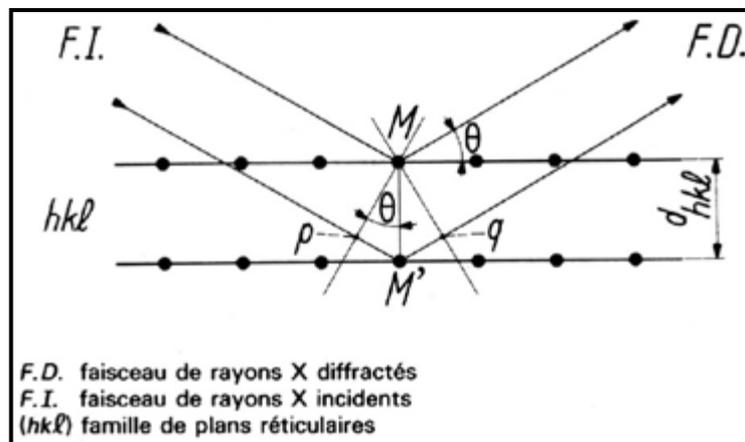


Figure.II.1.8 : Condition de Bragg, principe de la diffraction de rayons X

Pour les besoins de la présente étude, nous avons utilisé deux configurations d'analyse : la configuration Bragg-Brentano et la configuration Seeman-Bohlin.

• Configuration Bragg-Brentano

En configuration Bragg-Brentano, appelée aussi θ - 2θ , l'angle d'incidence θ séparant le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont toujours parallèles à la surface. Cette configuration permet de calculer le paramètre de maille a_{\perp} dans la direction de croissance de la couche. Les rapports d'intensité des pics mesurés peuvent être comparés à ceux obtenus lors d'analyses de poudres de référence afin d'identifier d'éventuelles directions de croissance préférentielles. Dans cette configuration nous avons utilisé un diffractomètre « SIEMENS type D 500/501 » avec une anticathode de cobalt (CoK_{α} , 1,78Å). Conformément au fichier JCPDS, l'étendue de l'analyse était comprise entre 10° et 140° .

• Configuration Seeman-Bohlin

En raison de la profondeur de pénétration des rayons X, la configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) n'est théoriquement pas adaptée à l'analyse des couches minces dont

seul un signal faible provient. La configuration Seeman-Bohlin appelée aussi 'diffraction en incidence rasante' est ainsi fréquemment utilisée. Cette méthode consiste à fixer l'angle d'incidence entre 0 et 10° et donc maintenir une profondeur de pénétration constante. Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que les plans diffractants sont orientés de manières différentes par rapport à la surface. Cela signifie qu'en cas de déformation des grains et donc du réseau cristallin, le paramètre de maille est différent d'un pic à l'autre, bien que tous soient issus de la même phase cristalline.

II.1.2.4. La spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin d'identifier les composés chimiques formés lors de l'élaboration des films, une analyse complémentaire à la diffraction de rayons X a été utilisée : la Spectrométrie de Photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). C'est une technique qui permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur de 10 nm. Ainsi, nous pouvons connaître si la surface est oxydée, par exemple, mais aussi la nature et la quantité des éléments chimiques qu'elle contient ainsi que leur état moléculaire initial. Avec cette méthode, tous les éléments peuvent être détectés sauf l'hydrogène et l'hélium.

L'intérêt de la technique réside dans la variation des énergies de liaison des électrons. Depuis deux décennies, cette méthode s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs :

- ✖ l'analyse quantitative,
- ✖ l'information sur la nature chimique des éléments.

Principe

Le principe de cette analyse est basé sur la théorie des interactions rayonnement/matière. L'énergie relativement élevée du rayonnement X incident provoque l'émission d'un électron appartenant à une couche intérieure de l'atome. Les sources X les plus fréquemment utilisées sont le magnésium MgK_{α} et l'aluminium AlK_{α} qui émettent respectivement à 1253.6 et 1486.6 eV.

Après émission, il reste des atomes ayant une vacance sur l'orbitale d'origine du photoélectron. La désexcitation de cet état ionique peut s'accompagner de l'émission radiative (fluorescence) ou d'une transition Auger (figure.II.1.9).

Lors de l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$, le principe de la conservation de l'énergie permet d'écrire alors le bilan énergétique suivant :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}} + \Phi_{\text{travail de sortie}} \quad (\text{II.1.2})$$

Où :

$h\nu$: Énergie incidente du faisceau de rayon X.

$E_{\text{cinétique}}$: Énergie cinétique de l'électron à la sortie de l'échantillon.

E_{liaison} : Énergie de liaison de l'électron dans l'atome.

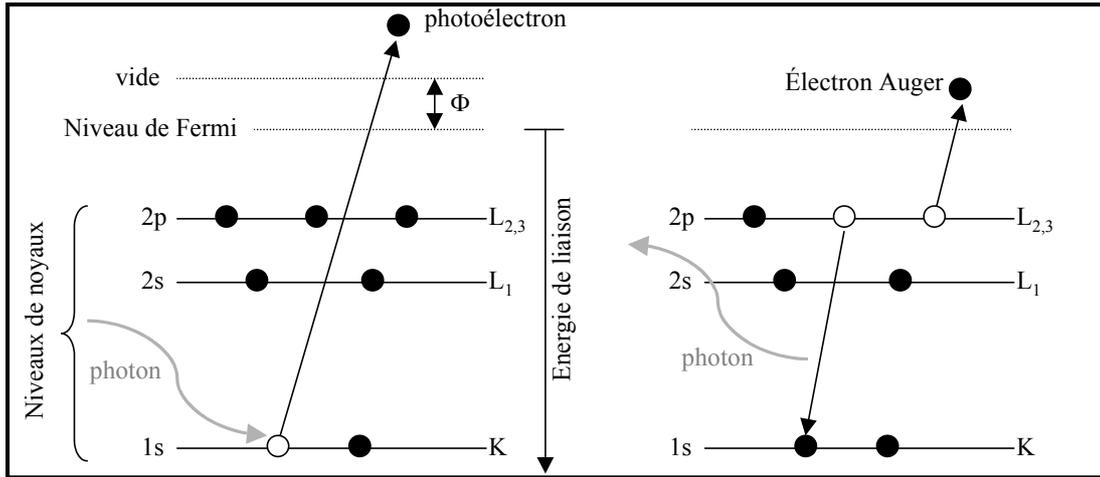


Figure.II.1.9 : Processus d'émission XPS

En général, l'énergie de travail de sortie ' $\Phi_{\text{travail de sortie}}$ ' ou bien encore *fonction d'extraction du spectromètre* est considérée comme négligeable. Elle correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du multiplicateur d'électrons et le niveau de vide.

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.

Après obtention d'un spectre 'XPS', le calcul de l'aire sous un pic permet d'obtenir la proportion de l'élément en question. Ce calcul est établi en divisant l'aire mesurée par un coefficient correcteur selon l'équation (II.1.3). Ce coefficient prend en compte la section efficace de photo ionisation, le libre parcours moyen inélastique pour un électron et la fonction de transfert (donnée propre à l'appareillage).

$$\text{Aire corrigée} = \frac{\text{Aire mesurée}}{\text{Coefficient correcteur}} \quad (\text{II.1.3})$$

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_{α} 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 dans certains cas afin d'éliminer la couche de pollution superficielle.

II.1.2.5. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS)

L'analyse par SIMS "Secondary Ion Mass Spectrometry" permet de déterminer l'évolution des profils atomiques d'un échantillon solide présentant une surface plane. Cette technique permet d'obtenir des profils en concentration des éléments suivis en fonction de la profondeur qui peut s'étendre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns.

La principale caractéristique de cette technique est son extrême sensibilité. Dans certains cas, on arrive à détecter 1 atome d'impureté pour plusieurs milliards d'atomes de la matrice, soit des concentrations voisines de $10^{13} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$. La résolution en profondeur des profils de concentration peut atteindre environ 1 nm. Dans notre cas, cette technique a été principalement utilisée pour observer le profil des éléments en fonction de la profondeur d'érosion.

Principe

Le matériau à analyser est bombardé par un faisceau d'ions accéléré et focalisé. Ce faisceau et les ions qui le composent sont dits "primaires". Dans des conditions typiques, la taille de la sonde du faisceau primaire est de quelques microns. L'énergie d'impact des ions primaires est comprise entre 0,5 et 15 keV selon les conditions adoptées. Les ions Ar^+ , Cs^+ et O_2^+ sont les ions primaires les plus fréquemment utilisés.

L'impact des ions sur l'échantillon provoque l'éjection des atomes présents en surface. De ce fait, le faisceau primaire creuse progressivement un cratère à la surface de l'échantillon. En pratique, un balayage est appliqué au faisceau primaire de manière à homogénéiser le bombardement et à former un cratère carré à fond plat. Le cratère couvre une surface pouvant aller de 10×10 à $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.

Ces ions primaires, par les collisions avec les atomes de l'échantillon, perdent une partie plus ou moins importante de leur énergie en pénétrant dans celui-ci (cascade de collisions).

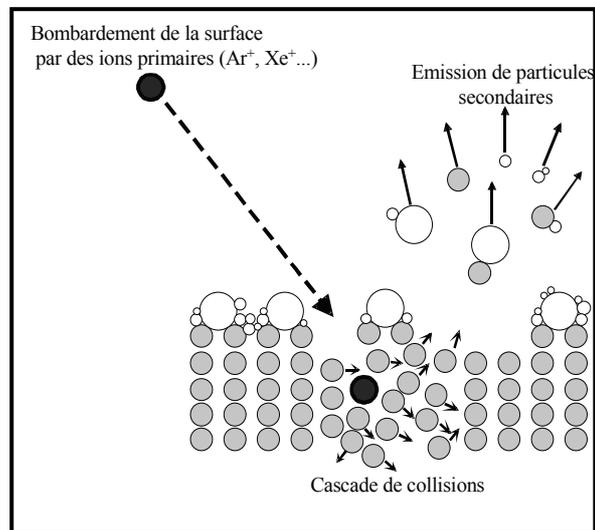


Figure.II.1.10 : Principe de l'analyse par SIMS

Une fraction des atomes éjectés est ionisée et forme les ions dits "secondaires" (figure.II.1.10) : ce sont ces derniers qui sont exploités pour déterminer les concentrations des éléments présents dans l'échantillon.

Les conditions d'analyses étaient comme suit :

- tension d'accélération des ions Ar^+ : 10keV
- courant d'accélération : 40nA
- angle du faisceau incident : 45°
- surface analysée : $95 \times 135 \mu\text{m}^2$

II.1.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une analyse non destructive, sensible, facile à mettre en œuvre et très couramment utilisée pour identifier la nature des liaisons chimiques des molécules présentes dans nos films.

Principe

Si une molécule est illuminée par des radiations dans l'infrarouge elle peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. Ces fréquences apparaissent dans la gamme 200 à 400 cm^{-1} . Ainsi la mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique de la couche étudiée.

Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\tau)$ où :

- I = intensité absorbée,
- I_0 = intensité initiale,
- τ = nombre d'onde ($1/\lambda$) exprimé en cm^{-1} .

Il existe deux modes d'absorption : TO et LO. Le mode d'absorption TO (mode optique transverse) est visible en transmission et réflexion tandis que le mode d'absorption LO (mode optique longitudinal) est uniquement visible en réflexion.

Nous avons effectué les caractérisations IR avec un spectroscope Biorad FTS-6000. La majorité des spectres a été obtenue en transmission et en incidence normale. Les analyses ont été réalisées uniquement sur des films déposés sur substrats de silicium.

Le spectre d'absorption IR des échantillons analysés comporte à la fois des informations sur le film et sur son substrat, c'est pourquoi le spectre IR des films est obtenu après soustraction du spectre IR d'absorption du substrat sans dépôt (background). Ce calcul est automatiquement réalisé par le programme de contrôle et de calcul du spectroscope.

II.1.2.7. Gravimétrie

Une microbalance a été utilisée pour la mesure de la perte de masse après décapage ionique afin d'estimer l'épaisseur érodée. Une pesée avant et après nettoyage a été effectuée à l'aide d'une microbalance « SARTORIUS » (figure.II.1.11) installée sur un marbre anti-vibration dans une salle régulée en température. La précision de la mesure est de 0,1 μg .



Figure.II.1.11 : Microbalance SARTORIUS

II.1.3. Techniques de caractérisations mécaniques

II.1.3.1. Contraintes résiduelles des films

II.1.3.1.1. Genèse des contraintes résiduelles

D'une manière générale, la présence de contraintes internes dans les films minces peut être à l'origine de la rupture de l'ensemble film/substrat selon plusieurs mécanismes. Dans le cas de contraintes en tension, des fissures naissent le plus souvent dans l'épaisseur et se propagent à l'interface, voire dans le substrat. Si au contraire, les contraintes sont en compression, l'endommagement est sous forme de décollement de la couche et ceci pour adopter une morphologie qui minimise l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance du film. On parle alors de délaminage ou flambage [107]. Ces phénomènes sont un obstacle à une bonne adhérence des films.

Les contraintes « internes ou résiduelles » dans un film ont principalement deux origines : les contraintes thermiques et les contraintes de croissance. Certains auteurs [108] ajoutent une troisième contrainte due au changement de phase. Étant donné que les contraintes de croissance et de changement de phase sont de même nature et sont étroitement liées à la morphologie du film, l'association des deux contraintes est identifiée par la contrainte intrinsèque du film produit.

La contrainte résiduelle (ou interne) d'un film mince s'exprime alors par l'équation (II.1.4) :

$$(\sigma_{Rés}) = (\sigma_{Th}) + (\sigma_{Int}) \quad \text{(II.1.4)}$$

La contrainte thermique σ_{Th} créée lors du refroidissement du film et du substrat est engendrée par la différence entre les coefficients d'expansion thermiques des deux corps. [109] définissent cette contrainte comme étant liée à la différence entre les coefficients de dilatation thermique $\Delta\alpha$ du film et de son substrat, à la différence de température ΔT , au coefficient de poisson ν_f et au module d'Young E_f du film par la relation (II.1.5) :

$$(\sigma_{Th}) = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \Delta\alpha \Delta T \quad \text{(II.1.5)}$$

Dans le cas de notre étude, cette grandeur a été considérée comme négligeable car les températures qu'atteignent les substrats lors du dépôt par pulvérisation triode et magnétron ont été évaluées respectivement à 300 et 200°C. A ces températures et en considérant les coefficients de dilatation thermiques du silicium et de nos nitrures, la contrainte thermique engendrée est de l'ordre de 0,1-0,2 GPa ce qui correspond aux erreurs de mesure. Par contre, lors d'autres procédés la différence de température peut excéder 1000 °C induisant des contraintes de l'ordre du GPa [110].

En ce qui concerne la contrainte intrinsèque, elle peut être produite à partir de plusieurs sources : soit par la présence d'une contamination en surface du substrat précédant ou pendant le dépôt, soit par la technique d'élaboration du film qui joue également un rôle important dans la genèse de cette contrainte. Par ailleurs, dans de nombreux systèmes, la

contrainte intrinsèque, due à la croissance du film, provient des défauts créés durant l'élaboration. L'exemple le plus connu est la contrainte d'épitaxie.

Dans notre travail, seule la valeur de la contrainte résiduelle calculée après mesure expérimentale a été étudiée.

II.1.3.1.2. Mesure des contraintes résiduelles

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés est basée sur le principe émis par Stoney [111]. 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 σ_z 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 (II.1.6) :

$$\sigma_{Rés} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{II.1.6})$$

Où :

- E_s : Module d'Young du substrat.
- ν_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.

Dans le cas où la courbure de la couche produite est de forme concave, elle traduit alors une contrainte en tension. 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.1.12).

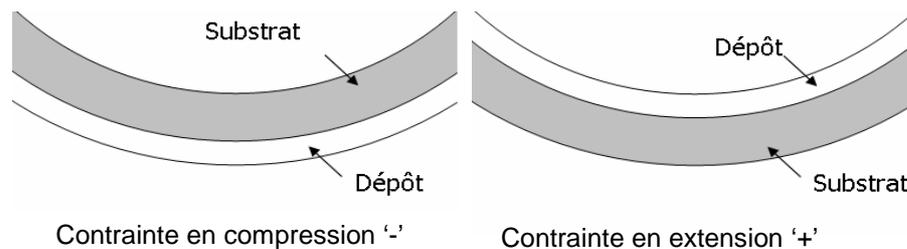


Figure.II.1.12 : Déformation de l'ensemble film/substrats en fonction du type de contrainte

Dans le cadre de nos recherches, la courbure des films a été mesurée par profilométrie et par interférométrie (méthode des anneaux de Newton).

II.1.3.1.3. Mesure par profilométrie

Les manipulations se sont déroulées à l'aide d'un profilomètre 2D « DEKTAK 3030 » du LEOM de l'École Centrale de Lyon. Cet appareil a été utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches produites mais surtout le rayon de courbure des substrats revêtus.

L'appareil est placé sur un marbre anti-vibrations. Afin de localiser le point de contact entre la pointe diamant et la surface, l'échantillon est mis sur un plateau rotatif sous un spot de lumière et l'objectif d'une caméra CCD reliée à un tube cathodique.

Après contact, le palpé se déroule sur une distance de quelques millimètres grâce au déplacement rectiligne de la pointe. Le logiciel associé au profilomètre produit un profil qui sera exploité par la suite (figure.II.1.13).

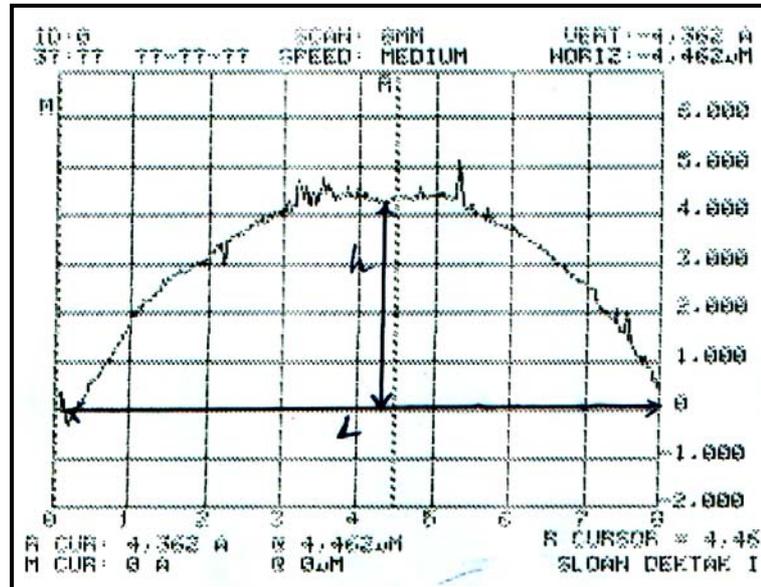


Figure.II.1.13 : Profil de courbure obtenu par profilomètre

Le rayon de courbure R est relié à la flèche h et à la corde L (figure.II.1.14) par la relation trigonométrique suivante (II.1.7) :

$$R^2 = (R-h)^2 + \left(\frac{L}{2}\right)^2 \quad (\text{II.1.7})$$

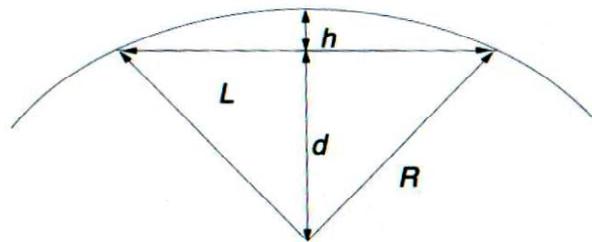


Figure.II.1.14 : Principe de mesure du rayon de courbure par profilométrie

Afin de minimiser les erreurs de mesure, quatre scan ont été réalisés sur chacune des médianes et diagonales donnant lieu à quatre rayons de courbure donc quatre contraintes dont on a calculé la valeur moyenne.

II.1.3.1.4. Mesure par interférométrie [112]

Cette méthode de mesure du rayon de courbure est connue sous plusieurs appellations : méthode des anneaux de Newton en hommage à celui qui en donna les premières bases,

des franges d'égal épaisseur ou bien d'interférométrie optique (interférences lumineuses).

La méthode consiste à éclairer un échantillon déposé sur une lame en verre à faces parallèles sur le côté revêtu à l'aide d'une lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$) sous incidence normale. Un réseau de franges circulaires centré au point de contact naît alors entre la calotte sphérique formée par la surface de l'échantillon et la lame (figure.II.1.15). Une frange sombre est observable à chaque fois que la distance entre la lame et la couche vérifie la relation (II.1.8) :

$$h = m \frac{\lambda}{2} \quad (\text{II.1.8})$$

Où h , R et le diamètre de l'anneau sont reliés par la formule (II.1.9) :

$$h = R - \sqrt{\left(R^2 - \frac{d_m^2}{4}\right)} \quad (\text{II.1.9})$$

Les franges sont observées à l'aide d'un appareil photo numérique à haute résolution et les photos sont ensuite transférées et traitées à l'aide d'un logiciel de traitement d'images « Analysis ». Les anneaux dans la majorité des cas avaient une forme elliptique, une moyenne des quatre rayons mesurés a été calculée. Pour minimiser les erreurs de mesure, on a tracé la courbe de régression linéaire et le rayon de courbure du film produit s'exprime alors par la relation (II.1.10) :

$$R = \frac{1}{4\lambda} \frac{\Delta d_m^2}{\Delta m} \quad (\text{II.1.10})$$

Où m est l'indice de l'anneau.

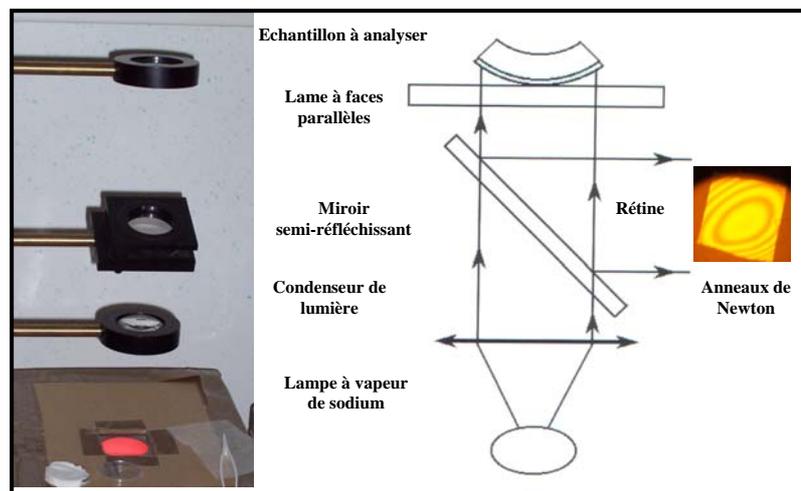


Figure.II.1.15 : Dispositif de mesure des rayons de courbure par la méthode des anneaux de Newton

II.1.3.2. Adhérence

Après dépôt et selon leur structure et leurs propriétés mécaniques intrinsèques, 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 est plus que capitale si l'on veut statuer sur le comportement en coupe du bois de l'outil revêtu. Si l'adhérence du film élaboré est faible, il est évident que le revêtement ne jouera aucun rôle de protection, ainsi on retombe dans le cas de l'usinage avec un outil conventionnel.

Afin d'obtenir cette information, nous avons réalisé des tests de rayage monopasse à charge croissante, plus connu sous l'appellation '*Scratch-test*'. Cette méthode très largement utilisée consiste à faire glisser, à vitesse constante, un indenteur en diamant chargé avec une force normale et croissante F_N sur la surface du revêtement à caractériser. Une force tangentielle F_T est mesurée durant l'essai et un capteur acoustique enregistre l'intensité du signal sonore émis par l'échantillon. A partir d'un graphique (figure.II.1.16) sur lequel sont reportées l'évolution de la force tangentielle et l'intensité acoustique en fonction de la force normale, la pente de la droite (dans un cas idéal) donne la valeur du coefficient de frottement.

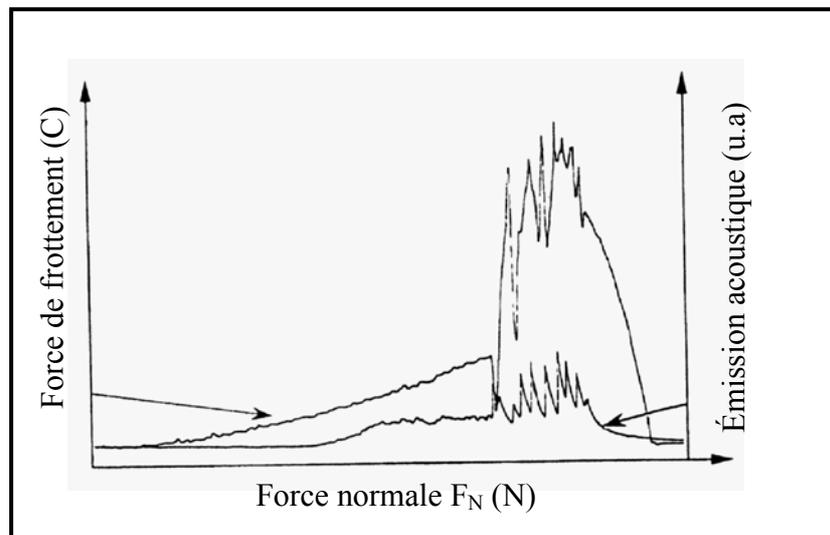


Figure.II.1.16 : Spectre d'arrachage d'un film par Scratch-test

La rupture correspond à l'arrachage de la couche et correspond à une valeur limite de la force normale. Cette valeur notée L_{C2} dépend de plusieurs facteurs tels que : les propriétés du substrat, les propriétés du film, le coefficient de frottement, l'état de surface et l'environnement, la vitesse de montée en charge et de déplacement de l'indenteur, le rayon et l'usure de l'indenteur ainsi que les facteurs instrumentaux. Une illustration d'un endommagement de la couche correspondant à cette valeur L_{C2} est montrée sur la figure.II.1.17.

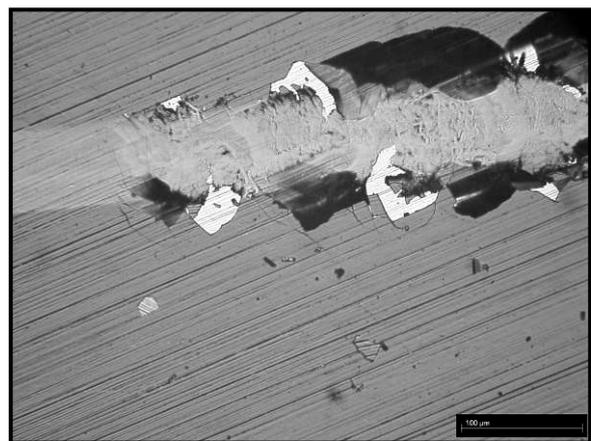


Figure.II.1.17 : Micrographie de l'endommagement d'un film

Les scratch-tests ont été réalisés avec un microtesteur commercial MST-CSEMEX[®] (CSEM, Neuchâtel, Suisse) équipé d'un microscope optique. Il est également muni d'un système de détection d'émission acoustique ainsi que d'un capteur de force tangentielle

d'une sensibilité de l'ordre de 10 mN. Durant le chargement normal, l'échantillon a été déplacé horizontalement avec une vitesse constante (dx/dt) jusqu'à l'apparition de l'endommagement du film. L'indenteur est une pointe diamant Rockwell avec un angle au sommet du cône de 120° et d'un rayon $R=0,2$ mm. Durant le test, la charge normale appliquée fut linéairement augmentée de 0 à 30 N avec une vitesse constante de chargement (dF_N/dt). Les vitesses de rayage ainsi que celles du chargement ont été respectivement de 2 mm^{-1} et 10 N.min^{-1} .

II.1.3.3. Dureté

La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration. La dureté permet d'apprécier, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la difficulté d'usinage,....

D'une façon synthétique, la dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (\text{II.1.11})$$

Où :

- P_{\max} : force maximale appliquée par l'indenteur,
- A : surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois différents types d'essais : essai Rockwell 'R', Brinell 'B' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie des indenteurs induit une différente déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

Microdureté

La mesure de la microdureté, à la différence de la mesure de dureté, intéresse un domaine très réduit de la matière (quelques microns) et sous de faibles charges. Elle permet donc d'obtenir des informations intéressantes en ce qui concerne en particulier :

- les petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces),
- les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),
- les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,
- les divers constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène, en fonction de la diffusion des éléments ou de celle des différentes phases précipitées.

Nanoindentation

Cette troisième catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sur la mesure sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} N, on parle ainsi de nanodureté ou bien encore de nanoindentation.

L'indentation est une méthode assez ancienne de mesure des propriétés mécaniques des matériaux. De façon synthétique, il s'agit d'appliquer sur la surface du matériau un cycle charge/décharge (figure.II.1.18) localisé et d'observer sa réponse, à la fois plastique et élastique.

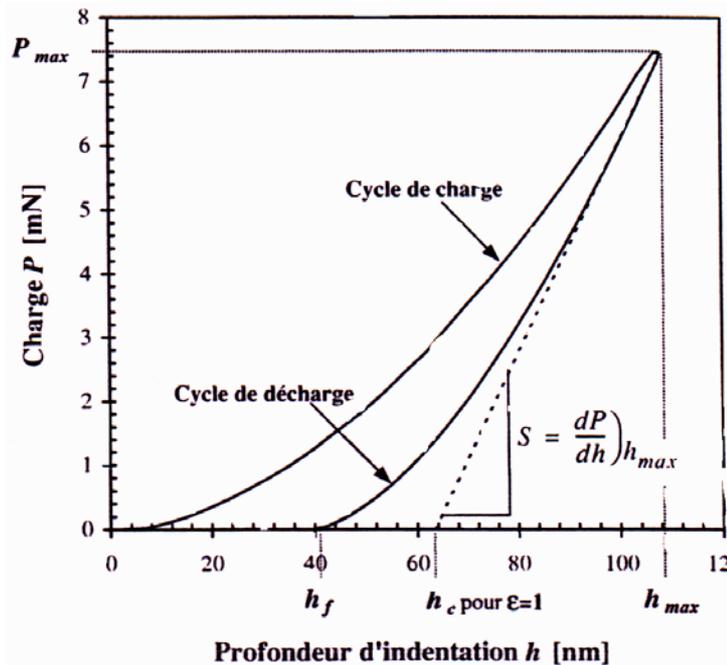


Figure.II.1.18 : Courbe charge/décharge

La transposition de cet essai à l'échelle nanométrique, la nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée par Oliver *et al.* [113] la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau.

Après un cycle charge/décharge, 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 élastique réduit s'exprime alors par l'équation (II.1.12) :

$$E_r = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{A}} \quad (\text{II.1.12})$$

De plus, E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson E et ν de l'échantillon et E_i et ν_i de l'indenteur selon (II.1.13) :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (\text{II.1.13})$$

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. h_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme $h_c = h_{\max} - h_s$, où h_s est la contribution de la déformation élastique (figure.II.1.19). h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S} \quad (\text{II.1.14})$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique.

Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

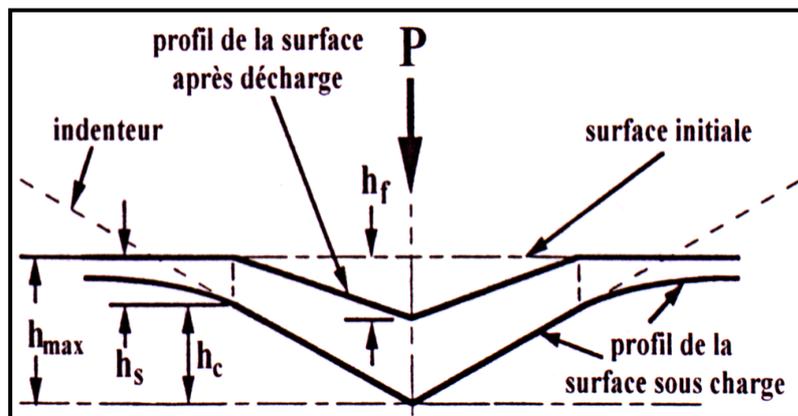


Figure.II.1.19 : Section d'une indentation [113]

Le matériel utilisé pour réaliser nos tests est un NHT de CSM instruments avec un Indenteur Berkovich (pyramide à base triangulaire). Pour réaliser les indentations nous avons utilisé le mode Sinus. Dans le mode sinus 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 dureté et le module d'Young des couches en fonction de la profondeur d'indentation. Une moyenne est prise sur 10 indentations effectuées sur chaque échantillon. Les conditions d'analyses utilisées sont :

- ✘ Charge maximale : 10 mN
- ✘ Vitesse de charge : 5 mN/min
- ✘ Vitesse de décharge : 5 mN/min
- ✘ Fréquence du sinus : 1 Hz
- ✘ Amplitude du sinus : 1 mN

II.1.3.4. Usure

Après avoir présenté les propriétés de dureté et d'adhérence des films, il nous semble important d'aborder un troisième critère qu'est la résistance à l'usure.

Étant donné que les couches dures de nitrures trouvent principalement des applications dans les domaines tribologiques, la dureté et l'adhérence sont deux paramètres que l'on ne peut pas négliger mais qui restent insuffisants pour statuer sur le comportement en service des pièces revêtues. Cette hypothèse est d'autant plus vraie si on rajoute à cela le fait que le choix de la couche protectrice doit être effectué en fonction des conditions d'utilisation de la pièce revêtue (charge, vitesse de frottement, lubrification, nature de la contre pièce, présence de débris d'usure dans le contact, environnement chimique,...).

La dureté et l'adhésion ne sont donc pas des paramètres suffisants. La résistance à l'usure permet d'apporter une information complémentaire sur les propriétés mécaniques des couches. Dans de nombreux domaines, c'est la résistance élevée à l'usure des revêtements durs à basse ou à haute température qui est le plus souvent recherchée. L'usure est une conséquence du frottement. D'une manière générale, le frottement apparaît lorsqu'on déplace deux corps en contact l'un par rapport à l'autre comme c'est le cas en usinage. Alors, l'usure est définie comme la perte progressive de matière de la surface d'un corps par suite du mouvement relatif d'un autre corps en contact.

L'usure n'est donc pas une propriété des matériaux mais une conséquence du frottement. Elle caractérise tout phénomène de frottement : perte de cote, de forme et de poids par émission de débris.

Notons que l'usure des matériaux en frottement est très variable. En conséquence, il n'existe ni bon ni mauvais matériau de frottement mais des couples de matériaux qui, pour des conditions données, forment des troisièmes corps compatibles ou non avec les caractéristiques de frottement et d'usure souhaitées [114].

Au cours du phénomène d'usure, il y a passage du contact à deux corps au contact à trois corps. En effet, les débris provenant de l'usure se trouve piégés dans l'espace confiné formant ainsi une couche pulvérulente appelée « troisième corps ».

Dans notre cas, bien que la formation du troisième corps ait été prise en considération lors du traitement des résultats, elle reste négligeable en usinage de bois vert. L'évacuation rapide des débris formés est assurée par l'eau présente dans le bois lors de l'usinage.

L'usure est un phénomène complexe, généré par de nombreux processus physiques, chimiques et mécaniques. En général, on distingue deux modes fondamentaux : l'usure adhésive et l'usure abrasive.

- L'usure adhésive se traduit par le transfert de matière d'une pièce frottant sur la surface du solide antagoniste.
 - L'usure abrasive quand à elle est produite par l'action de corps étrangers, durs et pulvérulents, présents entre deux surfaces en mouvement relatif ou encastrés dans l'une des deux surfaces.
-

Il ressort donc que le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux mais qu'il dépend des caractéristiques mécaniques et structurales des deux matériaux en frottement et des conditions de sollicitation.

Les essais ont été menés sur un tribomètre dans la configuration pion plan. Le frotteur est une bille en alumine (Al_2O_3) de diamètre 5mm. Le plan est animé d'un mouvement rotatif alternatif. Cette configuration entraîne une expulsion des débris d'usure en dehors de la zone de frottement. La vitesse de rotation est de 4 mm/s. La charge appliquée au contact est de 20N.

II.1.3.5. Analyses superficielles des placages

Parmi les nombreux critères de classement des placages produits par le procédé de déroulage, l'état de surface reste le plus important. Afin de voir l'effet qu'a induit la modification de surface des lames utilisées lors des essais industriels, des analyses de surface ont été réalisées.

La mesure des états de surface est utilisée depuis des dizaines d'années. Le principe de base est le déplacement d'une pointe de palpation le long de la surface selon une ligne droite. On obtient une mesure de l'amplitude Z en fonction de la position X , c'est-à-dire une mesure bidimensionnelle. Aujourd'hui avec de nouveaux systèmes, il est possible de choisir de palper en 2D ou 3D.

Les principaux défauts de surface peuvent être classés en 6 ordres (figure.II.1.20) :

1^{er} ordre : écarts de forme et de position (géométrie des surfaces (rectitude, circularité, conicité.....)).

2^{ème} ordre : les écarts du 2^{ème} ordre caractérisent de façon générale les ondulations du profil. On qualifie les irrégularités géométriques telles que la distance entre deux pics de ces irrégularités soit comprise entre 0,5 et 2,5 mm.

3^{ème} ordre : ils correspondent aux défauts de rugosité tels que la distance entre deux pics de ces irrégularités soit comprise entre 0 et 0,5 mm.

4^{ème} ordre : les défauts qui se traduisent par la présence d'arrachements, marque d'outil, fentes, piqûres (apériodique). Distance entre deux sommets d'irrégularités inférieures à 20 μm .

5^{ème} et 6^{ème} ordre : ces derniers défauts dépendent de la structure (structure et réseau cristallin sur les matériaux métalliques), le contrôle de cet état physico-chimique ne relève pas de la métrologie. Dans le cas du bois, la texture et les hétérogénéités du matériau sont dans les 3^{ème} et 4^{ème} ordres.