



**HAL**  
open science

# Etude d'une décharge hipims pour l'optimisation de l'adhérence et la croissance de nitrures de métaux de transition

Amélie Guillaumot

► **To cite this version:**

Amélie Guillaumot. Etude d'une décharge hipims pour l'optimisation de l'adhérence et la croissance de nitrures de métaux de transition. Energie électrique. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2009. Français. NNT : 2009BELF0115 . tel-00599055

**HAL Id: tel-00599055**

**<https://theses.hal.science/tel-00599055>**

Submitted on 8 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE  
BELFORT-MONTBELIARD**

**ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'INGENIEUR ET  
MICROTHECHNIQUES**

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

par

**Amélie GUILLAUMOT**

---

**ETUDE D'UNE DECHARGE HIPIMS POUR  
L'OPTIMISATION DE L'ADHERENCE ET LA CROISSANCE  
DE NITRURES DE METAUX DE TRANSITION**

---

Soutenance prévue le 8 octobre 2009 devant le jury composé de :

M. Jean-Paul RIVIERE	Rapporteur
M. Frédéric SANCHETTE	Rapporteur
M. Albano CAVALEIRO	Examineur
M. Thierry CZERWIEC	Examineur
Mme Cécile LANGLADE	Directeur de thèse
M. Frédéric LAPOSTOLLE	Co-encadrant
M. Christophe DECREUSE	Co-encadrant

Thèse préparée en co-tutelle au sein des laboratoires LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces) et M3M (Mécatroniques / Méthodes-Modèles-Métiers) de l'Université de Technologie de Belfort - Montbéliard



## RESUME

Les récents besoins de l'industrie, aux exigences de plus en plus sévères, contraignent cette dernière à mettre en jeu des matériaux sophistiqués et complexes tels que superalliages, composites ou sandwiches. Ceux-ci nécessitent alors des outils adaptés lorsqu'il s'agit de les mettre en forme. Or actuellement, la solution dite « miracle » reste encore indéterminée. Les outils traditionnels employés s'usent extrêmement vite, et leur coût de revient est exorbitant. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs orientations peuvent être envisageables. On note parmi-elles la possibilité de revêtir les outils de films minces afin de figer le plus longtemps possible la géométrie tout lui apportant de nouvelles propriétés. Cependant, afin de garantir une grande efficacité du dépôt malgré le niveau de contraintes élevé exercé pendant les opérations de coupe, il est primordial que le revêtement possède un excellent degré d'adhérence avec le substrat qu'est l'outil coupant.

Conditionnée par le décapage ionique, l'adhérence peut être accrue en ayant recours à des procédés favorisant la création des plasmas hautement ionisés et très énergétiques comme l'High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS). Ce procédé permet de contrôler le bombardement ionique par application d'une tension de polarisation négative au niveau des échantillons dans le but d'accroître considérablement l'efficacité du décapage. Les ions, pré-orientés par les lignes de champs du magnétron, seront donc ainsi attirés vers les substrats et, par effet balistique, vont re-pulvériser les atomes en surface. Les films élaborés sur des échantillons ainsi traités possèdent une excellente accroche avec une bonne homogénéité de l'épaisseur.

Le travail de thèse s'est donc orienté sur l'étude de ce nouveau procédé de dépôt afin de comprendre et maîtriser ce type de décharge pour synthétiser des films denses de TiN, AlN et (Al,Ti)N mais aussi et surtout d'améliorer leur adhérence. Dans un premier temps, et à partir des données bibliographiques les plus récentes, les avantages et inconvénients de la décharge HIPIMS qui sont associés à la production d'ions métalliques énergétiques sont renseignés. Dans un second temps, les caractéristiques électriques de la décharge HIPIMS sont mises en avant pour différentes configurations magnétiques, pressions de travail, tensions de décharge et polarisations des substrats afin de mieux comprendre le fonctionnement de cette nouvelle technique, mais également de trouver des conditions permettant un décapage ionique « in situ » efficace. Enfin, pour mener plus loin l'étude, une application aux cas de la synthèse de revêtements (Al,Ti)N est effectuée pour apporter des informations complémentaires sur l'influence d'une décharge HIPIMS sur leurs propriétés chimiques, structurales et mécaniques.

**Mots clés :** décharge HIPIMS, adhérence, films minces, nitrures de métaux de transitions, application mécanique



## ABSTRACT

Recent technical needs has brought industrials to use materials such as superalloys, composites or “sandwiches” which require adapted tools during machining. However, no universal solution is yet available. The traditional tools wear out extremely quickly, and their cost remains prohibitive. To solve this problem, several directions can be foreseen. One can note the possibility to coat the tool to freeze as long as possible the geometry while providing it with new properties. However, to ensure high efficiency of the deposited thin film submitted to high stress level during cutting operations, it is essential that the layer has an excellent degree of adhesion with the substrate.

Conditioned by the ion etching, adhesion can be increased through the use of processes promoting the creation of highly ionized plasmas and high energy as the High Power Impulse Magnetron Sputtering (HIPIMS). This technique can control the ion bombardment by applying a bias voltage at samples in order to significantly increase the efficiency of stripping. Ions, pre-oriented by the field lines of the magnetron, are thus attracted to the substrate, and per ballistic effect, will remove the surface atoms. The films prepared on samples treated and have excellent grip with good uniformity of thickness.

The thesis work has therefore focused on the study of this new deposition process to understand and control this type of discharge to synthesize dense films of TiN, AlN and (Al,Ti)N, but also and especially to improve their adhesion. In a first step, and from bibliographic data, the advantages and disadvantages of HIPIMS discharge associated with the production of energetic metal ions are listed. In a second step, the electrical HIPIMS discharges are put forward for different magnetic configurations, working pressures, discharge voltages and polarisations of substrates to better understand how this new technique works, but also to find conditions for a sufficient ion etching to improve the adhesion of the films. Finally, to conduct further the study, the synthesis of coatings (Al, Ti) N is made to provide additional information on the influence of the HIPIMS discharge on their chemical, structural and mechanical properties.

**Keywords** : HIPIMS discharge, adhesion, thin films, nitrides, mechanical application

*A mon grand père,  
Jacques Greux.*



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre d'une thèse réalisée à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard au sein des laboratoires LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les surfaces) dirigé par le professeur *Christian Coddet* et M3M (Mécatroniques 3M / Méthodes-Modèles-Métiers) dirigé par le professeur *Matthieu DOMASZEWSKI*. Je tiens à leur exprimer ma gratitude pour m'avoir permis d'y mener ces travaux.

Je tiens à remercier le professeur *Thierry Czerwiec* pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Ma reconnaissance s'adresse également à MM. *Jean-Paul Rivière*, professeur des universités, et *Frédéric Sanchette*, HDR, pour avoir accepté de juger ces travaux. Leurs conseils avisés resteront gravés dans ce manuscrit.

C'est à *Albano Cavaleiro*, professeur à Coimbra (Portugal), que mes sincères remerciements s'adressent pour s'être déplacé jusqu'à Montbéliard (et dieu sait que c'est dur !) afin de participer à mon jury de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à ma directrice de thèse, le professeur *Cécile Langlade* pour sa gentillesse et son soutien qu'elle m'a apporté pendant ces années de thèse.

Je tiens également à remercier mon co-encadrant de thèse *Frédéric Lapostolle*, maître de conférences, pour avoir supporté toutes ces années la furieuse Touille.

Mes remerciements vont également à *Christophe Decrease* pour sa participation dans l'encadrement de ma thèse.

Je n'oublierai pas l'aide précieuse du professeur *Alain Billard* pour m'avoir également permis de mener ces travaux à bien, aussi bien par nos discussions, ses suggestions ou ses contributions.

Une pensée s'adresse également à Mme *Christelle Dublanche-Tixier*, maître de conférences à Limoges, à Mme *Valérie Brien*, maître de conférences à Nancy, et à M. *Joao-Carlos Oliveira*, chercheur à Coimbra, pour m'avoir permis d'étoffer ces travaux par leurs analyses de nano-dureté, de microscopie en transmission, ou encore de compositions chimiques.

Une autre pensée pour MM. *Patrice Noël* et *Eric Monsifrot* pour leurs interventions sur ces travaux de thèses. Ils n'ont pas hésités à brader une bonne grasse matinée pour venir affronter une dure journée de labeur.

Un grand merci également à *Pascal Aldhinger* pour sa préparation à la soutenance de thèse. Ca m'a été d'un grand réconfort et m'a aidé à mieux gérer cet évènement.

Enfin, je n'oublierai pas l'aide et le soutien de tous mes collègues (les 3 teams : Belfort, Montbéliard et Sévenans) et amis qui m'ont entourés pendant cette épreuve. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Mes dernières pensées reviennent à ma famille, mais spécialement à ma mère et mon père, *Claire* et *Alexandre*, sans qui je ne serais pas aujourd'hui ce que je suis.

P'tiote, Sébastien V., Emeline, David, Mohammad, Amina, Thierry, Daniel, Mélanie, Fanfan, Christian P., Sophie, Said, Marc A., Georges, Florian, Josie, Jean-Pierre, Sylvain D., Sylvie, Kévin, Justine, Fabien, Nathalie, Laure, Clément, Cécile, Frédéric L., Rafik, Frédéric B., Isabelle, Vincent, Julien, Antoine, Angélique, Caroline, Salim, Alain B, Khalid, Yann, Pierre R., Martine L., Adriana, Yves, Jean-Christian, Pauline, Marie-Albéric, Lucas, Ghislaine, Pierre B., Alain A., Bruno, Hervé, Stéphanie, Jérémie, Florence, Stephen, Marie, Christophe, Marie-Claude, Marie-Louise, Mélisande, Déborah, Valentin, Claude, Nicole, Jacques G, Denise, Olivier R. Odile, Pascal A., Pascal B., Pierre C., Claire, Alexandre B., Lise, Lindsay, Elodie, Julien, Dadou, Dominique, Jacques L., Bénédicte, Sylvain, Séverine, Marc, Damien, Nicolas, Pierrot, Claudine P., Jean, Ludovic, Marcel, Laurie, Mélodie, Allan, Laurent, Martine C., Christian C., Geneviève, Farida, Denis C., Marie C., Alexandre T., Jean-Claude, Olivier P., Claudine T., Didier, Rémy, Béatrice, Eric G., Eric M., Patrice, P'tiote, Sébastien V., Emeline, David, Mohammad, Amina, Thierry, Daniel, Mélanie, Fanfan, Christian P., Sophie, Said, Marc A., Georges, Florian, Josie, Jean-Pierre, Sylvain D., Sylvie, Kévin, Justine, Fabien, Nathalie, Laure, Clément, Cécile, Frédéric L., Rafik, Frédéric B., Isabelle, Vincent, Julien, Antoine, Angélique, Caroline, Salim, Alain B, Khalid, Yann, Pierre R., Martine L., Adriana, Yves, Jean-Christian, Pauline, Marie-Albéric, Lucas, Ghislaine, Pierre B., Alain A., Bruno, Hervé, Stéphanie, Jérémie, Florence, Stephen, Marie, Christophe, Marie-Claude, Marie-Louise, Mélisande, Déborah, Valentin, Claude, Nicole, Jacques G, Denise, Olivier R. Odile, Pascal A., Pascal B., Pierre C., Claire, Alexandre B., Lise, Lindsay, Elodie, Julien, Dadou, Dominique, Jacques L., Bénédicte, Sylvain, Séverine, Marc, Damien, Nicolas, Pierrot, Claudine P., Jean, Ludovic, Marcel, Laurie, Mélodie, Allan, Laurent, Martine C., Christian C., Geneviève, Farida, Denis C., Marie C., Alexandre T., Jean-Claude, Olivier P., Claudine T., Didier, Rémy, Béatrice, Eric G., Eric M., Patrice, P'tiote, Sébastien V., Emeline, David, Mohammad, Amina, Thierry, Daniel, Mélanie, Fanfan, Christian P., Sophie, Said, Marc A., Georges, Florian, Josie, Jean-Pierre, Sylvain D., Sylvie, Kévin, Justine, Fabien, Nathalie, Laure, Clément, Cécile, Frédéric L., Rafik, Frédéric B., Isabelle, Vincent, Julien, Antoine, Angélique, Caroline, Salim, Alain B, Khalid, Yann, Pierre R., Martine L., Adriana, Yves, Jean-Christian, Pauline, Marie-Albéric, Lucas, Ghislaine, Pierre B., Alain A., Bruno, Hervé, Stéphanie, Jérémie, Stephen, Florence, Charly, Marie, Christophe, Marie-Claude, Marie-Louise, Mélisande, Déborah, Valentin, Claude, Nicole, Jacques G, Denise, Olivier R. Odile, Pascal A., Pascal B., Pierre C., Claire, Alexandre B., Lise, Lindsay, Elodie, Julien, Dadou, Dominique, Jacques L., Bénédicte, Sylvain, Séverine, Marc, Damien, Nicolas, Pierrot, Claudine P., Jean, Ludovic, Marcel, Laurie, Mélodie, Allan, Laurent, Martine C., Christian C., Geneviève, Farida, Denis C., Marie C., Alexandre T., Jean-Claude, Olivier P., Claudine T., Didier, Rémy, Béatrice, Eric G., Eric M., Patrice, P'tiote, Sébastien V., Emeline, David, Mohammad, Amina, Thierry, Daniel, Mélanie, Fanfan, Christian P., Sophie, Said, Marc A., Georges, Florian, Josie, Jean-Pierre, Sylvain D., Sylvie, Kévin, Justine, Fabien, Nathalie, Laure, Clément, Cécile, Frédéric L., Rafik, Frédéric B., Isabelle, Vincent, Julien, Antoine, Angélique, Caroline, Salim, Alain B, Khalid, Yann, Pierre R., Martine L., Adriana, Yves, Jean-Christian, Pauline, Marie-Albéric, Lucas, Ghislaine, Pierre B., Alain A., Bruno, Hervé, Stéphanie, Jérémie, Florence, Stephen, Marie, Christophe, Marie-Claude, Marie-Louise, Mélisande, Déborah, Valentin, Claude, Nicole, Jacques G, Denise, Olivier R. Odile, Pascal A., Pascal B., Pierre C., Claire, Alexandre B., Lise, Lindsay, Elodie, Julien, Dadou, Dominique, Jacques L., Bénédicte, Sylvain, Séverine, Marc, Damien, Nicolas, Pierrot, Claudine P., Jean, Ludovic, Marcel, Laurie, Mélodie, Allan, Laurent, Martine C., Christian C., Geneviève, Farida, Denis C., Marie C., Alexandre T., Jean-Claude, Olivier P., Claudine T., Didier, Rémy, Béatrice, Eric G., Eric M., Patrice.

**Mais où est Charly ?**

# SOMMAIRE

**INTRODUCTION GENERALE ..... - 1 -**

## **CHAPITRE 1 CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MOYENS DE CARACTERISATION**

**I.1 INTRODUCTION ..... - 7 -**

**I.2 TECHNIQUES DE PULVERISATION :  
PHENOMENOLOGIE ET CONTROLE DU PROCEDE..... - 8 -**

I.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ..... - 8 -

I.2.2 High Power Impulse Magnetron Sputtering - HIPIMS ..... - 12 -

**I.3 LES FILMS (AL, X) N..... - 18 -**

I.3.1 Le système Al-AlN..... - 18 -

I.3.2 Les systèmes ternaires (Al, X) N ..... - 22 -

**I.4 DISPOSITIF EXPERIMENTAL : DESCRIPTION DU  
MATERIEL, DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DES  
MOYENS DE CARACTERISATION ..... - 25 -**

I.4.1 Dispositif expérimental ..... - 25 -

I.4.2 Conditions expérimentales ..... - 27 -

I.4.3 Techniques de caractérisation ..... - 33 -

**I.5 CONCLUSION ..... - 47 -**

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... - 49 -**

## **CHAPITRE 2**

# **ETUDE DE LA DECHARGE HIPIMS ET CONTROLE DU BOMBARDEMENT IONIQUE POUR L'OPTIMISATION DE L'ADHERENCE**

**II.1 INTRODUCTION ..... - 57 -**

**II.2 PARAMETRES ELECTRIQUES GENERAUX EN PRESENCE D'UNE DECHARGE HIPIMS ..... - 59 -**

II.2.1 Caractéristiques électriques à la cathode ..... - 59 -

II.2.2 Flux électrique aux échantillons ..... - 75 -

II.2.3 Conclusion..... - 86 -

**II.3 OPTIMISATION DE L'ADHERENCE PAR HIPIMS ... - 88 -**

II.3.1 Problématique des décapages classiques pour une application mécanique ..... - 89 -

II.3.2 Solution d'un prétraitement par bombardement d'ions métalliques - 91 -

II.3.3 Efficacité du décapage ionique via une source HIPIMS ..... - 92 -

II.3.4 Validation de l'adhérence : cas des films de TiN ..... - 95 -

II.3.5 Conclusion..... - 101 -

**II.4 CONCLUSION ..... - 103 -**

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES ..... - 107 -**

## **CHAPITRE 3**

# **INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTRIQUES DU PROCEDE DCMS/HIPIMS SUR LES PROPRIETES DES FILMS (AL,TI)N**

**III.1 INTRODUCTION ..... - 113 -**

**III.2 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'HC-ALN PAR DCMS ET HIPIMS : ETUDE PRELIMINAIRE..... - 115 -**

III.2.1 Synthèse d'AlN par dcMS ..... - 115 -

III.2.2 Synthèse d'AlN par HIPIMS ..... - 119 -

III.2.3 Conclusion ..... - 121 -

<b>III.3 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE FILMS (Al,Ti)N ELABORÉS PAR UN PROCÉDÉ HYBRIDE DCMS / HIPIMS .....</b>	<b>- 122 -</b>
III.3.1 Effets des paramètres électriques du procédé sur la composition, la structure et la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N .....	- 122 -
III.3.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des films (Al,Ti)N .....	- 147 -
<b>III.4 CONCLUSION.....</b>	<b>- 161 -</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 163 -</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>- 167 -</b>
<b>INDEX DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>- 173 -</b>
<b>INDEX DES ANNOTATIONS .....</b>	<b>- 174 -</b>





# **INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

Le développement croissant du secteur de l'usinage pousse les fabricants d'outils de coupe à développer de nouveaux matériaux ultra-performants afin de garantir une haute qualité d'usinage et une grande durée de vie. En effet, de part les conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, les outils doivent répondre à de nombreuses contraintes. Au-delà d'une excellente tenue mécanique, essentielle pour ce type d'application, une bonne résistance à l'échauffement, à l'abrasion et aux chocs est également requise. Il faut aussi ajouter à cette liste le fait qu'il est nécessaire de limiter les affinités chimiques avec les matériaux à usiner et d'optimiser une bonne évacuation des copeaux, souvent responsables d'une usure précoce des outils et d'une mauvaise qualité d'usinage. Le cahier des charges, bien que brossé très rapidement, apparaît donc clairement complexe.

De plus, en fraisage comme en tournage, les contraintes liées à la coupe sont majoritairement localisées à l'interface outil – pièce. Cette zone, par conséquent plus sensible, est le siège d'échauffements importants où la température peut atteindre les 1000°C [LERO93]. Ceci induit une fragilisation et une usure de l'arête de coupe, mais également des faces de coupe et de dépouille [CHE01]. Des phénomènes de fissurations, de rupture ou encore d'usure corrosive (liée à la lubrification) sont susceptibles d'apparaître. La durée de vie de l'outil et l'état (qualité) de surface des pièces usinées en sont donc directement tributaires.

Pour limiter ces phénomènes, l'adaptation des outils coupants aux besoins de l'industrie passe alors par l'optimisation et l'amélioration du matériau constituant l'outil.

Une autre alternative développée depuis plusieurs décennies est mise en avant, à savoir revêtir les outils d'un film mince pour accroître et conserver le plus longtemps possible leurs performances. Cependant, en fonction des conditions de travail, de la nature de l'outil et des pièces à usiner, le revêtement devra posséder des propriétés bien distinctes où la dureté n'est pas un critère suffisant. En effet, il est nécessaire voire indispensable que le revêtement ait une adhérence irréprochable avec le substrat afin de préserver au mieux l'outil et de garantir une bonne efficacité de ce dernier tout au long de sa vie.

Il existe de nombreuses méthodes reconnues permettant l'élaboration de revêtements susceptibles de répondre aux attentes du domaine de l'usinage. On retrouve notamment les procédés par voie humide (dépôts électrolytiques, dépôts chimiques, etc.) et par voie sèche

(PVD-Physical Vapour Deposition et CVD-Chemical Vapour Deposition). Toutefois, de part la facilité de contrôle du procédé et la création de films relativement denses et résistants, l'utilisation de la PVD en général, reste une alternative intéressante. En particulier, la pulvérisation cathodique magnétron en courant pulsé (dcMS) a déjà fait ses preuves dans le monde industriel. En effet, des revêtements de nitrures de métaux de transition tels que le TiN, TiAlN, TiSiN, etc. [PALD03] ont longtemps permis en partie de répondre à certains besoins précédemment évoqués. Cependant, il peut subsister certaines limitations dans l'emploi de ce procédé de traitement de surfaces. Même si l'adhérence affiche des niveaux intéressants et les dépôts des propriétés a priori adaptées, la dcMS reste quelquefois limitée. Parallèlement, des techniques connexes ont vu le jour permettant d'offrir des degrés d'ionisation du plasma bien plus élevés, permettant même celle du matériau pulvérisé [MATT03]. Tout l'intérêt réside alors dans l'obtention de flux de métaux ionisés pouvant être utilisés à la fois pour le décapage et la croissance de revêtements aux propriétés améliorées. Ainsi, les niveaux d'adhérence peuvent être considérablement augmentés, les caractéristiques mécaniques accrues, mais surtout le contrôle des espèces positives autorise un meilleur taux de recouvrement [HELM06]. Une technique reconnue industriellement, dont les mécanismes de base sont différents repose sur le principe de l'évaporation par arc cathodique [CHAP03]. Elle offre la possibilité de revêtir des outils de coupe à des vitesses importantes avec un degré d'adhérence extrêmement élevé des films, qui affichent des performances plus intéressantes. Néanmoins, la formation de gouttelettes propre à ce procédé peut dans certains cas ne pas être désirée. Même si aujourd'hui ces gouttelettes peuvent être éliminées par l'utilisation de filtres, une solution alternative a été envisagée, à savoir l'HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering - pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance pulsée). Cette dernière offre en théorie l'avantage de fournir des plasmas denses hautement ionisés et très énergétiques tout en se basant sur le principe fondamental de la pulvérisation cathodique magnétron. Ce procédé, très récent, semble avoir un avenir prometteur et être un bon compromis entre la pulvérisation cathodique magnétron classique et l'évaporation par arc. Par ailleurs, les travaux de recherche présents dans la littérature demeurent encore peu nombreux et sont axés essentiellement sur l'étude du plasma. Les premières études disponibles sur la synthèse de dépôts minces par HIPIMS montrent son fort potentiel [BOBZ08].

Conscients des potentialités offertes par le procédé HIPIMS, et compte tenu du manque certain de connaissances le concernant, cette étude a été principalement motivée par son développement pour l'élaboration de revêtements de nitrures de métaux de transition

dédiés à l'usinage. Dans cet objectif, une étape indispensable consiste à apporter des informations complémentaires pour la compréhension du procédé. Cette étape passe alors par une maîtrise de la décharge et des phénomènes physiques et chimiques qui y sont rattachés. Ces phénomènes ont été largement étudiés dans le cas de la dcMS mais restent encore un point sombre dans le cas de l'HIPIMS. Notamment, la recherche d'un flux de métal ionisé dans une telle décharge dépend bien entendu du générateur haute puissance, mais également de nombreux autres paramètres, comme le matériau cible. Ces paramètres sont le plus souvent figés et les seuls degrés de liberté restent le plus souvent les caractéristiques électriques appliquées à la cathode ou encore les gaz introduits. Un autre facteur susceptible d'avoir un effet non négligeable sur la décharge et la création d'ions métalliques est la configuration magnétique de la cathode. Celle-ci ayant une très grande importance en dcMS (entretien de la décharge à faible pression, composition, ionisation du gaz porteur, etc.) [BILL91] peut probablement jouer un rôle dans la création de plasmas plus ou moins denses par HIPIMS.

Le premier chapitre est donc consacré à la description des procédés d'élaboration, du matériel spécifique utilisé et des moyens d'analyses mis en œuvre pour la synthèse et la caractérisation de nitrures binaires et ternaires. La pulvérisation cathodique magnétron à courant pulsé est déjà largement décrite dans la littérature et seuls quelques rappels seront abordés. En revanche, la phénoménologie, le fonctionnement et les avantages-inconvénients du procédé HIPIMS y seront plus détaillés. Les principales informations contenues dans la littérature seront utilisées afin d'établir un état de l'art sur cette technique. Le choix des matériaux est ensuite développé. Celui-ci s'est effectué dans le souci de répondre à certaines problématiques mécaniques, sachant que certains nitrures ont déjà faits leurs preuves. L'avantage de l'incorporation de métaux de transition dans une base AlN est abordé. Enfin, ce chapitre s'achève sur l'ensemble des conditions expérimentales et moyens mis en œuvre pour l'élaboration des dépôts ainsi que leur caractérisation.

Le deuxième chapitre est dédié à la compréhension et à la maîtrise de la décharge HIPIMS sur une cible de titane en fonction de la configuration magnétique de la cathode, de la pression de travail et de la tension appliquée. Plusieurs magnétrons ont été utilisés afin de mettre en évidence le rôle de la masse et de la structure magnétique sur l'ionisation du plasma. Les paramètres électriques de la décharge (courant-tension), le courant reçu par les substrats et la spectroscopie d'émission optique révèlent l'importance de la configuration magnétique sur la création et le contrôle du flux d'ions métalliques. Afin de valider les observations faites sur la décharge et l'ensemble des flux ioniques reçus par la cathode et les échantillons, la synthèse

de revêtements de TiN a été effectuée. Ceci a permis d'optimiser les paramètres électriques de la décharge HIPIMS et a conduit à l'amélioration de l'adhérence des films.

Enfin, le chapitre 3 met en évidence l'intérêt d'élaborer du nitrure d'aluminium par HIPIMS comparé au dcMS classique en terme de dureté. Néanmoins, la présence d'instabilités électriques liées au haut pouvoir isolant du matériau limite l'utilisation de la pulvérisation à haute puissance pulsée. Dans le but d'élaborer des revêtements (Al,Ti)N une technique hybride a été mise en place où l'aluminium est alimenté par un générateur conventionnel DC-pulsé et où le titane est incorporé via une source HIPIMS. Des relations entre les caractéristiques du procédé hybride et les propriétés des dépôts ainsi synthétisés sont établies. Une attention particulière est portée sur la polarisation des échantillons en cours de traitement.

### **Références :**

[BILL91] BILLARD A., Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs Ar-CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Propriétés des revêtements enrichis en carbone. Science et Génie des Matériaux. Thèse INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991, 128p

[BOBZ08] BOBZIN K., BAGCIVAN N., IMMICH P., BOLZ S., ALAMI J., CREMER R., Advantages of nanocomposite coatings deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering technology. J. Mat. Proc. Technol., 2008, vol. 209, pp. 165-170

[CHAP03] CHAPUSOT V., Synthèse et caractérisation de revêtements nanostructurés à base de nitrure de titane et de zirconium obtenus par évaporation par arc électrique sous basse pression. Thèse INPL, Science et Ingénierie des Matériaux. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003, 147p.

[CHE01] CHE-HARON C.H., Tool life and surface integrity in turning titanium alloy. J. of Mat. Proc. Technol., 2001, vol. 118, pp. 231-237

[HELM06] HELMERSSON U., LATTEMANN M., BOHLMARK J., EHIASARIAN A.P., GUDMUNDSSON J.T., Ionized physical vapour deposition (IPVD): A review of technology and applications. Thin Solid Films, 2006, vol. 513, pp. 1-24

[LERO93] LEROY F., Endommagements des outils de coupe. **In** : Techniques de l'Ingénieur. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2003, B7042-1 – B7042-14

[MATT03] MATTOX D.M., The foundation of vacuum coating technology. Noyes Publications. Norwich, New York (USA): MATTOX D.M., 2003, ISBN 0-8155-1495-6

[PALD03] PALDEY S., DEEVI S.C., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. Mat. Sci. and Eng., 2003, vol. A 342, pp. 58-79

# CHAPITRE I





## CHAPITRE 1

### CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET MOYENS DE CARACTERISATION

#### I.1 INTRODUCTION ..... - 7 -

#### I.2 TECHNIQUES DE PULVERISATION : PHENOMENOLOGIE ET CONTROLE DU PROCEDE..... - 8 -

- I.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ..... - 8 -
  - I.2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron ..... - 8 -
  - I.2.1.2 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et phénomènes d'instabilités ..... - 10 -
- I.2.2 High Power Impulse Magnetron Sputtering - HIPIMS ..... - 12 -
  - I.2.2.1 Fonctionnement – procédé ..... - 13 -
  - I.2.2.2 Avantages – inconvénients du procédé HIPIMS..... - 14 -
  - I.2.2.3 Exemple – élaboration de films (Ti, Al, Si) N ..... - 17 -

#### I.3 LES FILMS (AL, X) N..... - 18 -

- I.3.1 Le système Al-AlN..... - 18 -
  - I.3.1.1 Propriétés des matériaux massifs ..... - 18 -
  - I.3.1.2 AlN : synthèse du revêtement - littérature ..... - 21 -
- I.3.2 Les systèmes ternaires (Al, X) N..... - 22 -

#### I.4 DISPOSITIF EXPERIMENTAL : DESCRIPTION DU MATERIEL, DES CONDITIONS EXPERIMENTALES ET DES MOYENS DE CARACTERISATION..... - 25 -

- I.4.1 Dispositif expérimental ..... - 25 -
  - I.4.1.1 Enceinte de pulvérisation et périphériques de contrôle..... - 25 -
  - I.4.1.2 Choix des substrats et préparation..... - 26 -

I.4.2 Conditions expérimentales .....	- 27 -
I.4.2.1 Paramètres électriques généraux en présence d'une décharge HIPIMS / optimisation de l'adhérence.....	- 27 -
I.4.2.2 Synthèse de l'Al-N en DC et HIPIMS .....	- 31 -
I.4.2.3 Synthèse de films (Al,Ti)N par co-pulvérisation hybride dcMS/HIPIMS.....	- 32 -
I.4.3 Techniques de caractérisation .....	- 33 -
I.4.3.1 Caractérisations chimiques et structurales - mesure d'épaisseur .....	- 33 -
I.4.3.1.2 Caractérisation structurale et taille de grains .....	- 34 -
I.4.3.1.3 Morphologie et épaisseur .....	- 35 -
I.4.3.2 Caractérisations mécaniques et stabilité thermique .....	- 35 -
I.4.3.2.1 Contraintes internes des films .....	- 35 -
I.4.3.2.2 Adhérence.....	- 36 -
I.4.3.2.3 Dureté et module de Young .....	- 38 -
I.4.3.2.4 Tribologie, surface et usure.....	- 39 -
I.4.3.2.5 Stabilité thermique .....	- 44 -
<b>I.5 CONCLUSION .....</b>	<b>- 47 -</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 49 -</b>

## **I.1 Introduction**

Avec des avantages différents, la pulvérisation cathodique magnétron à courant pulsé (dcMS) et l'High Power Impulsed Magnetron Sputtering (HIPIMS) offrent néanmoins la possibilité de revêtir des pièces de formes diverses avec un bon pourvoir de recouvrement tout en conservant leur état de surface. Par ailleurs, ces techniques autorisent entre autre la synthèse de films hors équilibre thermodynamique d'un ou plusieurs matériaux à partir de la condensation d'une vapeur métallique sous atmosphère réactive d'argon + métalloïde (N, O, H, etc...). Associées à un système plus communément appelé "effet magnétron" permettant d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, elles favorisent ainsi l'élaboration de revêtements avec une structure plus dense conduisant à des propriétés mécaniques intéressantes.

Cependant, lorsqu'un haut degré d'adhérence est souhaité sur le substrat, la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dcMS) atteint ses limites. Ceci est d'autant plus sensible dans le domaine de l'usinage à haute vitesse où les contraintes sont extrêmement élevées et localisées. Depuis 1999, plusieurs chercheurs ont montré un intérêt marqué dans l'utilisation des plasmas fortement ionisés obtenus par HIPIMS [KOUZ99]. Cette nouvelle technologie permet de créer des plasmas plus denses avec un fort degré d'ionisation des particules pulvérisées. Il devient donc possible de contrôler le bombardement ionique par l'application d'une tension de polarisation au niveau des substrats. Combiné avec des magnétrons optimisés, il est également possible d'augmenter considérablement l'efficacité du décapage ionique. Ces deux facteurs doivent ainsi permettre d'améliorer la qualité de l'interface et de ce fait la qualité d'adhérence des dépôts ainsi réalisés.

Ce chapitre énonce d'une part, les principes généraux de la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle en condition réactive et décrit le procédé HIPIMS. Ensuite, des précisions seront apportées sur le choix du matériau envisagé dans cette étude et sera argumenté, à partir de la littérature, sur ses propriétés. Enfin, il permet de mettre en avant toutes les conditions d'expérimentation intervenant tout au long du travail de thèse, à savoir : une description rapide du matériel, de ses périphériques de contrôle et du choix des substrats - les procédés et paramètres électriques - et les moyens de caractérisations avec un développement plus poussé sur les propriétés mécaniques.

## I.2 Techniques de pulvérisation : phénoménologie et contrôle du procédé

Dans cette partie, nous donnerons dans un premier temps quelques rappels concernant la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Nous insisterons sur les phénomènes d'instabilité pouvant intervenir lors de la synthèse des films. Dans un second temps, nous aborderons la pulvérisation cathodique magnétron à courant pulsé haute puissance ou High Power Impulsed Magnetron Sputtering et plus particulièrement sa phénoménologie, son fonctionnement et ses avantages-inconvénients.

### I.2.1 La pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

#### I.2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est basée sur le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique à laquelle un dispositif magnétron est associé.

La pulvérisation cathodique :

Largement étudiée dans la littérature [BESS85, ROSS90, LAPO01] depuis les années 1950 [MATT03], la synthèse de revêtements par pulvérisation cathodique s'opère en trois étapes. On crée une vapeur par extraction d'atomes à partir d'une source solide (cible) en par le biais d'une décharge obtenue en appliquant une différence de potentiel entre les parois du réacteur et la cible. Puis cette vapeur est transférée vers le substrat au sein d'une atmosphère raréfiée de gaz chimiquement neutre (pression < 10 Pa). Enfin elle se condense au niveau des pièces à traiter pour permettre la germination et la croissance du film. Le schéma de principe est donné sur la **figure I.1**.

Cependant, si l'on souhaite entretenir la décharge à plus basse pression avec une densité ionique plus importante et des espèces incidentes de plus forte énergie, mais également augmenter la vitesse de dépôt (dans le cas de besoins industriels), il est nécessaire d'équiper la cathode d'un dispositif magnétron [LAPO01].

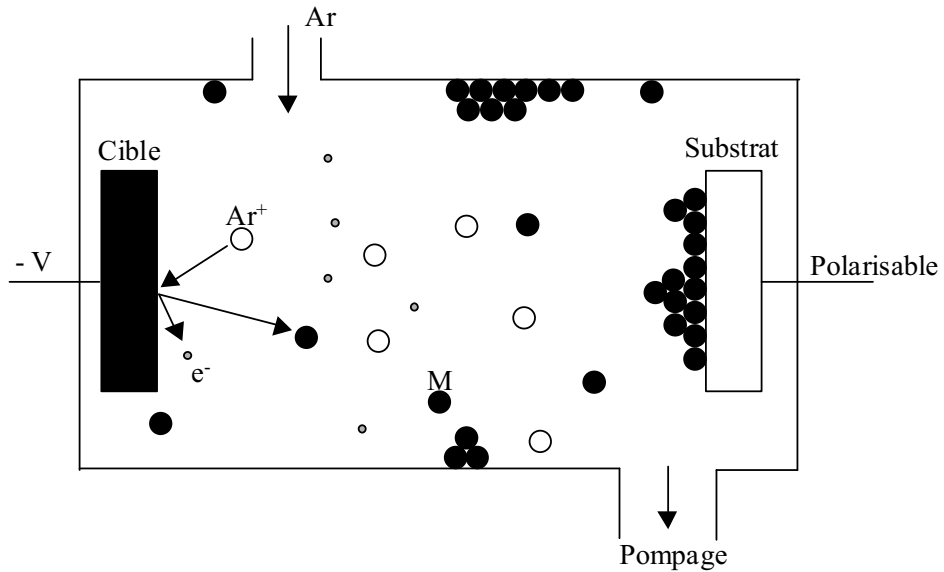


Figure I.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique [LAPO01]

L'effet magnétron :

Le dispositif magnétron, composé d'aimants permanents de polarités inverses (Nd-Fe-B ou Sm-Co généralement), est disposé à l'arrière de la cathode comme le présente la **figure I.2**. Ces aimants génèrent un champ magnétique parallèle à la surface de la cible, perpendiculairement au champ électrique, se refermant dans la phase gazeuse. Les électrons émis par la cathode et présents dans le gaz sont ainsi piégés par les lignes de champs et s'enroulent autour de celles-ci. La probabilité qu'un électron rencontre un atome d'argon est alors améliorée. C'est l'effet magnétron.

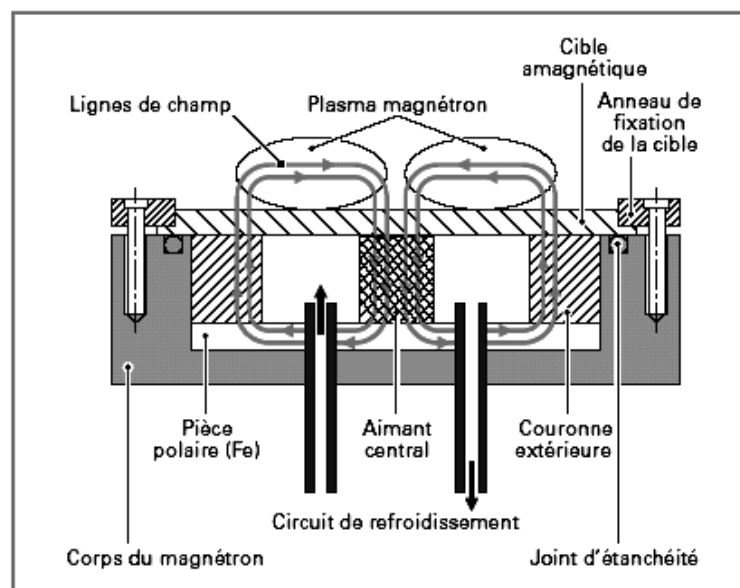


Figure I.2 : Schéma de principe du dispositif magnétron [BILL05]

Le taux d'ionisation sera donc plus élevé à proximité de la cible et améliorera le rendement de pulvérisation. On pourra accéder à une vitesse de pulvérisation et à une qualité des films améliorées. Cependant, l'utilisation de ce dispositif entraîne une usure hétérogène des cibles et leur échauffement, d'où la nécessité de les refroidir.

### **I.2.1.2 Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et phénomènes d'instabilités**

La synthèse de revêtements céramiques oxydes, nitrures, etc. peut s'opérer suivant deux méthodes de pulvérisation cathodique magnétron: la pulvérisation d'une cible du composé céramique en question ou la pulvérisation d'une cible métallique avec apport du métalloïde par voie gazeuse, dite pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Ce dernier mode de travail, plus communément utilisé de part sa possibilité de mieux contrôler le procédé, induit des phénomènes d'instabilités bien connus à savoir l'instabilité électrique et l'instabilité du régime de pulvérisation. Ceci est clairement mis en évidence et expliqué dans les travaux de F. Lapostolle [LAPO01] sur la caractérisation de revêtements  $TiO_x$  élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

#### Instabilité électrique :

La principale cause d'instabilité électrique peut être provoquée par la formation d'une couche de contamination diélectrique qui empoisonne la cible (préférentiellement à la périphérie de la cible et dans la zone centrale) là où le flux d'ions  $Ar^+$  incidents est le plus faible. Sous l'accumulation des charges, il y a claquage du diélectrique et projections de débris qui, en atteignant le substrat, constituent autant de sites de germination de défauts de croissance. C'est notamment le cas de la pulvérisation d'aluminium sous atmosphère  $Ar + N_2$  où la cible se contamine en surface pour former de l' $AlN$ , composé isolant électriquement [SELL98]. De la même façon, sous l'effet de la différence de potentiel résultant de cette accumulation de charges positives, des micro - arcs peuvent se former entre le diélectrique et une surface métallique voisine portée à un potentiel anodique par rapport à celui de la cible. Ceci conduit à la projection de microgouttelettes sur la pièce à revêtir [SPRO05]. Pour supprimer cette instabilité, il existe plusieurs solutions comme l'utilisation de générateur radio- fréquence ou plus simplement l'emploi de courants pulsés à moyenne [BILL05] voire basse fréquence [BILL96].

Instabilité du régime de pulvérisation :

L'introduction de gaz réactifs dans l'enceinte modifie les grandeurs caractéristiques du procédé. Ce phénomène peut se traduire par l'apparition d'un phénomène d'hystérésis, qui a été largement étudié dans la littérature [KUSA91, BARA95, BILL96, MERC99, MUSI05, SPRO05, NYBE06]. Celui-ci dépend de la compétition entre la vitesse de réaction du gaz avec la cible (nituration, oxydation, etc...) et sa vitesse de pulvérisation.

La **figure I.3** décrit la caractéristique « débit – pression » d'un système X-Y (X = métal, Y = gaz réactif). Si on représente l'évolution de la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit introduit, on peut observer deux types de courbes bien différentes. Une droite est observée en l'absence de plasma et est nommée « sans décharge ». La deuxième, appelée « avec décharge », montre le phénomène d'hystérésis en présence d'un plasma réactif.

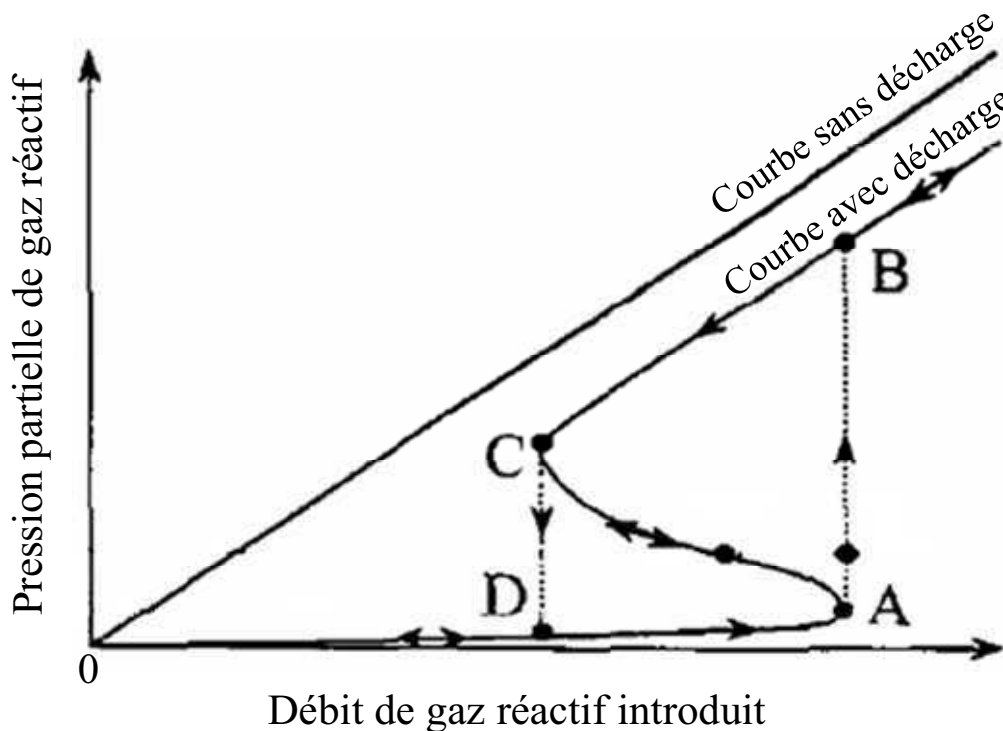


Figure I.3 : Caractéristiques débit-pression d'un système réactif fort [BILL96]

Cette instabilité du système se traduit par un changement brutal de la pression partielle (A). Les surfaces des parois du réacteur sont saturées provoquant une diminution de l'effet « getter », c'est-à-dire une diminution de l'aptitude du système à piéger les particules réactives. On a donc une contamination de la cible plus importante par un produit dont le taux de pulvérisation est généralement inférieur à celui du métal. A cet instant, il y a alors transition entre régime de pulvérisation élémentaire (RPE) et régime de pulvérisation de



composé (RPC) (A→B). Une augmentation supplémentaire du débit de gaz réactif provoque une augmentation linéaire de sa pression partielle, dont la pente est identique à la droite obtenue sans décharge. Enfin, lorsque le débit de gaz réactif diminue à partir du RPC, une évolution instable vers le régime de pulvérisation élémentaire se produit pour un débit de gaz réactif critique (C→D) inférieur au précédent, mettant en évidence le phénomène d'hystérésis.

Ces phénomènes d'instabilité peuvent être supprimés par une augmentation de la vitesse de pompage, ou contournés par un contrôle en boucle fermée de l'un des paramètres de la décharge favorisant ainsi des systèmes réversibles lorsque l'équilibre est atteint. La courbe caractéristique suit alors une forme en « S » [BILL96, BILL05].

A noter, pour des raisons pratiques, que nous nous placerons dans le domaine de régime de composé pour réaliser nos expériences.

N.B. :

- RPC : Régime de Pulvérisation du Composé : la surface de la cible est majoritairement recouverte du composé le plus stable issu de la réaction entre le gaz réactif et le métal constituant la cible. Ce régime conduit à la création d'un composé stoechiométrique et se caractérise par un faible taux de pulvérisation.

- RPE : Régime de Pulvérisation Élémentaire : la surface de la cible est majoritairement métallique et la pulvérisation s'effectue sur toutes les parois réceptrices. La vitesse de pulvérisation est élevée, mais les composés obtenus sont à caractère métallique.

## 1.2.2 High Power Impulse Magnetron Sputtering - HIPIMS

Depuis une dizaine d'années, plusieurs équipes de recherche montrent un engouement croissant pour l'étude des plasmas hautement ionisés obtenus par des alimentations électriques à courants pulsés haute puissance. De la famille de l'IPVD (Ionized Physical Vapour Deposition), ces récents développements offrent la possibilité de créer des plasmas très denses avec un fort degré d'ionisation des espèces pulvérisées (taux généralement supérieur à 50% pouvant même dépasser les 90% par arc cathodique [HELM06]). En 1999 Kouznetsov et al [KOUZ99] présentent les premiers résultats obtenus dans le domaine. Ils observent en particulier une amélioration de l'uniformité de l'épaisseur des dépôts, par rapport à celle obtenue en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle.

Regroupant des techniques telles que l'arc cathodique ou le magnétron creux (HCM, ou Hollow Cathode Magnetron) [CHAP03, HELM06]), l'IPVD compte également depuis peu une nouvelle technologie : l'HIPIMS ou HPPMS (High Power Pulse Magnetron Sputtering), c'est-à-dire la pulvérisation cathodique magnétron pulsée haute puissance.

### I.1.2.1 Fonctionnement – procédé

Basés sur un réseau de formation de pulses, les générateurs HIPIMS sont essentiellement composés de circuit LC (figure I.4) opérant d'une manière répétitive [HELM06]. Les pulses ainsi créés ont une allure similaire à la charge-décharge de condensateurs avec des pics de puissance atteignant le mégawatt et plus (1 kW en dcMS).

La figure I.5 montre un exemple typique des caractéristiques courant-tension d'une décharge HIPIMS [BOLH05].

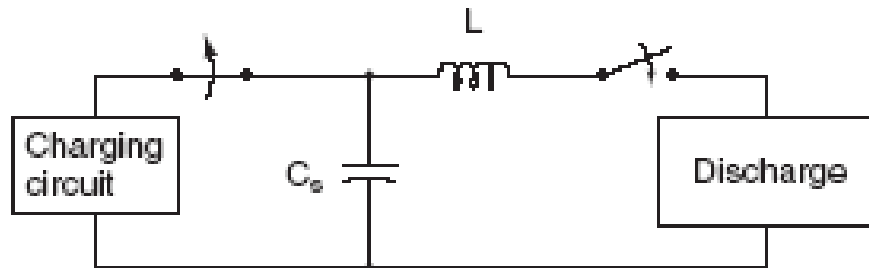


Figure I.4 : Circuit LC de base constituant le réseau artificiel de création de pulses HIPIMS [HELM06]

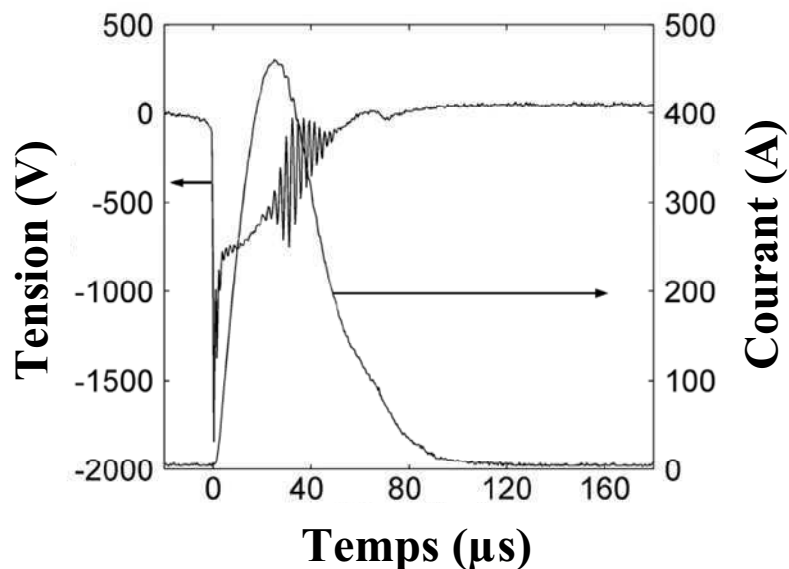


Figure I.5 : Caractéristique courant-tension d'une décharge HIPIMS [BOHL05]

Ces décharges à forte puissance sont générées pendant un temps très court (20 à 200  $\mu\text{s}$ ) avec une faible fréquence de répétition (600 Hz maximum).

Le **tableau I.1** recense les données techniques du générateur HIPIMS Sinex 3.0 de la société Chemfilt utilisé au cours de notre étude.

**Tableau I.1 : Caractéristiques technique du Sinex 3.0 [CHEM08]**

<b>Puissance moyenne maximale (P)</b>	<b>10 kW</b>
<b>Tension de sortie (U)</b>	200 à 2000 V
<b>Pic de courant (<math>I_{\text{inst}}</math>)</b>	$\approx 1$ kA
<b>Pic de puissance (<math>P_{\text{inst}}</math>)</b>	$\approx 1$ MW
<b>Temps de pulse (<math>T_{\text{ON}}</math>)</b>	20 à 200 $\mu\text{s}$
<b>Fréquence (F)</b>	25 à 600 Hz

### **I.2.2.2 Avantages – inconvénients du procédé HIPIMS**

#### Avantages :

Comme évoqué précédemment, l'atout principal de cette nouvelle technologie est la possibilité de générer des décharges luminescentes, avec des pics de puissance importants pendant des temps de pulses courts. Cette prouesse technique permet de former des plasmas hautement ionisés [KOUZ99].

Ehiasarian et al. [EHIA02] ont étudié l'influence des décharges HIPIMS sur la composition des plasmas à partir d'une cible de titane sous atmosphère d'argon pur de 0,4 Pa par rapport à la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle seule et celle accompagnée d'une bobine de radiofréquence (RF). A noter que, pour chaque procédé, une puissance moyenne de 300 W est appliquée. Dans le cas du procédé HIPIMS, un pic de puissance de  $1,5 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  est observé.

Caractérisés par spectroscopie d'émission optique, les plasmas obtenus par HIPIMS présentent la meilleure teneur en ions métalliques. En effet, Ehiasarian et al. ont observé que le rapport entre la ligne spectrale du titane ionisé et celle du titane excité est négligeable en dcMS. L'ajout d'une bobine RF permet d'accroître ce ratio à 0,9 tandis que l'emploi d'un générateur HIPIMS permet d'atteindre un ratio de 5 (comparaison qualitative). Ces résultats sont présentés dans la **figure I.6**.

En 2006, Bohlmark et al. [BOHL06] ont étudié la distribution en énergie des espèces métalliques ionisées créées lors d'une décharge HIPIMS à partir d'une cible de titane. Ils ont mesuré des énergies atteignant les 100 eV pour des ions  $Ti^{1+}$ . De plus, 50% des ions métalliques formés dans ce cas possèdent une énergie supérieure à 20 eV.

Dans leurs travaux, ils observent également que le flux ionique est composé d'environ 50% de  $Ti^{1+}$ , 24% de  $Ti^{2+}$ , 23% de  $Ar^{1+}$ , et 3% de  $Ar^{2+}$  lors du pic le plus intense de la décharge (figure I.7).

En résumé, l'HIPIMS offre la possibilité de générer des plasmas fortement ionisés avec des espèces hautement énergétiques. Cette technique va ainsi favoriser le contrôle du bombardement ionique par application d'une tension de polarisation au niveau des substrats. Ainsi, l'efficacité du décapage ionique et donc l'adhérence des couches minces pourront être considérablement améliorées.

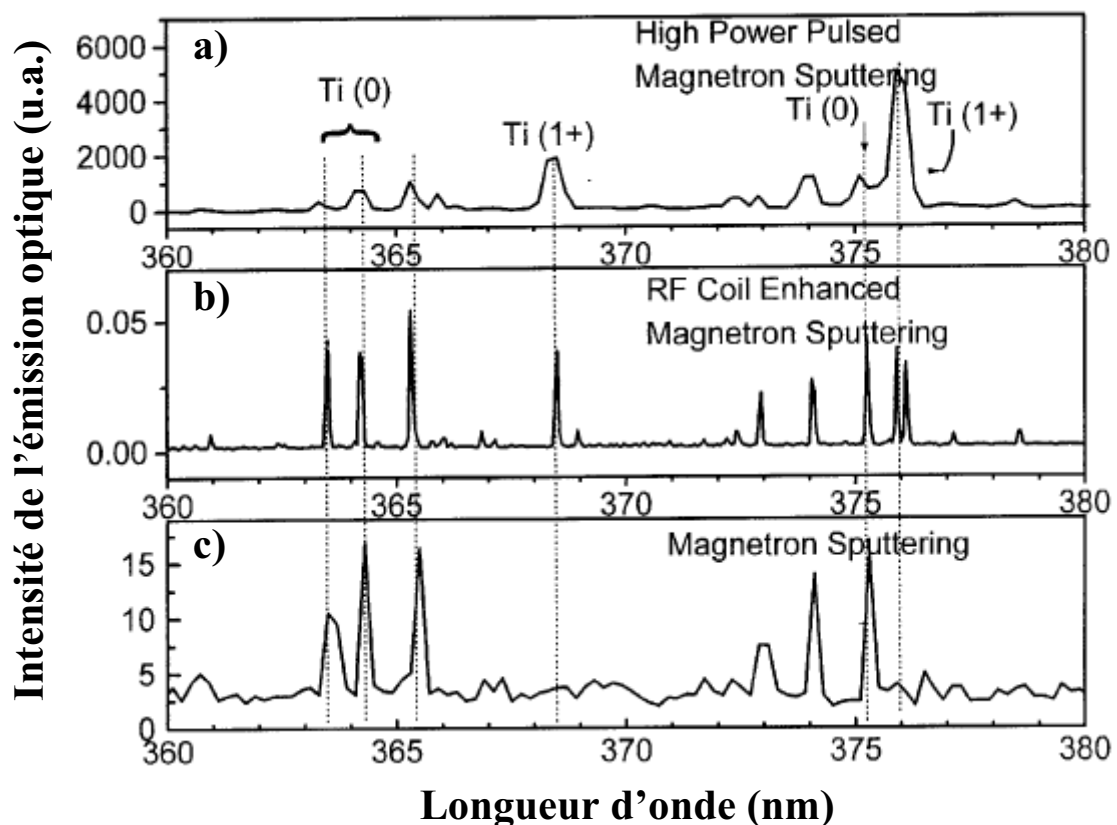


Figure I.6 : Spectres d'émission optique de plasmas produits à partir d'une cible de titane sous une atmosphère d'argon. Décharges obtenues par (a) dcMS, (b) bobine RF - dcMS et (c) HIPIMS [EHIA02].

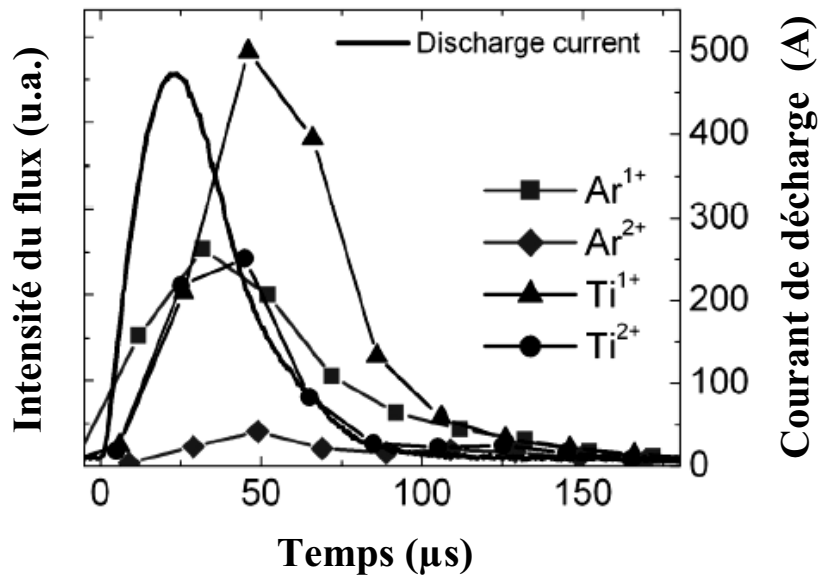


Figure I.7 : Distribution ionique du flux provenant d'une décharge HIPIMS en fonction du temps, immédiatement après l'impulsion. Pression d'argon de 0,4 Pa et cible de titane [BOHL06].

Inconvénients :

Un des points négatifs dans l'utilisation de la technologie HIPIMS est la faible vitesse de dépôt par rapport à celle atteinte en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle. Pour des puissances moyennes équivalentes, une baisse de la vitesse de dépôt de 70 à 75 % est généralement observée [SPRO04] (tableau I.2).

Tableau I.2 : Comparaison de la vitesse de dépôt de l'aluminium entre HIPIMS et dcMS [SPRO04]

Puissance (kW)	Vitesse de dépôt (nm.min <sup>-1</sup> )		Rapport HIPIMS/dcMS
	HIPIMS	dcMS	
1,0	22	70	0,31
2,0	37	179	0,25

Cette diminution s'explique en considérant trois phénomènes physiques.

- le premier, a priori élémentaire mais important, s'explique par le fonctionnement propre des ces deux techniques. En effet, en dcMS le plasma est approximativement allumé à 90 % du temps (pulse d'environ 5 μs sur une période de 20 μs pour F = 50 kHz), alors qu'en HIPIMS, c'est l'inverse (pulse de 5 μs sur une période de 2 ms pour F = 500 Hz).
- le deuxième concerne l'auto-entretien de la décharge (self-sputtering) : les ions produits par collision dans le plasma sont ré-attirés par la forte tension négative appliquée sur la cible. Ils n'arrivent donc plus en quantité suffisante sur les échantillons et par conséquent le rendement de pulvérisation diminue [DAVI04].



### I.3 Les films (Al, X) N

Cristallisés dans le réseau hexagonal compact de type wurtzite, le nitrure d'aluminium est actuellement très répandu pour des applications optiques, électriques ou encore acoustiques de part leur large bande interdite (5,9 – 6,2 eV) [BILL85, XU01], le plus grand gap de la famille des nitrures III-V. De part leur grande stabilité thermique et chimique avec une dureté intéressante, les films d'AlN se révèlent être également des candidats potentiels pour des applications mécaniques et tribologiques à haute température [MORT04, VENK06]. Largement étudié dans la littérature [SANC96, STAU94], l'AlN hexagonal compact (hc-AlN) peut se synthétiser par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle en condition réactive. Afin d'améliorer ses propriétés, son élaboration et sa synthèse par pulvérisation HIPIMS ainsi que l'ajout de métaux de transition en substitution de l'aluminium, tel que le titane, sont envisagés dans ce mémoire.

#### I.3.1 Le système Al-AlN

L'élaboration de films à base d'AlN nous conduit à étudier les principales caractéristiques de ce matériau et notamment sous sa forme massive. Avant d'envisager sa synthèse par pulvérisation cathodique magnétron, il est intéressant de lister les données relatives à ce produit.

Néanmoins, il faut faire extrêmement attention au fait que les caractéristiques du nitrure d'aluminium à l'état massif sont déterminées à l'équilibre thermodynamique, contrairement au film, de faible épaisseur (quelques micromètres), élaboré hors équilibre thermodynamique.

##### I.3.1.1 Propriétés des matériaux massifs

Le diagramme de phase Al-AlN, dans des conditions d'équilibre thermodynamique, est relativement simple. Il est constitué d'un seul composé défini: l'AlN (**figure I.9**), composé stable et non toxique normalement transparent et incolore [DAGD05].

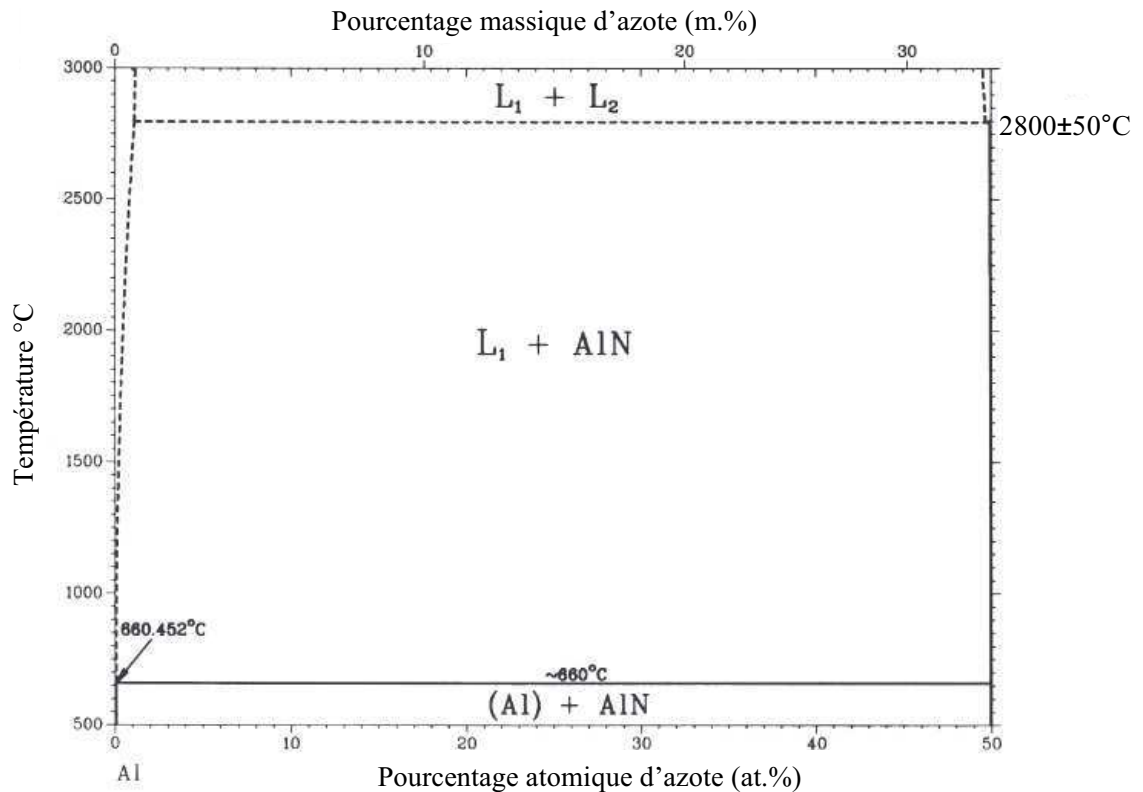


Figure I.9 : Diagramme de phase du système Al-AIN [MASS90]

Dans des conditions normales de pression et de température, le nitrure d'aluminium cristallise sous la forme hexagonale de type wurtzite, appartenant au groupe P63cm [BILL85, GUET02, MEDJ05, ZHAN05]. Cette structure correspond à l'empilement de deux réseaux hexagonaux compacts avec une séquence de type  $a\alpha b\beta a\alpha b\beta \dots$  où  $a$  et  $b$  représentent les plans atomiques de l'aluminium,  $\alpha$  et  $\beta$  ceux de l'azote. Chaque atome d'aluminium est donc entouré par quatre atomes d'azote au centre d'un tétraèdre.

La structure de l'hc-AIN possède donc deux types de liaisons Al-N nommées B1 et B2 où l'énergie de liaison de B1 est relativement plus grande que celle de B2 (figure I.10). Les plans (1010) sont composés uniquement de liaisons B2 alors que les plans (0002) et (1120) comprennent les deux types de liaisons.

Dans des conditions particulières de pression et de température, le nitrure d'aluminium peut également cristalliser suivant une phase cubique face centrée offrant de meilleures propriétés mécaniques nommée zinc-blend ayant une énergie libre de 5,1-5,3 eV (phase métastable thermodynamiquement [FAN95, GOUM04, MATS06]).

L'AIN hexagonal possède une densité théorique de 3,26 g/cm<sup>3</sup>, et un point de fusion de 2760°C sous une pression de 10 MPa. Le **tableau I.3** récapitule quelques propriétés du nitrure



d'aluminium massif. Les données sont extraites de la thèse de S. Dagdad (matériau élaboré par Boostec Industries) [DAGD05] et du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) [CTTC08].

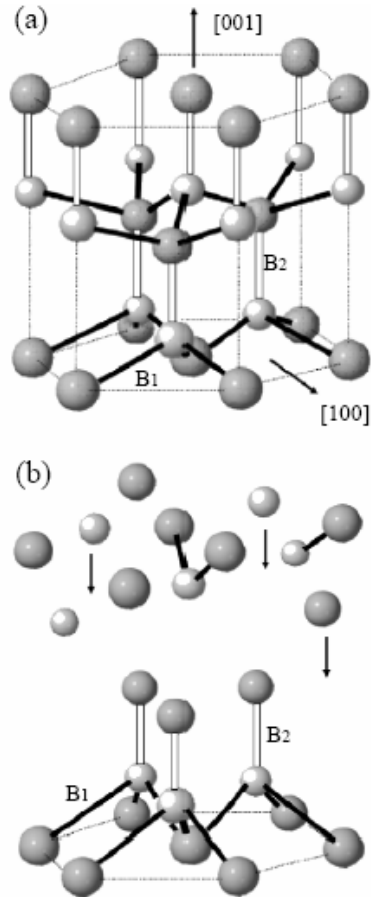


Figure I.10 : Représentations schématiques (a) de la structure wurtzite de l'AlN, (b) des molécules dans le plan (001). Les atomes d'azote (N) et aluminium (Al) sont représentés par de larges sphères (N) et petites sphères (Al) [MEDJ05]

Tableau I.3 : Propriétés principales du nitrure d'aluminium massif [DAGD05, CTTC08]

Propriétés	Valeur	Référence
Coef. de dilatation linéaire (20-400°C) (°C <sup>-1</sup> )	4,2-6,2.10 <sup>-6</sup>	DAGD05
T <sub>max</sub> utilisation (°C)	1000 (sous air)	
T <sub>max</sub> utilisation (°C)	1800 (en atmosphère non oxydante)	
Résistance à la rupture en flexion (MPa)	320	
Module d'élasticité E à 20°C(GPa)	275-330	
Micro-dureté H (GPa)	14	CTTC08
Coefficient de poisson $\nu$	0,25	
Ténacité (MPa. m <sup>1/2</sup> )	4,5	

### I.3.1.2 AlN : synthèse du revêtement - littérature

Largement étudié dans la littérature [STAU94, SANC96], le nitrure d'aluminium hexagonal compact peut être synthétisé en conditions réactives (atmosphère Ar + N<sub>2</sub>) à partir d'une cible d'aluminium. Pour ce faire, la surface de la cible doit contenir le composé céramique. Nous sommes alors dans le régime de pulvérisation du composé (RPC). En effet, dans ces travaux, B. Stauder [STAU94], montre que le signal d'émission optique de l'aluminium (raie 396,15 nm) diminue avec le débit d'azote introduit pour tendre vers une constante correspondant à une nitruration complète de la cible (**figure I.11a**). L'AlN stœchiométrique ne se forme alors que lorsque la cible est complètement nitrurée (**figure I.11b**) s'accompagnant d'une chute de la vitesse de dépôt [SANC96].

Par ailleurs, l'AlN étant un excellent isolant électrique, il est indispensable de réaliser les traitements en courant pulsé pour limiter l'apparition de micro-arcs susceptibles de détériorer la surface des échantillons (microgouttelettes, augmentation des défauts de croissance, etc.). Les travaux de thèse de F. Sanchette [SANC96] démontrent également l'intérêt d'utiliser des courants pulsés à moyenne fréquence pour améliorer l'état de surface des films. En 98, Sellers [SELL98] confirme cette solution qui permet de limiter la contamination en surface de la cible. La formation d'isolants électriques et par conséquent les phénomènes de claquage du diélectrique sont atténués.

S'il est très difficile de présenter de façon synthétique l'ensemble des résultats obtenus en termes de structure cristalline et propriétés mécaniques par les différentes équipes ayant travaillé sur l'élaboration par PVD de films minces d'AlN, on peut cependant souligner que les paramètres de maille de l'hc-AlN obtenus par Billy et al. [BILL85] sont  $a = 31,14$  nm et  $c = 48,96$  nm. En 2005, Park et al. [PARK05] annoncent une nano-dureté typique des films hc-AlN de 16,2 GPa.

Si la structure cristalline des films ainsi obtenus est généralement de symétrie hexagonale compact, Matsumoto et al. [MATS06] démontrent qu'il est également possible de former du zc-ALN par IBAD (procédé de dépôt assisté par faisceaux d'ions) avec une température d'élaboration de 500°C et une faible énergie des ions azote de 50eV. En dessous de 25 eV, ils observent la phase hexagonale compacte. En conclusion, il est noté qu'une énergie de 50 eV favorise la migration des atomes en surface.

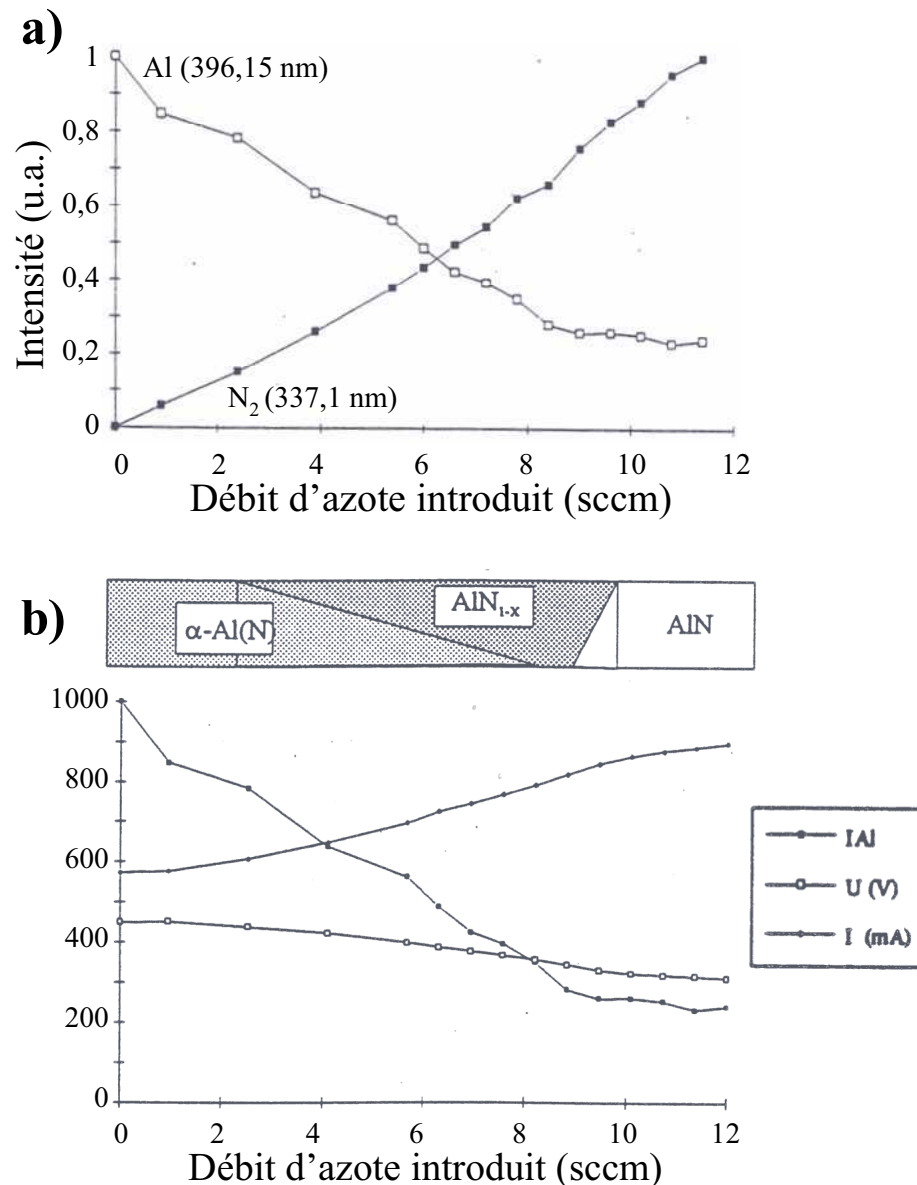


Figure I.11 : Influence du débit d'azote introduit sur [STAU94] :

- (a) l'évolution de l'intensité spectrale des raies 396,15 nm de l'aluminium et 337,1 nm de l'azote obtenues par spectroscopie d'émission optique
- (b) la composition chimique et paramètres électriques du système Al-N

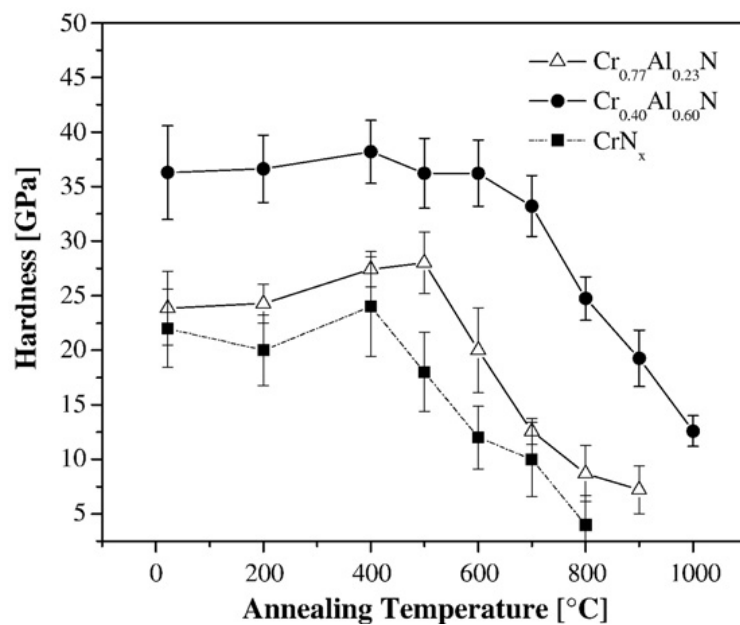
### I.3.2 Les systèmes ternaires (Al, X) N

Depuis quelques années, de nombreuses équipes de recherche travaillent sur l'intérêt d'ajouter de l'aluminium aux nitrures actuels extrêmement employés dans le domaine de l'usinage comme le CrN, le TiN ou encore le ZrN. L'objectif est de former des alliages ternaires, le plus souvent Cr-Al-N et Ti-Al-N, combinant de bonnes propriétés mécaniques à une excellente stabilité et résistance à l'oxydation à haute température via la formation d'une couche d'alumine protectrice en surface [CHEN07, JIND99]. En effet, le fait de former cette

« résistance thermique » va ainsi permettre de conserver les propriétés du film plus longtemps dans le temps sous une contrainte d'échauffement important comme c'est le cas en usinage.

La **figure I.12** illustre très bien cette propriété puisqu'elle démontre que l'ajout d'aluminium au CrN permet d'accroître considérablement la dureté du film, mais également de maintenir cette propriété à plus haute température [LIN08] (400°C pour le CrN contre plus de 600°C pour un AlCrN à forte teneur en aluminium). Dans le cas des alliages Al-Ti-N, il est même stipulé que la dureté augmente avec l'apport en aluminium jusqu'à un rapport métallique de 50%. Au-delà, la dureté chute considérablement avec l'apparition de la structure hexagonale de type wurtzite de l'AlN [PALD03, ZHOU99] (**figure I.13**).

D'autres exemples peuvent être cités tel que les alliages Zr-Al-N [SANJ06] où les bénéfices de l'aluminium se retrouvent également.



**Figure I.12 : Dureté de films CrN<sub>x</sub>, Cr<sub>0,40</sub>Al<sub>0,60</sub>N, Cr<sub>0,77</sub>Al<sub>0,23</sub>N en fonction de la température de recuit . Les échantillons sont élaborés par « closed field unbalanced magnetron sputtering » sous atmosphère Ar + N<sub>2</sub> [LIN08]**

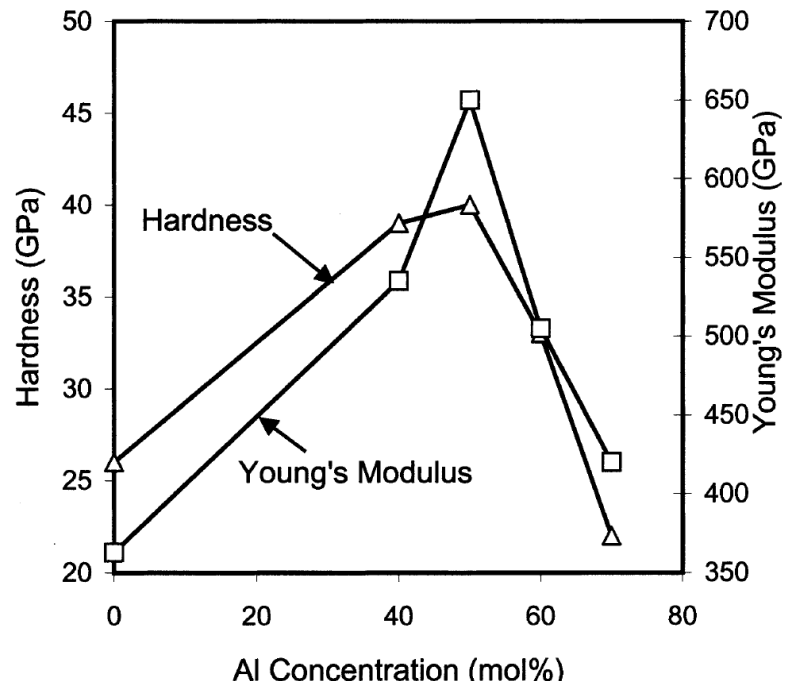


Figure I.13 : Dureté et module de Young de films  $(Ti_{1-x}, Al_x)N$  en fonction de la concentration en aluminium (x) [PALD03, ZHOU99]

## I.4 Dispositif expérimental : description du matériel, des conditions expérimentales et des moyens de caractérisation

### I.4.1 Dispositif expérimental

#### I.4.1.1 Enceinte de pulvérisation et périphériques de contrôle

Les revêtements ont été élaborés dans un réacteur Balzers 640 R de format industriel (650 litres). Le groupe de pompage se compose d'une pompe à palette pour le pompage primaire et d'une pompe à diffusion pour le pompage secondaire, permettant d'atteindre un vide limite de  $5-6 \cdot 10^{-6}$  mbar. L'enceinte est équipée de deux cathodes rectangulaires verticalement opposées constituées de magnétrons équilibrés. Les cibles, de  $128 \cdot 254 \text{ mm}^2$ , assurent l'étanchéité du dispositif refroidi par circulation d'eau (refroidissement direct).

Alimentées par des générateurs DC pulsé (Pinnacle +) et HIPIMS (Sinex 3.0), fournis respectivement par les sociétés Advanced Energy et Chemfilt, les cibles sont positionnées à environ 14 cm des échantillons. Ceux-ci sont montés sur un arbre tournant, relié à un système de polarisation continue (générateur MDX 10 kW – Advanced Energy), possédant une vitesse de rotation de  $18 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$  afin d'obtenir une meilleure homogénéité des films ainsi élaborés.

Une fibre optique est disposée à environ de 2 cm des échantillons afin de visualiser le flux ionique reçu par les substrats par spectrométrie d'émission optique. Des sondes de courant et de tension sont également ajoutées au voisinage de la source HIPIMS et des échantillons pour contrôler les paramètres électriques de la décharge et le courant admis sur les échantillons.

L'ensemble du dispositif est décrit sur la **figure I.14**.

Les essais s'effectuent à partir d'une cible d'aluminium A5, d'une cible pure de titane dans une atmosphère contrôlée d'argon et d'azote introduite à l'aide de débitmètres massiques.

La tension de la décharge HIPIMS est mesurée à l'aide d'une sonde de tension pour oscilloscope GE 3421 de GMW (Gossen, Muller et Weigert). Elle admet une tension maximale de  $2 \text{ kV}_{\text{DC+AV}_{\text{max}}}$  avec une bande passante de 150 MHz, un temps de montée de 2,3 ns et une impédance d'entrée de  $50 \text{ M}\Omega$ .

Le courant de la décharge HIPIMS et le courant arrivant sur les substrats sont observés grâce à des pinces ampèremétriques C35<sub>N</sub> (intensité de décharge) et E3N de CHAUVIN-ARNOUX

(courant reçu par les échantillons). Elles fonctionnent en courant AC et AC/DC avec une intensité moyenne maximale admissible de 2000 A et de 100 A, respectivement et une fréquence d'échantillonnage de 100 kHz. Equipées d'un connecteur BNC, elles se raccordent aisément à un oscilloscope (sortie 10-100mV/A).

Le contrôle du plasma est effectué par un spectromètre d'émission optique Scientific Spectra-Pro 500i équipé d'une caméra CCD et relié à une fibre optique en verre. L'acquisition des spectres se réalise sous le logiciel Ropper-scientific. La calibration du logiciel est basée sur l'émission optique de l'argon excité (696,543 et 763,51 nm). L'interprétation des spectres se fera uniquement qualitativement dans ces travaux.

Dans tous les cas, la pression de l'enceinte est contrôlée par des jauge de type Peening Edwards (vide primaire et vide limite). La pression partielle est observée à l'aide d'une jauge de type M.K.S. Baratron.

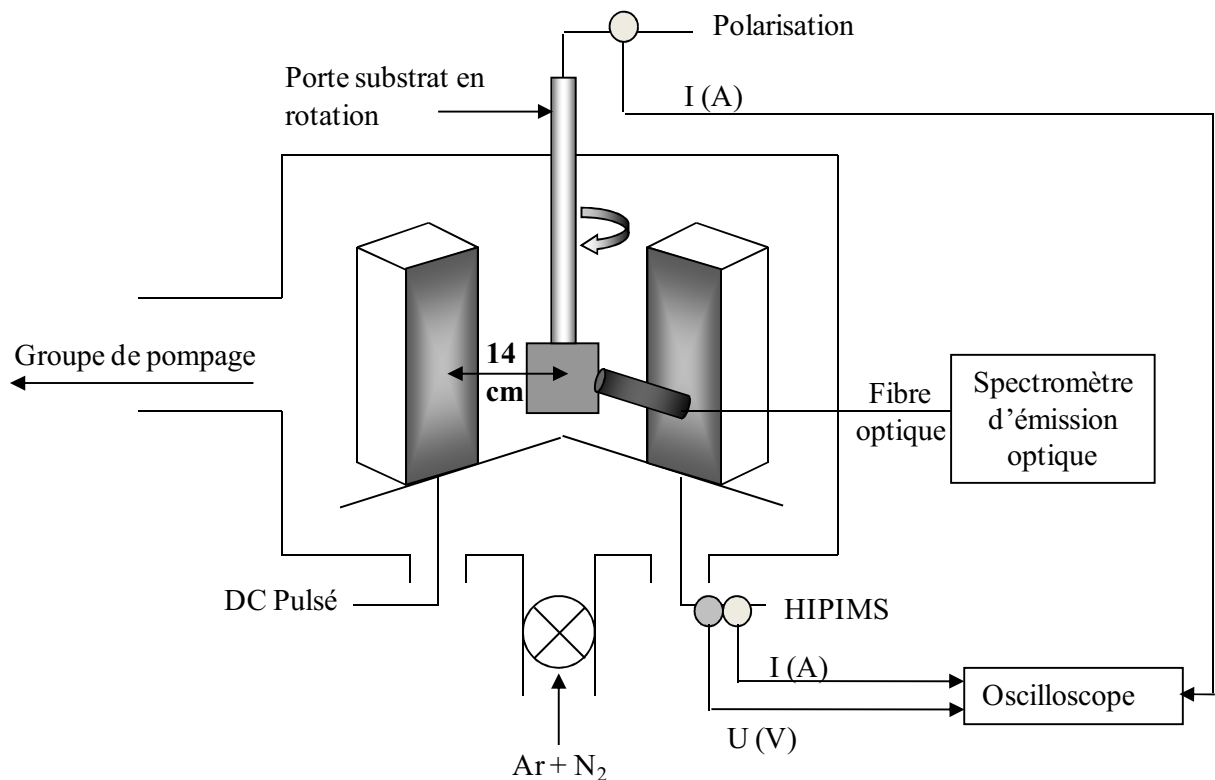


Figure I.14 : Schéma du dispositif expérimental

#### I.4.1.2 Choix des substrats et préparation

Plusieurs natures de substrats sont employées en fonction du type de caractérisation à effectuer. Des pions en acier inoxydable austénitique 304L, des wafers de silicium dopés au bore ou encore des lames de verre prêtes à l'emploi sont utilisés pour les analyses chimiques

et structurales. Le silicium est également employé comme clinquant pour la mesure des contraintes résiduelles. Il est important de préciser, de par leur nature différente, que le comportement des clinquants de silicium sera pour être quelque peu différent de celui du métal lorsqu'ils seront en présence d'une polarisation.

Pour les caractérisations mécaniques et tribologiques et compte tenu des applications potentielles dans le domaine des outils de coupe, des pions d'acier AISI M2 traités thermiquement (62 HRc) sont employés. Ces derniers sont issus de barreaux non traités afin de faciliter leur préparation. Après tronçonnage, ils subissent une chauffe maintenue à 1180°C pendant 12 minutes suivie d'une trempe dans un bain d'huile à 50°C. Deux revenus à 550°C pendant 2h sont ensuite effectués afin d'atteindre la dureté finale de 62 HRc. Pour terminer, les échantillons à vocation tribologique sont soumis à un décapage mécanique composé d'une phase de pré-polissage au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 1000-1200 µm. et d'une phase de finition au feutre avec de la pâte diamantée jusqu'à obtention d'un effet miroir (6, 3 et 1 µm).

Dans tous les cas, peu avant leur mise en place dans l'enceinte de pulvérisation, ils sont dégraissés à l'eau savonneuse puis à l'alcool.

## **I.4.2 Conditions expérimentales**

### **I.4.2.1 Paramètres électriques généraux en présence d'une décharge HIPIMS / optimisation de l'adhérence**

Trois configurations magnétiques (CM) ont été utilisées afin d'évaluer leur influence sur les caractéristiques de la décharge et l'efficacité du décapage ionique par HIPIMS. Deux d'entre elles ont été développées (CM1 et CM2) spécialement pour l'étude. La troisième correspond au magnétron fourni avec la machine Balzers (CMB) qui fera office de référence. La position des aimants composant de manière générale les magnétrons CM1 et CM2 est exposée en **figure I.15**. Entre ces deux combinaisons, seule la masse magnétique du centre est modifiée. Dans cet objectif, l'influence de la nature des aimants (ferrites ou néodyme-fer-bore) et de leur nombre a été étudiée.



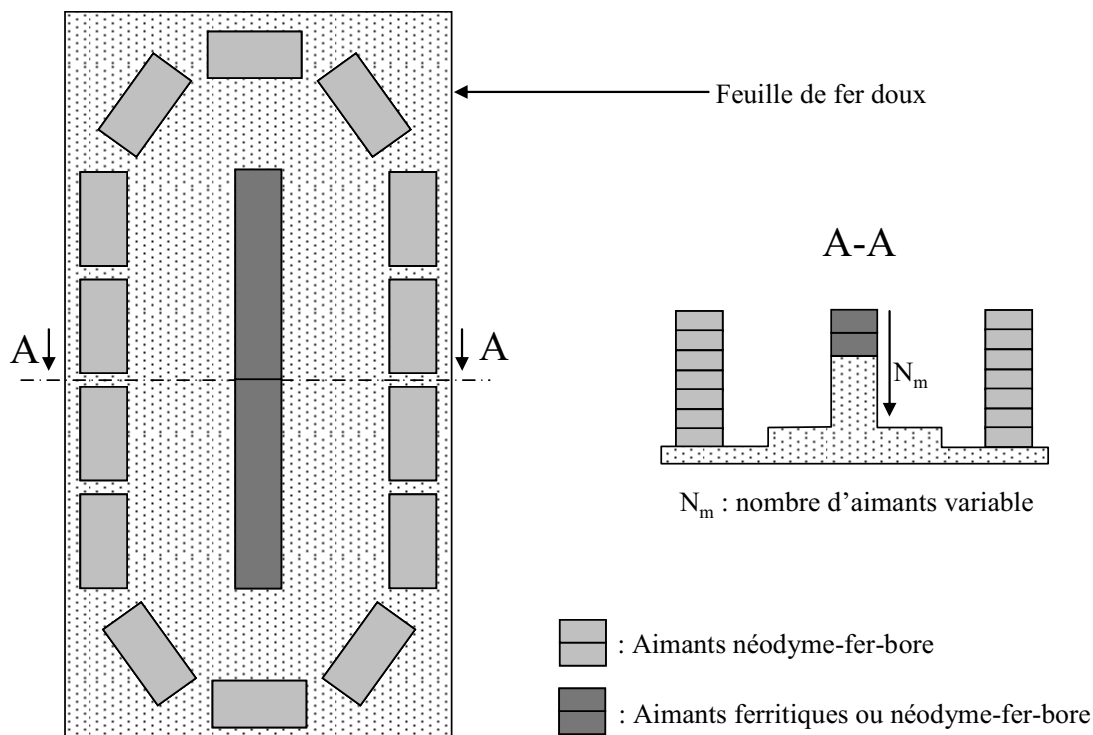
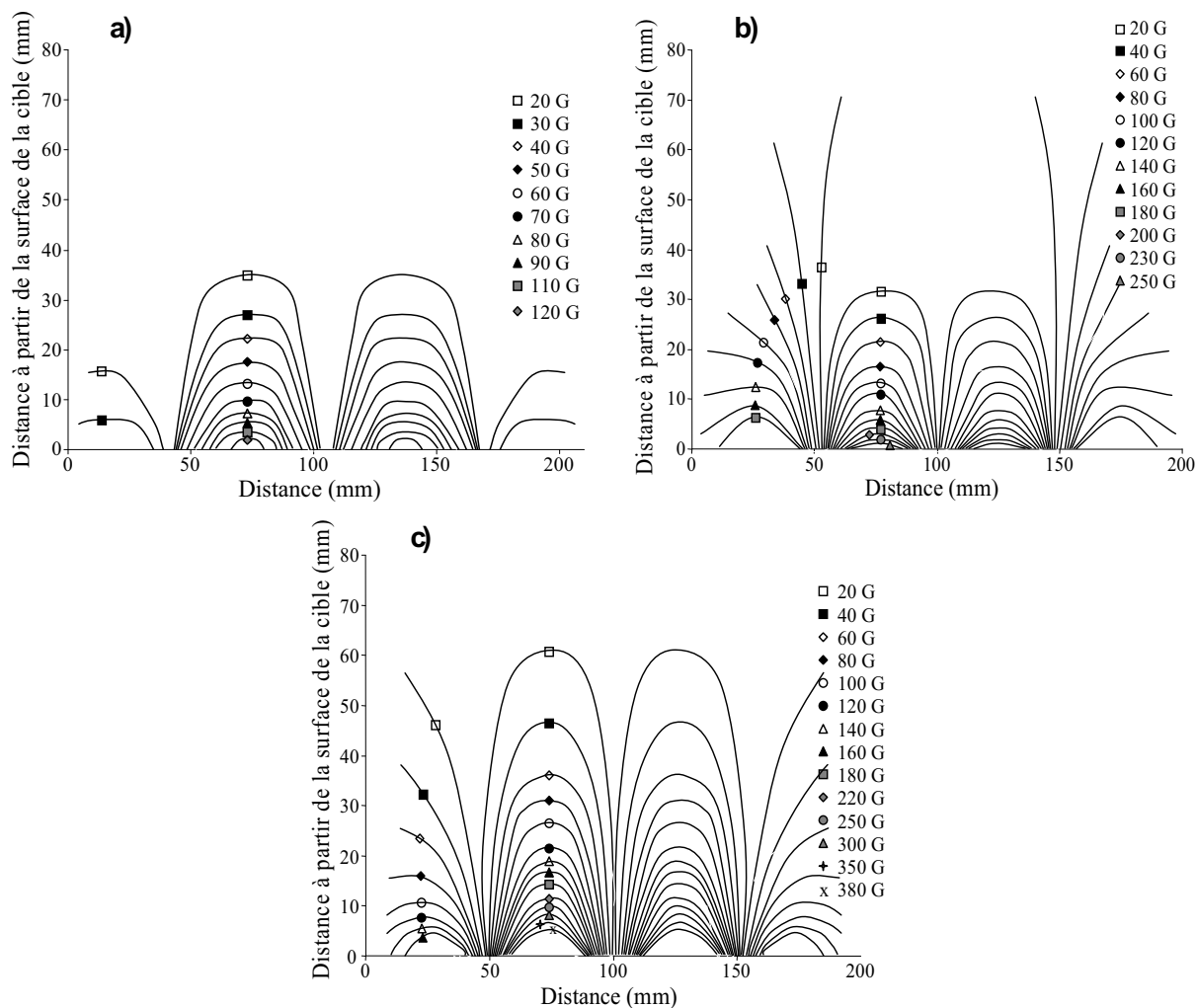


Figure I.15 : Représentation schématique de la position des aimants dans la cathode

La configuration magnétique est observée à partir d'un gaussmètre instrumenté développé au sein du laboratoire. Il est constitué d'un capteur Honeywell à effet hall de + ou - 1000 G (référence : SS94A2C), d'une platine de translation linéaire motorisée suivant l'axe des x avec 4  $\mu\text{m}$  de précision et manuelle suivant l'axe des z, le tout commandé par un logiciel d'acquisition développé sous Labview.

La **figure I.16** présente la distribution des lignes de champ pour chaque configuration étudiée suivant la coupe A-A (**figure I.15**) en fonction de la distance perpendiculairement à la surface de la cible avec  $d_0 =$  surface de la cible. Sur la **figure I.16a**, on observe clairement une configuration dite équilibrée correspondant à CMB. Pour les **figures I.16b** et **I.16c** (CM1 et CM2), le fait de remplacer les aimants extérieurs et intérieurs par des aimants permanents en ferrite ou en Nd-Fe-B permet d'augmenter le champ magnétique moyen comparé à celui de CMB. En effet, celui-ci passe au maximum de 120 G pour CMB à environ 250 G pour CM1, et atteint finalement 380 G pour CM2. Si l'on détaille plus attentivement la **figure I.16b**, on observe une configuration déséquilibrée sur les bords extérieurs du magnétron. Enfin, la **figure I.16c** montre que 8 aimants placés au centre (CM2) tendent à rééquilibrer le magnétron avec une zone centrale intense, améliorant l'étendue des lignes de champ à 60 mm de la surface de la cible contre 30 mm pour la configuration CM1.



**Figure I.16 : Distribution du champ magnétique en fonction de la distance pour les 3 configurations :**  
**a) référence Balzers (CMB),**  
**b) 2 aimants ferritiques placés au centre (CM1),**  
**c) 8 aimants Nd-Fe-B placés au centre, (CM2).**  
**Pour les configurations CM1 et CM2, les aimants formant l'extérieur du magnétron ont été remplacés par des Nd-Fe-B dans chaque cas.**

Pour chaque combinaison, le plasma (OES), la décharge (courant – tension), et le courant récupéré sur les échantillons sont étudiés en fonction de plusieurs paramètres à l'aide de sondes. Les effets de la pression partielle d'argon, de la tension imposée au générateur, et de la puissance de polarisation avec une cible de titane sont ainsi observés. Le temps de pulse ( $T_{ON}$ ), et la nature de la cible sont fixés :  $T_{ON} = 200 \mu s$ , cible de titane.

N.B. : l'aluminium n'est pas employé ici en raison de son faible taux d'ionisation (9,5 %) comparé à celui du chrome (30 %) ou encore du titane et du cuivre (70%) [CHRI04, DEKO03, EHIA03, BOHL06, HELM06].

Le **tableau I.4** résume les conditions d'expérimentations.

Tableau I.4 : Conditions expérimentales de l'étude

<b>Substrat</b>	Acier M2 traité
<b>Pression partielle d'argon (<math>P_{Ar}</math>)</b>	0,27 à 0,95 Pa
<b>Tension HIPIMS (V)</b>	$\approx$ -300 à -800 V
<b>Pulses HIPIMS</b>	200 $\mu$ s, 200 à 600 Hz
<b>Polarisation DC des échantillons</b>	Flottant* ou -1000 V
<b>Distance cible-substrats (<math>d_{c-s}</math>)</b>	140 mm

\* Le potentiel flottant ( $U_f$ ) est de +0,9 V lorsque le générateur de la cible de titane est en mode HIPIMS et de +1,45 V en mode DC.

Dans l'objectif d'étudier les propriétés structurales ainsi que l'efficacité du décapage sur l'adhérence des films en fonction de la configuration magnétique, trois revêtements de TiN ont été élaborés à partir des magnétrons CMB (TiN<sub>CMB-A</sub> - TiN<sub>CMB-B</sub>) et CM1 (TiN<sub>CM1</sub>). Les conditions d'expérimentations, c'est-à-dire de la décharge HIPIMS sur la cible de titane et les configurations de polarisation sont résumées dans le **tableau I.5**. La seule différence concerne l'incorporation de l'azote dans l'enceinte pendant la synthèse du TiN, amenant à de légères variations des caractéristiques de la décharge. A noter également que le débit d'azote introduit est adapté dans chaque cas en fonction des caractéristiques de la décharge pour former des dépôts de TiN stœchiométriques.

Tableau I.5 : Paramètres de pulvérisation principaux employés pour le décapage et l'élaboration du TiN

Configuration magnétique	CMB		CM1
	A	B	
<b>DECAPAGE IONIQUE (15 min.)</b>			
<b><math>P_{Ar}</math> (Pa)</b>	0,35		
<b>HIPIMS discharge</b>	450 V, 600 Hz, 200 $\mu$ s		
<b>Polarisation des substrats (V)</b>	-1000		
<b>Intensité ionique maximale aux substrats (A)</b>	0,50		2,2
<b>SYNTHESE du TiN (2 h)</b>			
<b><math>P_{Ar}</math> (Pa)</b>	0,29		
<b><math>P_{N_2}</math> (Pa)</b>	$7,10^{-3}$	$8,10^{-3}$	$4,10^{-3}$
<b>Décharge HIPIMS</b>	700 V, 600 Hz, 200 $\mu$ s		
<b>Polarisation des substrats (V)</b>	flottant		
<b><math>I_{inst}</math> de la décharge HIPIMS (A)</b>	44		296
<b>Intensité ionique maximale aux substrats (A)</b>	<b>0,2</b>		<b>0,7</b>

### I.4.2.2 Synthèse de l'Al-N en DC et HIPIMS

Les films sont préparés à partir d'une cible d'aluminium A5 sous une atmosphère d'argon – azote sur lames de verre dégraissées et polies et sur substrats en acier rapide (520 HV  $\approx$  50 HRC) avec le réacteur et le matériel précédemment présentés. Le porte échantillon est mis en rotation avec une vitesse d'environ 18 tr.min<sup>-1</sup> (nécessaire pour la suite de l'étude). Le magnétron utilisé ici correspond au CMB, magnétron de référence fourni avec le dispositif. Les essais sont divisés en deux parties. La première série permet de déterminer la transition métal - céramique du système Al-AlN. La deuxième vise à la réalisation de revêtements stœchiométriques relativement épais (environ 2-2,5  $\mu$ m) pour effectuer des mesures de nano dureté instrumentée. Des films d'hc-AlN seront également élaborés par HIPIMS afin de comparer les deux procédés.

Tableau I.6 : Paramètres principaux de pulvérisation

ETAPE 1		
<b>Pré-pulvérisation de la cible</b>	Durée	1 min
	Paramètres électriques	1,5 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz
<b>Pulvérisation</b>	Durée	30 min
	Paramètres électriques	3 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz
	Pression partielle d'argon	0,27 Pa
	Pression partielle d'azote	0 à 0,035Pa
ETAPE 2		
<b>Décapage ionique</b>	RF 300 W ( $\approx$ 450/500 V) pendant 15 min	
<b>Pulvérisation</b>	Durée	Pour obtenir une épaisseur d' $\approx$ 2-2,5 $\mu$ m dcMS : 3h HIPIMS : 2h
	Paramètres électriques	dcMS : 3 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz HIPIMS : 1000 V, 100 $\mu$ s, 600 Hz
	Pression partielle d'argon	0,27 Pa
	Pression partielle d'azote	dcMS : 0,035 Pa HIPIMS : 0,05 Pa

Lors de la phase n°1, les expérimentations se déroulent sous atmosphère d'argon pur avec un débit de 90 sccm, soit une pression partielle de 0,27 Pa. Au cours de cette session, les paramètres électriques sont fixés (suivant une étude exploratoire) à 3 A en courant pulsé. Préalablement, la cible d'aluminium est pré-pulvérisée pendant 1 minute. Dans le but d'établir le domaine de composition du système Al-AlN et d'identifier les paramètres de pulvérisation

nécessaires à l'obtention de films stœchiométriques, la pression partielle d'azote évolue de 0 à 0,035 Pa.

Ensuite, au cours de la phase n°2, les échantillons sont décapés par radiofréquence à 300 W pendant 15 minutes sous une pression d'argon de 0,27 Pa. La cible d'aluminium est pré-pulvérisée brièvement pendant le décapage ionique des échantillons. L'azote est introduit en fin de décapage, avant arrêt de la radiofréquence pour laisser croître le dépôt.

Toutes les conditions expérimentales sont décrites dans le **tableau I.6** ci-dessus.

#### I.4.2.3 Synthèse de films (Al,Ti)N par co-pulvérisation hybride dcMS/HIPIMS

Une fois les conditions d'élaboration de l'AlN hexagonal compact définies (cf. chapitre 3) et les conditions de décapage nécessaires identifiées (cf. chapitre 2), deux séries d'expériences ont été mises au point durant lesquelles l'AlN est synthétisé par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle et où le titane est incorporé par HIPIMS. Ces essais ont pour but dans un premier temps, de comprendre le fonctionnement du générateur pulsé à haute puissance. Dans un second temps, ceci va également nous permettre d'observer et de déterminer l'influence de certains paramètres électriques, comme la tension de décharge HIPIMS sur le titane ou la polarisation des échantillons, sur les propriétés chimiques, structurales et mécaniques des films (Al, Ti) N.

Les conditions sont résumées dans le **tableau I.7**.

**Tableau I.7 : Conditions expérimentales employées lors de l'élaboration de films (Al,Ti)N**

DECAPAGE IONIQUE		
<b>Durée</b>	15 min	
<b>Paramètres électriques</b>	Cible Ti (HIPIMS) : 700 V, 200µs, 600 Hz Echantillon : -1000 V	
<b>Pression partielle d'argon (Pa)</b>	0,3	
PULVERISATION		
	<b>Décharge HPIMS sur Ti</b>	<b>Polarisation des échantillons</b>
<b>Durée</b>	3 h 30	6 h
<b>Paramètres électriques</b>		
Al (dcMS)	3 A, 5 µs, 50 kHz	2 A, 5 µs, 50 kHz
Ti (HIPIMS)	300 à 900 V, 200 µs, 600 Hz	690 V, 150 µs, 600 Hz
<b>Pression partielle d'argon (Pa)</b>	0,27	0,27
<b>Pression partielle d'azote (Pa)</b>	0,035	0,035

### I.4.3 Techniques de caractérisation

#### I.4.3.1 Caractérisations chimiques et structurales - mesure d'épaisseur

Les moyens d'analyses physico-chimiques et structurales employés pour caractériser les films sont les suivants :

- propriétés chimiques:
  - la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'une sonde de microanalyse X (EDS-Energy Dispersive Spectroscopy) (JEOL JSM-5800 LV)
  - la microsonde électronique de Castaing (EPMA-Electron Probe Micro Analysis) (CAMECA SX-50)
- propriétés structurales: la diffraction des rayons X (DRX) (BRUKER D8 Focus) et la microscopie électronique en transmission (MET – microscope Philips CM20)
- épaisseur et morphologie: le MEB et la profilométrie 3D (ALTIMET - Altisurf500)
- contraintes internes: la profilométrie 3D (pour la mesure du rayon de courbure et l'utilisation de la méthode de Stoney)

##### I.4.3.1.1 Caractérisation chimique

La composition chimique des films est estimée/mesurée soit par EDS soit par EPMA.

Dans un premier, de part la difficulté à quantifier l'azote par EDS, la microanalyse X est utilisée uniquement dans le but de définir le rapport métallique des différents éléments présents dans les dépôts. Les mesures sont réalisées à partir d'un détecteur au germanium avec une tension d'accélération de 10 keV et un grossissement de 1000. Les calibrations sont effectuées à partir d'échantillons étalons d'alumine ( $Al_2O_3$ ), et de titane pur.

La mesure quantitative de la composition des films par EPMA (CAMECA SX-50) a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec le centre CEMUC (Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra) de l'Université de Coimbra (Portugal), et plus particulièrement grâce à l'aide de M. A. Cavaleiro et de M. J.C. Oliveira.

Les mesures sont calibrées à partir d'étalons standards d'Al, Ti et BN et réalisées avec une tension d'accélération de 15 keV. Par ailleurs, le logiciel de traitement des données prend en compte le problème de superposition des pics de titane et d'azote.

1.4.3.1.2 Caractérisation structurale et taille de grains

La structure cristalline des films obtenus nous est donnée par DRX. Les mesures sont réalisées à partir d'un diffractomètre équipé d'une source  $K_{\alpha}$  Cobalt de longueur d'onde 0,178897 nm :

- en incidence fixe  $4^{\circ}$  avec une fente de 0,1 mm et d'un détecteur avec une fente de 8 mm pour les films AlN
- en configuration  $\theta - 2\theta$  avec une fente de 0,6 mm et d'un détecteur avec une fente de 8 mm pour les autres films.

En raison de la fluorescence du chrome et du titane liée à la longueur d'onde du rayonnement incident, un filtre de nickel est utilisé afin de s'affranchir de ce phénomène. Les spectres de diffraction sont ensuite traités pour éliminer le bruit de fond et l'influence des raies  $K_{\alpha 2}$ .

La taille des grains peut ensuite être calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer (1) avec un facteur k de 0,89 et une ouverture machine s définie en fonction de la position des pics (**tableau I.8**).

$$t = \frac{k \times \lambda}{\cos \theta \times \sqrt{H^2 - s^2}} \quad (1)$$

Avec :

- H : largeur à mi-hauteur (rad)
- $\theta$  : position du pic (rad)

**Tableau I.8 : Ouverture machine du diffractomètre Focus D8**

$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	s ( $^{\circ}$ )
29,788	0,048
41,051	0,049
81,252	0,074

Afin d'apporter des informations complémentaires, des analyses par microscopie électronique en transmission sont également mises en œuvre. Elles ont été réalisées en collaboration avec Mme Valérie Brien, chargée de recherches CNRS du laboratoire LPMIA (Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications) de Nancy, UHP. La tension d'accélération est posée à 200 kV. L'indexation des clichés de diffraction des électrons en sélection d'aire se calcule ensuite à l'aide du rapport  $d_i/d_1$  où  $d_i$  correspond à la distance interréticulaire de la raie de diffraction i et  $d_1$  à celle de la première que l'on compare ensuite à ceux fournis par la fiche JCPDS 00-025-1133.

#### 1.4.3.1.3 Morphologie et épaisseur

La morphologie des revêtements est identifiée par observation du faciès de rupture des films déposés sur wafer de silicium avec un microscope électronique à balayage. Ensuite, avec un fort grossissement (x15000 ou x20000) on vient directement estimer la valeur moyenne de l'épaisseur. Pour chaque estimation, 3 mesures sont réalisées.

Dans certains cas, lorsque la rupture fragile est inenvisageable ou difficile à mettre en œuvre, nous avons eu recours à la profilométrie 3D pour mesurer la hauteur de marche de nos dépôts.

#### 1.4.3.2 Caractérisations mécaniques et stabilité thermique

L'emploi de films minces pour améliorer les propriétés superficielles d'outils de coupe doit répondre à certaines attentes en termes de propriétés mécaniques et de stabilité thermique. Pour caractériser ces revêtements, on fait appel à des techniques destructives comme l'indentation normale sous faible et forte charge, le test de rayure mono ou multi passes à charges croissante ou constante, ou encore le test d'impacts répétés faisant intervenir des sollicitations le plus souvent jusqu'à rupture complète du film. Les informations sont obtenues par observation ultérieure des déformations et autres endommagements survenus après sollicitation mécanique (traces d'indentation, rayures, fissures, écailles, cloques, etc.). Ces observations sont effectuées à l'aide d'un microscope optique LEICA – DMRM équipé d'une caméra TriCCD (Sony) connectée au logiciel d'acquisition et de stockage d'images LEICA – IM1000.

##### 1.4.3.2.1 Contraintes internes des films

Les contraintes internes des films sont estimées à partir de la formule simplifiée de la relation de Stoney (2) (étude de la flèche). Pour ce faire, des clinquants de silicium d'épaisseur 280  $\mu\text{m}$  orientés (111) sont introduits dans la machine pendant les expériences. La flèche  $h$  est ensuite mesurée par profilométrie 3D équipée d'un capteur optique de 300  $\mu\text{m}$  de débattement. Pour chaque mesure, une longueur de palpement  $L$  de 10 mm est choisie.

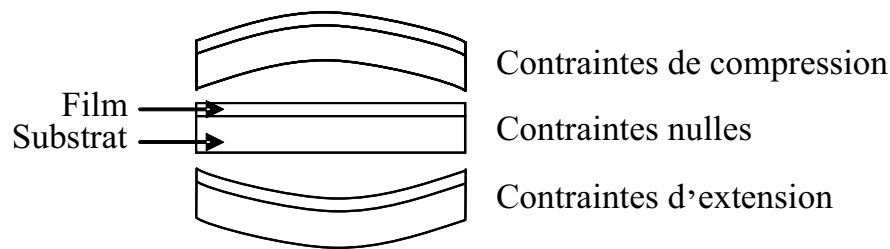
$$\sigma = \frac{E_s \times e_s}{6(1 - \nu_s) \times e_d \times R_c} \quad \text{où} \quad \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} = 180,5 \text{ GPa} \quad \text{et} \quad R_c = \frac{L^2 + h^2}{4h} \quad (2)$$

Avec :

- substrat :  $e_s$  (épaisseur),  $E_s$  (module de Young),  $\nu_s$  (coefficient de Poisson)
- $e_d$  : épaisseur du dépôt
- $R_c$  : rayon de courbure du clinquant



Par ailleurs, en fonction de la courbure du clinquant, on peut déterminer la nature des contraintes, c'est-à-dire si ce sont des contraintes de compression ou d'extension (**figure I.17**).



**Figure I.17** : Schématisation de la courbure des clinquants en fonction des contraintes internes d'un dépôt

#### *1.4.3.2.2 Adhérence*

L'adhérence d'un couple film-substrat se traduit par l'énergie nécessaire à fournir pour les dissocier. Celle-ci dépend des propriétés intrinsèques de l'interface mais sa mesure est généralement biaisée par les techniques même de mesure. Difficilement accessible, elle est cependant cruciale pour garantir une bonne tenue mécanique du revêtement sur le substrat qu'il doit protéger des sollicitations externes.

Il existe de nombreux tests d'adhérence qui ne sont pas toujours facilement applicables afin de caractériser les couches minces (l'essai de traction, l'emboutissage, ou encore le pliage qui nécessitent des échantillons volumineux).

Pour notre étude, nous nous sommes orientés sur deux méthodes empiriques, fournissant des informations globales sur la tenue des revêtements et permettant d'effectuer une bonne discrimination. Les techniques d'indentation sous forte charge (ou test Mercedes) et de scratch test (ou test de la rayure) seront employées.

La première, extrêmement facile à mettre en place, a vu le jour au sein de grandes marques de constructeurs automobiles. En cours de normalisation, elle permet d'identifier rapidement le niveau d'adhérence en fonction des modes d'endommagements présents. Les films et leur fragilité sont ainsi classés en fonction du type d'écaillage rencontré (adhésif – cohésif) et de la nature des fissures (radiales – tangentielles) présentes. Par exemple, lorsque l'échantillon après indentation ne présente pas ou peu de fissures radiales et aucun écaillage, on dit que son niveau d'adhérence est excellent. Celui-ci est noté H0. A l'inverse, si le film présente de nombreux endommagements son niveau d'adhérence est dit inacceptable et il est noté H6 [VIDA03].

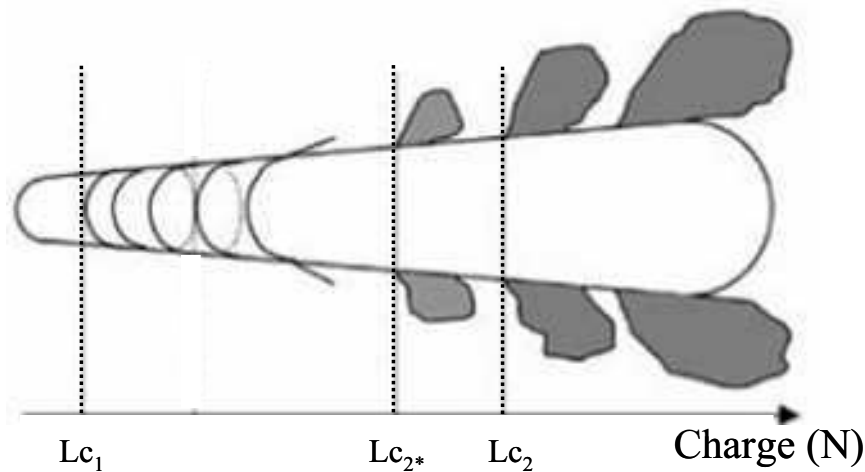
En règle générale, la charge appliquée est de 150 kgf [MAXW01, VANL03, ALDR05]. Cependant lorsque le substrat est trop mou, les sollicitations imposées par une telle charge deviennent trop importantes. On observe ainsi les déformations et les endommagements du substrat et non ceux du revêtement. Une nouvelle norme est donc en cours afin de prendre en compte la nature et la dureté du substrat.

On peut également s'appuyer sur les travaux de Lai et al. ou encore de Rother et al. [LAI96, ROTH96] qui présentent des résultats d'indentation normale sous forte charge dans le but de quantifier le niveau d'adhérence de films minces sur outils de coupe.

L'adhérence des couches est donc visualisée essentiellement par indentation normale à forte charge (150 kgf) à l'aide d'une colonne de dureté TESWELL DIA-TESTOR 2RcS équipée d'un indenteur Rockwell. Les empreintes ainsi formées sont ensuite observées par microscopie optique.

La deuxième méthode, le scratch test ou test de rayure permet également de mesurer les caractéristiques liées aux forces d'adhérence [LAPO01]. Développée et étudiée depuis la fin des années 90, elle présente un intérêt majeur pour la caractérisation mécanique de couches minces. Consiglio et al. [CONS98], dans leurs travaux, exposent les possibilités offertes par ce test.

Celle-ci peut être utilisée de différentes façons. Selon le mode de sollicitation sélectionné, l'information obtenue ne sera pas interprétée de la même manière. En mode mono-passe unidirectionnelle à charge croissante, le test va principalement donner les charges critiques de première fissuration ( $Lc_1$ ), d'écaillage cohésif (le substrat n'est pas visible) ( $Lc_2^*$ ) et adhésif ( $Lc_2$ ). Les principaux modes d'endommagement résultant du test de la rayure sont représentés **figure I.18**. Généralement, une fois ces charges critiques établies, il est intéressant d'effectuer des scratch tests en mode multi-passes à charge constante. Cette charge, appelée sous critique, est généralement choisie inférieure à  $Lc_1$ . La tenue en fatigue-frottement du revêtement peut ainsi être évaluée en fonction de la nature de l'indenteur, du nombre de cycles, etc.



**Figure I.18 : Représentation schématique des endommagements susceptibles d'être observés après scratch test sous charge normale croissante [HAUR03]**

Pour notre étude, les conditions expérimentales des scratch tests unidirectionnels à charge croissante sont :

- indenteur Rockwell C de 200  $\mu\text{m}$  en diamant
- vitesse de déplacement : 10 mm/min
- vitesse de chargement : 10 N/min

#### 1.4.3.2.3 Dureté et module de Young

La dureté d'un matériau est, par définition, sa capacité à résister à la déformation lorsqu'on lui impose une contrainte. Elle se détermine généralement au moyen d'essais normalisés. En fonction de l'essai, la dureté sera donnée par rapport à la trace laissée par la déformation plastique dans la matière. Elle se détermine notamment par rapport au diamètre de l'empreinte (essai Brinell) ou de la diagonale (Vickers) ou encore par l'enfoncement rémanent du pénétrateur (Rockwell) selon des formules bien définies [PERT03, FRAN05].

Cependant, lorsqu'il s'agit d'obtenir la dureté d'une couche mince ces techniques sont peu adaptées, notamment en terme de charge appliquée. En effet, l'influence du substrat devient trop importante et il est nécessaire de s'en affranchir pour mesurer la dureté intrinsèque du revêtement et non une dureté composite. Généralement, on considère que l'on doit vérifier la formule 3 [CAI95], c'est-à-dire :

$$e_{\text{film}} < h/10, \text{ avec } h = \text{profondeur de pénétration}, \quad (3)$$

afin d'obtenir une valeur de dureté cohérente, ce qui implique de faibles charges de pénétration non disponibles sur certains matériels.

Oliver et Pharr [OLIV92] ont mis en place une méthode de mesure des propriétés mécaniques intrinsèques des films minces par indentation sous très faible charge, plus généralement nommée nanoindentation. Cette technique permet d'obtenir la dureté d'une couche mince, mais également d'en déduire son module de Young.

A l'aide d'un nanoindenteur instrumenté (NHT, Nano Hardness Tester), équipé généralement d'un indenteur Berkovich, la dureté et le module de Young seront déterminés à partir de la courbe charge = f (déplacement) d'après le modèle de Oliver et Pharr [OLIV92, PHAR98].

La dureté et le module de Young des films élaborés durant cette étude sont mesurés par nanoindentation instrumentée dans un laboratoire extérieur à l'ENSIL (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges - France) en collaboration avec Mme Christelle TIXIER. Les échantillons ont été testés en charge croissante à partir d'un nano-duromètre NHT XP™ (MTS Nano Instruments) équipé d'un indenteur Berkovich et calibré avec un étalon de Silice (H = 8,8 GPa, E = 72 GPa). Leurs propriétés sont évaluées suivant la méthode d'Oliver et Pharr [OLIV92, PHAR98] à 3 coefficients de correction où la profondeur de pénétration est fixée constante à 400 nm en fonction des résultats obtenus préalablement.

#### *1.4.3.2.4 Tribologie, surface et usure*

##### Définition de la tribologie :

La tribologie est une science complexe mais très étudiée car de grande importance industrielle [BERT88, CART01]. Elle permet en particulier de décrire les systèmes tribologiques en termes de lois d'usure, d'évolution des surfaces au cours du temps et des phénomènes thermiques. Pour les besoins des applications mécaniques, les caractéristiques tribologiques d'un revêtement dur sont des paramètres très importants à ne pas négliger. En effet, significatif de discrimination en usinage, le frottement est l'une des caractéristiques tribologiques primordiales. Plus il est faible, plus il limitera les échauffements potentiellement nuisibles à la durée de vie de l'outil et plus il facilitera l'évacuation des copeaux. Les pièces ainsi réalisées proposeront de meilleurs états de surface des pièces usinées.

Malheureusement, la mesure du coefficient de frottement, propriété non intrinsèque des matériaux, dépend en particulier des antagonistes en présence. En effet, en fonction de la nature des différents corps frottant, la valeur mesurée sera différente. A cela, il faut également ajouter l'influence des sollicitations mécaniques du contact (pressions appliquées, vitesse de

déplacement...), de l'environnement (lubrification, humidité...) et du 3<sup>e</sup> corps. Il n'est représentatif que d'un système particulier dans des conditions particulières (**figure I.19**): le coefficient de frottement de quoi ? sur quoi ? avec/par quoi ?

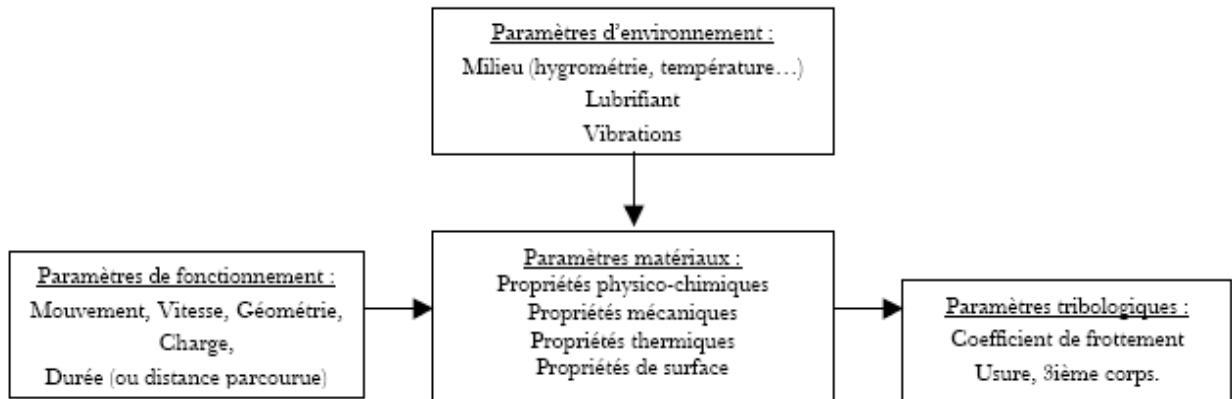


Figure I.19 : Synoptique d'un système tribologique [BARR04]

D'un point de vue macroscopique, on peut généralement définir une loi d'usure dérivée de la loi d'Archard (1953). On définit ainsi un volume usé (4) correspondant à la différence de matière mesurée entre le début et la fin de l'essai :

$$Vol_{usé} = k.Fn.V.t \frac{1}{Hv} \quad (4)$$

avec :

- $F_n$  : force normale (N)
- $V$  : vitesse relative (m/s)
- $t$  : temps (s)
- $Hv$  : dureté ( $N.m^{-2}$ )

D'un point de vue microscopique, plusieurs modes d'endommagements sont susceptibles de se produire lors d'essais mécaniques lorsque le seuil admissible d'efforts / contraintes est atteint: fissuration, déformation plastique, usure, etc. L'élaboration d'un film à faible coefficient de frottement possédant des contraintes résiduelles de compression permettra de retarder l'amorçage et la propagation de fissures. En effet, les contraintes de compression auront tendance à refermer les fissures et freiner leur développement. Il est également important de bien connaître la nature et les propriétés du substrat pour tenir compte de son influence éventuelle lors des essais. Par exemple, une déformation trop importante de celui-ci augmente le risque de d'endommagement et/ou de décohésion du revêtement.

Coefficient de frottement statique :

Une méthode simple et rapide pour mesurer le coefficient de frottement est d'employer la méthode « du plan incliné » [FERN07] (the inclined plan slope method). Après avoir préalablement déterminé la rugosité de l'échantillon à mesurer, on place celui-ci à l'équilibre sur une plaque en acier traité (AISI B7) articulée en angle de rugosité connue ( $R_a = 0,79$ ). La plaque est ensuite inclinée afin d'augmenter la force tangentielle jusqu'à atteindre la valeur dite « critique » où le système est à la limite de l'équilibre. Si l'on prend pour hypothèse que les moments sont nuls, on obtient :

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \quad (6)$$

Le principe fondamental de la statique nous donne donc :

$$R_x \sin \alpha = P_x \sin \alpha \quad \text{et} \quad R_y \cos \alpha = P_y \cos \alpha \quad (7)$$

avec :

- P : poids de l'échantillon
- R : force résultante
- $\alpha$  : angle du cône de frottement

Si l'on augmente le poids "P", quelle que soit la valeur de surface, et toute autre condition égale par ailleurs (graissage, qualité des états de surface, etc...), on constate que l'angle  $\alpha$  reste constant. On a donc une relation linéaire entre les composantes "R<sub>x</sub>" et "R<sub>y</sub>" qui nous donne la relation :

$$\frac{R_x}{R_y} = \frac{P_x}{P_y} = \frac{R \sin \alpha}{R \cos \alpha} = \operatorname{tg} \alpha = f, \quad \text{avec : } f : \text{coefficient de frottement} \quad (8)$$

La **figure I.20** résume le schéma de principe.

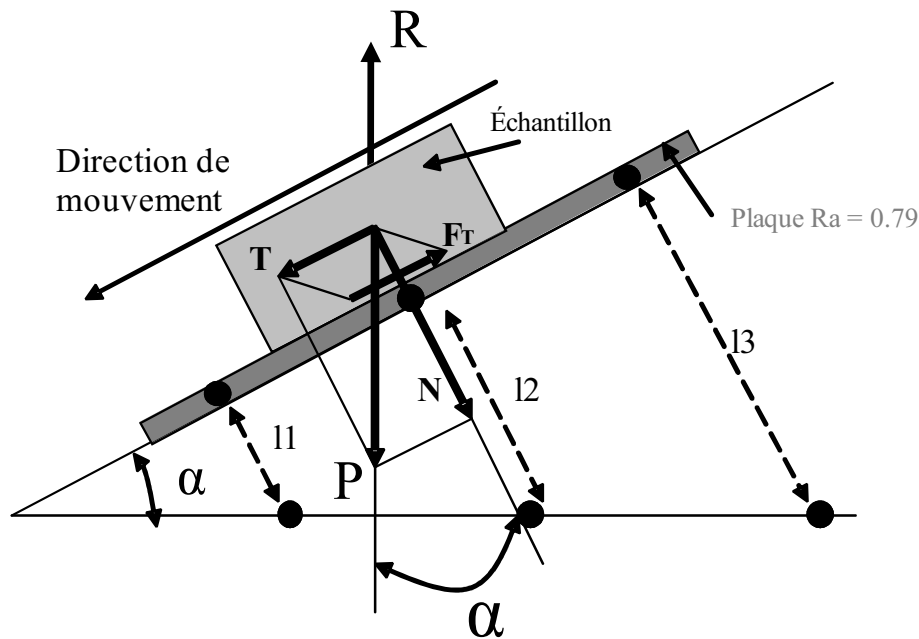


Figure I.20 : Schéma de principe de mesure du coefficient de frottement

Les mesures de rugosité et de frottement ont été exécutées en Roumanie par M. Bogdan Borcea, doctorant en co-tutelle UTBM - Université de Roumanie (Brasov), à l'aide d'un rugosimètre NAMICON TR110 et d'un système de mesure du frottement développé au sein du laboratoire, respectivement [MUNT05].

#### Usure des revêtements minces :

Il existe plusieurs formes principales d'usure. On constate le plus fréquemment une usure par abrasion (à 2 ou 3 corps) et une usure par adhésion. La première représente l'arrachement puis l'éjection de matière produite par des particules ou des protubérances dures. La deuxième est liée aux affinités chimiques entre les matériaux pouvant aller jusqu'au grippage total des deux antagonistes. L'usure corrosive et l'usure par fatigue, par exemple, peuvent s'ajouter aux deux premières [ZAMB98].

Que ce soit lors du tournage, du fraisage ou encore du perçage, il existe de nombreux phénomènes de vibration néfastes pour l'outil. Ils provoquent une usure importante par chocs répétitifs localisés essentiellement au niveau des arêtes de coupe. Les arêtes s'abrasent et s'arrondissent fortement diminuant drastiquement la durée de vie des outils. Un moyen simple de protéger ces zones sensibles est de revêtir les outils. Cependant, le revêtement doit présenter une excellente résistance à l'usure et à la fatigue.

Depuis quelques années, plusieurs équipes de recherches développent des méthodes de mesure se rapprochant des conditions réelles d'usure dynamique par chocs répétitifs. Le test d'impacts a été créé en ce sens et est encore en cours de développement. En effet, la fatigue et l'usure par chocs répétés des revêtements peuvent être simulées par l'impact répété d'une bille sur le film à étudier [BOUZ96]. Des déformations plastiques locales sont ainsi générées pouvant aboutir à la fissuration, voire l'écaillage du dépôt.

Réalisés en collaboration avec Salim Lamri, doctorant au sein du laboratoire, les essais ont été réalisés à l'aide d'une adaptation d'un marqueur industriel équipé d'un électro-aimant suivant une matrice d'essai définie préalablement. Des capteurs de force et de déplacement sont reliés à système informatique développé en interne pour permettre l'acquisition des signaux d'impacts en temps réel. Les empreintes ainsi créées sont ensuite observées par microscopie optique.

La matrice, décrite en **figure I.21**, fait varier dans un sens le nombre d'impacts et dans l'autre la force d'impact. Les empreintes sont réalisées à une distance  $d$  de 3 mm avec une bille d'acier 100C6 traitée (bille de roulement SNR traitée à 63 HRc,  $R_a < 0,04 \mu\text{m}$ ) de 20 mm de diamètre. La force d'impact ne peut être imposée directement. Elle est définie à partir de l'énergie d'impact  $E_c$  (9) tributaire du temps d'excitation de l'électro-aimant et de la distance « bille-échantillon ».

$$E_c = 0,5.m.V^2 \quad (9)$$

Avec :

- $m$  : masse de la bille,
- $V$  : vitesse de la bille

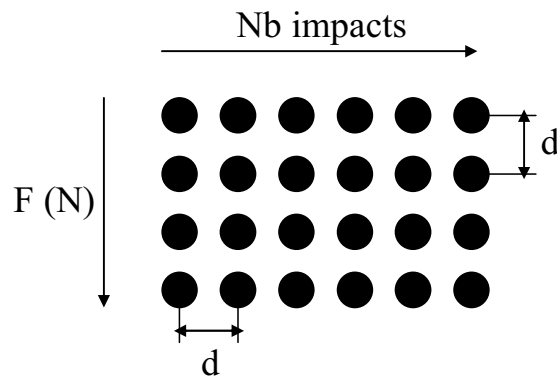


Figure I.21 : Exemple de matrice pour réaliser le test d'impacts répétitifs



I.4.3.2.5 Stabilité thermique

Avec des températures de coupe atteignant souvent les 1000°C [LERO93] (figure I.22), quelquefois plus selon les matériaux à usiner, des problèmes d'affinité chimique, de transformation de phase, de différence de coefficient de dilatation thermique ou de faible résistance à l'oxydation à chaud surgissent. Il en résulte une diminution de la durée de vie des outils. Ils deviennent fragiles, s'usent plus vite et ne favorisent plus l'évacuation des copeaux (collage par exemple). Les pièces ainsi usinées ne possèdent plus la qualité requise.

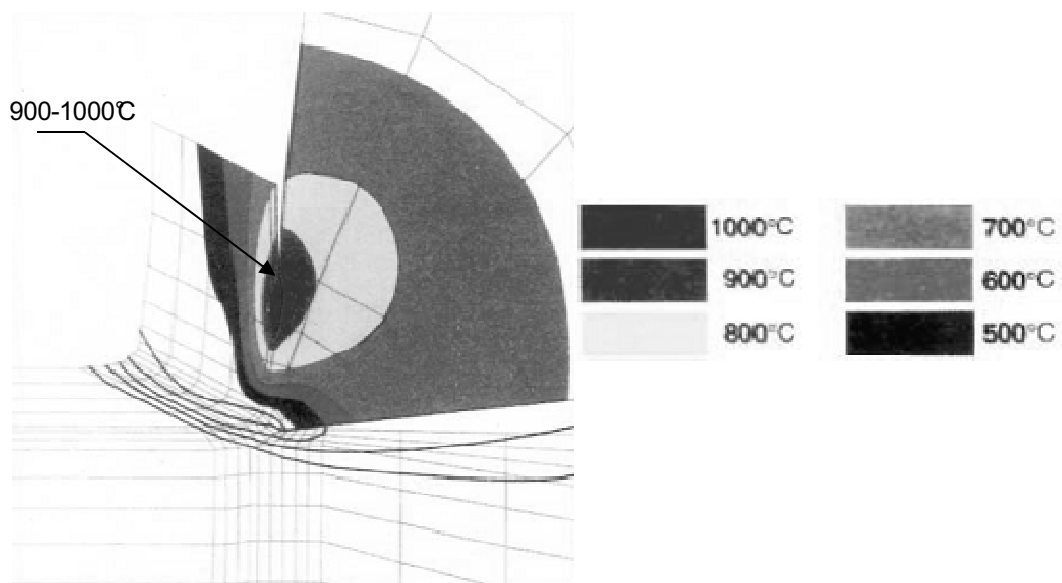


Figure I.22 : Modélisation thermodynamique de la température dans le copeau et dans l'outil pendant la coupe [LERO93]

Une solution est d'appliquer un revêtement avec une excellente résistance à l'oxydation à haute température et une bonne stabilité thermique. Ainsi, il limitera la diffusion de la chaleur au sein de l'outil et/ou les échauffements créés lors de l'usinage. Il faut également faire attention aux différences de coefficient de dilatation thermique afin de limiter les phénomènes d'éclatement du dépôt à l'interface. La résistance accrue de l'oxydation à haute température va donc permettre notamment d'étendre le domaine d'usinabilité, c'est-à-dire d'offrir un panel de conditions de coupe plus important (figure I.23) [HSS08].

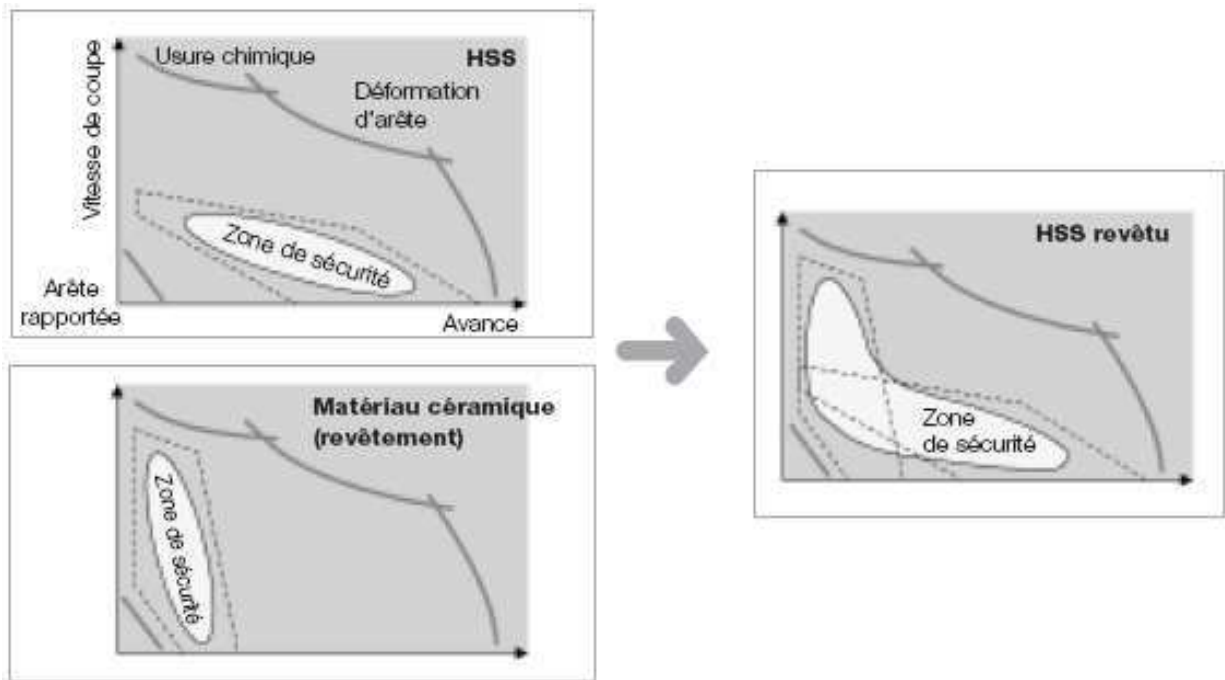


Figure I.23 : Impact du revêtement sur le domaine d'usabilité. Cas d'un outil en acier rapide [HSS08]

Quelques exemples de la littérature nous donnent une résistance à l'oxydation de :

- 600°C pour des films ZrAlN [SANJ06],
- 800°C pour WSiN [MUSI06],
- ou encore 900°C pour des alliages  $\gamma$ -TiAl [FROH06].

Plusieurs équipes de recherches [CREM01, BANA03] montrent une dépendance linéaire entre la teneur en aluminium et leur résistance à l'oxydation. Les films à fort pourcentage d'Al offrent une meilleure résistance. En outre, le pourcentage de silicium influence la résistance à l'oxydation à haute température. D'après Diserens et al. [DISE99], et confirmé plus tard par Thobor-Keck et al. [THOB05], il suffit d'ajouter moins de 3 at.% de Si pour améliorer de 150°C la résistance à l'oxydation de revêtements CrN. De même, Musil et al. [MUSI06] et ZEMAN et al. [ZEMA06] démontrent qu'un fort pourcentage de silicium (supérieur à 20 at. %) favorise la résistance à l'oxydation.

Cependant, les dépôts minces élaborés par PVD sont généralement métastables thermodynamiquement. Régie par l'énergie de Gibbs  $G$  (ou énergie libre), un système stable est défini par une énergie libre minimale, alors qu'une phase métastable est décrite par minimum local (figure I.24). La durée de vie de la phase métastable est alors dépendante de  $\Delta G^*$ , différence d'énergie que le système doit fournir pour sortir de ce minimum local [PETI03].

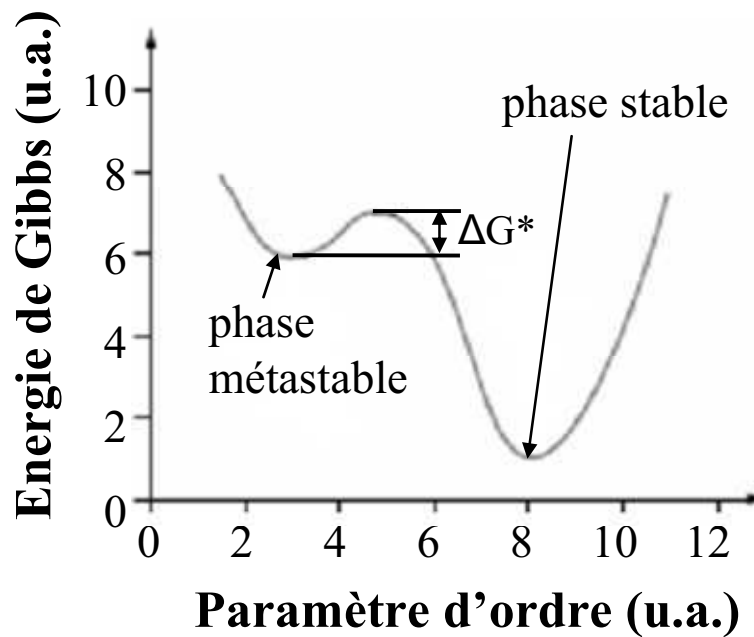


Figure I.24 : Dépendance de l'énergie de Gibbs avec le paramètre d'ordre [PETI03]

Lorsque ceux-ci sont donc exposés à de hautes températures, ils subissent alors des transformations structurales modifiant de manière irréversible leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Ces transformations résultent principalement de l'apparition et/ou de l'évolution des phases cristallines et de décomposition après traitement thermique. Ainsi, pour une utilisation en usinage par exemple, le revêtement choisi devra se présenter soit dans sa phase thermodynamiquement la plus stable, soit posséder une barrière énergétique suffisante pour assurer la stabilité du composé en service. Pour simuler ces performances à l'échelle du laboratoire, des caractérisations telles que des recuits à l'air (500° et 750°C) suivis ex situ par diffraction des rayons X peuvent être mise en place. Les échantillons sont placés dans un four à atmosphère ambiante où l'on vient maintenir une température donnée pendant 2 heures. Après recuit, on laisse le four refroidir lentement jusqu'à une température inférieure à 80°C.

## **I.5 Conclusion**

Les principes fondamentaux de la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive ont été abordés. Bien que cette technique possède de nombreux avantages tels que la synthèse de films minces et denses avec peu de défauts, elle reste néanmoins limitée lorsque de hauts degrés d'adhérence sont exigés. Basée sur le même principe de fonctionnement, mais avec des pics de puissance 1000 fois supérieurs à ceux fournis par des alimentations DC-pulsé classique, une nouvelle catégorie de générateur a été développée. Nommée HIPIMS ou HPPMS suivant les auteurs, cette technologie offre la possibilité de créer des plasmas très denses et hautement énergétiques avec des taux d'ionisation pouvant atteindre les 70 % lors de la pulvérisation du titane, par exemple. Ayant cependant quelques inconvénients comme une faible vitesse de dépôt, l'HIPIMS est une voie d'exploration nouvelle très intéressante pouvant être une solution alternative à la pulvérisation cathodique magnétron en mode dc. Les premiers travaux de recherches présentent une amélioration de la densité des films, des duretés meilleures, mais surtout une présence d'espèces métalliques ionisées en quantité relativement importante.

Le choix du matériau étudié dans ces travaux a été également détaillé dans ce chapitre. Afin de répondre à des besoins industriels et plus spécialement aux applications mécaniques à haute température, celui-ci s'est orienté vers la synthèse de films cristallisés dans le réseau hexagonal de l'AlN où le titane, métal de transition, y est incorporé. En effet, les atouts principaux de ce type de revêtement ont été mis en évidence, à savoir sa haute stabilité thermique et son excellente résistance à l'oxydation. Des exemples de films ternaires (AlTiN, AlCrN, ou encore AlZrN) ont permis de bien illustrer cette qualité.

Ce chapitre met également en évidence les différences conditions expérimentales intervenant dans cette étude (dispositif expérimental, conditions d'élaboration, moyens de caractérisations). Dans un réacteur de format industriel de type Balzers 640 R, deux cathodes rectangulaires de grande dimension ont été disposées verticalement afin de revêtir des cylindres. La première, équipée d'une cible d'aluminium est reliée à une alimentation DC-pulsé alors que la deuxième, le titane, est alimentée par un générateur HIPIMS. Des sondes de courant et de tension sont positionnées à la cathode et au porte-échantillons afin d'apporter des informations sur les caractéristiques électriques du procédé HIPIMS. En complément, et

pour la suite de l'étude, la configuration magnétique de la cathode de titane a été développée. Deux magnétrons ont été créés par nos soins et montrent une masse magnétique axiale deux fois et trois fois plus grande que celui disponible dans l'enceinte.

Enfin, les moyens de caractérisations chimiques, structurales, mécaniques, etc... et leurs conditions d'utilisation mis en œuvre dans cette thèse ont été listés et décrits brièvement.

## Références bibliographiques

- [ALDR05] ALDRICH-SMITH G., JENNETT N., HOUSDEN J., Adhesion of thin coatings – the VAMAS (TWA 22-2) interlaboratory exercise. Surf. Coat. Technol., 2005, vol. 197, pp. 336-344
- [ANDE00] ANDERSON K.N., BIENK E.J., SCHWEITZ K.O., REITZ H., CHEVALLIER J., KRINGHOJ P., BOTTIGER J., Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers. Surf. Coat. Technol., 2000, vol. 123, pp. 219-226
- [BANA03] BANAKH O., SCHMID P.E., SANJINES R., LEVY F., High-temperature oxidation resistance of Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., 2003, vol. 163-164, pp. 57-61
- [BARA95] BARANKOVA H., BERG S., CARLSSON P., NENDER C., Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases. Thin Solid Films, 1995, vol. 260, pp. 181-186
- [BARR04] BARRAU O., Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud. Thèse INP. Sciences et Génie des Matériaux. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004, 172p.
- [BELL95] BELLIDO-GONZALES V., STEFANOPOULOS N., DEGUILHEN F., Friction monitored scratch adhesion testing. Surf. Coat. Technol., 1995, vol. 74-75, pp. 884-889
- [BERT88] BERTHIER Y., Mécanismes et tribologie. Thèse INSA. Es-Sciences. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées et Université Claude Bernard, 1988, 158p., n° ordre : 88 ISAL 0050
- [BESS85] BESSOT J.J., Dépôts par pulvérisation cathodique. In : Techniques de l'Ingénieur, archives. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 1985, pp. M 1657-1 – 1985
- [BIEN95] BIENK E.J., REITZ H., MIKKELSON N.J., Wear and friction properties of hard PVD coatings. Surf. Coat. Technol., 1995, vol. 76-77, pp. 475-780
- [BILL96] BILLARD A., FRANTZ C., Low-frequency modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process. Surf. Coat. Technol., 1996, vol. 86-87, pp. 722-727
- [BILL85] BILLY M., MEXMAIN J., Processing and properties of aluminium nitride, a new candidate for high temperature applications. Sprechsaal, 1985, vol. 118, n°3, pp. 245-249
- [BILL05] BILLARD A., PERRY F., Pulvérisation cathodique magnétron. In : Techniques de l'Ingénieur, vol. MD5. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2005, pp. M 1654-1 - M1654-17
- [BOBZ08] BOBZIN K., BAGCIVAN N., IMMICH P., BOLZ S., ALAMI J., CREMER R., Advantages of nanocomposite coatings deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering technology. J. Mat. Proc. Technol., 2008, vol. 209, pp. 165-170
- [BOHL05] BOHLMARK J., Fundamentals of High Power Impulse Magnetron Sputtering. Thèse. Plasma and Coatings Physics Division. Sweden, Linköping: Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology, 2005, 127p., Dissertation n° 1014
- [BOHL06] BOHLMARK J., LATTEMANN M., GUDMUNDSSON J.T., EHIASARIAN A.P., ARAND GONZALVO Y., BRENNING N., HELMERSSON U., The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge. Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 1522-1526
- [BOUZ96] BOUZAKIS K.-D., VIDAKIS N., LEYENDECKER T., LEMMER O., FUSS H.-G., ERKENS G., Determination of the fatigue behaviour of thin hard coatings using the impact test and a FEM simulation. Surf. Coat. Technol., 1996, vol. 86-87, pp. 549-556
- [CAI95] X. CAI, H. BANGERT, Hardness measurement of thin films: determining the critical ratio of depth to thickness using FEM. Thin Solid films, 264, (1995), pp. 59-71

[**CART01**] CARTIER M., KAPSA P., Usure des contacts mécaniques – Eléments de tribologie. **In** : Techniques de l'Ingénieur. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2001, BM5066-1 – BM5066-13

[**CHAP03**] CHAPUSOT V., Synthèse et caractérisation de revêtements nanostructurés à base de nitrure de titane et de zirconium obtenus par évaporation par arc électrique sous basse pression. Thèse INPL, Science et Ingénierie des Matériaux. Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003, 147p.

[**CHEM08**] CHEMFILT ION SPUTTERING – Product: Sinex 3.0 Power Supply, technical data [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.ionsputtering.com/products.html>> (consulté le 23/04/2008).

[**CHEN07**] CHEN L., DU Y., WANG S.Q., LI J., A comparative research on physical and mechanical properties of (Ti, Al)N and (Cr, Al)N PVD coatings with high Al content. Inter. J. Refrac. Met. And Hard Mat., 2007, vol. 25, pp. 400-404

[**CHRI04**] CHRISTIE D.J., TOMASEL F., SPROUL W.D., CARTER D.C., Power supply with arc handling for high peak power magnetron sputtering. J. Vac. Sci. Technol., 2004, vol. 22, pp. 1415-1419

[**CONS98**] CONSIGLIO R., RANDALL N.X., BELLATON B., VON STEBUT J., The nano-scratch tester (NST) as a new tool for assessing the strength of ultrathin hard coating and the mar resistance of polymer films. Thin Solid Films, 1998, vol. 332, pp. 151-156

[**CREM01**] CREMER R., NEUSCHUTZ D., Optimization of (Ti,Al)N hard coatings by combinatorial approach. Inter. J. of Inorg. Mat., 2001, vol.3, pp. 1181-1184

[**CTTC08**] CTTC – Centre de Transfert de Technologie Céramiques : Nitrure d'aluminium [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.cttc.fr/index.php?pg=59>> (consulté le 16/03/2008).

[**DAVI04**] DAVIS J.A., SPROUL W.D., CHRISTIE D.J., GEISLER M., High power pulse reactive sputtering of TiO<sub>2</sub>. **In**: 47<sup>th</sup> annual Technical Conference Proceedings, 2004, Dallas, USA. Soc. Vac. Coaters, pp. 215-218, 505/856-7188, ISSN 0737-5921

[**DEKO03**] DEKOVEN B.M., WARD P.R., WEISS R.E., CHRISTIE D.J., SCHOLL R.A., SPROUL W.D., TOMASEL F., ANDERS A., Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering. **In**: 46<sup>th</sup> annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 2003, San Francisco, USA, pp.158-165

[**DAGD05**] DAGDAG S., Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température – haute tension. Thèse INP. Science et Génie des matériaux. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse, 2005, 217p., n° ordre 2314

[**DISE99**] DISERENS M., PATSCHEIDER J., LEVY F., Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN<sub>x</sub> physical-vapor-deposited thin films. Surf. Coat. Technol., 1999, vol. 120-121, pp. 158-165

[**EHIA02**] EHIASARIAN A.P., NEW R., MUNZ W.-D., HULTMAN L., HELMERSSON U., KOUZNETSOV V., Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. Vacuum, 2002, vol. 65, pp. 147-154

[**EHIA03**] EHIASARIAN A.P., MUNZ W.-D., HULTMAN L., HELMERSSON U., PETROV I., High power pulsed magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films, Surf. Coat. Technol., 2003, vol. 163-164, pp. 267-272

[**FAN95**] FAN W.J., LI M.F., CHONG T.C., XIA J.B., Band structure parameters of Zinc-blende GaN, AlN and their alloys Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N. Solid State Comm., 1996, vol. 97, pp. 381-384

[**FERN07**] FERNANDES A.C., VAZ F., CUNHA L., PARREIRA N.M.G., CAVALEIRO A., GOUDEAU Ph., LE BOURHIS E., RIVIERE J.P., MUNTEANU D., BORCEA B., COZMA R., The influence of structure changes in the properties of TiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> decorative thin films. Thin Solid Films, 2007, vol. 515, pp. 5424-5429

[**FRAN05**] FRANCOIS D., Essais mécaniques des métaux – Essais de dureté. **In** : Techniques de l'Ingénieur. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2005, M4160-1 – M4160-17

[**FROH06**] FROHLICH M., BRAUN R., LEYENS C., Oxidation resistant coatings in combination with thermal barrier coatings on  $\gamma$ -TiAl alloys for high temperature applications. Surf. Coat. Technol., 2006, vol. 201, pp. 3911-3917

[**GOUM04**] GOUMRI-SAID S., BENALI KANOUN M., MERAD A.E., MERAD G., AOURAG H., Prediction of structural and thermodynamic properties of zinc-blende AlN : molecular dynamics simulation. Chem. Phys., 2004, vol. 302, pp. 135-141

[**GUET02**] GUETAZ V., Caractérisation de l'état d'engagement de l'azote au cours du processus de transformation d'aciers calmés à l'aluminium – Conséquences sur les propriétés d'emboutissabilité après recuit continu. Thèse INSA. Génie des matériaux. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002, 202p., n° ordre : 2002ISAL0032

[**HAUR03**] HAURE T., Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique. Thèse UNILIM. Chimie, Chimie physique. Procédé et Matériaux. Limoges : Université de Limoges, Faculté des sciences et techniques, 2003, n° ordre : 2003limo0064

[**HELM06**] HELMERSSON U., LATTEMANN M., BOHLMARK J., EHIASARIAN A.P., GUDMUNDSSON J.T., Ionized physical vapour deposition (IPVD): A review of technology and applications. Thin Solid Films, 2006, vol. 513, pp. 1-24

[**HOVS00**] HOVSEPIAN P. Eh., LEWIS D.B., MUNZ W.-D., Recent progress in large scale manufacturing of Multilayer / superlattice hard coatings. Surf. Coat. Technol., 2000, vol. 133-134, pp. 166-175

[**HSS08**] International High Speed Steel Research Forum: Publications – French version – Introduction [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.hssforum.com> > (consulté le 27/07/08)

[**INKI01**] INKIN V.N., KIRPILENKO G.G., KOLPAKOV A.J., Properties of aluminium nitride coating obtained by vacuum arc discharge method with plasma flow separation. Diam. Rel. Mater., 2001, vol. 10, pp. 1314-1316

[**JIND99**] JINDAL P.C., SANTHANAM A.T., SCHLEINKOFER U., SHUSTER A.F., Performance of PVD TiN, TiCN, TiAlN coated cemented carbide tools in turning. Inter. J. Refrac. Met. And Hard Mat., 1999, vol. 17, pp. 163-170

[**KONS06**] KONSTANTINIDIS S., DAUCHOT J.P., GANCIU M., RICARD A., HECQ M., Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges. J. Appl. Phys., 2006, vol. 99, pp. 013307-1 – 013307-5

[**KOUZ99**] KOUZNETSOV V., MACAK K., SCHNEIDER J.M., HELMERSSON U., PETROV I., A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surf. Coat. Technol., 1999, vol. 122, pp. 290-293

[**KUSA91**] KUSANO E., An Investigation of Hysteresis Effects as a Function of Pumping Speed, Sputtering Current, and O<sub>2</sub>/Ar ratio, in Ti-O<sub>2</sub> Reactive Sputtering Processes. J. Appl. Phys., 1991, vol. 70 (11), pp 7089 – 7096

[**KUST04**] KUSTSCHEJ K., MAYRHOFER P.H., KATHREIN M., POLCIK P., MITTERER C., A new low-friction concept for Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N based coatings in high-temperature applications. Surf. Coat. Technol., 2004, vol. 188-189, pp. 358-363

[**LAI96**] LAI F.D., WU J.K., Structure, hardness and adhesion properties of CrN films deposited on nitrided and nitrocarburized SKD 61 tool steels. Surf. Coat. Technol., 1996, vol. 88, pp. 183-189

[**LAPO01**] LAPOSTOLLE F., Caractérisation de revêtements TiO<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 2) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Thèse INPL. Science et Ingénierie des Matériaux., Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001, 198p

[**LERO93**] LEROY F., Endommagements des outils de coupe. **In** : Techniques de l'Ingénieur. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2003, B7042-1 – B7042-14



- [**LIN08**] LIN J., MISHRA B., MOORE J.J., SPROUL W.D., A study of the oxidation behaviour of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. Surf. And Coat. Technol., 2008, vol. 202, pp. 3272-3283
- [**MASS90**] MASSALSKI T.B., Binary alloy phase diagrams. Ed: Materials Park (Ohio): American Society for Metals International, 2e edition, 1990, vol. 3
- [**MATS06**] MATSUMOTO T., KIUCHI M., Zinc-blende aluminium nitride formation using low-energy ion beam assisted deposition. Nuclear Instr. and Meth. in Phy. Res., 2006, vol. B242, pp. 424-426
- [**MATT03**] MATTOX D.M., The foundation of vacuum coating technology. Noyes Publications. Norwich, New York (USA): MATTOX D.M., 2003, ISBN 0-8155-1495-6
- [**MAXW01**] MAXWELL A.S., Review of test methods for coating adhesion. NPL REPORT MATC, 2001, (A) 49, ISSN 1473-2734
- [**MEDJ05**] MEDJANI F., SANJINE'S R., ALLIDI G., KARIMI A., Effect of substrate temperature and bias voltage on the crystallite orientation in RF magnetron sputtered AlN thin films. Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 260-265
- [**MERC99**] MERCS D., LAPOSTOLLE F., PERRY F., BILLARD A., FRANTZ C., Enhanced Deposition Rate of High Quality Stoichiometric Ceramic Compounds Reactively Sputtered Deposited at Low Pressure by Modulating the Discharge Current at Low Frequency. Surf. Coat. Technol., 1999, vol. 116-119, pp 916-921
- [**MORT04**] MORTET V, NESLADEK M., HAENEN K., MOREL A., D'OLIESLAEGER M., VANECEK M., Physical properties of polycrystalline aluminium nitride films deposited by magnetron sputtering. Diam. and Rel. Mater., 2004, vol. 13, pp. 1120-1124
- [**MUNT05**] MUNTEANU D., BORCEA B., MUNTEANU A., COZMA R., VAZ F., Mechanical and tribological properties of TiCxOy thin films. **In** : The annals of « Dunarea De Jos », University of Galati Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science, 2005, ISSN 1453 – 083X NR 1
- [**MUSI05**] MUSIL J., BAROCH P., VLCEK J., NAM K.H., HAN J.G., Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. Thin Solid Films, 2005, vol. 475, pp. 208-218
- [**MUSI06**] MUSIL J., DANIEL R., SOLDAN J., ZEMAN P., Properties of reactively sputtered W-Si-N films. Surf. Coat. Technol., 2006, vol. 200, pp. 3886-3895
- [**NYBE06**] NYBERG T., KAPPERTZ O., KUBART T., BERG S., SEVERIN D., WUTTIG M., State of the art in reactive magnetron sputtering. **In** : MIICS 2008, The 4<sup>th</sup> Mikkeli International Industrial Coating Seminar, 16-18 Mars 2006, Mikkeli, Finlande.
- [**OLIV92**] OLIVER W.C., PHARR G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Mat. Res. Soc., 1992, vol. 7, no.6, pp. 1564-1583
- [**PALD03**] PALDEY S., DEEVI S.C., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review. Mat. Sci. and Eng., 2003, vol. A 342, pp. 58-79
- [**PARK05**] PARK J. K., BAIK Y.-J., The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., 2005, vol. 200, pp. 1519-1523
- [**PERT03**] PERTUZ A., L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus. Thèse, Lille : Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003, 168p
- [**PETI03**] PETITET J.P., Action de la pression sur les édifices moléculaires solides. **In** : Techniques de l'Ingénieur. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2003, AF3571-1 – AF3571-14
- [**PHAR98**] PHARR G.M., Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. Mat. Sci. and Eng., 1998, vol. A253, pp. 151-159

[ROSS90] ROSSNAGEL S.M., Magnetron plasma deposition processes. **In:** Handbook of plasma processing technology – Fundamentals, Etching, Deposition, and surface interactions. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey (USA) : S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, 1990

[ROTH96] ROTHER B., DONOHUE L.A., KAPPL H., Quantification of the interface strength between (Ti,Zr)N coatings and high speed steel. Surf. Coat. Technol, 1996, vol. 82, pp. 214-217

[SANC96] SANCHETTE F., Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr(N) et Al-Ti(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Thèse INPL. Science et Ingénierie des Matériaux., Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996, 206p.

[SANJ06] SANJINES R., SANDU C.S., LAMNI R., LEVY F., Thermal decomposition of  $Zr_{1-x}Al_xN$  thin films deposited by magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol, 2006, vol. 200, pp. 6308-6312

[SELL98] SELLERS J., Asymetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD. Surf. Coat. Technol, 1998, vol. 98, pp. 1245-1250

[SPRO04] SPROUL W.D., CHRISTIE D.J., CARTER D.C., The reactive sputter deposition of aluminium oxide coatings using High Power Pulse Magnetron Sputtering (HPPMS). **In:** 47<sup>th</sup> annual Technical Conference Proceedings, 2004, Dallas, USA. Soc. Vac. Coaters, pp. 96-100, 505/856-7188, ISSN 0737-5921

[SPRO05] SPROUL W.D., CHRISTIE D.J., CARTER D.C., Control of reactive sputtering processes. Thin Solid Films, 2005, vol. 491, pp. 1-17

[STAU94] STAUDER B., Synthèse et caractérisation de films Al-O, Al-N, et Zr-O préparés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Science et Ingénierie des Matériaux. Thèse INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994, 168p

[THOB05] THOBOR-KECK A., LAPOSTOLLE F., DEHLINGER A.S., PILLOUD D., PIERSON J.F., CODDET C., Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings. Surf. Coat. Technol., 2005, vol. 200, pp. 264-268

[VANL03] VAN LANDINGHAM M.R., Review of instrumented indentation. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 2003, vol. 108, pp. 249-265

[VENK06] VENKATARAJ S., SEVERIN D., DRESE R., KOERFER F., WUTTIG M., Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2006, vol. 502, pp. 235-239

[VIDA03] VIDAKIS N., ANTONIADIS A., BILALIS N., The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. J. Mat. Proc. Technol., 2003, vol. 143-144, pp. 481-485

[XU01] XU X.-H., WU H.-S., ZHANG C.-J, JIN Z.-H., Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2001, vol. 388, pp. 62-67

[ZAMB98] Matériaux et contacts: une approche tribologique / publ. sous la dir. de Gérard Zambelli, Léo Vincent. Lausanne ; [Paris] : Presses polytechniques et universitaires romandes : [diff. Tec & doc], cop. 1998. 1 vol. (XIV-337 p.)

[ZEMA06] ZEMAN P., MUSIL J., Difference in high temperature oxidation resistance of amorphous Zr-Si-N and W-Si-N films with a high Si content. App. Surf. Sci., 2006, vol. 252, pp. 8319-8325

[ZHAN05] ZHANG J. X., CHENG H., CHEN Y. Z., UDDIN A., YUAN SHU, GENG S. J., ZHANG S., Growth of AlN films on Si (100) and Si (111) substrates by reactive magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., 2005, vol. 198, pp. 68-73

[ZHOU99] ZHOU M., MAKINO Y., NOSE M., NOGI., Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. Thin Solid Films, 1999, vol. 339, pp. 203-208



# CHAPITRE II



## CHAPITRE 2

### ETUDE DE LA DECHARGE HIPIMS ET CONTROLE DU BOMBARDEMENT IONIQUE POUR L'OPTIMISATION DE L'ADHERENCE

<b>II.1 INTRODUCTION .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>II.2 PARAMETRES ELECTRIQUES GENERAUX EN PRESENCE D'UNE DECHARGE HIPIMS .....</b>	<b>- 59 -</b>
II.2.1 Caractéristiques électriques à la cathode .....	- 59 -
II.2.1.1 La tension.....	- 59 -
II.2.1.2 L'intensité .....	- 65 -
II.2.2 Flux électrique aux échantillons .....	- 75 -
II.2.2.1 Sans polarisation .....	- 76 -
II.2.2.2 Avec polarisation .....	- 79 -
II.2.3 Conclusion.....	- 86 -
<b>II.3 OPTIMISATION DE L'ADHERENCE PAR HIPIMS ....</b>	<b>- 88 -</b>
II.3.1 Problématique des décapages classiques pour une application mécanique .....	- 89 -
II.3.2 Solution d'un prétraitement par bombardement d'ions métalliques. ....	- 91 -
II.3.3 Efficacité du décapage ionique via une source HIPIMS .....	- 92 -
II.3.4 Validation de l'adhérence : cas des films de TiN .....	- 95 -
II.3.5 Conclusion.....	- 101 -
<b>II.4 CONCLUSION .....</b>	<b>- 103 -</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 107 -</b>



## **II.1 Introduction**

Dans un souci d'obtention de films minces durs aux propriétés adéquates pour une utilisation dans le milieu des outils de coupe, le procédé d'élaboration a été orienté vers l'emploi de la technologie HIPIMS. Celle-ci, relativement récente offre la possibilité d'amorcer des plasmas très denses avec une fraction d'ions métalliques intéressante [BUGA96, MOZG95, KOUZ99]. Elle permet la synthèse de films avec une épaisseur homogène [EHIA02, HOPW98], comparés à ceux élaborés par dcMS. L'HIPIMS semble également être une solution intéressante pour synthétiser des films très denses [ALAM09, EHIA03, SARA07] à hautes performances mécaniques [BOBZ08, HOVS08, REIN07] avec un fort degré d'adhérence, propriété souvent non optimisée en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle [EHIA07a, HOVS06, LATT06].

L'amélioration de ces propriétés est principalement la conséquence de flux métalliques, hautement ionisés parvenant aux substrats dont les mécanismes de production ont déjà été décrits [CHRI06, HOPW95, VLCE04]. Lorsqu'une large fraction des particules présentes dans le plasma est ionisée, il devient alors possible de contrôler la direction mais également l'énergie du matériau déposé. Ceci peut être réalisé par application d'une tension de polarisation négative aux échantillons, ou bien en guidant les ions via un champ magnétique externe où les ions positifs vont suivre le mouvement des électrons afin de préserver la neutralité du plasma [BOHL06]. Vlcek et al. [VLCE07], ont démontrés dans leurs travaux qu'un champ magnétique extérieur combiné à une décharge magnétron améliorerait l'ionisation du plasma et la vitesse de dépôt. Par conséquent, si le mouvement des ions peut être influencé par un champ magnétique extérieur, nous sommes à même de nous demander si la configuration magnétique de la cathode ne pourrait pas avoir elle aussi un impact sur le flux d'ions positifs, et donc sur les caractéristiques électriques de la décharge.

Par ailleurs, une bonne connaissance des caractéristiques électriques de la décharge va permettre un meilleur contrôle de celle-ci, mais aussi du procédé en lui-même. Il va être ainsi possible d'employer cette décharge au gré des besoins : pulvérisation ou décapage ionique par bombardement d'ions métalliques.



Ce chapitre sera donc divisé en deux parties. La première, focalisée sur la décharge, apporte des informations quant à la compréhension du procédé, au niveau de la cathode et des substrats. L'influence de la configuration magnétique de la cathode sur les caractéristiques électriques du procédé sera étudiée en fonction de la pression de travail et de la tension de décharge appliquée sur la cible de titane. La forme des signaux électriques à la cathode (tension-courant) recevront une attention particulière où la spectroscopie d'émission optique sera utilisée comme outil complémentaire. La deuxième est dédiée à la validation du procédé et plus particulièrement à l'efficacité du décapage par bombardement d'ions métalliques en fonction de la configuration magnétique utilisée. Des dépôts de TiN seront élaborés afin de valider la bonne adhérence ou non des films, mais également pour mettre en évidence l'influence du magnétron sur les propriétés structurales et mécaniques des revêtements ainsi élaborés.

## **II.2 Paramètres électriques généraux en présence d'une décharge HIPIMS**

Les paramètres électriques d'un procédé PVD se décomposent généralement en 2 grandes catégories : les caractéristiques de la décharge et les paramètres électriques aux échantillons. Observés depuis peu, les signaux électriques généraux restent encore peu compris. Certaines études abordent rapidement leur forme générale, sans toutefois entrer dans la compréhension des paramètres physiques pertinents qui y sont associés.

Dans cette partie, nous allons donc étudier l'évolution des différents signaux électriques présents (tension et intensité de décharge, courant reçu par les substrats) lors d'un procédé PVD utilisant une alimentation HIPIMS, une cible de titane et un système de polarisation, le tout sous atmosphère d'argon pur.

### **II.2.1 Caractéristiques électriques à la cathode**

#### **II.2.1.1 La tension**

Afin de comprendre, électriquement parlant, quels sont les phénomènes physiques liés aux différents signaux observés lors d'une décharge HIPIMS, notre analyse s'est en premier lieu orientée vers la tension. En effet, de part le fonctionnement de l'alimentation HIPIMS, la décharge ne peut être contrôlée que par la tension. Il nous a semblé judicieux de vérifier si celle-ci reste constante en fonction des paramètres étudiés : pression de travail ( $P_{Ar}$ ) et configuration magnétique du magnétron (CMB, CM1 et CM2, cf. chapitre 1, §I.4.2.1 p.27).

Suivant cet objectif, la **figure II.1** montre l'évolution du signal de tension en fonction de la pression partielle d'argon (**a à d**) et de la configuration magnétique (**k à m**). Pour un même graphe (ex. figure II.1ak), plusieurs tensions de décharge ont été appliquées. Tous les signaux enregistrés sont indiqués en utilisant une échelle de gris où le noir correspond à la plus faible tension et le gris clair à la plus forte. Après une analyse qualitative, deux phénomènes peuvent être observés liés tout deux à la forme générale du signal de tension.

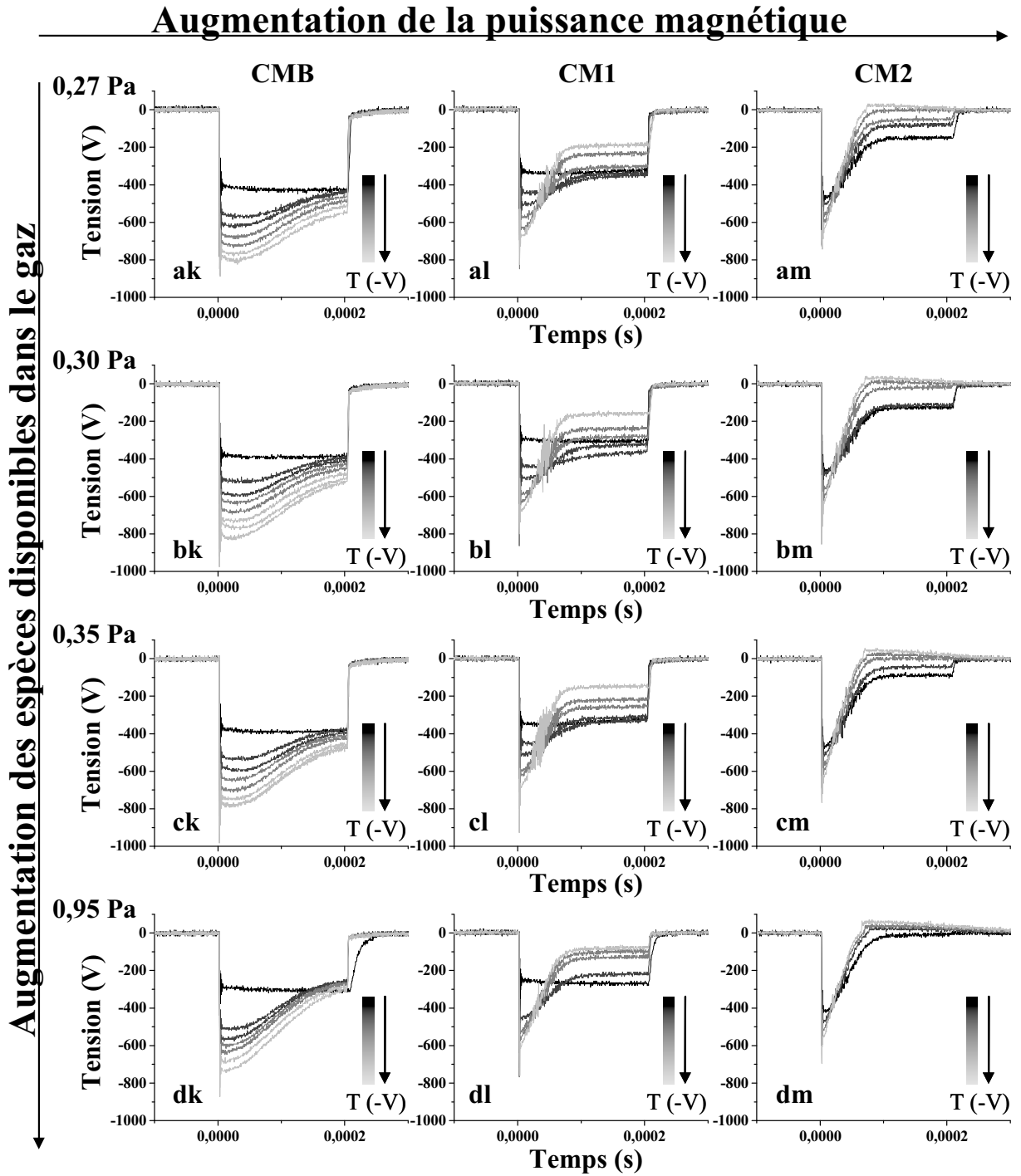


Figure II.1 : Evolution de la tension de décharge HIPIMS pour chaque configuration magnétique (CMB, CM1 et CM2) mesurée à différentes pressions d'argon (0,27-0,30-0,35 et 0,95 Pa).  
 $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{ON} = 200 \text{ } \mu\text{s}$ , cible de Ti

Premièrement, quelle que soit la pression de travail (**figures II.1 k à m**), l'allure globale du signal de tension change avec la configuration magnétique. Tout d'abord, pour une pression fixe de 0,27 Pa, le magnétron équilibré CMB (**ak**), possédant la plus faible puissance magnétique offre, en présence d'une décharge HIPIMS avec une cible de titane, un signal de tension impulsif dit « en dent de scie », suivi d'une remontée de forme sinusoïdale. Si l'on augmente la puissance magnétique tout en déséquilibrant le magnétron (**al**), l'amplitude de la sinusoïde va continuer à augmenter jusqu'à atteindre une forme triangulaire suivie d'un palier continu jusqu'à la fin du pulse, où l'on observe une brusque remontée à 0V. Ce phénomène s'accroît encore avec le magnétron CM2 (**am**) qui combine une très forte puissance magnétique à une étendue des lignes de champ très importante ( $d \approx 60$  mm). La largeur du pic de tension est encore raccourcie. Toutefois, une légère disparité est observée pour de faibles tensions où seuls CMB et CM1 offrent un signal électrique carré ou en créneau pour des tensions de -400 et -350 V respectivement (**ak et al**). Il faut appliquer une tension un peu plus grande (environ -500 et -450 V, respectivement) pour atteindre une forme stable du signal.

Lorsque la configuration magnétique est fixée (**figures II.1 a à d**), on constate que la forme du signal de tension offert par un magnétron peut évoluer avec la pression. Un des effets d'un apport plus conséquent en espèces disponibles dans le gaz est d'accroître l'amplitude du signal sinusoïdal offert par CMB (**ak à dk**), et ce, à tension de décharge réelle équivalente. De même, on remarque que le plateau observé avec CM1 remonte plus rapidement vers zéro lorsque la pression augmente, jusqu'à disparaître complètement lorsque l'on emploie le magnétron CM2 (**figure II.1 dm**).

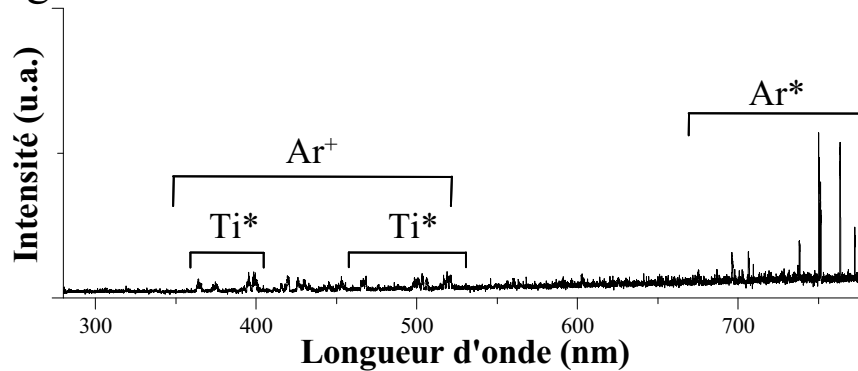
Nous pouvons donc supposer ici avoir un double effet « configuration magnétron / espèces disponibles dans le gaz ». En effet, dans tous les cas, accroître la pression d'argon et/ou la masse magnétique tend à faire évoluer le signal de tension de la même manière. Toutefois, on peut noter que la pression a une influence moins marquée. Quoiqu'il en soit, augmenter la masse magnétique axiale du magnétron et l'extension des lignes de champ revient à piéger plus efficacement les électrons. Ceux-ci sont ainsi plus facilement disponibles pour permettre une meilleure ionisation du plasma. De même, une hausse de la pression provoque un effet similaire en termes d'espèces disponibles. Ainsi, l'évolution du signal de tension semble être étroitement lié à la fraction d'ions métalliques présente dans le plasma.

Il demeure néanmoins les interrogations suivantes :

- Le passage du signal carré à la sinusoïde, pourrait-il se traduire en définitive par une transition de la décharge d'un mode type « dcMS » à un mode HIPIMS quelle que soit la pression de travail pour les configurations CMB et CM1 ?

Des spectres d'émission optique correspondant aux deux signaux décrits précédemment, pour la configuration magnétique CM1 à 0,27 Pa sont exposés en **figure II.2**. Il apparaît clairement que lorsque le signal est carré (**figure II.2a**), le spectre s'apparente à une décharge dcMS de part la faible/non présence d'espèces ionisées. Dès que la transition est passée (**figure II.2b**), les espèces ionisées apparaissent (ici  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ti}^+$ ), synonyme d'un passage en régime HIPIMS. Ceci est en accord avec les résultats de Bohlmark et al. [BOHL06] dans lesquels ils comparent une décharge purement dcMS avec une décharge HIPIMS.

a) Signal carré



b) Signal sinusoïdal

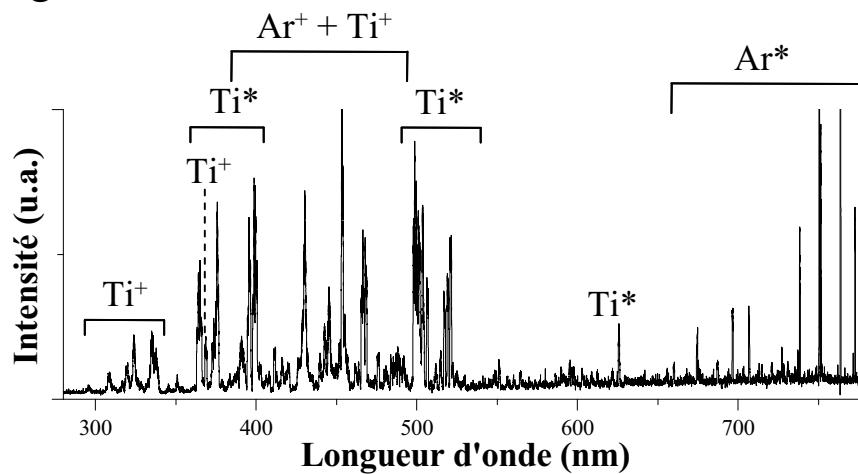


Figure II.2 : Spectroscopie d'émission optique du plasma avec la configuration magnétique CM1 pour un signal de forme a) carrée, et b) sinusoïdale  
 $P_{\text{Ar}} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $U_a \approx -350 \text{ V}$ ,  $U_b \approx -450 \text{ V}$ ,  $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{ON}} = 200 \mu\text{s}$ , cible de Ti

- L'augmentation de l'amplitude et l'affinement du pulse de tension correspondent-ils à une création plus importante d'espèces métalliques ionisées ?

Une réponse pourrait être apportée en considérant le principe de l'effet magnétron. En effet, il permet, par le biais de lignes de champs magnétiques perpendiculaires aux lignes de champs électriques, d'augmenter la probabilité qu'un électron rencontre un atome d'argon pour former un ion  $\text{Ar}^+$  (cf. chapitre 1, §2.1.1 p.13). Cet ion  $\text{Ar}^+$  est ensuite attiré vers la cible en appliquant une tension négative à la cathode. A ce moment là, deux possibilités s'offrent à nous, suivant l'énergie avec laquelle l'ion  $\text{Ar}^+$  va frapper la cible : soit on éjecte un atome de métal excité ( $\text{X}^*$ ) ou non qui reste dans cet état jusqu'à son arrivée au substrat, soit il s'ionise dans le plasma ( $\text{X}^+$ ). Ce phénomène sera donc décuplé avec l'augmentation de la puissance magnétique du magnétron. La **figure II.3** conforte parfaitement cette idée puisqu'elle montre clairement, à tension et pression de travail constantes ( $\approx -580$  V et 0,30 Pa), l'apparition puis l'intensification de pics correspondant à différentes espèces excitées et ionisées lorsque la puissance magnétique augmente. Pour une longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm, CMB ne propose que quelques raies de titane excité, alors que CM1 nous permet d'obtenir un plasma composé d'ions  $\text{Ti}^+$  dispersés au milieu d'espèces excitées  $\text{Ar}^*$  et  $\text{Ti}^*$ . Enfin, CM2, dont la configuration magnétique est la plus forte, montre une « explosion » d'espèces avec une dominante ionique.

- Le retour positif de la tension pour le magnétron CM2 est-il lié à un phénomène physique ?

Tout d'abord, il est important de préciser que ce retour positif n'est pas un artéfact puisqu'il est observé pour les plus fortes tensions et les plus fortes pressions (**figures II.1 am à dm**). D'après les précédentes observations, les conditions sont réunies pour créer un nombre important d'ions métalliques, et par voie de conséquences, à la présence importante d'électrons. Ainsi, ce retour positif est probablement lié à la présence de ces espèces. Néanmoins, les résultats ne sont pas suffisants pour permettre de conclure convenablement sur ce point.

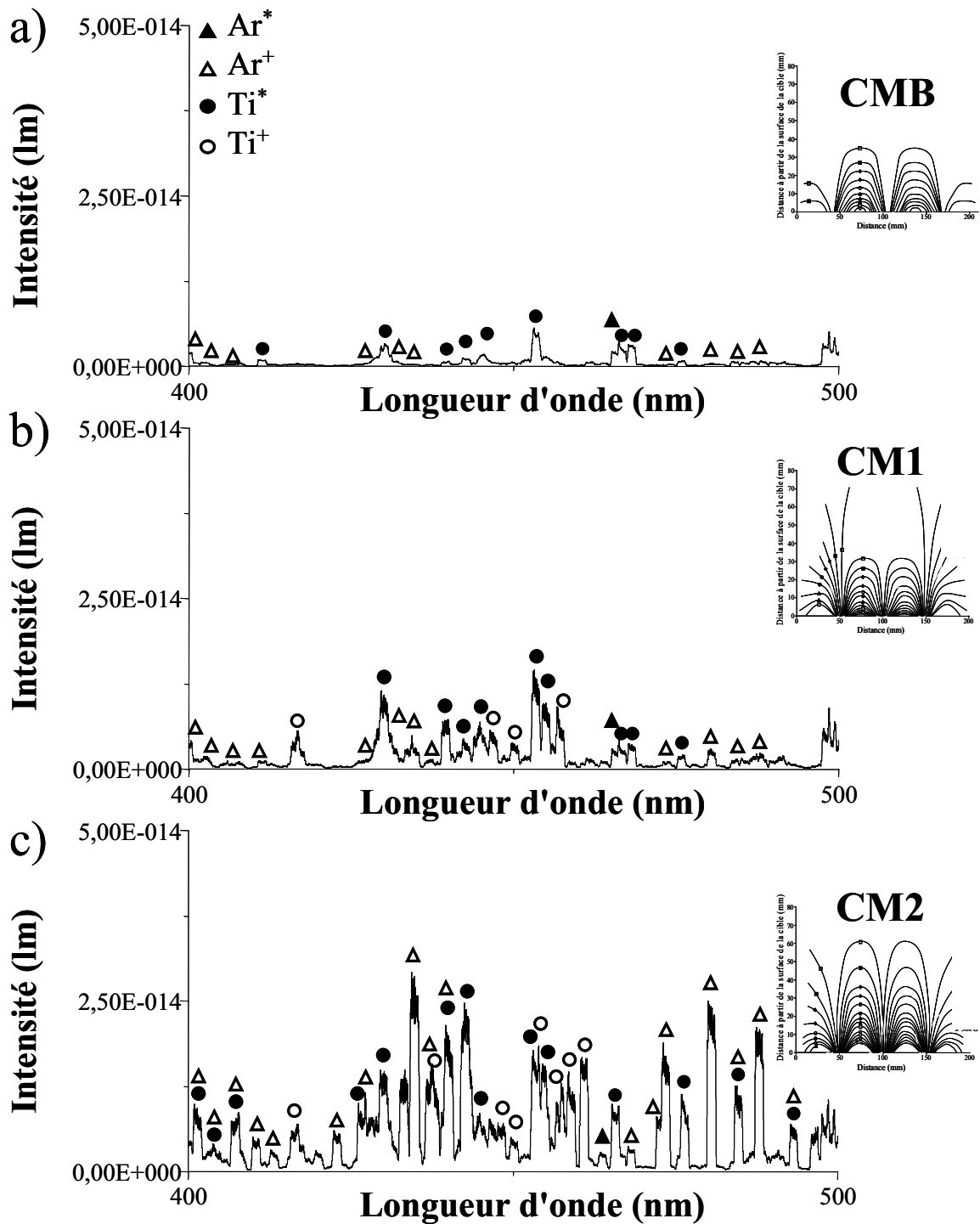


Figure II.3 : Evolution du spectre d'émission optique d'une décharge HIPIMS pour les configurations magnétiques a) CMB, b) CM1 et c) CM2 et des longueurs d'onde comprises entre 400 et 500 nm.  
 $P_{Ar} = 0,30 \text{ Pa}$ ,  $U \approx -580 \text{ V}$ ,  $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{ON} = 200 \mu\text{s}$ , cible de Ti

En conclusion, la forme du pulse de tension lors de la décharge n'est pas seulement déterminée par le générateur et les paramètres électriques imposés, mais elle dépend également de la configuration (masse et forme) magnétique et de la pression d'Ar pour ce matériau.

### **II.2.1.2 L'intensité**

De même que précédemment, mais surtout en vue d'apporter des informations supplémentaires afin de comprendre tous les phénomènes susceptibles de se produire en pulvérisation HIPIMS, nous proposons d'étudier le signal électrique du courant de décharge.

La **figure II.4** présente l'évolution de l'intensité de la décharge pour différentes pressions partielles d'Ar introduites en fonction du temps ( $T_{ON} = 200 \mu s$ ) pour chaque configuration magnétique : CMB (**figure II.4a**), CM1 (**figure II.4b**) et CM2 (**figure II.4c**). Pour le magnétron CMB, le courant de décharge reste relativement faible ( $I \leq 70$  A crête) quelle que soit la pression (**figure II.4a**). Si la force magnétique axiale augmente pour atteindre un maximum de 250 G (CM1) puis de 360 G (CM2), le courant de décharge augmente fortement jusqu'à atteindre respectivement des pics de 340 A (**figure II.4b**) et de 430 A (**figure II.4c**). Ceci est en accord avec ce que d'autres auteurs ont démontrés en dcMS, à savoir que le point maximal de la distribution du courant à la cathode correspond à la région où le champ magnétique parallèle à la surface de la cible est maximal [**CLAR05**].



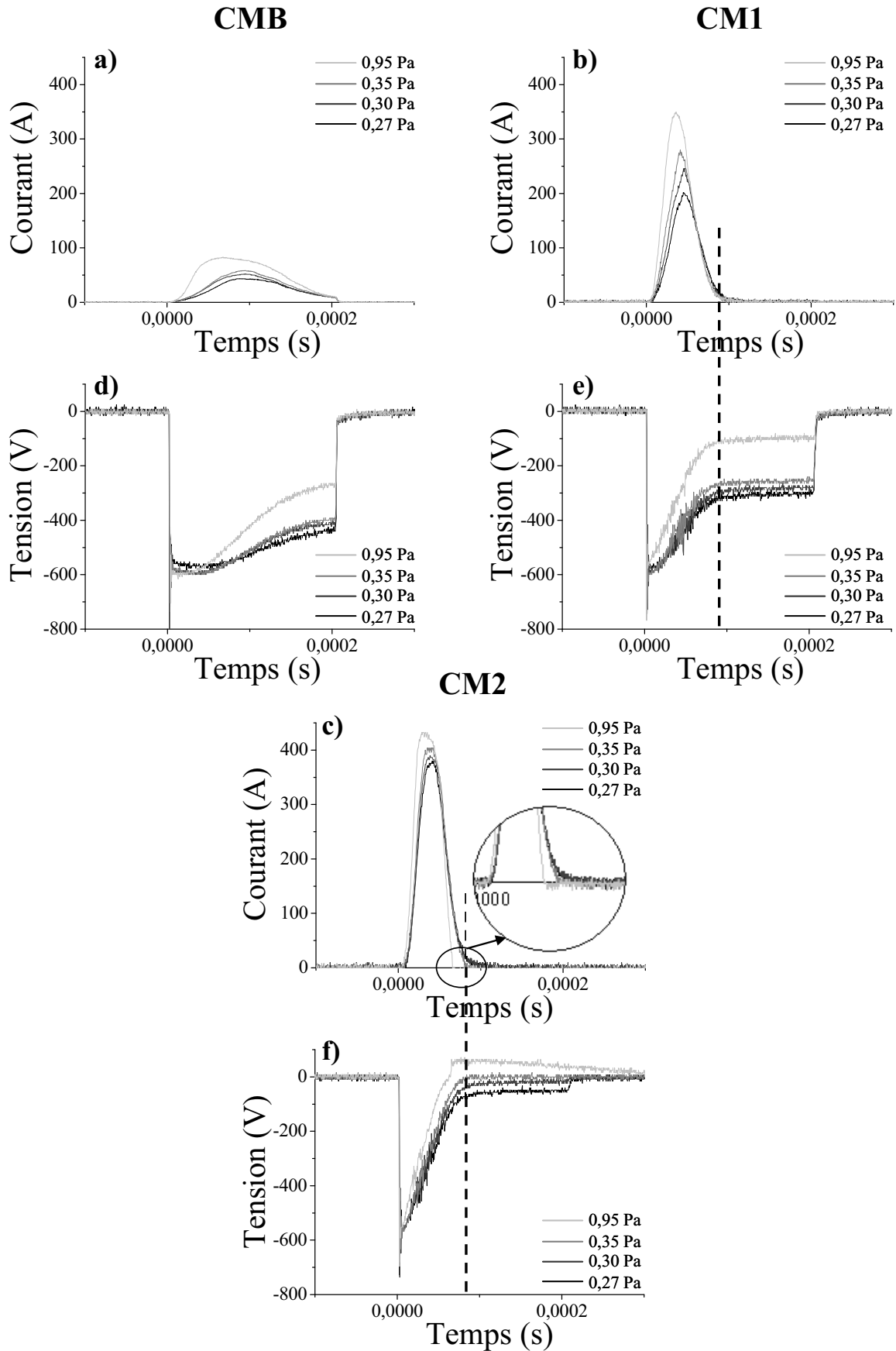


Figure II.4 : Evolution du courant (a à c) et de la tension (d à f) de décharge HIPIMS développés à différentes pressions d'argon (0,27-0,30-0,35 et 0,95 Pa) pour chaque configuration magnétique.  $U \approx -580$  V,  $F = 600$  Hz,  $T_{ON} = 200$   $\mu$ s, cible de Ti

Par ailleurs, il apparaît clairement que l'augmentation de la pression de 0,27 Pa à 0,95 Pa tend à accroître l'intensité maximale du courant de décharge, et ce quelle que soit la configuration magnétique. Cette augmentation de la pression induit une meilleure disponibilité des atomes d'argon et des électrons au voisinage de la cible favorisant l'ionisation. Ainsi, le flux ionique bombardant la cathode est accentué et donc l'intensité du courant de décharge s'en retrouve augmentée [BILL93, KADL97, KUSA99, VLCE07]. En outre, plus la masse magnétique axiale sera intense et plus cet effet sera prononcé. Cette observation s'appuie sur la **figure II.4** où le magnétron CM1, à 0,95 Pa et une puissance magnétique plus faible (**figure II.4b**), permet d'atteindre le même pic de courant instantané ( $\approx 340$  A) que CM2 à 0,27 Pa et une puissance magnétique plus grande (**figure II.4c**). Dans ce cas de CM1, l'efficacité de piégeage est compensée par l'apport plus important d'espèces (Ar et  $e^-$ ). Cet effet, bien connu en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle [DEPL06], possède également son importance en HIPIMS.

Ce phénomène est accompagné d'une diminution de la durée de vie du courant à la cathode. Avec CMB, le courant de décharge est mesurable sur toute la durée du pulse, c'est-à-dire 200 $\mu$ s (**figure II.4a**). Avec une puissance magnétique axiale plus grande (CM1) et quelle que soit la pression de travail, la durée du pic est pratiquement divisée par deux ( $\approx 90$   $\mu$ s, **figure II.4b**) pour atteindre finalement les 65-80  $\mu$ s avec CM2 (**figure II.4c**). Ceci peut être lié à la forme du signal de tension comme présenté en **figure II.4 (d à f)**. En effet, il est clair que pour les plus forts magnétrons (CM1 et CM2), la durée de vie du courant correspond à la partie triangulaire du signal de tension, où il est possible d'ioniser le titane (cf. **figure II.3**). Considérant le signal de courant, il est important de noter qu'environ un quart du pulse est utilisé pour pulvériser la cible. Lorsqu'on emploie de telles configurations magnétiques (en terme de puissance), un large nombre d'électrons sont piégés et sont immédiatement disponibles au début du pulse. Ainsi, comme attendu, une quantité importante d'argon sera ionisée et attirée vers la cible pour laisser place à la pulvérisation de cette dernière. Les forts courants mesurés dans ces cas sont en accord avec le fait qu'un important flux d'espèces chargées est créé pendant les premières 30-40  $\mu$ s. Une rapide extinction du plasma apparaît ensuite, ce qui pourrait traduire la présence d'un phénomène d'auto-pulvérisation avec les ions  $Ti^+$ . Finalement, après approximativement 80  $\mu$ s, plus aucun courant n'est mesuré, et la tension de décharge atteint un plateau. Il est possible d'expliquer un tel comportement par un

phénomène d'appauvrissement en gaz au voisinage de la cible, comme observé par Lundin et al. [LUND09].

Un autre phénomène peut être également observé sur la **figure II.4**. Malgré le fait que le temps de pulse ( $T_{ON}$ ) est maintenu constant à 200  $\mu s$ , la durée du pulse de courant est plus courte pour les magnétrons CM1 à CM2 (approximativement 60 à 100  $\mu s$ , en fonction du magnétron employé). Avec le magnétron CMB (**figure II.4a**), et quelle que soit la pression de travail, on retrouve un pulse de 200  $\mu s$ , égal à celui imposé. Or, avec le magnétron CM1 (**figure II.4b**), mais surtout avec le magnétron CM2 (**figure II.4c**), il est évident qu'une augmentation de la pression de travail tend à diminuer la largeur du pic de courant. Ce phénomène s'accroît avec la pression jusqu'au moment où le rendement du magnétron devient trop élevé provoquant ainsi un retour négatif avant la stabilisation à zéro du signal de courant (CM2, **figure II.4c-zoom**). Ce dernier, est en adéquation avec le retour positif observé précédemment sur le signal de tension (cf. §2.1.1, p.59).

Pour finir, la **figure II.4** laisse apparaître un décalage du courant maximal de la décharge vers la gauche avec l'augmentation de la pression. A une pression donnée de 0,30 Pa avec CMB par exemple, un courant maximal de 50 A est atteint à approximativement la moitié du pulse, c'est-à-dire 95  $\mu s$  (**figure II.4a**). Lorsque l'on accroît la puissance magnétique axiale et que l'on étend les lignes de champs sur les extérieurs (CM1), pour une même pression de travail, le courant maximal de la décharge est quintuplé (240 A) et est obtenu seulement 50  $\mu s$  après le début du pulse (**figure II.4b**). Enfin, avec le plus fort magnétron (CM2), le courant maximal (390 A) est présent après 40  $\mu s$  (**figure II.4c**). Le même effet est également valable lorsque la pression d'argon introduite est variée pour une configuration magnétique donnée (**figure II.4b** ou **II.4c**). Ceci est en accord avec une diminution du temps de création du plasma et a déjà été observé par Musil et al. [MUSI01] en dcMS avec un magnétron déséquilibré de force magnétique axiale importante. En effet, pour de hautes pressions d'argon, ils ont constatés un rétrécissement de l'intervalle de temps nécessaire à la mise en place du plasma, accompagné d'une augmentation du courant moyen de décharge. Par ailleurs, il est également important de noter ici qu'aucun régime stationnaire n'est observé. La phase de création du plasma est immédiatement suivie par son extinction [GUDM02].

La **figure II.5a** présente l'évolution de l'intensité de décharge fournie par chaque configuration magnétique à différentes pressions de travail pour une tension constante d'environ -580 V. Cette figure montre clairement qu'il est possible, en reliant le sommet de chaque pic de courant, de tracer 2 droites avec un changement de pente à mi-chemin du domaine d'utilisation de CM1. Ceci est d'autant plus explicite lorsque l'on trace l'évolution du courant maximal atteint en fonction du temps (**figure II.5b**). Ce phénomène tend à décrire deux comportements distincts dépendant majoritairement de la masse magnétique axiale. Pour une configuration magnétique peu intense (CMB), la pente de la droite est faible et le régime de mise en place du plasma est raccourci rapidement avec la pression de travail. On est alors dans un mode de fonctionnement où pas / peu d'ions métalliques sont détectés par spectroscopie d'émission optique, caractérisant un comportement de type DC pulsé (cf. **figure II.3**). Dans le cas contraire, lorsque la masse magnétique axiale est améliorée (cas de CM1 et CM2), le régime de mise en route du plasma est également diminué, mais dans une moindre mesure et tend à atteindre un seuil à environ 40  $\mu$ s. Une forte pente coïncidera donc, dans ce cas, avec un plasma hautement ionisé et composé majoritairement d'ions métalliques correspondant à une décharge de type HIPIMS (**figures II.3b et II.3c**). Si l'on fixe la pression à 0,27 Pa (**figures II.5c et II.5d**) et que l'on fait varier la tension de décharge, une tendance similaire peut être constatée. Par conséquent, une augmentation de la masse magnétique axiale et, dans une moindre mesure de la pression d'argon introduite, mènerait à un flux d'espèces pulvérisées plus important, à une mise en place du plasma plus rapide (jusqu'à un seuil critique) et enfin à une plus importante fraction d'ions métalliques présents dans le plasma, ce qui est compatible avec les observations précédentes (cf. §2.1.1, p.59).

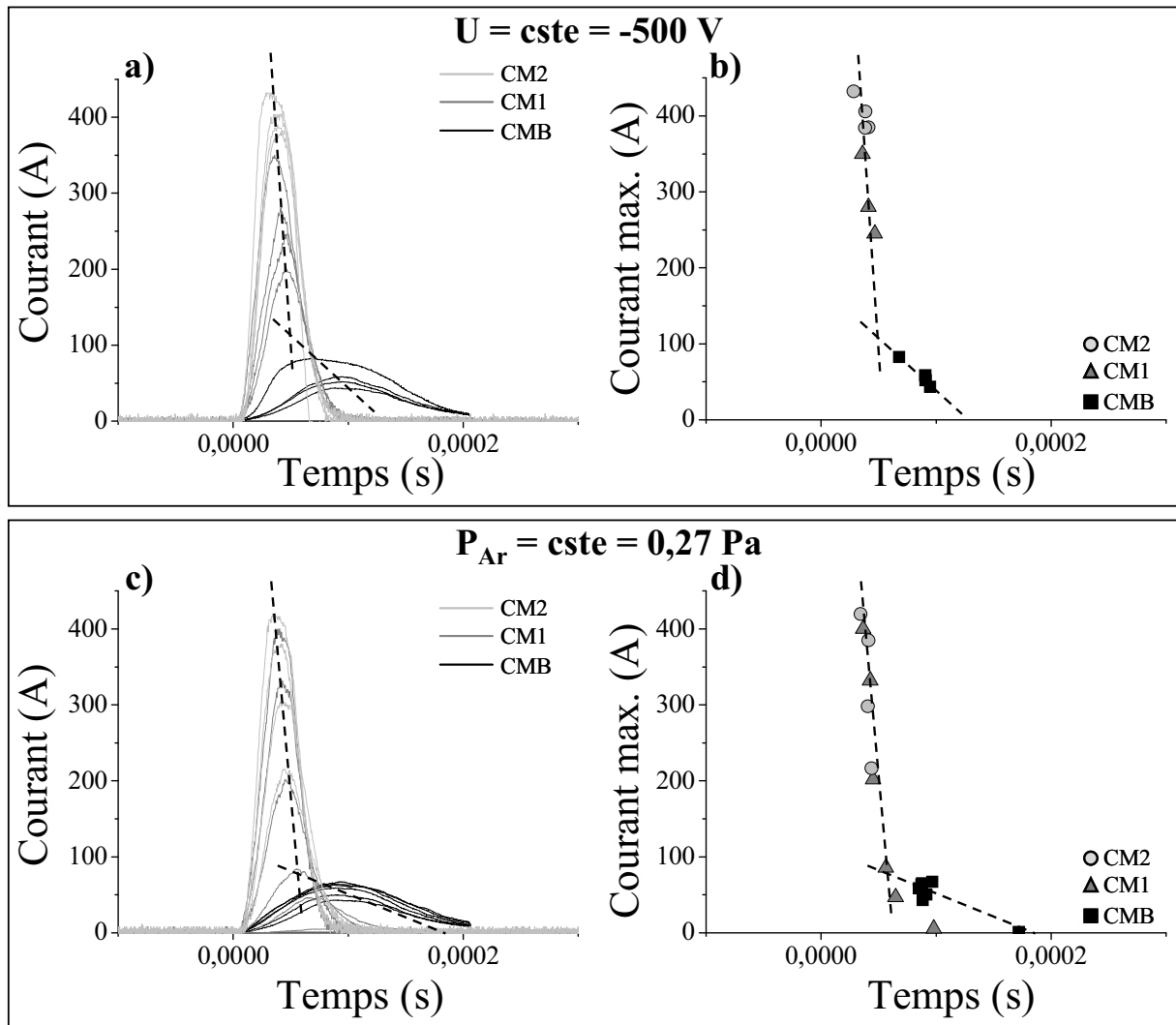
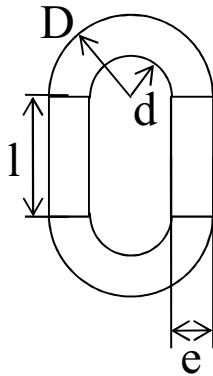


Figure II.5 : Evolution globale de l'intensité maximale de la décharge en fonction du temps de pulse (a et c) et du temps d'établissement du courant maximal (b et d) pour les différentes configurations magnétiques (CMB, CM1 et CM2) à une tension constante de -500V (a et b) ou à pression constante de 0,27 Pa (c et d).  
 $P_{\text{Ar}} = 0,27\text{-}0,30\text{-}0,35\text{-}0,95 \text{ Pa}$ ,  $U \approx -400 \text{ V}$  à  $-800 \text{ V}$ ,  $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{ON}} = 200 \mu\text{s}$ , cible de Ti

Afin de poursuivre nos investigations, regardons la caractéristique courant – tension (I-U) de la décharge HIPIMS avec la cible de titane pour chaque configuration magnétique utilisée. Pour ce faire, un raisonnement en densité de courant et non en intensité est nécessaire pour permettre une bonne confrontation de chaque magnétron. En effet, la longueur d'entrefers n'étant pas constante pour chaque configuration magnétique, les zones d'érosion correspondantes seront donc différentes.

Une estimation de la zone d'érosion est donc faite suivant l'hypothèse que celle-ci peut s'apparenter à son profil projeté sur le plan supérieur de la cible. Elle décrit donc ainsi un anneau ovoïde, pouvant se définir par 2 rectangles et 2 demi-cercles (figure 6). L'aire de la zone érodée de la cible s'écrit donc (équation 1) :

$$A = 2 \times el + \frac{\pi(D^2 - d^2)}{4} \quad (1)$$



Avec :

e : largeur d'un rectangle,

l : longueur d'un rectangle,

d : diamètre intérieur d'un demi-cercle,

D : diamètre extérieur d'un demi-cercle.

Figure II.6 : Schéma descriptif de la zone d'érosion de la cible.

Le récapitulatif de la zone érodée pour chaque magnétron est donné dans le **tableau II.1**.

Tableau II.1 : Aire de la zone d'érosion pour les 3 magnétrons étudiés (CMB, CM1 et CM2).

Configuration magnétique	A (cm <sup>2</sup> )
CMB	250
CM1	110
CM2	180

Une fois la densité de courant instantané dI calculée ( $dI = I/A$ ), il est possible de tracer la caractéristique I-U de la décharge en fonction de chaque configuration magnétique. Celle-ci est présentée sur la **figure II.7** où l'indice n est affiché.

Cet indice correspond à une loi (équation 2) bien connue dans la littérature décrivant la caractéristique I-U en pulvérisation cathodique magnétron [ROSS90], à savoir :

$$I = kU^n \quad (2)$$

où k et n sont des constantes tributaires du matériau constitutif de la cible, de la pression de travail, du type de gaz introduit et de la géométrie de la décharge [HELM06].

Il est ensuite, dans tous les cas, déterminé d'après l'équation (2) qui, passée sous la forme logarithmique nous donne :

$$\ln I = n \ln U + \ln k \quad (3)$$

avec  $\ln k = \text{constante}$ ,  $n$  pente de la droite d'équation

$$Y = aX + b \quad (4)$$

On a donc, avec  $X = \ln U$  et  $Y = \ln I$  :

$$n = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\ln U_2 - \ln U_1} \quad (5)$$

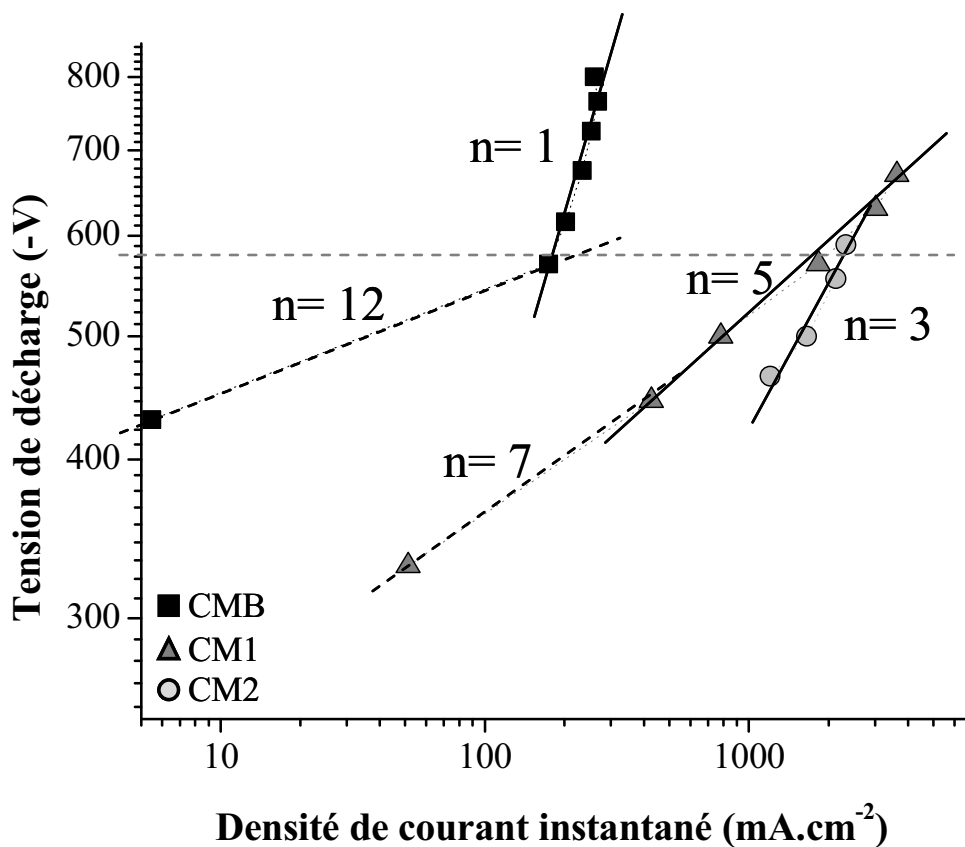


Figure II.7 : Caractéristique I-U de la décharge HIPIMS pour chaque configuration magnétique à une pression d'argon de 0,27 Pa. L'exposant  $n$  de la loi  $I = kU^n$  est également indiqué.  
 $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{\text{ON}} = 200 \mu\text{s}$ , cible de Ti

Le comportement du magnétron CMB (**figure II.7**, carrés noirs) peut être décrit par deux droites, l'une de pente  $n = 1$ , l'autre de pente  $n=12$ , tracée en pointillés de part le peu de points obtenus. Ce dernier cas s'explique simplement par le fonctionnement du générateur qui ne permet pas d'atteindre d'autres points entre les deux valeurs extrêmes mesurées. En effet, comme vu auparavant lors de l'étude du signal de tension, il subsiste ici une transition entre une décharge du type dcMS et une décharge HIPIMS. Suivant ce même schéma, la configuration CM1 (**figure II.7**, carrés gris foncé) affiche des caractéristique I-U pouvant se décomposer en deux droites de pentes  $n = 7$  et  $n = 5$ . CM2 (**figure II.7**, carrés gris clair), quant à lui, montre une évolution linéaire suivant une droite unique de pente  $n = 3$ . En résumé, si on se place à tension constante ( $\approx -570/-600$  V par exemple, ligne grise horizontale en pointillés, **figure II.7**), on observe clairement que pour une augmentation de la puissance magnétique axiale du magnétron (cf. chapitre 1, §I.4.2.1 p.27), l'intensité de la décharge augmente elle aussi (cf. **figure II.4**, p. 66). On a donc un piégeage plus aisé des  $e^-$ . La probabilité d'ioniser les espèces par collisions électroniques est donc également plus importante.

Généralement, et suivant les auteurs, la littérature propose des valeurs de  $n$  telles que  $n = 2$  à  $12$  [ANDE04],  $n = 3$  à  $15$  [HELM06] ou  $n = 5$  à  $15$  [EHIA02]. En réalité, il dépend de la capacité des électrons secondaires à être piégés et plus particulièrement de la compétition entre le champ électrique et le champ magnétique à la cathode. Plus sa valeur est grande, plus le piégeage sera efficace. En effet, lorsque  $n$  affiche une valeur importante (**figure II.7**, CMB, carré noir,  $n = 12$ ), le système traduit une légère augmentation de la tension par un accroissement considérable du courant. Ceci est caractéristique d'un plasma à très faible impédance [EHIA02] dans cette zone de fonctionnement de l'alimentation HIPIMS. On a alors un système limité par le champ électrique à la cathode qui ne permet pas suffisamment d'une part, de piéger les électrons éloignés de la surface de la cible, confinant la décharge au voisinage de sa surface, et d'autre part, de donner lieu à un plasma suffisamment dense et étendu pour permettre de créer des ions métalliques par collision successives en son sein. Ceci corrèle avec la faible ionisation du plasma résultant de ce magnétron (**figure II.2**). Une forte valeur de  $n$  serait donc significative d'un fonctionnement conventionnel de pulvérisation cathodique magnétron dc [EHIA02]. Dans le cas contraire, un indice  $n$  très faible (**figure II.7**, CMB, carré noir,  $n = 1$ ) indique que l'évolution de la tension ne sera pas accompagnée d'une



forte variation du courant de décharge (cas d'un plasma à très forte impédance). Nous aurions donc ici un mode de fonctionnement où les électrons secondaires seront peu piégés par les lignes de champ magnétiques et ont tendance à être repoussés loin de la cathode dû à l'augmentation de la tension négative. Par conséquent, la probabilité qu'un  $e^-$  rencontre un atome d'argon pour former un  $Ar^+$  est diminuée. Ceci induit un taux d'ionisation du plasma affaibli. En résumé, lorsque le champ magnétique est peu intense, il est nécessaire d'étendre le champ électrique pour augmenter le courant sur la cible afin de compenser la difficulté de piéger des  $e^-$ . Par ailleurs, de manière plus générale, de faibles valeurs de  $n$  ont également été observées lorsque les expériences se déroulent à basse pression ou encore lorsque le magnétron présente une structure magnétique faible [EHIA02, HELM06].

Dans la littérature, une valeur de 7 est caractéristique d'un fonctionnement normal où l'on observe un bon compromis entre champ magnétique et champ électrique. Ceci est donc, par conséquent, possible avec la configuration magnétique CM1 (**figure II.7**), qui ne montre pas de grandes différences de  $n$  lorsque la tension de décharge augmente. En effet,  $n$  passe de 7 à 5 pour de faibles à de fortes tensions, respectivement. Dans cette configuration particulière, l'efficacité à piéger les électrons reste acceptable et aucune variation de la tension de décharge n'induit une importante variation du courant de décharge correspondant.

Le troisième magnétron (CM2), ne permet pas d'amorcer un plasma à de faibles tensions de décharge ( $< -400$  V) et ne présente qu'un seul mode de fonctionnement où  $n = 3$ .

Les différences observées des modes de fonctionnement entre ces trois configurations résultent de la modification de la configuration magnétique. Il est clair qu'accroître la masse magnétique axiale tend à augmenter la densité de courant pour une même tension de décharge (ligne pointillée horizontale de la **figure II.7**). Néanmoins, il semble que la puissance magnétique centrale ne soit pas suffisante pour expliquer les différents comportements observés de ces magnétrons, puisque CM1 opère à un fonctionnement proche d'un « fonctionnement normal » et ce, quelle que soit la tension appliquée à la cathode. Une autre hypothèse pourrait concerner la forme du champ magnétique. En effet, CM1 à une structure déséquilibrée de type II, où les lignes de champ magnétiques latérales s'étendent jusqu'à 75 mm de la surface de la cible (cf. chapitre 1, §I.4.2.1, **figure I.16**, p.29). Dans ce

cas, la capacité à piéger les électrons loin de la cible peut être améliorée. DeKoven et al. [DEKO03] explique qu'une plus forte puissance magnétique peut produire et maintenir un plasma très dense, ayant des conséquences sur sa conductivité longitudinale et perpendiculaire et donc sur la puissance dissipée. Ils ajoutent, de part la nature tridimensionnelle de la structure d'un magnétron, que ces effets peuvent sensiblement dépendre du déséquilibre du champ magnétique. Il nous est cependant ici difficile de répondre à cette question de part le peu de configurations étudiées. Pour ce faire, une étude plus prononcée, mettant en jeu différentes structures magnétiques (équilibrées, déséquilibrées type I et II) avec différentes puissances magnétiques permettrait probablement apporter de plus amples renseignements afin de répondre à cette interrogation. En conclusion, la configuration magnétique de CM1 propose donc, de part ses exposants  $n$  à des valeurs intermédiaires ( $n = 7$  et  $n = 5$ ), un mode de fonctionnement quasi linéaire permettant continuellement d'atteindre, et ce quelle que soit la tension appliquée, un fonctionnement normal offrant un excellent compromis entre le champ magnétique et le champ électrique.

## **II.2.2 Flux électrique aux échantillons**

Dans le but d'évaluer la quantité et la nature des espèces frappant les substrats pendant la pulvérisation HIPIMS sous flux d'argon, des mesures électriques ont été également effectuées au niveau du porte-échantillon.

De part les conditions futures d'utilisation de la décharge HIPIMS, c'est-à-dire décapage par bombardement d'ions métalliques puis pulvérisation, nous nous attacherons à étudier ici le flux électrique sur les échantillons avec et sans tension de polarisation. Le raisonnement se fera en densité de courant afin de pouvoir faciliter la comparaison avec la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle. Pour ce faire, on considérera un porte échantillon de 5 cm \* 15 cm. Ceci nous donne une surface de 75 cm<sup>2</sup> pour chaque côté du porte-substrat, soit une surface totale de 150 cm<sup>2</sup>.

N.B. : En l'absence de polarisation, le potentiel flottant est légèrement positif et affiche une valeur d'approximativement 1 V (cf. chapitre 1, **tableau I.4** p.30).

### **II.2.2.1 Sans polarisation**

La **figure II.8** présente le signal de courant mesuré sur les échantillons non polarisés en fonction du temps de pulse pour chaque configuration magnétique à différentes pressions de travail et une tension constante d'environ -500 V.

En règle générale, quelle que soit la pression de travail, un pic de courant positif est observé quelques  $\mu\text{s}$  (10 à 20  $\mu\text{s}$  environ) après le pulse de décharge. Il est ensuite suivi (après 80-90  $\mu\text{s}$ ) d'un pic de courant négatif avant de revenir à 0. De part la plus faible mobilité des espèces ionisées, mais également de part le fait que les échantillons ne sont pas polarisés négativement, le premier pic de courant peut être attribué à un courant électronique. En effet, chargés négativement, les électrons vont se déplacer dans le champ électrique perpendiculaire à la cathode en s'éloignant de celle-ci, en direction du porte-échantillons qui va donc recevoir un flux de courant positif. Ceci est compatible avec le fait que le potentiel flottant est légèrement positif ( $\approx 1$  V), De la même manière, un courant ionique d'espèces positives sera donc caractérisé par un pic de courant négatif. Ce courant ionique apparaît avec plus ou moins de retard et d'intensité en fonction du type de magnétron utilisé et de la tension de décharge.

Par ailleurs, sur la **figure II.8**, un effet de la pression peut être observé. Si cette dernière augmente de 0,27 Pa à 0,95 Pa, deux comportements peuvent être visibles. Pour une pression basse de 0,27 Pa et/ou une masse magnétique axiale faible (CMB et CM1, **figures II.8a et II.8b**), le courant retourne et se maintient à 0 en fin de pulse. Par contre, si la masse magnétique axiale est accrue fortement telle que celle caractérisant le magnétron CM2, le signal, après le premier pic négatif, propose une allure bien particulière se décomposant en deux pics supplémentaires bien distincts (**figure II.8c**).

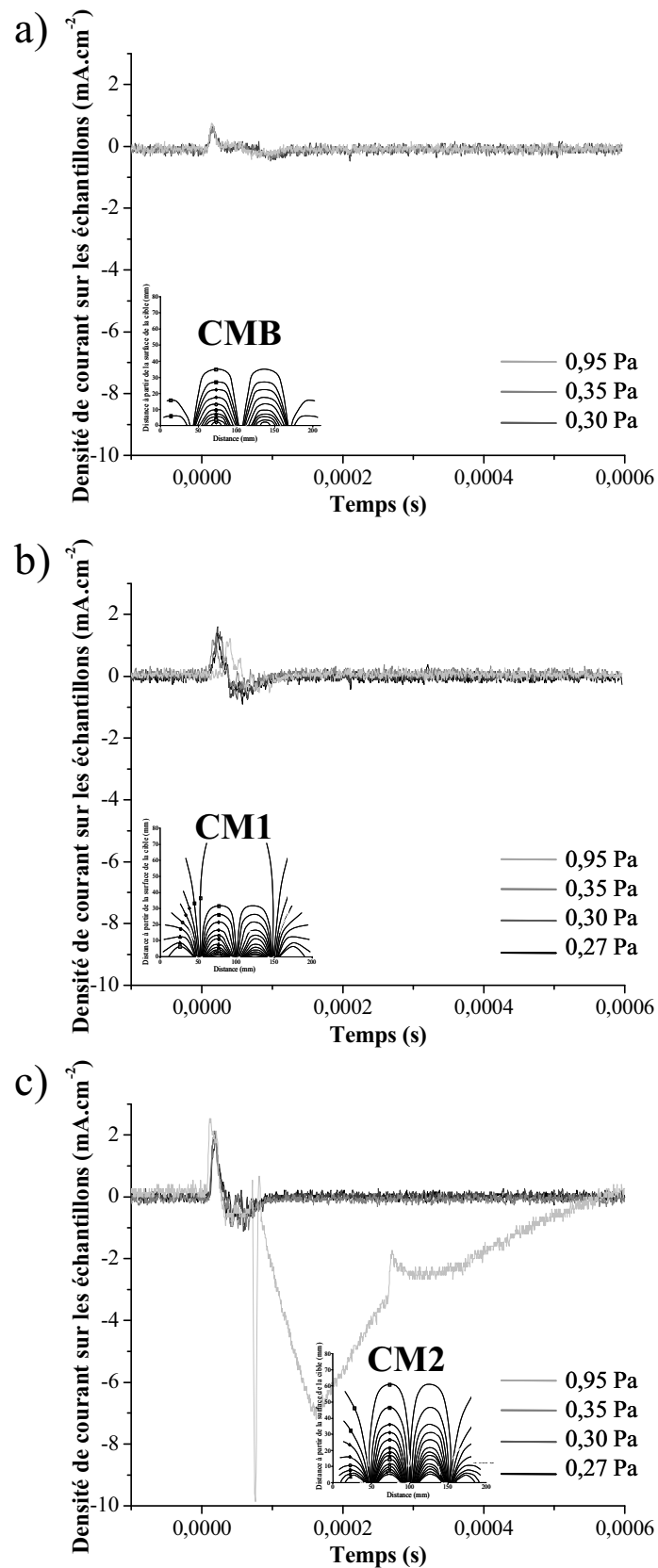


Figure II.8 : Evolution de la densité de courant reçu par les échantillons à différentes pressions d'argon (0,27-0,30-0,35 et 0,95 Pa) pour chaque configuration magnétique a) CMB, b) CM1, et c) CM2.  
 $U \approx -500$  V,  $F = 600$  Hz,  $T_{ON} = 200$   $\mu$ s, cible de Ti

Ce phénomène, observable uniquement avec le magnétron CM2, n'est pas anodin car il peut apparaître à des pressions plus faibles et pour de plus fortes tensions (0,27 Pa / -660 V). La **figure II.9** montre ce signal synchronisé avec celui de la tension à la cathode où 7 étapes peuvent être décomposées :

1 - à  $t = 0$  s, l'association des condensateurs dans le générateur commence à se décharger. C'est le début du pulse.

2 - à  $t \approx 0,0000085$  s soit  $8,5 \mu\text{s}$ , les  $e^-$  éjectés et/ou repoussés de la cible qui ne sont pas piégés par les lignes de champ du magnétron atteignent les échantillons comme décrit plus haut.

3 - à  $t \approx 0,00003$  s soit  $30 \mu\text{s}$  les  $e^-$  au voisinage de la cible vont entrer en collision avec les espèces gazeuses présentes, en l'occurrence l'argon, d'où l'apparition d'un pic négatif de courant avec un maximum à approximativement  $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ceci confirme les interprétations faites plus haut car toutes les configurations magnétiques utilisées dans cette étude montrent ce même phénomène, à savoir un pic de courant négatif suivant immédiatement le pic de courant positif (**figure II.8**).

4 - à  $t \approx 0,00006$  s soit  $60 \mu\text{s}$ , un intense et fin pic de courant négatif (jusqu'à  $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , **figure II.8c**) est observé. Celui-ci apparaît simultanément avec la remontée positive du signal de tension. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le bombardement ionique généré à la surface de l'échantillon (étape 3) libère à nouveau des  $e^-$  (remontée vers 0 du signal de courant) pour réagir à nouveau avec l'argon présent au voisinage. Une autre hypothèse serait tout simplement que la cathode est passée à un potentiel positif qui repousse les ions  $\text{Ar}^+$  présents dans la décharge vers le porte substrat.

5 - à  $t \approx 0,00009$  s soit  $90 \mu\text{s}$ , les ions métalliques obtenus par collisions dans le plasma sont plus lourds que les ions gazeux et donc moins mobiles. Ils arrivent donc en retard sur les échantillons par rapport aux ions  $\text{Ar}^+$ . En effet, le magnétron CM2 permet d'atteindre un taux d'ionisation bien plus important que les autres magnétrons (cf. **figure II.3**) pour des pressions et tensions faibles avec une forte tendance à l'ionisation métallique. Ceci est en accord avec les travaux de Ehiasarian et al. dans lesquels ils démontrent que le flux incident aux échantillons passe d'une origine gazeuse à une origine métallique avec l'augmentation de la puissance magnétique [EHIA08]. Bien entendu, plus la pression de travail sera grande, plus le pic compris entre les points 5 et 6 sera large et intense.

6 – à  $t \approx 0,0002$  s soit 200  $\mu$ s, c'est la fin du pulse ( $T_{ON} = 200\mu$ s). La tension redescend à 0 V.

7 - à  $t \approx 0,0003$  s soit 300  $\mu$ s, le signal de courant sur les échantillons s'annule. On a donc pendant environ 100  $\mu$ s après la fin du pulse des espèces ioniques qui arrivent sur les substrats.

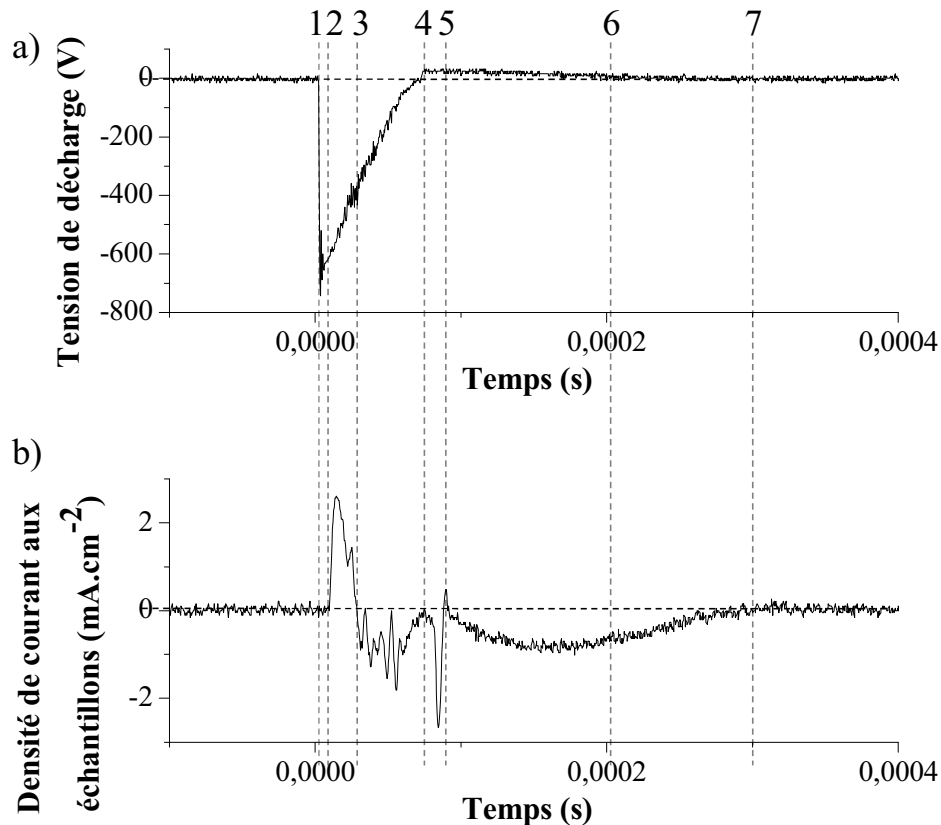


Figure II.9 : Evolution a) de la tension de décharge et b) du courant reçu par les échantillons en fonction du temps de pour le magnétron CM2.

$P_{Ar}=0,27$  Pa,  $V=-660$  V,  $F = 600$  Hz,  $T_{ON} = 200$   $\mu$ s, cible de Ti

### II.2.2.2 Avec polarisation

Dans le but de confirmer les hypothèses développées précédemment et afin d'apporter des informations complémentaires pour la compréhension du flux électrique arrivant sur les échantillons, une tension de polarisation négative est appliquée sur les échantillons.

Ainsi, la **figure II.10** montre l'évolution du courant reçu par les échantillons polarisés négativement pour une tension de décharge d'environ -500 V en fonction de la pression de travail pour chaque configuration (CMB, CM1 et CM2).

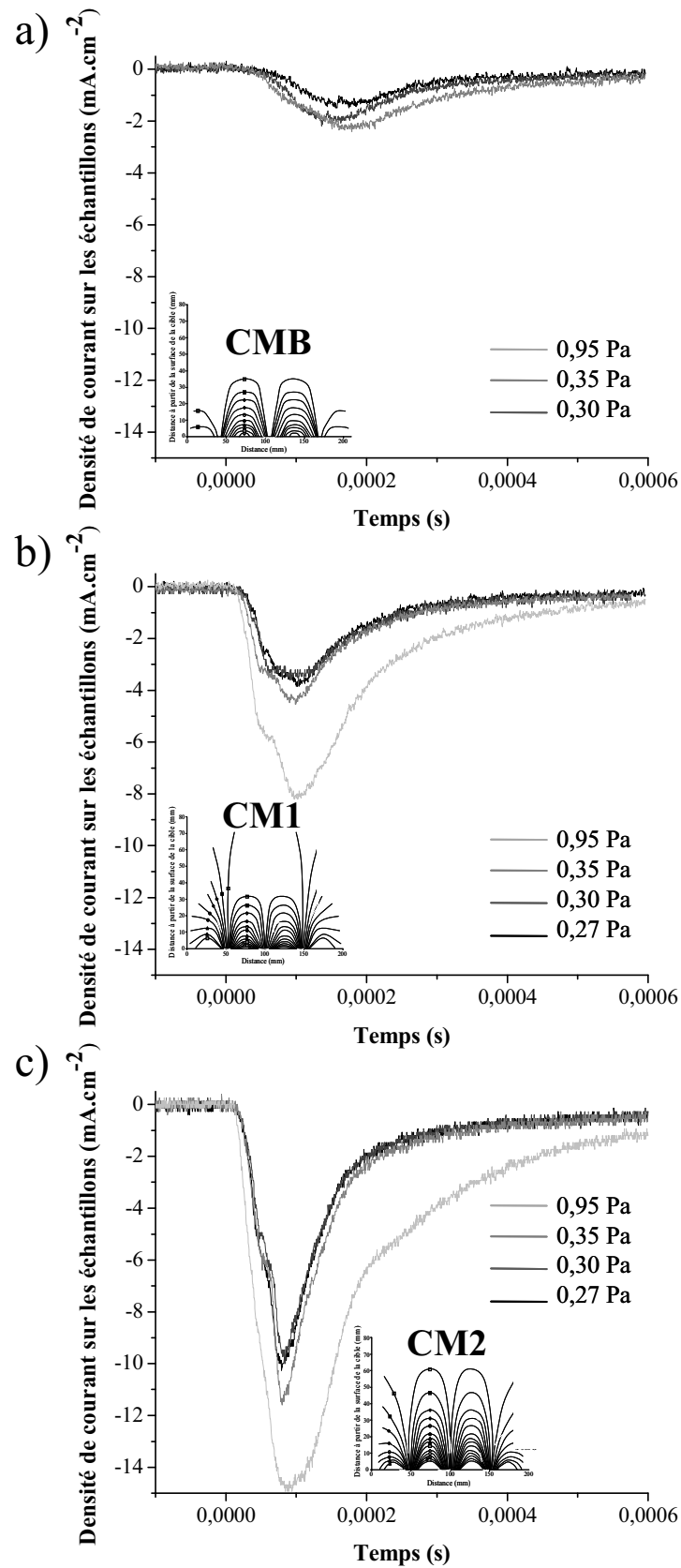


Figure II.10 : Evolution du courant reçu par les échantillons à différentes pressions d'argon (0,27-0,30-0,35 et 0,95 Pa) pour chaque configuration magnétique a) CMB, b) CM1, et c) CM2. La tension de polarisation sur le porte substrat est de -1000 V.  $U \approx -500$  V,  $F = 600$  Hz,  $T_{ON} = 200$   $\mu$ s, cible de Ti

Les résultats tendent à valider notre hypothèse précédente sur le signal du courant arrivant au porte-échantillon. En effet, quelle que soit la configuration magnétique employée, le fait d'appliquer une tension de polarisation de -1000 V supprime le pic électronique (pic positif) du courant car la polarisation négative repousse les électrons. De plus, comme présenté en figure 10c, il semble que la déficience en espèces négatives conduit à combiner le premier pic négatif (pic fin et intense) avec le pic plus large qui suit.

Par ailleurs, et comme attendu, appliquer une tension de polarisation permet d'obtenir un courant ionique plus important avec un effet plus marqué lorsque la force magnétique et/ou que la pression de travail augmentent. La densité du courant peut ainsi atteindre, si l'on combine les deux, une valeur de  $15,34 \text{ mA.cm}^{-2}$  (soit -2,3 A) en instantané pour une tension de -500 V et une pression de 0,95 Pa (**figure II.10c**). On observe également que le pic de courant s'élargit, donc a une durée de vie plus grande avec la pression de travail. En effet, après la fin du pulse à 200  $\mu\text{s}$  le courant, met d'autant plus de temps pour revenir à 0 que la pression d'argon est haute, laissant même apparaître un changement de pente du signal à partir de 200  $\mu\text{s}$ . Ce phénomène est d'autant plus accentué que la puissance magnétique est grande, comme celle présentée par le magnétron CM2 (**figure II.10c**). D'après les hypothèses émises précédemment lors de l'étude du courant sur les échantillons non polarisés (étape n°5), ce comportement est compatible avec un mouvement des ions métalliques  $\text{Ti}^+$  vers les substrats, arrivant juste après les ions d'origine gazeuse ( $\text{Ar}^+$ ) de part la distance à parcourir depuis la cathode et les nombreux chocs pendant la traversée d'un plasma plus dense. Tant que la tension de polarisation est appliquée, tous les ions métalliques et  $\text{Ar}^+$  présents après la décharge sont donc encore attirés.

Par ailleurs, si l'on raisonne à pression constante et que l'on fait varier la tension de la décharge HIPIMS sur le titane, on constate que les mêmes phénomènes se présentent. En effet, la **figure II.11** montre l'évolution du courant sur les échantillons en fonction de la tension de décharge pour une pression de travail de 0,27 Pa. En revanche, il est clair ici que l'augmentation de la tension n'influence guère, voire pas la remontée du signal à 0 et ce, même avec une forte structure magnétique (**figure II.11c**).

On a donc ici, un courant ionique dont l'étendue dans le temps est étroitement liée à la pression de travail et donc à la présence plus ou moins importante d'espèces dans l'enceinte.



Plus la pression est grande, plus le nombre d'espèces disponibles est grand, et donc plus le nombre d'Ar<sup>+</sup> est important. Le rendement d'ionisation en est par conséquent amélioré. Les échantillons peuvent donc recevoir un flux d'ions plus important, caractérisé par un signal de courant plus fort pendant un laps de temps plus long.

Enfin, les **figures II.10 et II.11** montrent également que l'accroissement de la masse magnétique centrale des cathodes tend à réduire le temps d'apparition du courant ionique maximal sur les échantillons (décalage des pics vers la gauche). Ce phénomène est compatible avec l'augmentation de la quantité d'ions produite et de leur mobilité dues à l'effet combiné de la polarisation et de l'extension des lignes de champ au voisinage du porte-échantillon. De plus, ces deux figures tendent à confirmer l'hypothèse de l'existence de deux flux ioniques distincts (cf. étapes 3 à 5 de la **figure II.9**) dont le premier serait d'origine gazeuse (Ar<sup>+</sup>) et le deuxième majoritairement d'origine métallique (Ti<sup>+</sup>). En effet, les **figures II.10** et plus particulièrement **II.11** montrent, pour les configurations magnétiques CM1 et CM2 (**b et c**), que le signal de courant instantané sur les échantillons possède une enveloppe constituée de deux pics. Ceci est d'autant plus vrai que la pression et/ou la tension est/sont grande(s) (**figures II.10b, II.10c, II.11b, II.11c**).

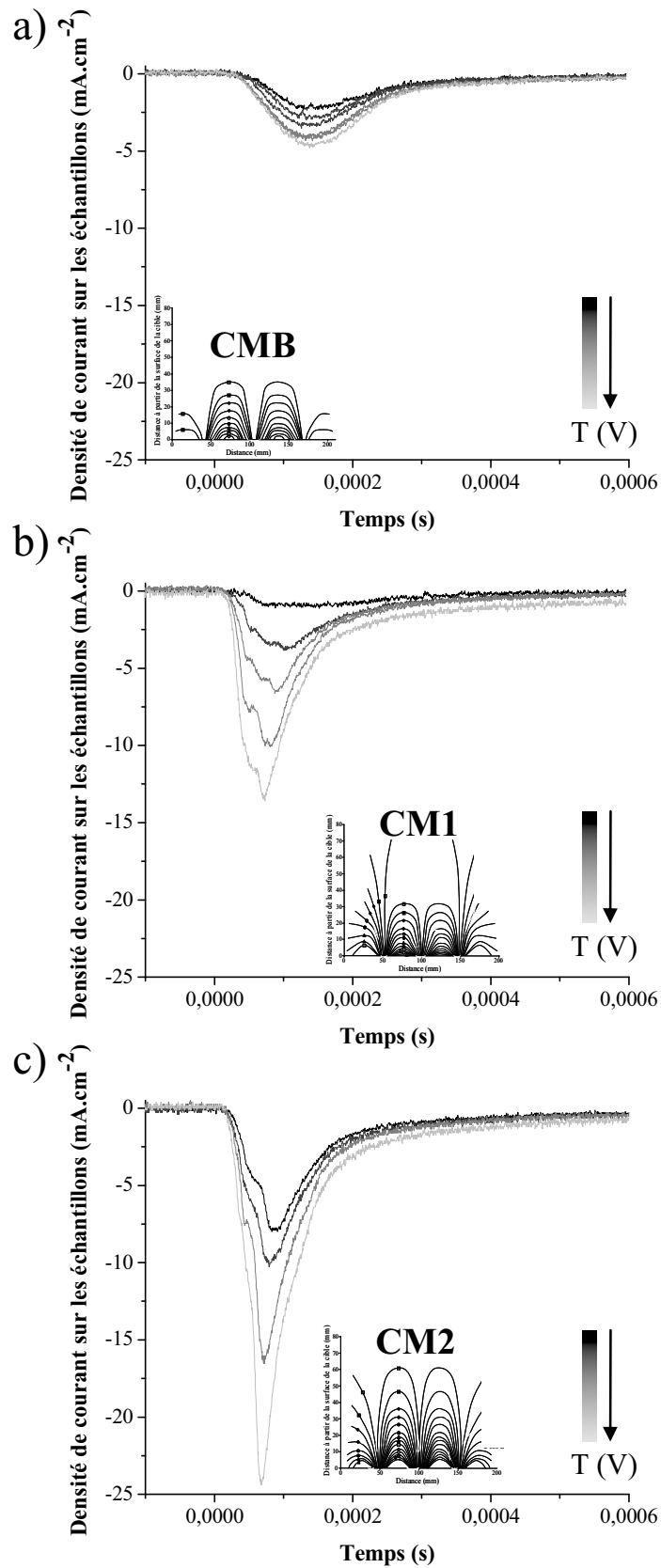


Figure II.11 : Evolution du courant reçu par les échantillons à différentes tension de décharge pour chaque configuration magnétique a) CMB, b) CM1, et c) CM2. La tension de polarisation sur le porte substrat est de -1000 V.

$P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $U \approx -400 \text{ V à } -800 \text{ V}$ ,  $F = 600 \text{ Hz}$ ,  $T_{ON} = 200 \mu\text{s}$ , cible de Ti

Enfin, pour terminer, la **figure II.12** propose un récapitulatif du courant maximal admis par les échantillons en présence d'une tension de polarisation de -1000 V, pour chaque configuration magnétique à une pression de 0,27 Pa en fonction des paramètres électriques de décharge (tension, intensité, et puissance). Cette figure représente en quelque sorte le bilan des domaines de fonctionnement de chaque magnétron, car nous retrouvons les paramètres minimaux et maximaux pour les lesquels la décharge peut s'effectuer (amorçage et entretien) en toute sécurité (en évitant par exemple une puissance trop grande susceptible d'endommager le générateur).

Indépendamment de la structure magnétique (équilibrée, déséquilibrée) on remarque clairement que le courant maximal reçu est fonction de la puissance magnétique du magnétron à une tension donnée (**figure II.12a**). En effet, CM2 avec sa masse magnétique plus grande permet d'atteindre des courants de décharge plus importants pour des puissances de décharges similaires (**figure II.12c**, exemple à 200000 W). Par ailleurs, CM1 couvre l'ensemble des domaines d'utilisation des magnétrons CMB et CM2. Il est directement dans leur prolongement (**figure II.12b**) et permet d'atteindre des valeurs voisines de décharges en termes d'intensité. Cependant, le courant admis aux substrats reste quant à lui légèrement inférieur à CM2. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce magnétron donne un rendement d'ionisation lui aussi légèrement inférieur à CM2 (cf. **figure II.3** p.64).

On note néanmoins des pics de densité crête de courant pouvant atteindre les  $13 \text{ mA.cm}^{-2}$  (figures 12b) pour le magnétron CM1, ce qui représente un courant instantané total de -2 A. De plus, si on prend l'aire du pic de courant (**figure II.12b**) reportée à la période du signal (1/600Hz), on obtient une densité moyenne de courant sur les échantillons de  $0,86 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Or, si on se réfère aux travaux d'Alain Billard [**BILL91**], cette densité de courant moyen sur les échantillons est largement suffisante pour permettre un décapage efficace par bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ti}^+$  (données minimales pour assurer un décapage efficace par utilisation d' $\text{Ar}^+$  :  $0,4\text{-}0,45 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). De la même manière, si l'on calcule la densité de courant maximale résultante de l'utilisation du magnétron CMB et minimale de CM2, on obtient respectivement,  $0,45$  et  $0,51 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Le magnétron CMB atteindrait donc difficilement une puissance de décharge suffisante pour décapager, alors que CM2, bien au contraire, serait trop puissant pour opérer à des vitesses de dépôt élevées, suite à des phénomènes de re-pulvérisation aux substrats. On peut donc conclure que le magnétron CM1 est le meilleur compromis afin de contrôler au mieux la décharge, tant d'un point de vue décapage que pour la phase de dépôt qui suit.

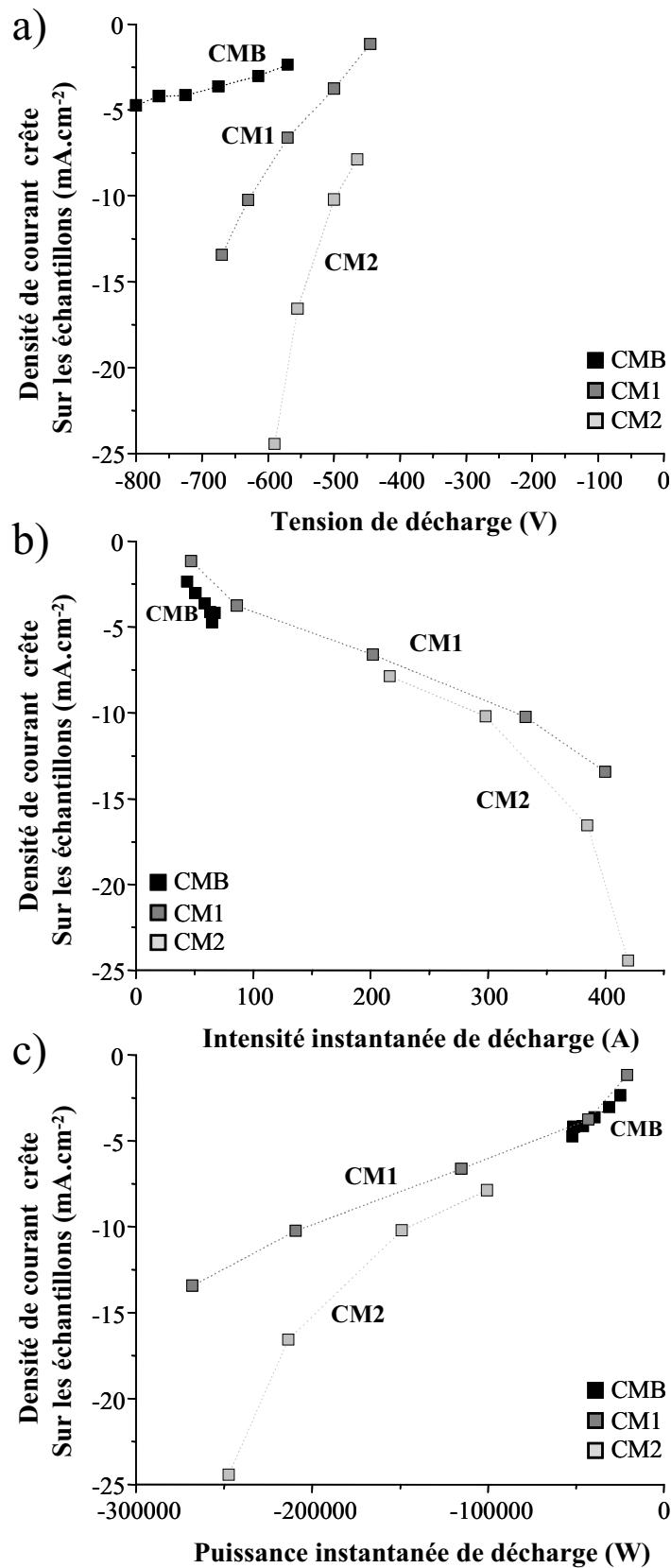


Figure II.12 : Evolution du courant maximal reçu par les échantillons à 0,27 Pa pour chaque configuration magnétique (CMB, CM1 et CM2) en fonction a) de la tension de décharge, b) du courant instantané de décharge et c) de la puissance instantanée de la décharge.

F = 600 Hz, T<sub>ON</sub> = 200 μs, cible de Ti, substrats polarisés à -1000 V

### **II.2.3 Conclusion**

Le comportement d'une décharge HIPIMS avec une cible de titane a été étudié dans cette partie en fonction de la configuration magnétique de la cathode, de la pression de travail, et de la tension de décharge.

Accroître la masse magnétique axiale augmente fortement le courant résultant à la cathode, comme observé en pulvérisation cathodique magnétron classique. La forme générale du champ magnétique a aussi son importance, plus particulièrement, lorsque l'on considère la caractéristique I-U de la décharge. Un magnétron déséquilibré opérera dans un mode relativement normal sur une large gamme de tensions de décharge. En revanche, dans le cas des magnétrons équilibrés, et spécialement lorsque la masse magnétique axiale est très grande, le comportement de la décharge va tendre rapidement à une augmentation de l'impédance du plasma où l'indice  $n$  sera relativement faible (CMB : 1, CM2 : 3).

De plus, l'étude du signal de tension a révélé que la force magnétique et la pression d'argon dans l'enceinte avaient un effet comparable sur la forme du signal, avec une influence plus ou moins marquée en fonction de la configuration magnétique. Pour de faibles tensions de décharge, et particulièrement lorsque la masse magnétique est faible, le signal de tension est en créneau. Dans ce cas, les mesures par spectroscopie d'émission optique montrent clairement que le plasma ne contient pas ou peu d'ions titane. Ceci est comparable à une décharge de pulvérisation cathodique magnétron en courant pulsé conventionnelle. En revanche, lorsque l'on augmente la masse magnétique axiale et/ou la pression de travail, une transition vers un mode réel de fonctionnement HIPIMS est observée. A ce moment là, le signal de tension tend à décrire un pulse de forme triangulaire avec beaucoup d'ions métalliques dans le plasma.

De même, la force magnétique et la pression d'argon ont un effet similaire sur le courant de décharge. Une augmentation de la masse magnétique et donc de l'efficacité des électrons à être piégés permet, d'après les observations par spectroscopie d'émission optique, une meilleure ionisation du métal. Pour la plus forte puissance magnétique axiale (CM2), un retour positif de la tension, et donc négatif du courant avant la fin du pulse peuvent également être observés. Ceci peut être interprété par le passage d'un courant ionique à un courant électronique à la cathode, mais qui reste néanmoins encore non expliqué.

Par ailleurs, en considérant que les variations de forme du signal de tension à la cathode montrent que certains changements affectent les caractéristiques de la décharge HIPIMS, nous sommes focalisés sur le courant reçu par les échantillons pendant traitement sans et avec polarisation.

Ainsi, sans polarisation et pour une tension de décharge constante, quelle que soit la pression de travail, on observe pour chaque configuration magnétique un pic de courant positif quelques microsecondes après le pulse directement suivi par un pic de courant négatif. Le premier est attribué à un flux d'électrons alors que le deuxième correspond aux ions impactant les échantillons, apparaissant avec plus ou moins de retard et d'intensité en fonction du type de magnétron utilisé. Ensuite, et seulement dans le cas où la masse magnétique est importante (CM2), le signal de courant arrivant aux substrats peut avoir une tout autre allure : deux pics supplémentaires bien distincts apparaissent : un pic fin et intense, suivi d'un pic plus large mais légèrement intense revenant à zéro bien après la fin du pulse de décharge. Ce phénomène, non anodin, est observable pour de faibles tensions de décharge accompagnées de fortes pression de travail et inversement. Le premier peut être attribué à une répulsion des ions métalliques suite au passage en positif à la cathode. Le second est quant à lui attribué également aux ions métalliques créés dans le plasma par collisions successives plus lourds que les ions gazeux et donc moins mobiles, arrivant avec du retard sur les échantillons.

En présence d'une forte tension de polarisation de -1000 V, le pic positif de courant disparaît dans tous les cas, ce qui confirme bien qu'il s'agissait d'un flux d'électrons impactant la surface des substrats. De même, et comme attendu, appliquer une tension de polarisation permet d'obtenir un courant ionique plus important avec un effet plus marqué lorsque la force magnétique et/ou que la pression de travail augmentent. La densité de courant peut atteindre les  $15 \text{ mA.cm}^{-2}$  (soit -2,3 A) en instantané avec CM2 pour une tension de -500 V et une pression de 0,95 Pa. De plus, le flux bombardant les substrats est reçu plus longuement avec la pression et/ou la configuration magnétique, et perdure même après la fin du pulse de décharge. Ce phénomène semble bien compatible avec la présence d'un flux d'ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ti}^+$  arrivant aux échantillons. En résumé, polariser à -1000 V les échantillons tend à augmenter l'intensité du courant, mais également sa durée dans le temps avec un effet plus ou moins marqué en fonction de la configuration employée et donc de la masse magnétique. Ce courant, correspond au flux d'ions  $\text{Ar}^+$  mais aussi aux ions métalliques arrivant aux substrats.

## **II.3 Optimisation de l'adhérence par HIPIMS**

De manière générale en PVD, l'adhérence est principalement conditionnée par la préparation de la surface à traiter. Cette étape, cruciale dans le procédé, est tout d'abord réalisée par un pré-nettoyage ex-situ des substrats (polissage, dégraissage, etc...), puis s'achève par un traitement in-situ. Ce dernier, nommé également décapage in-situ des substrats, consiste habituellement en la pulvérisation des échantillons avant dépôt. Souvent réalisé par radiofréquence (RF) ou par courant continu ou pulsé (DC/DC pulsé), ce type de décapage in-situ reste limité [OLIV00, STEB93, WARD96] lorsqu'il s'agit d'appliquer des efforts importants sur des zones localisées, comme ceux pouvant être rencontrés lors de l'usinage [PREN98, STAL97].

Pour répondre aux besoins de l'industrie exigeant un niveau d'adhérence des films extrêmement élevé, une solution est de s'orienter vers l'utilisation d'un système triode afin de créer un bombardement d'ions intense sur les échantillons. Plus particulièrement, les procédés permettant d'atteindre une fraction en ions métalliques importante sont ici recherchés. Actuellement dans l'industrie, des procédés tels que l'évaporation par arc ont fait largement leurs preuves. Lorsqu'une forte tension négative est appliquée aux échantillons, les ions  $M^+$  produits par la décharge vont permettre de décaper la surface des substrats par effet balistique afin de fournir une surface fraîche. Par ailleurs, une partie des ions  $M^+$  pourra s'implanter en surface favorisant ensuite l'adhérence par formation d'un gradient de composition [MUNZ94]. De nombreux travaux de recherches montrent son efficacité en termes d'adhérence [EHIA07b, HAN98, SCHO00a, SCHO00b] et en font aujourd'hui le procédé le plus apte à répondre à la demande industrielle.

Or récemment, une nouvelle technique a vu le jour et semble être une solution alternative intéressante : l'High Power Impulse Magnetron Sputtering [REIN07, EHIA07a]. Nous nous proposons donc dans cette partie de redéfinir les limites des décapages classiques, puis de décrire le principe du décapage par bombardement d'ions métalliques. Enfin, une dernière partie sera consacré à l'étude de la possibilité d'améliorer l'adhérence de films TiN décapés préalablement par HIPIMS en fonction de la configuration magnétique utilisée.

### II.3.1 Problématique des décapages classiques pour une application mécanique

Dans le cas de certaines applications mécaniques telle que l'usinage, un haut degré d'adhérence des films minces recouvrant les outils de coupe est souhaité. En effet, de part la localisation de contraintes extrêmes sur des zones fragiles comme l'arête de coupe [KURT09] ajouté à un problème d'arête trop vive difficile à revêtir, l'adhérence est le paramètre incontournable afin de garantir une efficacité maximale du dépôt. En effet, rien ne sert d'avoir la meilleure dureté ou des caractéristiques tribologiques exceptionnelles si le dépôt s'écaille à la première sollicitation (thermique ou mécanique) rencontrée...Garantir un niveau d'adhérence irréprochable du film sur l'outil c'est donc garantir une meilleure conservation de sa géométrie initiale dans le temps, et par conséquent une meilleure conservation de ses propriétés : dureté, résistance à la fatigue, résistance à l'oxydation à chaud, etc.

A titre d'exemple, la **figure II.13** présente la visualisation de l'arête de coupe d'un foret revêtu d'un film de type nc-CrN /a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> élaboré par pulvérisation cathodique magnétron avec un décapage ionique RF après un alésage effectué dans un composite fibreux. On observe parfaitement l'écaillage du dépôt laissant apparaître le substrat. L'adhérence n'est donc pas suffisante. N.B. : l'essai a été réalisé au sein du laboratoire.

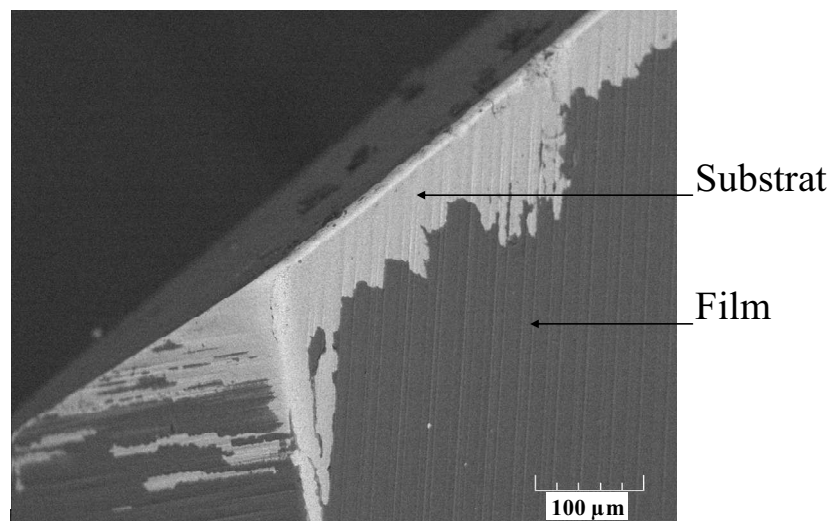


Figure II.13 : Visualisation de l'arête de coupe d'un foret revêtu d'un film de type nc-CrN /aSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après un perçage. Image obtenue par microscopie électronique à balayage en mode électron secondaire.



Les travaux d'Alain Billard [BILL91] reflètent bien le problème des décapages classiques communément appelés décapage diode. Ceux-ci, correspondant à la pulvérisation des échantillons d'une manière similaire à celle de la cible (cf. chapitre 1, figure I.1, p.9), nécessitent des pressions de travail assez élevées couplées à de fortes tensions (-1500 à -2000 V par exemple) afin d'amorcer une décharge, le plus souvent instable. Ces conditions extrêmes peuvent ainsi provoquer la formation de micro-arcs au voisinage des échantillons. Des détériorations locales apparaissent favorisant la croissance de défauts de surface, ce qui est très déconseillé dans notre cas si on veut limiter la formation et la propagation de fissures par exemple, ou d'autres défaillances du dépôt.

La différence avec la pulvérisation cathodique magnétron d'un matériau cible résulte de l'ajout d'aimants de polarité inverse au dos de cette dernière. Plus l'effet magnétron sera grand, plus la pression et la tension nécessaires à la création et l'entretien de la décharge seront petites. En résumé, si l'on veut décaper correctement les échantillons, à basse pression et faible tension, des aimants doivent donc être placés derrière ceux-ci. Le problème se répercutera alors sur la configuration magnétique, qui ne sera plus adaptée pour laisser croître les dépôts correctement.

Une solution est l'emploi d'un système dit triode [BILL91]. Celui-ci consiste en l'utilisation d'un système diode auquel on ajoute généralement une source d'électrons combinée à une anode pour former un canon à électrons (ou Ion Beam) (figure II.14). Les électrons générés par le canon, souvent composé d'un filament de tungstène ou de tantale auquel une intensité de quelques ampères est appliquée, sont attirés par l'anode au voisinage du porte échantillon. La réaction d'ionisation de l'argon est alors accrue, favorisant ainsi le processus de décapage ionique des substrats. Une pression plus basse d'argon et une tension plus faible aux échantillons sont alors largement suffisantes pour amorcer la décharge et permettre un nettoyage in-situ efficace des substrats avec des densités de courant avoisinant les  $0,4 - 0,45 \text{ mA.cm}^{-2}$  [BILL91].

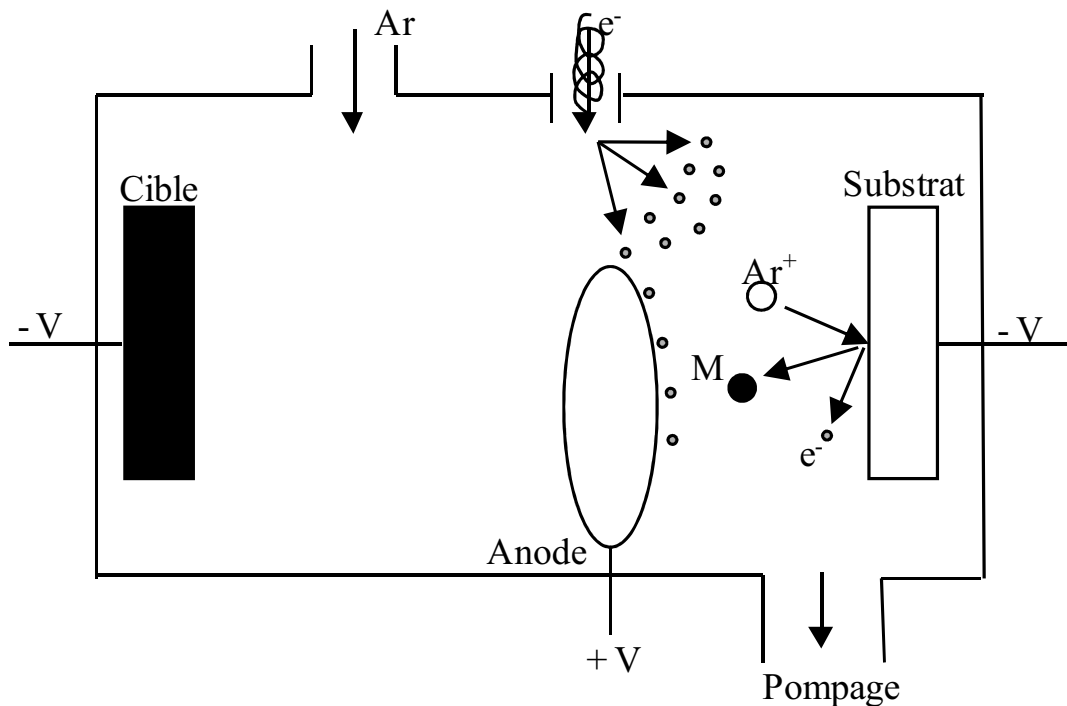


Figure II.14 : Schéma de principe du dispositif triode

Dans notre cas, le procédé de nettoyage in-situ mis en place rejoint l'idée d'un système triode. Les électrons, nécessaires à l'entretien de la décharge au porte-substrat, seront amenés par la pulvérisation HIPIMS de la cible, accompagnés d'une quantité importante d'ions gazeux et métalliques. Ceux-ci sont ensuite attirés par la tension de polarisation négative appliquée aux échantillons.

### II.3.2 Solution d'un prétraitement par bombardement d'ions métalliques

Ce procédé permet de contrôler le bombardement ionique, émis par le matériau cible, par application d'une tension de polarisation négative importante (ici -1000 V) au niveau des échantillons dans le but d'accroître considérablement l'efficacité du décapage. Les ions, pré-orientés par le champ électrique appliqué au porte-substrat seront donc ainsi attirés vers les substrats et, par effet balistique, vont pulvériser les atomes en surface (**figure II.15**).

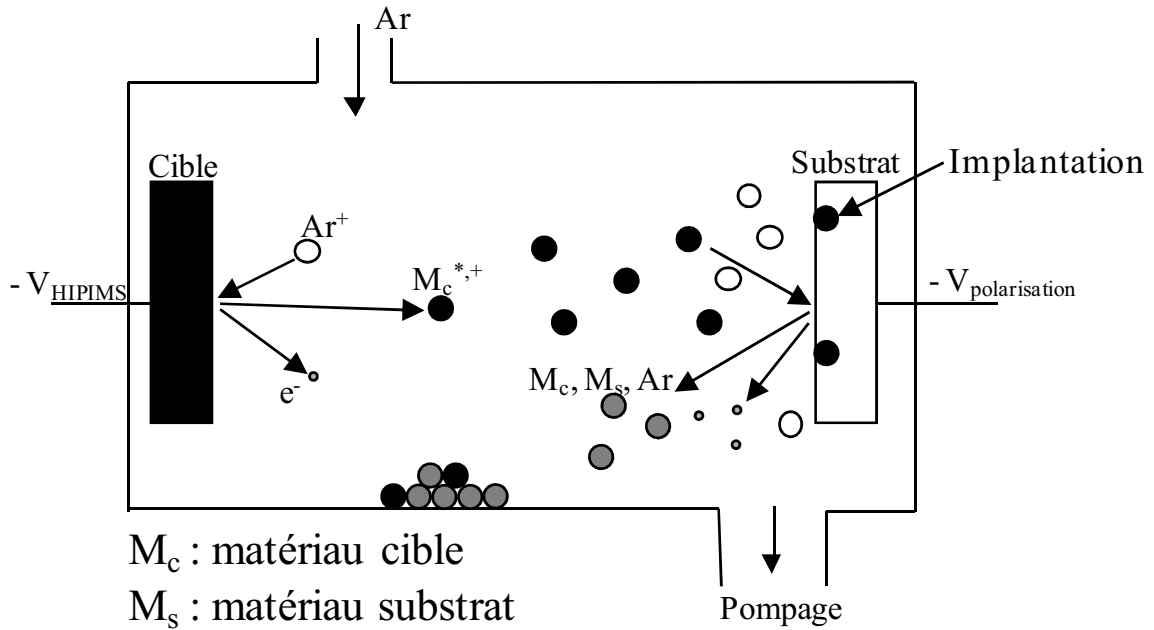


Figure II.15 : Schéma de principe du dispositif de décapage par bombardement d'ions métalliques

Les films élaborés sur des échantillons ainsi traités possèdent une excellente accroche avec une bonne homogénéité de l'épaisseur de part l'amélioration du taux de recouvrement. [JADE06]. De plus, de part la forte énergie des espèces ionisées, l'adhérence peut être fortement améliorée par l'implantation d'espèces métalliques dans le substrat amenant à un gradient de composition entre le substrat et le film [LATT06].

### II.3.3 Efficacité du décapage ionique via une source HIPIMS

Afin de déterminer des conditions de décapages optimales pour une application mécanique en utilisant le procédé HIPIMS, il est intéressant de définir préalablement une configuration magnétique « adaptée ». Pour ce faire, différentes combinaisons de magnétons composés d'aimants néodyme-fer-bore et ferritiques sont mis en place : CMB, CM1, CM2 (cf. chapitre 1, §I.4.2.1, p.27). Pendant l'essai de décapage, les échantillons de M2 traité ont été partiellement masqués par une feuille d'acier afin de mesurer ensuite l'épaisseur du revêtement ou la quantité de matière enlevée par pulvérisation en utilisant la méthode de mesure de la hauteur de marche (profilométrie tactile). Les résultats obtenus pour chaque essai sont renseignés dans le **tableau II.2** avec les paramètres électriques correspondants.

Le magnétron CMB affiche ici une grande difficulté à décaper (C1). Même avec une tension de polarisation importante de -1000 V appliquée aux échantillons, cette configuration ne permet pas de pulvériser les échantillons et l'on obtient un film en surface avec une vitesse de dépôt de 26 nm.min<sup>-1</sup>, soit 1,56 μm.h<sup>-1</sup>. Par contre, avec le magnétron CM1, deux cas sont présents. Sans polarisation (C2), une vitesse de dépôt lente de 6 nm.min<sup>-1</sup> est observée. Cette faible vitesse s'explique par le courant ionique de -0,1 A reçu par les échantillons. Ensuite, si l'on applique une tension de polarisation de -1000 V (C3), ce courant ionique devient approximativement 20 fois plus important (-1,8 A). L'échantillon ainsi traité présente une hauteur de marche négative correspondant à une vitesse de pulvérisation de -23 nm.min<sup>-1</sup>. Le bombardement par les ions métalliques est donc dans ce cas efficace, car il permet d'ôter de la matière aux échantillons. Ainsi, celui-ci est correctement débarrassé des impuretés présentes en surface qui devient fraîche et conditionnée pour recevoir un revêtement. Enfin, si la puissance magnétique est accentuée (CM2), il n'y a plus besoin d'appliquer un champ électrique aux échantillons. En effet, sans polarisation (C4), la vitesse de dépôt est extrêmement lente (<0,02 nm.min<sup>-1</sup>), voir quasi inexistante. A -1000 V, des pics de courant de -3,6 A sur les échantillons offrent un décapage agressif de ces derniers avec une vitesse d'érosion de -57 nm.min<sup>-1</sup>.

**Tableau II.2 : Vitesse de décapage/pulvérisation mesurées sur les substrats M2 décapés dans des conditions différentes. La décharge HIPIMS est conservée constante à -450 V (tension imposée), 200 μs et 600 Hz avec une pression d'argon de 0,35 Pa dans chaque cas.**

Réf.	Magnétron	T <sub>polarisation</sub> (V)	I <sub>cath</sub> max. (A)	I <sub>éch</sub> max. (A)	V <sub>d</sub> (nm.min <sup>-1</sup> )
C1	CMB	- 1000	66.4	0.25	+ 26.6
C2	CM1	flottant	200	-0.1	+ 6
C3	CM1	- 1000	180	-1.8	- 23
C4	CM2	flottant	304	-0.09	< 0.02
C5	CM2	- 1000	310	-3.6	- 57

La **figure II.16** montre les profils d'épaisseur et les photographies des références C3 et C5. La zone A correspond à la zone masquée, et B, par déduction, correspond à celle exposée au flux ionique. A noter, que l'essai C3 a été réalisé avec un temps d'exposition de 2 h, alors que la référence C5 n'a subi le traitement que pendant 1h. Dans les deux cas, les zones B présentent des profils plus rugueux que les zones A.

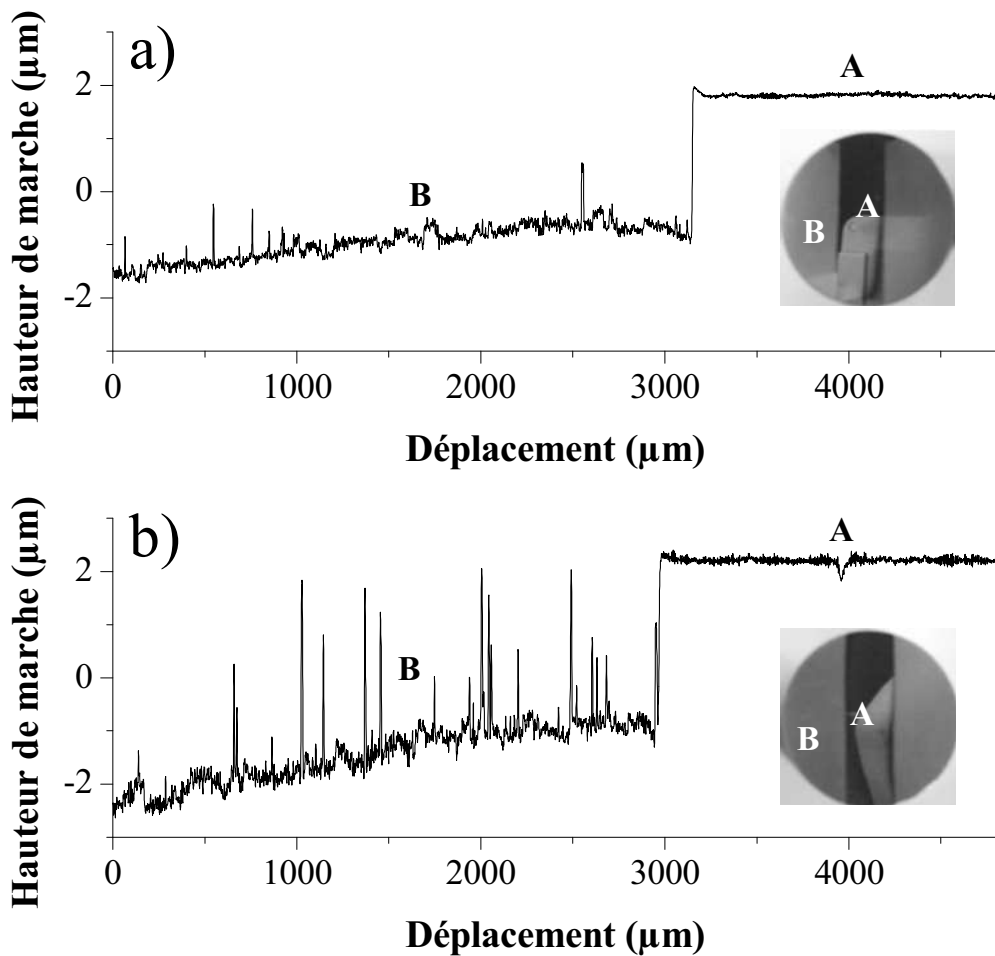


Figure II.16 : Mesure de la hauteur de marche des échantillons M2 traités après décapage ionique avec les magnétrons a) CM1-2h (C3) et b) CM2-1h (C5). Substrats polarisés à -1000V.

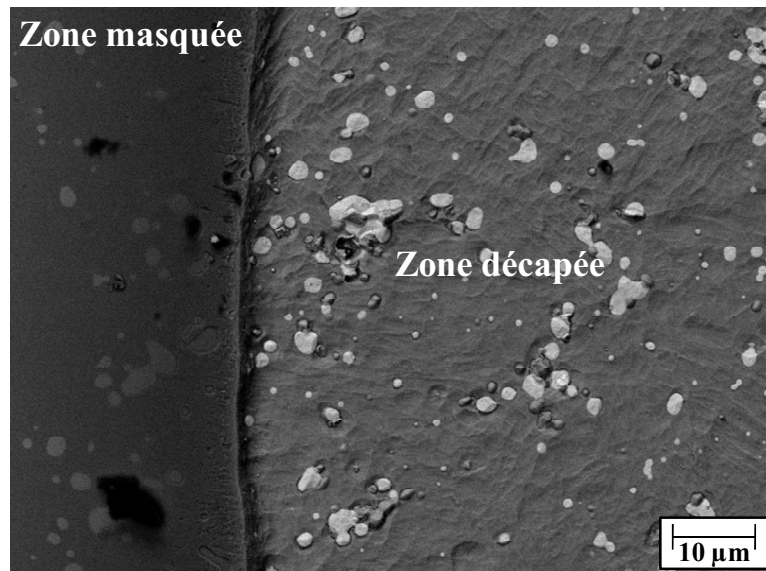
$P_{Ar} = 0,35 \text{ Pa}$   $U_{imposée} = -450 \text{ V}$ ,  $F = 600\text{Hz}$ ,  $T_{ON} = 200 \mu\text{s}$

Le **tableau II.3**, qui renseigne les valeurs de Ra mesurées pour ces deux références, confirme les observations sur le profil. D'autre part, une différence de Ra entre les zones A de chaque échantillon peut être observée et provient probablement du polissage mécanique initial effectué manuellement. Cependant, un écart conséquent de rugosité existe entre la zone protégée et la zone bombardée par le flux. Celui-ci est d'autant plus important avec le magnétron CM2 qui, par ailleurs présente des pics de rugosité plus nombreux et plus intenses.

**Tableau II.3 : Paramètres de rugosité Ra mesurés sur les références C3 et C5 pour les zones A et B**

	Ra (zone A)	Ra (zone B)
CM1	17 nm	68 nm
CM2	44 nm	290 nm

Par conséquent, il est évident que cette configuration magnétique est trop puissante et offre un décapage trop agressif des substrats, donnant lieu à des surfaces fortement accidentées, non recommandées pour des applications tribologiques. Ces conclusions rejoignent les hypothèses formulées précédemment lors de l'étude du courant reçu par les échantillons en présence d'une polarisation, c'est-à-dire que CM1 offre le meilleur compromis d'efficacité entre décapage ionique et phase de dépôt. Ceci est confirmé par l'imagerie MEB de la **figure II.17** correspondant à la surface de l'échantillon M2 AISI traité dans les conditions de l'essai C3. On observe clairement un état de surface gravé de part la présence d'une marche entre la zone masquée et la zone décapée. On peut noter également ici que les carbures du substrat (tâches en clair) ressortent en surface en raison de leur difficulté à être pulvérisés.



**Figure II.17** : Imagerie MEB de la surface d'un substrat M2 AISI traité après décapage ionique avec le magnétron CM1 (C3). Substrat polarisé à -1000V  
 $P_{Ar} = 0,35 \text{ Pa}$   $U_{imposée} = -450 \text{ V}$ ,  $F = 600\text{Hz}$ ,  $T_{ON} = 200 \mu\text{s}$

### II.3.4 Validation de l'adhérence : cas des films de TiN

Afin de valider les résultats et les conclusions effectués tout au long de ce chapitre, des films de TiN ont été déposés sur des aciers M2 préalablement décapés in-situ par bombardement d'ions métalliques. Les configurations magnétiques employées se limitent uniquement à CMB et CM1. En effet, il a été démontré précédemment qu'il n'était pas possible de revêtir avec le magnétron CM2 (cf. **tableau II.2**, p.93).

Ensuite, de part l'instabilité de la décharge développée avec le magnétron CMB, il a été difficile d'identifier la pression partielle idéale d'azote afin de fournir un revêtement de TiN stœchiométrique. En effet, d'une expérience à une autre, et ce pour des paramètres de dépôt identiques, des problèmes de reproductibilité sont apparus. Néanmoins, afin de pouvoir comparer les configurations magnétiques entre-elles, 2 dépôts ont été élaborés avec le magnétron CMB (cf. chapitre 1, §I.4.2, p.27). Le premier affiche une couleur jaune claire ( $\text{TiN}_{\text{CMB1}}$ ), caractéristique optique d'un film sous-stœchiométrique, alors que le deuxième a une tendance jaune-marron correspondant à une sur-stœchiométrie.

Les spectres de diffraction de rayons X, donnés en **figure II.18** montrent une structure cubique (c-TiN) dans tous les cas. Un léger décalage vers la droite des pics de diffraction est observé. Les revêtements déposés avec la configuration magnétique CMB présentent donc des paramètres de maille un peu plus bas que ceux du film obtenu avec CM1. Ce phénomène est probablement dû à un bombardement ionique plus important lors de la pulvérisation du film (cf. chapitre 1, **tableau I.5**, §I.4.2.1, p. 30, chiffres en gras) qui, de plus, amène à des contraintes de compression plus intenses dans le dépôt  $\text{TiN}_{\text{CM1}}$  par rapport à  $\text{TiN}_{\text{CMB}}$ . En effet, le courant reçu par les échantillons est approximativement 3 fois plus intense avec CM1 qu'avec CMB (0,7 A contre 0,2 A).

La taille des grains a été calculée via la formule de Debye-Scherrer sur le pic de diffraction (111). Aucune différence significative n'est constatée : 24 et 15 nm pour  $\text{TiN}_{\text{CMB1}}$  et  $\text{TiN}_{\text{CMB2}}$  respectivement, contre 21 nm pour  $\text{TiN}_{\text{CM1}}$ .

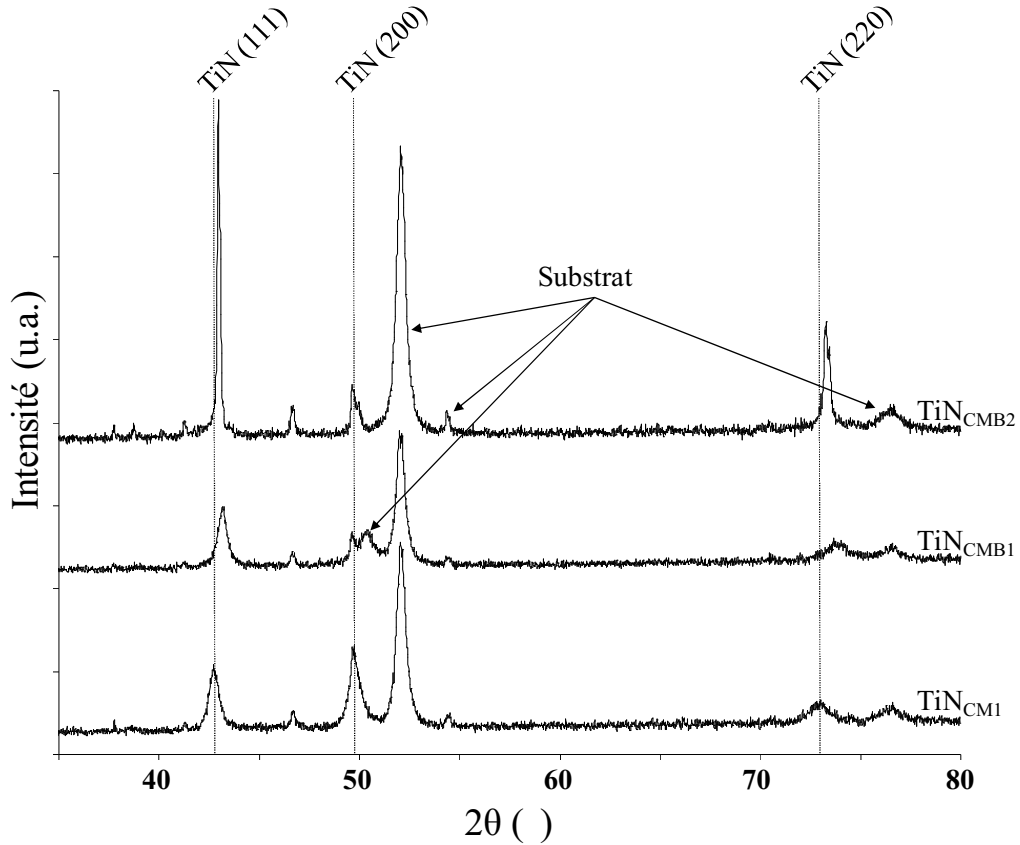


Figure II.18 : Spectres de diffraction des rayons X de revêtements TiN déposés sur des substrats M2 traités

$$P_{Ar} = 0,29 \text{ Pa}, P_{N_2} = 0,004 \text{ (TiN}_{CMB1}\text{)} - 0,007 \text{ (TiN}_{CMB-A}\text{)} - 0,008 \text{ (TiN}_{CMB-B}\text{)} \text{ Pa},$$

$$U_{Ti} = -700 \text{ V}, T_{ON} = 200\mu\text{s}, F = 600\text{Hz}$$

La **figure II.19** présente les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des faciès de rupture des films TiN déposés sur wafer de silicium. Bien que la taille de grains semble être quasi identique dans les tous cas, il semble que TiN<sub>CM1</sub> (**figure II.19c**) expose une morphologie plus dense que TiN<sub>CMB1</sub> et TiN<sub>CMB2</sub> (**figures II.19a et II.19b**). Le fait d'augmenter la puissance magnétique du magnétron, c'est-à-dire d'augmenter le taux d'ionisation du plasma et favoriser l'apparition d'ions métalliques, permettrait donc de densifier les revêtements ainsi élaborés.

De plus, une épaisseur de films plus faible est observée pour TiN<sub>CM1</sub>, c'est-à-dire approximativement 1,3  $\mu\text{m}$  contre 2,7 et 1,7  $\mu\text{m}$  pour TiN<sub>CMB1</sub> et TiN<sub>CMB2</sub>, respectivement. Ceci est compatible avec un flux ionique reçu par les échantillons plus grand lorsque CM1 est employé (0,7A contre 0,2A pour CMB). Des phénomènes de repulvérisation auraient donc lieu lors de la croissance du film, amenant à un revêtement plus dense et, de ce fait, à une épaisseur plus faible lorsque la force magnétique, et donc le flux ionique, sont accrus.



A noter la baisse de la vitesse de pulvérisation observée avec le magnétron CMB accompagnée d'une faible augmentation de la pression partielle d'azote introduite (cf. chapitre 1, **tableau I.5**, §I.4.2.1, p. 30), ce qui est compatible avec un plus fort empoisonnement de la cible [**BILL93**].

Enfin, des tests d'indentation Rockwell sous forte charge à 150 kgf ont été effectués sur les échantillons de TiN afin d'évaluer leur adhérence. Les micrographies optiques des indents résiduels sont donnés en **figure II.20**. L'échantillon de TiN sous-stœchiométrique ( $\text{TiN}_{\text{CMB1}}$ ) présente un comportement fragile avec de nombreuses fissures radiales et de l'écaillage le long du périmètre de l'empreinte (**figure II.20a**). Le TiN sur-stœchiométrique ( $\text{TiN}_{\text{CMB2}}$ ) montre quant à lui de plus petites et moins nombreuses fissures radiales accompagnées d'un léger écaillage adhésif (**figure II.20b**). Ces observations sont significatives de dépôts fragiles avec une adhérence limitée du film sur le substrat. Dans le cas contraire,  $\text{TiN}_{\text{CM1}}$  ne montre aucun endommagement observable en périphérie de la trace résiduelle de l'indentation (**figure II.20c**). Ceci est compatible avec un film résistant et très adhérent.

Ces résultats confirment l'intérêt d'utiliser une configuration magnétique optimisée afin de contrôler la décharge HIPIMS et, par ce fait, de contrôler la production d'ions et le bombardement ionique du substrat. Ceci permet ainsi un décapage ionique plus efficace, amenant à des revêtements plus résistants et très adhérents. Ceci souligne également que le simple emploi de générateurs HIPIMS n'est pas suffisant pour produire un bombardement ionique sur les échantillons, mais que la configuration magnétique de la cathode doit être optimisée pour produire des plasmas hautement ionisés.

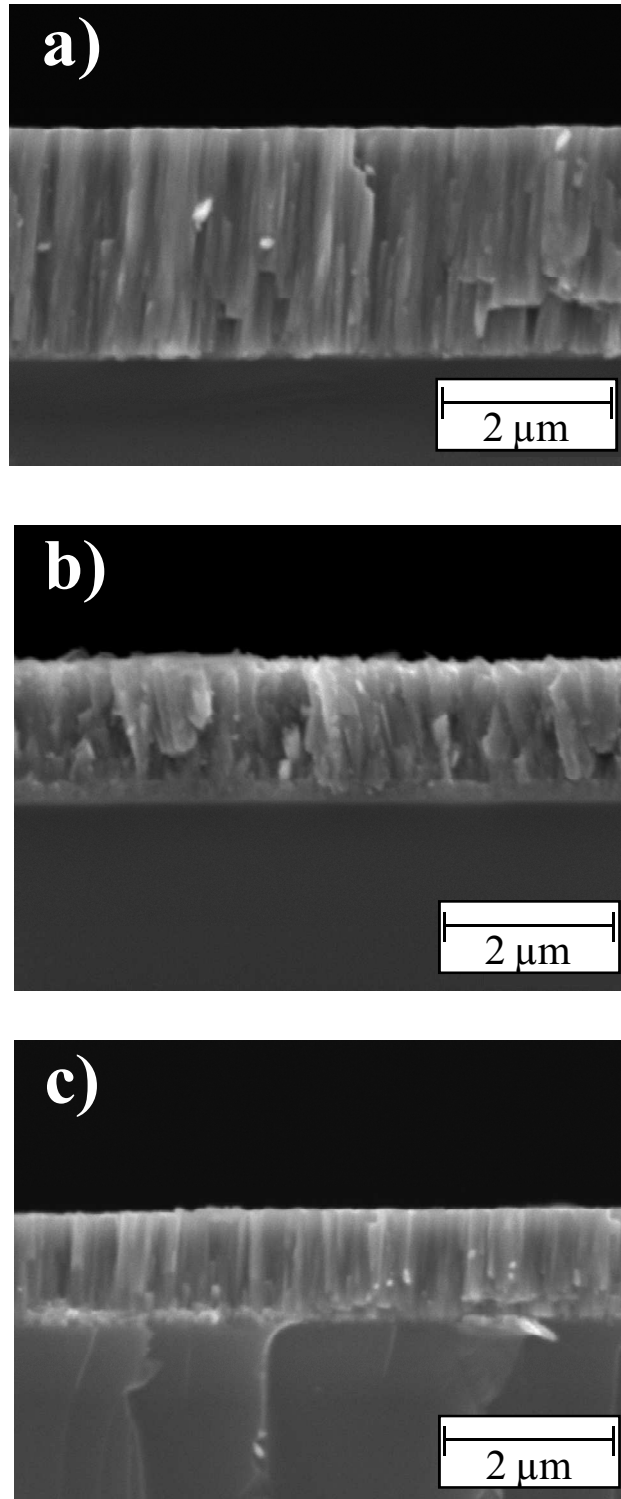


Figure II.19 : Micrographies du faciès de rupture (MEB) des films TiN déposés avec deux configurations magnétiques différentes : a)  $\text{TiN}_{\text{CMB1}}$ , b)  $\text{TiN}_{\text{CMB2}}$  et c)  $\text{TiN}_{\text{CMI}}$ .  
 $P_{\text{Ar}} = 0,29 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0,004$  ( $\text{TiN}_{\text{CMI}}$ ) -  $0,007$  ( $\text{TiN}_{\text{CMB-A}}$ ) -  $0,008$  ( $\text{TiN}_{\text{CMB-B}}$ ) Pa,  
 $U_{\text{Ti}} = -700 \text{ V}$ ,  $T_{\text{ON}} = 200\mu\text{s}$ ,  $F = 600\text{Hz}$

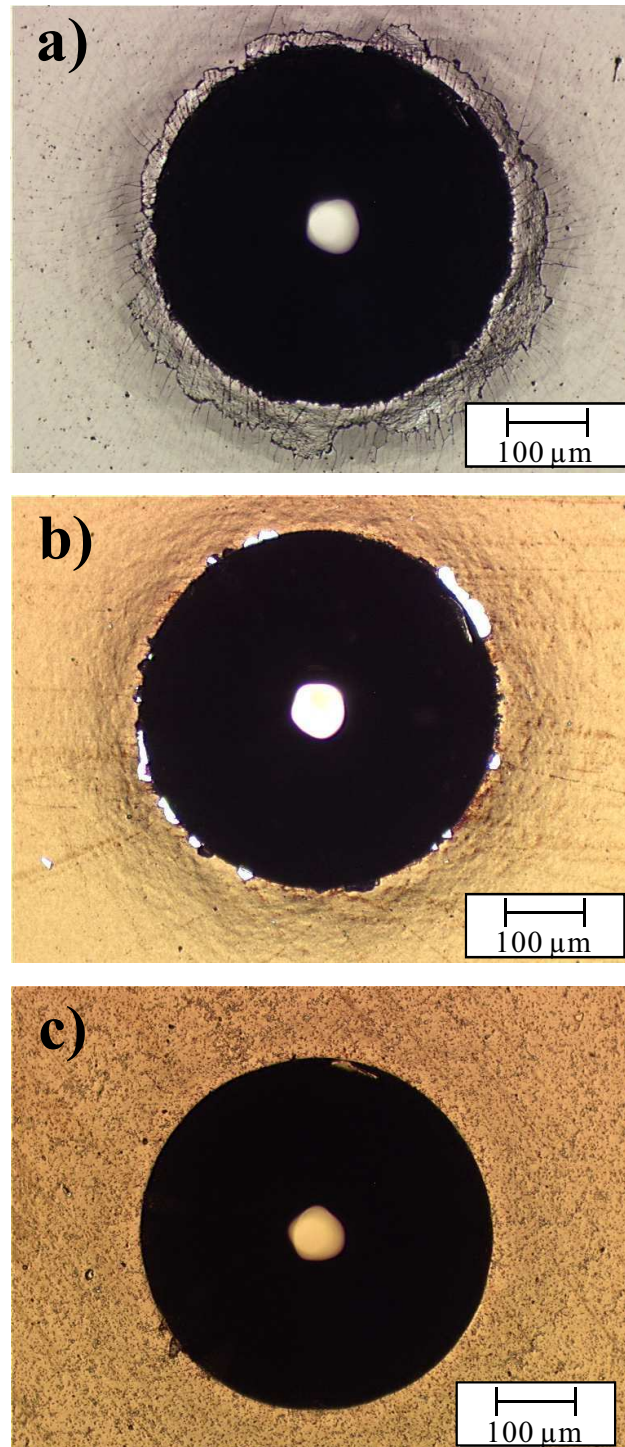


Figure II.20 : Micrographies optiques des empreintes résiduelles des revêtements a)  $\text{TiN}_{\text{CMB1}}$ , b)  $\text{TiN}_{\text{CMB2}}$  et c)  $\text{TiN}_{\text{CMI}}$  observées après indentation Rockwell sous forte charge (150 kgf - 150 N).

$P_{\text{Ar}} = 0,29 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0,004$  ( $\text{TiN}_{\text{CMI}}$ ) - 0,007 ( $\text{TiN}_{\text{CMB-A}}$ ) - 0,008 ( $\text{TiN}_{\text{CMB-B}}$ ) Pa,

$U_{\text{Ti}} = -700 \text{ V}$ ,  $T_{\text{ON}} = 200\mu\text{s}$ ,  $F = 600\text{Hz}$

### **II.3.5 Conclusion**

Tout au long de cette partie, nous avons proposé d'étudier la possibilité d'améliorer l'adhérence des films par le biais d'une décharge HIPIMS en fonction de la configuration magnétique de la cathode.

Ce degré d'adhérence est effectué par un décapage ex-situ (polissage mécanique, dégraissage à l'alcool, etc..) afin d'éliminer les hydrocarbures en surface, mais il est essentiellement conditionné par un décapage in-situ nécessaire à la génération d'une surface fraîche. Pour réaliser ce nettoyage in-situ, notre laboratoire est orienté principalement dans l'utilisation d'un bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  générés par des décharges DC ou RF. Cependant, lorsqu'un haut degré d'adhérence est souhaité, tel est le cas pour les outils de coupe, ces solutions restent limitées. Afin de contourner ce problème, il a été décidé de se tourner vers l'utilisation, toujours d'un bombardement d'ions, mais cette fois-ci métalliques en plus de l' $\text{Ar}^+$ . Les ions métalliques sont très convoités pour leur très haute énergie. En effet, par le

biais d'une décharge puissante à la cathode créée par une nouvelle gamme d'alimentation HIPIMS, les espèces métalliques générées par la cible vont posséder une énergie suffisante pour traverser le plasma et ainsi se transformer en ion  $\text{M}^+$  avec libération d'électrons par collisions successives. Les ions métalliques ainsi créés vont donc ensuite être attirés vers les échantillons à traiter en appliquant une forte tension de polarisation. Leur forte énergie va ensuite leur permettre de bombarder violemment la surface pour éjecter, par effet balistique, les monocouches en surface. Par ailleurs, par cette technique, il est possible d'implanter en surface favorisant ensuite l'adhérence par création d'un gradient de composition potentiel à l'interface.

Dans le but de valider l'amélioration de l'adhérence en jouant sur la configuration magnétique de la cathode, et plus particulièrement de l'efficacité du bombardement d'ions métalliques, des essais sans et avec polarisation ont été mis en œuvre. Les substrats non polarisés affichent une diminution de la vitesse de dépôts avec l'augmentation de la masse magnétique axiale jusqu'à même devenir quasiment nulle avec CM2. Dans le cas contraire, lorsque l'on polarise à -1000 V, deux phénomènes se produisent. Tout d'abord, lorsque la masse magnétique du magnétron est faible, un film en surface peut être observé. Il faut accroître cette masse magnétique pour obtenir une pulvérisation des échantillons pouvant

atteindre les  $57 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  avec CM2. Ces résultats sont compatibles avec des ions hautement énergétiques impactant les substrats. Ensuite, afin de valider ces résultats, des films de TiN ont été déposés sur des aciers M2. Ceux-ci ont été préalablement décapés in-situ par bombardement d'ions métalliques, comme décrit précédemment. Les configurations magnétiques employées ont été limitées à CMB et CM1 car CM2 ne nous permettait pas de déposer. En effet, au potentiel flottant, les échantillons traités avec cette configuration montrent une vitesse de dépôt très faible, voire nulle ( $<0,02 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ ). Les micrographies sont données par microscopie électronique à balayage des faciès de rupture des films TiN révèlent que CM1 permet d'obtenir un film plus dense que CMB. Par conséquent, le fait d'augmenter la puissance magnétique du magnétron, c'est-à-dire d'augmenter le taux d'ionisation du plasma, permettrait donc de densifier les revêtements ainsi élaborés. Enfin, les tests d'indentation Rockwell sous forte charge à 150 kgf montrent que le film synthétisé avec CMB présente un comportement fragile avec quelques fines fissures radiales et de l'écaillage sur le long du périmètre de l'empreinte, caractéristique d'une adhérence limitée voir médiocre. Dans le cas contraire, le revêtement de TiN fait avec CM1 ne montre aucun endommagement observable en périphérie de la trace résiduelle de l'indentation. Ceci est compatible avec un film résistant et très adhérent.

## **II.4 Conclusion**

Pour conclure, trois configurations magnétiques ont été choisies dans le but d'étudier et de mieux comprendre la production d'ions par une décharge HIPIMS et son intérêt pour le décapage in-situ des échantillons. En effet, afin d'optimiser au mieux l'efficacité du décapage, et donc l'adhérence des films, il est nécessaire de maîtriser la décharge à la cathode. Celle-ci est conditionnée par la configuration magnétique de la cathode. Suivant cet objectif, nous avons opté pour l'étude de plusieurs magnétons : un standard disponible avec le réacteur (CMB) et deux autres développés en interne (CM1 et CM2) afin de mieux comprendre leur influence sur la décharge et le flux ionique. La distribution magnétique de chaque configuration, donnée dans le chapitre 1, donne CMB comme équilibré à faible masse magnétique, CM1 comme déséquilibré type II avec une masse magnétique centrale 2 fois plus grande, et CM2 lui aussi équilibré mais 3 fois plus puissant que CMB axialement.

Pour chaque magnétron, les caractéristiques électriques de la décharge, ainsi que le courant reçu par les échantillons ont été étudiés en fonction de la configuration magnétique, de la pression de travail, de la tension de décharge et de la polarisation.

A la cathode, accroître la masse magnétique axiale du magnétron augmente le courant à la cible, comme observé communément dans la littérature en pulvérisation cathodique magnétron DC standard. La forme générale du champ magnétique est également importante, et plus particulièrement lorsque l'on considère la caractéristique I-U de la décharge. Un magnétron déséquilibré offre un mode de fonctionnement normal ( $n = 7$ ) sur une large gamme de tension de décharge, comparé aux magnétons équilibrés. Il offre donc un excellent compromis entre champ électrique et champ magnétique à la cathode où l'efficacité à piéger les électrons restera acceptable sans induire une forte variation du courant de décharge avec la tension appliquée. L'étude en temps réel du signal de tension a révélé que la masse magnétique et la pression de travail ont un effet comparable sur la forme du signal, plus ou moins marqué en fonction de la configuration magnétique utilisée. L'allure des signaux électriques (tension/courant de décharge, courant aux échantillons) est principalement tributaire de la configuration employée et de la pression de travail. Afin de confirmer certaines hypothèses, des mesures de spectroscopie d'émission optiques ont été mises en place. Les mesures d'OES montrent que l'ionisation du métal est étroitement liée à la

configuration magnétique (masse et structure), mais également à la pression de travail, mais dans une moindre mesure.

Afin d'évaluer simplement si des espèces chargées bombardent la surface des échantillons, des mesures électriques ont également été réalisées. Pour les substrats non polarisés, et quelle que soit la pression d'argon, un pic positif attribué aux électrons peut être observé quelques microsecondes après le pulse de décharge. Celui-ci est suivi par un pic de courant négatif correspondant aux ions provenant directement de la cathode et de ceux présent dans le plasma ( $\text{Ar}^+$ ). Ce décalage est compatible avec la plus faible mobilité des ions par rapport à celle des électrons. Plus la configuration magnétique sera puissante, plus l'intensité et la durée du courant ionique reçu par les échantillons seront importantes. Ensuite, pour la plus forte configuration magnétique (CM2), un phénomène bien particulier peut être également observé. Après les deux pics que nous venons de décrire, deux autres négatifs peuvent apparaître à forte pression et/ou tension. Ces deux pics sont attribués tous deux aux ions provenant du plasma, d'abord  $\text{Ar}^+$  puis  $\text{Ti}^+$ . Enfin, et comme attendu, polariser à -1000 V les échantillons tend à augmenter l'intensité du courant, mais également sa durée avec un effet plus ou moins marqué en fonction de la configuration employée et donc de la masse magnétique et la configuration. Ce courant correspond au flux d'ions  $\text{Ar}^+$  mais également aux ions métalliques impactant la surface des substrats.

Pour terminer, nous avons essayé de proposer un nouveau moyen de décaper les échantillons in-situ afin d'améliorer l'adhérence des dépôts. En fonction de la configuration magnétique, des expériences ont été mises en place afin de valider l'efficacité du bombardement d'ions métalliques créé par une décharge HIPIMS avec une cible de titane. D'après les résultats obtenus, seulement deux magnétons ont été retenus (CMB et CM1) afin de déposer des films de TiN préalablement décapés in-situ par des ions  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ti}^+$  pour valider l'optimisation de l'adhérence. Les tests d'indentation normale sous forte charge montrent qu'un manque d'espèces ionisées à la surface du porte-substrats pendant le décapage amène à une adhérence limitée des revêtements de TiN (cas de CMB). Il apparaît aussi clairement que lorsque l'on augmente la masse magnétique du magnétron (cas de CM1), celle-ci permet de fournir suffisamment d'espèces ionisées au voisinage des échantillons. Le dépôt de TiN synthétisé avec cette configuration présente de bonnes propriétés mécaniques sous

sollicitations statiques. Ces résultats soulignent qu'une décharge HIPIMS couplée à un magnétron optimisé permet d'améliorer considérablement le décapage, et donc l'adhérence des films.

Pour conclure, bien que la pulvérisation cathodique magnétron soit une technique aux multiples avantages, elle reste néanmoins limitée lorsqu'il s'agit d'obtenir un degré d'adhérence extrêmement élevé. La solution du bombardement par des ions métalliques par HIPIMS devient donc une solution alternative. Elle permet non seulement de fournir un plasma dense hautement énergétique et riche en ions  $\text{Ar}^+$ , mais également d'ioniser une part importante des atomes de métal pulvérisés. En outre, cette technique autorise une synthèse aisée des nitrures de métaux de transition avec un haut degré d'adhérence.





## Références bibliographiques

[ALAM09] ALAMI J., SARAOKINOS K., USLU F., WUTTIG M., On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering. *J. Phys. D-Appl.*, 2009, vol. 42, pp. 015304-1

[ANDE04] ANDERS A., Fundamentals of pulsed plasmas for materials processing. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 183, pp. 301-311

[BUGA96] BUGAEV S.P., KOVAL N.N., SOCHUGOV N.S., ZAKHAROV A.N., Investigation of a high-current pulsed magnetron discharge initiated in the low-pressure diffuse arc plasma. Proceedings of the XVIIth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, July 21-26, 1996, Berkeley, CA, USA, p.1074

[BILL91] BILLARD A., Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs Ar-CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Propriétés des revêtements enrichis en carbone. Science et Génie des Matériaux. Thèse INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991, 128p

[BILL93] BILLARD B., FRANTZ C., Attempted modelling of thickness and chemical heterogeneity in coatings prepared by d.c. reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, vol. 59, pp. 41-47

[BOBZ08] BOBZIN K., BAGCIVAN N., IMMICH P., BOLZ S., ALAMI J., CREMER R., Advantages of nanocomposite coatings deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering technology. *J. Mat. Proc. Technol.*, 2008, vol. 209, pp. 165-170

[BOHL06] BOHLMARK J., LATTEMANN M., GUDMUNDSSON J.T., EHIASARIAN A.P., ARAND GONZALVO Y., BRENNING N., HELMERSSON U., The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 1522-1526

[CLAR05] CLARKE G.C.B., KELLY P.J., BRADLEY J.W., Cathode current distributions in an unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, pp. 1341-1345

[CHRI06] CHRISTIE D.J., Fundamentals of high power pulsed magnetron sputtering: visualization of mechanisms for rate reduction and increased ion fraction. *Czechoslovak Journal of Physics*, 2006, vol. 56, pp. 93-97

[DEKO03] DEKOVEN B.M., WARD P.R., WEISS R.E., CHRISTIE D.J., SCHOLL R.A., SPROUL W.D., TOMASEL F., ANDERS A., Carbon Thin Film Deposition Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering. In: 46<sup>th</sup> annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters, 2003, San Francisco, USA, pp.158-165

[DEPL06] DEPLA D., BUYLE G., HAEMERS J., DE GRUYSE R., Discharge voltage measurements during magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 200, pp. 4329-4338

[EHIA02] EHIASARIAN A.P., NEW R., MUNZ W.-D., HULTMAN L., HELMERSSON U., KOUZNETSOV V., Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas. *Vacuum*, 2002, vol. 65, pp. 147-154

[EHIA03] EHIASARIAN A.P., MUNZ W.-D., HULTMAN L., HELMERSSON U., PETROV I., High power pulsed magnetron sputtered CrNx films. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, vol. 163-164, pp. 267-272

[EHIA07a] EHIASARIAN A.P., WEN J.G., PETROV I., Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion. *J. Appl. Phys.*, 2007, vol.101, pp. 054301-1

[EHIA07b] EHIASARIAN A.P., ANDERS A., PETROV I., Combined filtered cathodic arc etching pretreatment-magnetron sputter deposition of highly adherent CrN film. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2007, vol. 25, pp.543-550

- [EHIA08] VETUSHKA A., EHIASARIAN A.P., HIPIMS plasma properties and deposition at different magnetic field configurations. **In:** Plasma Surface Engineering, 2008, Garmisch Partenkirchen (Germany), poster
- [GUDM02] GUDMUNDSSON J.T., ALAMI J., HELMERSSON U., Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge. Surf. Coat. Technol., 2002, vol. 161, pp. 249-256
- [HAN98] HAN J.G., KIM S.S., KIM H.J., KIM D.J., CHOI I.S., The effect of arc ion pre-bombardment on the impact failure of TiN coating on Co-WC. Surf. Coat. Technol., 1998, vol. 98, pp. 991-996
- [HELM06] HELMERSSON U., LATTEMANN M., BOHLMARK J., EHIASARIAN A.P., GUDMUNDSSON J.T., Ionized physical vapour deposition (IPVD): A review of technology and applications. Thin Solid Films, 2006, vol. 513, pp. 1-24
- [HOPW95] HOPWOOD J., QIAN F., Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering. J. Appl. Phys., 1995, vol. 78, pp. 758-765
- [HOPW98] HOPWOOD J., Ionized physical vapor deposition of integrated circuit interconnects. Phys. Plasmas, 1998, vol. 5, pp. 1624-1631
- [HOVS06] HOVSEPIAN P.E., REINHARD C., EHIASARIAN A.P., CrAlYN/CrN superlattice coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering technique. Surf. Coat. Technol., 2006, vol. 201, pp. 4105-4110
- [HOVS08] HOVSEPIAN P.E., EHIASARIAN A.P., DEEMING A., SCHIMPF C., Novel TiAlCN/VCN nanoscale multilayer PVD coatings deposited by the combined high power impulse magnetron sputtering/unbalanced magnetron sputtering (HIPIMS/UBM) technology. Vacuum, 2008, vol. 82, pp. 1312-1317
- [JADE06] JADERNAS D., Investigation of interfacial microstructure of CrN coatings on HSS substrates pretreated by HIPIMS for adhesion enhancement. Plasma and Coatings Physics Division. Sweden, Linköping: Linköping University, Department of Physics, Chemistry and Biology, 2006, 96p.
- [KADL97] KADLEC S., QUAEYHAEGENS C., KNUYT G., STALS L.M., Energy distributions of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectroscopy. Surf. Coat. Technol., 1997, vol. 89, pp. 177-184
- [KOUZ99] KOUZNETSOV V., MACAK K., SCHNEIDER J.M., HELMERSSON U., PETROV I., A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. Surf. Coat. Technol, 1999, vol. 122, pp. 290-293
- [KURT09] KURT A., Modelling of the cutting tool stresses in machining of Inconel 718 using artificial neural networks. Expert Syst. App., 2009, in press
- [KUSA99] KUSANO E., FUKUSHIMA K., SAITOH T., SAIKI S., KIKUCHI N., NANTO H., KINBARA A., Effects of Ar pressure on ion flux energy distribution and ion fraction in r.f.-plasma-assisted magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., 1999, vol. 120-121, pp. 189-193
- [LATT06] LATTEMANN M., EHIASARIAN A.P., BOHLMARK J., PERSSON P.A.O., HELMERSSON U., Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel. Surf. Coat. Technol., 2006, vol. 200, pp. 6495-6499
- [LUND09] LUNDIN D., BRENNING N., JADERNAS D., LARSSON P., WALLIN E., LATTEMANN M., RAADU M.A., HELMERSSON U., Transition between the discharge regimes of high power impulse magnetron sputtering and conventional direct current magnetron .Plasma Sources Sci. Technol., 2009, doi:10.1088/0963-0252/18/4/045008
- [MOZG95] MOZGRIN D.V., FETISOV I.K., KHODACHENKO G.V., High-current low-pressure quasi-stationary discharge in a magnetic-field – experimental research. Plasma Phys. Rep., 1995, vol. 21, pp. 400-409

[MUNZ94] MUNZ W.-D., LEWIS d.B., CREASEY S., Defects in TiN and TiAlN coatings grown by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technology. Vacuum, 1994, vol. 46, pp. 323-330

[MUSI01] MUSIL J., LESTINA J., VLCEK J., TOLG T., Pulsed dc magnetron discharge for high-rate sputtering of thin films. J. Vac. Sci. Technol., 2001, vol. A19, pp. 420-424

[OLIV00] OLIVEIRA J.C., CAVALEIRO A., VIEIRA M.T., The influence of Er doping of AlN sputtered coatings on their mechanical properties. Surf. Coat. Technol., 2000, vol. 132, pp. 99-104

[PREN98] SPRENGEL H.G., PFOUTS W.R., SANTHANAM A.T., State of the art in hard coatings for carbide cutting tool. Surf. Coat. Technol., 1998, vol. 102, pp. 183-190

[REIN07] REINHARD C., EHIASARIAN A.P., HOVSEPIAN P.E., CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment. Thin Solid Films, 2007, vol. 515, pp. 3685-3692

[ROSS90] ROSSNAGEL S.M., Magnetron plasma deposition processes. **In**: Handbook of plasma processing technology – Fundamentals, Etching, Deposition, and surface interactions. Noyes Publications. Park Ridge, New Jersey (USA) : S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, 1990

[SARA07] SARA KINOS K. ALAMI J., KLEVER C., WUTTIG M., Growth of tio(x) films magnetron sputtering by high power pulsed from a compound tio(1.8) target. Review Adv. Mater. Sci., 2007, vol. 15, pp. 44-48

[SCH00a] SCHONJAHN C., DONOHUE L.A., LEWIS D.b., MUNZ W.-D., TWESTEN R.D., PETROV I., Enhanced adhesion through local epitaxy of transition-metal nitride coatings on ferritic steel promoted by metal ion etching in a combined cathodic arc/unbalanced magnetron deposition system. J. Vac. Sci. Technol., 2000, vol. 18, pp. 1718-1723

[SCH00b] SCHONJAHN C., LEWIS D.b., MUNZ W.-D., PETROV I., Substrate ion etching in combined steered cathodic arc-UBM deposition system: Effects on interface architecture, adhesion, and tool performance. Surf. Eng., 2000, vol. 16, pp. 176-180

[STAL97] STALS L.M.M., NESLADEK M., QUAEYHAEGENSC., Current industrial practice – Critical issues in hard PVD and PA-CVD coatings. Surf. Coat. Technol., 1997, vol. 91, pp. 230-239

[STEB93] VON STEBUT J., DARBEIDA A., SAKER A., BILLARD A., REZAKHANLOU R., Optimization of the contact mechanical strength of magnetron-sputtered nitrogen-doped AISI 316L physically vapour deposited coatings. Surf. Coat. Technol., 1993, vol. 57, pp. 31-42

[VLCE04] VELCK J., KUDLACEK P., BURCALOVA K., MUSIL J., High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement. J. Vac. Sci. Technol., 2007, vol. A25, pp. 42-44

[VLCE07] VLCEK J., KUDLACEK P., BURCALOVA K., MUSIL J., High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement. J. Vac. Sci. Technol., 2007, vol. A25, pp. 42-47

[WARD96] WARD L.P., STRAFFORD K.N., SUBRAMANIAN C., WILKS T.P., Observations on the structure, hardness and adhesion properties of a selection of multicomponent refractory element nitride coatings. J., Mater. Process. Technol., 1996, vol. 56, pp. 375-384



# CHAPITRE III



## CHAPITRE 3

### INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTRIQUES DU PROCEDE DCMS/HIPIMS SUR LES PROPRIETES DES FILMS (AL,TI)N

#### III.1 INTRODUCTION.....- 113 -

#### III.2 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE L'HC-ALN PAR DCMS ET HIPIMS : ETUDE PRELIMINAIRE.....- 115 -

III.2.1 Synthèse d'AlN par dcMS.....	- 115 -
III.2.2 Synthèse d'AlN par HIPIMS.....	- 119 -
III.2.3 Conclusion.....	- 121 -

#### III.3 SYNTHESE ET CARACTERISATION DE FILMS (AL,TI)N ELABORES PAR UN PROCEDE HYBRIDE DCMS / HIPIMS .....- 122 -

III.3.1 Effets des paramètres électriques du procédé sur la composition, la structure et la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N.....	- 122 -
III.3.1.1 Effets de la tension appliquée sur le titane.....	- 122 -
III.3.1.1.1 Composition.....	- 122 -
III.3.1.1.2 Vitesse de dépôt.....	- 127 -
III.3.1.1.3 Structure.....	- 129 -
III.3.1.1.4 Morphologie.....	- 133 -
III.3.1.1.5 Synthèse des résultats.....	- 134 -
III.3.1.2 Intensité sur l'Aluminium.....	- 136 -
III.3.1.2.1 Composition.....	- 136 -
III.3.1.2.2 Vitesse de dépôt.....	- 137 -
III.3.1.2.3 Structure.....	- 137 -
III.3.1.2.4 Synthèse des résultats.....	- 139 -
III.3.1.3 Polarisation aux échantillons.....	- 139 -
III.3.1.3.1 Composition.....	- 140 -
III.3.1.3.2 Vitesse de dépôt et morphologie.....	- 140 -
III.3.1.3.3 Structure.....	- 142 -
III.3.1.3.4 Synthèse des résultats.....	- 147 -



III.3.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des films (Al,Ti)N .....	- 147 -
III.3.2.1 Contraintes internes .....	- 148 -
III.3.2.2 Adhérence .....	- 151 -
III.3.2.3 Dureté – cas statique.....	- 152 -
III.3.2.4 Résistance à la rayure – cas dynamique .....	- 154 -
III.3.2.5 Résistance à la fatigue par impacts répétés .....	- 156 -
III.3.2.5 Conclusion .....	- 159 -
<b>III.4 CONCLUSION .....</b>	<b>- 161 -</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>- 163 -</b>

### **III.1 Introduction**

Largement utilisé dans l'industrie, le nitrure de titane fait parti des quelques revêtements bien adaptés aux besoins des outils de coupe. Avec d'excellentes propriétés mécaniques, le TiN reste cependant limité lorsque les conditions d'utilisation deviennent extrêmes, et plus particulièrement lorsque les températures de coupes sont élevées.

Une solution alternative intéressante serait de s'orienter vers l'emploi de films de nitrures d'aluminium. En effet, l'AlN possède de nombreuses propriétés physiques intéressantes dont notamment une haute conductivité thermique [JIME95] et une bonne stabilité thermique [DIMI98]. Bien que les propriétés mécaniques les plus intéressantes aient été observées pour la structure cubique de l'AlN (cf. chapitre 1, §I.3.1.1, p.19), l'AlN sous sa forme hexagonale reste néanmoins un très bon candidat. Selon les études et les paramètres d'élaboration, il peut atteindre des duretés comprises entre 8 et 20 GPa [OLIV04, FIGU05, BARS08, YATE09], lui procurant un potentiel pour quelques applications tribologiques [RADH95]. Cependant, il est également bien connu pour être extrêmement fragile [LIN09].

En pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dcMS), une manière d'améliorer les performances mécaniques des nitrures est de développer des composants ternaires, quaternaires, etc. via l'incorporation d'un autre métal de transition. Ainsi, les revêtements CrAlN, TiAlN etc... avec ou sans silicium connaissent aujourd'hui un essor considérable dans le domaine des outils coupants. Plus récemment, de nouvelles recherches ont mis en avant la possibilité d'employer l'HIPIMS pour accroître encore plus les propriétés mécaniques de ces films. Les premiers résultats, notamment dans le cas des CrAlN et CrAlSiN, montrent de bonnes propriétés mécaniques [BOBZ08]. En effet, les ions métalliques produits par un tel procédé semblent être intéressants pour améliorer l'adhérence, la dureté, etc. des couches ainsi élaborées.

Malheureusement, la relation entre le procédé HIPIMS et les propriétés des films n'est encore que peu étudiée dans la littérature. C'est pourquoi, dans ce chapitre, nous nous proposons d'élaborer des films (Al,Ti)N par co-pulvérisation hybride dcMS (Al) / HIPIMS (Ti) en condition réactive. Après avoir identifié les conditions expérimentales nécessaires à la synthèse du nitrure d'aluminium hexagonal, nous essayerons d'apporter des informations sur

la relation entre le procédé HIPIMS et les propriétés chimiques, structurales et mécaniques des revêtements.

Ce chapitre sera donc décomposé en deux parties. La première traitera de la synthèse de l'AlN hexagonal par dcMS et par HIPIMS. Dans la deuxième partie, nous aborderons dans un premier temps les propriétés chimiques et structurales des films (Al, Ti)N en fonction des différents paramètres électriques intervenant dans le procédé (tension de décharge HIPIMS sur le titane, intensité de décharge dcMS sur l'aluminium, polarisation ou non des échantillons). Dans un second temps, nous nous focaliserons uniquement sur l'analyse des propriétés mécaniques des films (Al, Ti)N élaborés en présence d'une tension de polarisation aux échantillons.

## III.2 Synthèse et caractérisation de l'hc-AlN par dcMS et HIPIMS : étude préliminaire

### III.2.1 Synthèse d'AlN par dcMS

Afin de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour former du nitrure d'aluminium stœchiométrique, il est intéressant de comprendre et de visualiser le comportement du système aluminium – azote en pulvérisation dcMS.

Dans cet objectif, la **figure III.1** présente les résultats de diffraction des rayons-X effectués en fonction de la pression partielle d'azote introduite. Pour une pression partielle d'azote nulle, le revêtement est bien entendu cristallisé dans le réseau cubique face centré de l'aluminium ( $\alpha$ Al) (**figure III.1a**). Cette phase est ensuite conservée jusqu'à une pression partielle d'azote de 0,021 Pa (**figures III.1b et III.1c**). Par ailleurs, on note une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics avec l'apport croissant en azote (**tableau III.1**). L' $\alpha$ Al affiche une taille de grains passant d'environ 28 nm à 18,5 nm caractéristique d'une microstructure plus fine (**figure III.1b**). A partir d'une pression partielle de 0,027 Pa, on observe l'apparition d'une structure cristallisée dans le réseau hexagonal compact de l'AlN (**figure III.1d**) [AUGE04]. Au-delà de cette pression, la microstructure tend cette fois à devenir plus grossière et mieux cristallisée (**figure III.1e, tableau III.1**). Pour une pression partielle de 0,032 Pa, on note également un effet de texture suivant les plans (101) (**figure III.1e**). Entre ces deux phases, il subsiste une transition où la structure est mal définie (**figure III.1c**) qui, d'après F. Sanchette [SANC96] (Al-N élaboré par DC pulsé), est composée des phases  $\alpha$ Al + hc-AlN. Des analyses par microscopie électronique en transition (MET) seraient intéressantes à mettre en place pour valider ou non cette hypothèse.

**Tableau III.1 : Tailles de grains (t) de films Al-N pour différentes pressions partielles d'azote. Les films sont élaborés à une intensité de 3 A, 50  $\mu$ s, 50 Hz et une pression partielle d'argon de 0,27 Pa.**

$P_{N_2}$	Phase	Plan	t (nm)
0	$\alpha$ Al	(111)	28
0,012	$\alpha$ Al	(111)	18,5
0,027	hc-AlN	(100)	5,6
0,032	hc-AlN	(100)	18,2

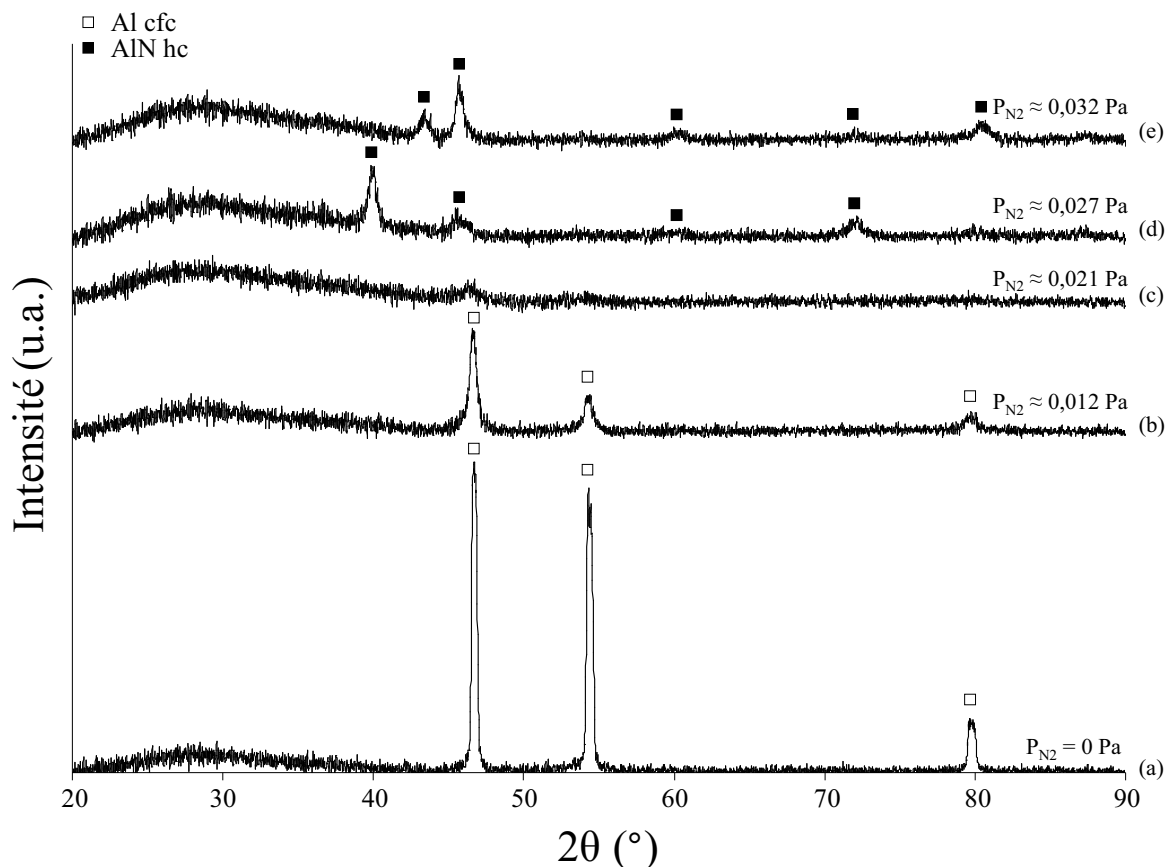


Figure III.1 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante fixe ( $4^\circ$ ) de films d'aluminium-azote élaborés sur lame de verre par dcMS en fonction de la pression partielle d'azote.  
 $P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $I = 3 \text{ A}$ ,  $T_{OFF} = 5 \mu\text{s}$ ,  $F = 50 \text{ kHz}$

Afin d'identifier électriquement parlant la transition Al–AlN, il est possible de tracer la caractéristique débit-pression du gaz réactif (ici l'azote) sans et avec décharge dcMS sur la cible d'aluminium (**figure III.2a**). On constate dans un premier temps que la courbe sans décharge est linéaire. Dans un deuxième temps, en présence d'une décharge dcMS, l'évolution de la pression partielle en fonction du débit introduit est sensiblement linéaire avec un léger décalage lorsque l'on s'approche du régime de pulvérisation de composé (RPC). Ceci est caractéristique d'un effet getter associé au flux de vapeur métallique est très faible [STAU94, SANC96]. A noter également, une fois la cible complètement nitrurée, la courbe avec décharge suit approximativement une droite parallèle à la courbe sans décharge. Ce phénomène, largement étudié dans la littérature [BILL05, SAFI00] se traduit par la formation du composé h-AlN. D'après les observations présentées ci-dessus, mais également de part les conclusions fournies par l'analyse des diffractogrammes des rayons X des films, on peut ainsi en déduire approximativement le domaine de composition des films dans le système Al-N<sub>2</sub> avec une décharge dcMS (**figure III.2b**).

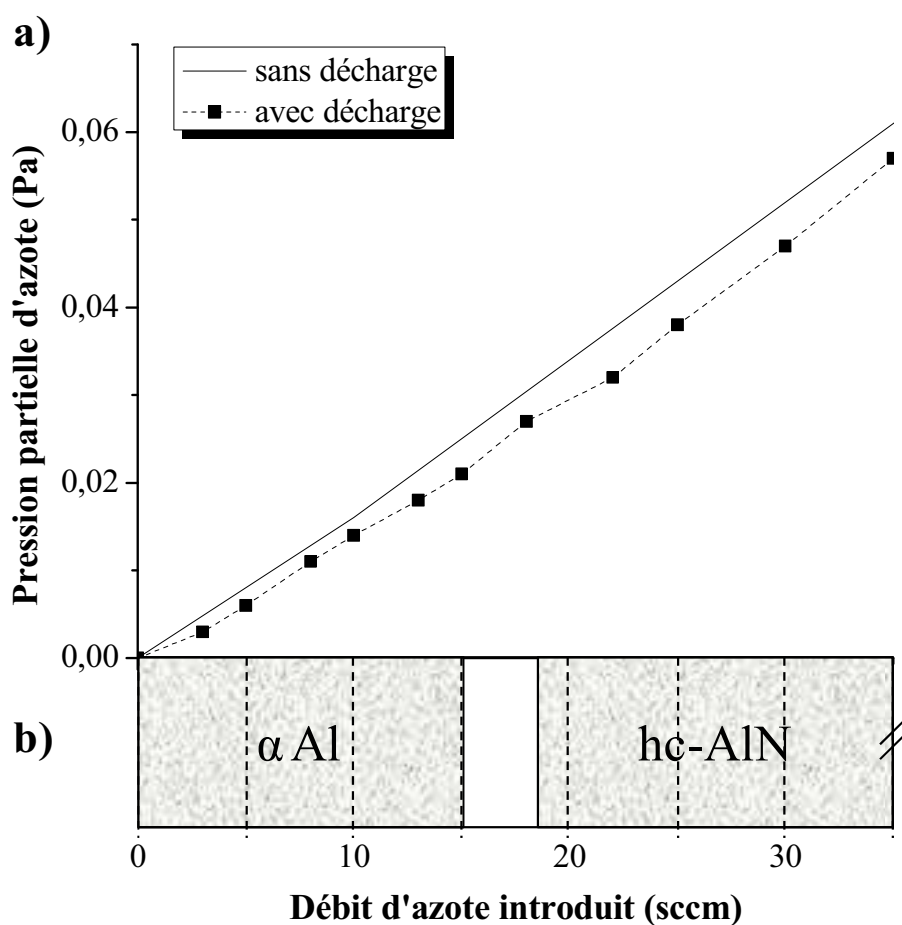


Figure III.2 : (a) Caractéristique débit – pression et (b) domaine de composition du système Al-N en présence d'une décharge dcMS de 3 A et une pression d'argon de 0,27 Pa

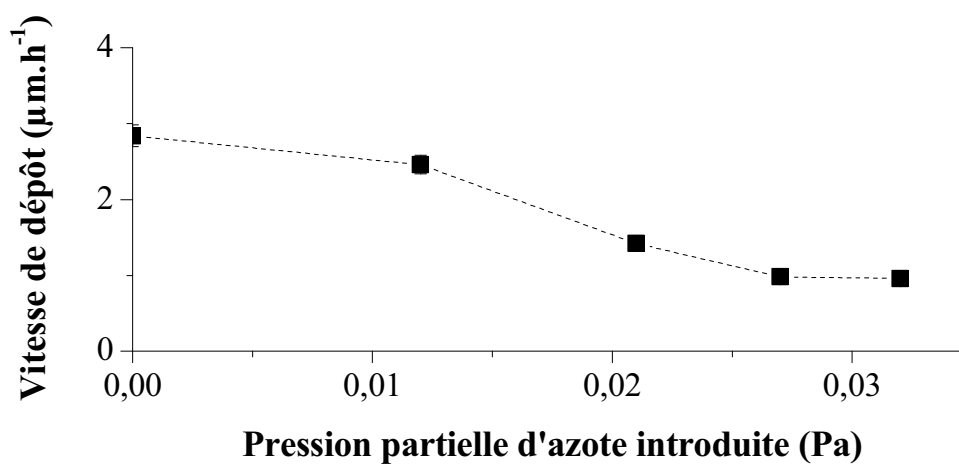


Figure III.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'azote pour une pression d'argon de 0,27 Pa et une intensité de 3 A, (5  $\mu\text{s}$ , 50 kHz)

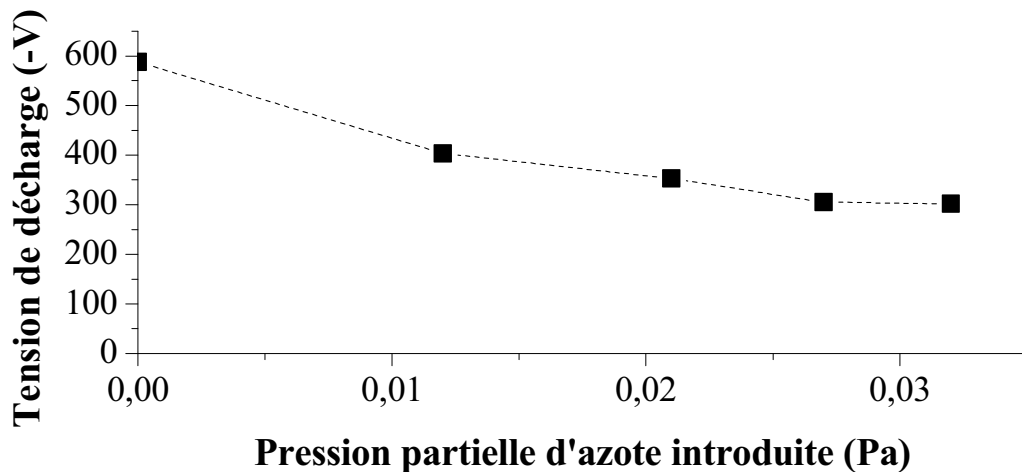


Figure III.4 : Evolution de la tension de décharge en fonction de la pression partielle d'azote pour une pression d'argon de 0,27 Pa et une intensité de 3 A, (5  $\mu$ s, 50 kHz)

Un autre aspect intéressant à observer concerne les variations de la vitesse de dépôt des films Al-N élaborés en fonction de la pression partielle d'azote. D'après la **figure III.3**, on constate que la vitesse chute avec la pression d'azote. Cette chute de la vitesse de dépôt peut s'expliquer principalement par la pulvérisation de deux matériaux aux coefficients d'émission électronique secondaire bien distincts. En effet, la céramique possède un coefficient d'émission électronique secondaire plus grand que le métal dont elle est issue ce qui se traduit par une diminution de la tension de décharge résultante sur la cible [POSA99]. En effet, comme le montre la **figure III.4**, la tension de décharge passe de 588 V à 302 V lorsque le débit d'azote introduit passe de 0 à 0,032 Pa, respectivement. Ceci est caractéristique d'une vitesse de pulvérisation moins importante avec le gaz réactif introduit, et donc d'une vitesse de dépôt plus faible [MUSI05]. Enfin, la tension résultante à la cathode tend ensuite à atteindre une valeur seuil d'environ 300 V, correspondant à une nitruration complète de la cible [STAU94].

En conclusion, l'AlN hexagonal compact, dans nos conditions expérimentales (3 A, 5  $\mu$ s, 50 kHz,  $P_{Ar} = 0,27$  Pa), se forme donc à partir d'une pression partielle d'azote de 0,027 Pa avec une vitesse de dépôt de 1,2  $\mu$ m.h<sup>-1</sup>.

### III.2.2 Synthèse d'AlN par HIPIMS

Nous venons de voir les conditions expérimentales nécessaires pour former de l'AlN par dcMS. A titre de comparaison, nous nous sommes également intéressés à son élaboration par HIPIMS, et plus particulièrement aux avantages que peut procurer cette technologie. A partir du même cheminement que précédemment, l'AlN cristallisé dans le réseau hexagonal compact s'obtient par HIPIMS à partir d'une pression partielle d'azote de 0,040 Pa pour une tension appliquée de 1000 V, un temps de pulse de 100  $\mu$ s, une fréquence de 600 Hz, et une pression d'argon de 0,27 Pa (**figure III.5**).

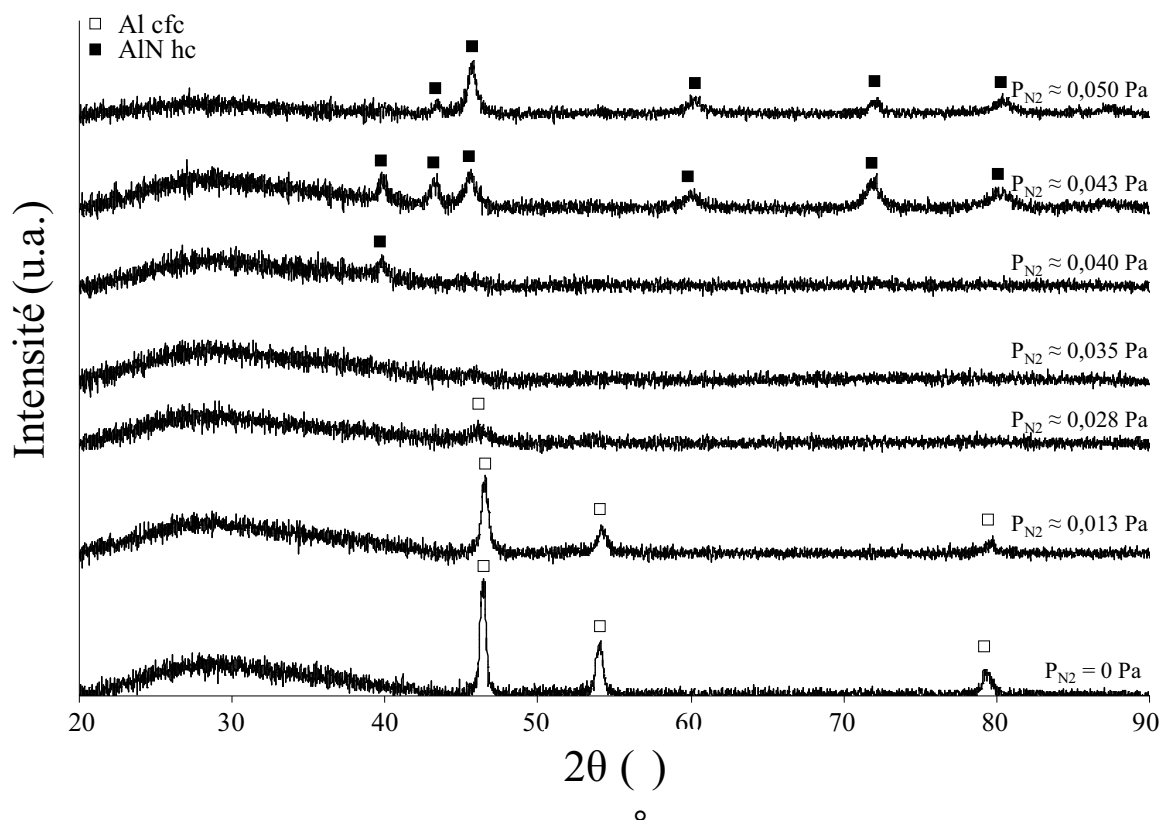


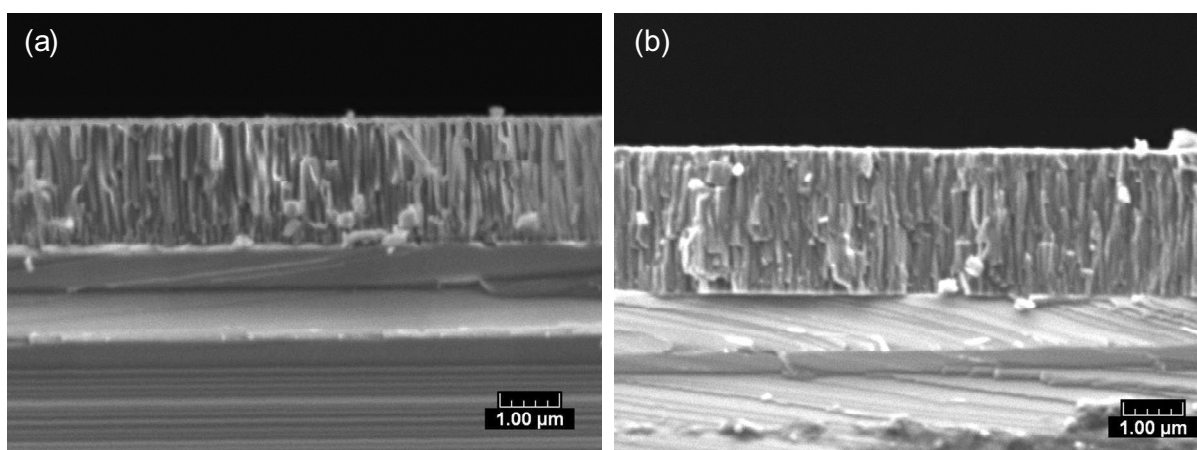
Figure III.5 : Diffractogrammes des rayons X en incidence rasante fixe ( $4^\circ$ ) de films d'aluminium-azote élaborés sur lame de verre par HIPIMS en fonction de la pression partielle d'azote  
 $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $U = -1000$  V,  $T_{ON} = 100 \mu$ s,  $F = 600$  Hz

Pour comparer, la morphologie et la dureté de revêtements AlN élaborés par dcMS et HIPIMS ont été confrontées. La **figure III.6** et le **tableau III.3** exposent les résultats obtenus. Tout d'abord, les micrographies MEB du faciès de rupture semblent montrer que le dépôt de nitrure d'aluminium synthétisé par HIPIMS (**figure III.6b**) est plus dense que celui fait par dcMS (**figure III.6a**).



Par ailleurs, l'emploi de plasmas hautement ionisés obtenus par HIPIMS tend a priori à accroître la dureté et le module de Young des films (**tableau III.2**). En effet, dans le cas de la dureté, un facteur supérieur à 2 est observé. Les revêtements d'hc-AlN élaborés par HIPIMS présentent une dureté de 17,9 GPa contre 8,2 GPa pour ceux synthétisés par dcMS. En revanche, l'AlN synthétisé par HIPIMS dénote une plus grande rigidité, synonyme souvent d'un caractère à priori plus fragile.

La taille de grain, estimée par la formule de scherrer (pic (101)), ne présente pas de changement significatif. Le film hc-AlN élaboré par HIPIMS affiche une taille de grain de 15 nm contre 14 pour celui fait par DC pulsé. Ceci n'explique donc pas l'augmentation considérable de la dureté observée. Enfin, bien que les contraintes internes n'aient pas été mesurées, nous supposons donc, en raison des forts pics de courant développés à la cathode, qu'il existe un bombardement énergétique et intense aux substrats [BOHL06] qui pourrait avoir un impact sur les valeurs de dureté mesurées. .



hc-AlN dcMS

hc-AlN HIPIMS

Figure III.6 : Faciès de rupture de films hc-AlN élaborés (a) par dcMS et (b) par HIPIMS à une pression d'argon de 0,27 Pa.

dcMS :  $P_{N_2} = 0,035 \text{ Pa}$ ,  $I = 3 \text{ A}$ ,  $T_{OFF} = 5 \text{ } \mu\text{s}$ ,  $F = 50 \text{ kHz}$

HIPIMS :  $P_{N_2} = 0,05 \text{ Pa}$ ,  $U = -1000 \text{ V}$ ,  $T_{ON} = 100 \text{ } \mu\text{s}$ ,  $F = 600 \text{ Hz}$

Tableau III.2 : Epaisseur, dureté et module de Young de films d'AlN élaborés par dcMS et HIPIMS. Mesures réalisées par NHT avec une profondeur de pénétration constante de 400 nm (E.N.S.I.L.)

	dcMS	HIPIMS
<b>e (µm)</b>	2,1	2,5
<b>E (Gpa)</b>	8,2 +/- 0,5	17,9 +/- 1,0
<b>H (Gpa)</b>	195 +/- 6	252 +/- 9

A noter, lorsque la pression partielle d'azote atteint des valeurs trop importantes, et que la cible est complètement nitrurée, des phénomènes d'instabilités électriques apparaissent. En outre, pour obtenir le composé céramique, il est nécessaire que la cible soit plus ou moins nitrurée, comme nous l'avons évoqué auparavant. Or, ce composé est un grand isolant électrique [SELL98]. Ainsi, sous l'accumulation de charges, il y a claquage du diélectrique et création d'arcs électriques sur la cible pouvant amener à la détérioration locale des échantillons. Equipé d'un système de coupure d'arc, le générateur Sinex 3.0 permet de limiter cet effet lorsque celui-ci est bien réglé. Néanmoins, quelques instabilités électriques subsistent toujours. C'est pourquoi, pour des raisons de prévention vis-à-vis du générateur encore à un stade expérimental, nous avons privilégié pour la suite de notre étude l'élaboration de l'AlN par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dcMS) où l'utilisation de pulses à moyennes fréquences efface ce problème [BILL96].

### **III.2.3 Conclusion**

Le nitrure d'aluminium peut aussi bien être élaboré par le biais d'une décharge dcMS ou HIPIMS. Pour chaque méthode de pulvérisation, les conditions expérimentales pour la synthèse du nitrure ont été identifiées. Dans les deux cas, l'analyse par diffraction des rayons X révèle une transition où la structure est mal définie voire amorphe existant entre la phase  $\alpha$ Al et hc-AlN. L'absence d'analyses par microscopie électronique en transmission n'a pas permis d'identifier clairement son contenu. Cependant, les travaux de F. Sanchette [SANC96], montrent que cette transition entre les deux phases cristallines est composée d'un mélange biphasé  $\alpha$ Al + hc-AlN.

Bien que l'emploi de la technologie HIPIMS procure des films plus denses avec des propriétés mécaniques plus intéressantes (meilleure dureté), des phénomènes d'instabilités électriques subsistent. Il est donc relativement difficile de réaliser des dépôts épais d'AlN par HIPIMS (quelques micromètres) dans de bonnes conditions sans risquer d'entraîner des complications avec le générateur, mais également de favoriser la création de défauts de croissance dans le film, et par conséquent de le fragiliser.

Pour mener à bien cette étude, il a donc été décidé de synthétiser l'AlN par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (dcMS) et d'observer l'influence de l'ajout de métaux de transition tel que le titane incorporés par HIPIMS dans les dépôts d'AlN<sub>dcMS</sub>.

### III.3 Synthèse et caractérisation de films (Al,Ti)N élaborés par un procédé hybride dcMS / HIPIMS

Les résultats présentés dans le chapitre 2 sur l'optimisation de l'adhérence des films minces, ont montré qu'il était judicieux de décaper les échantillons in-situ par bombardement d'ions métalliques et gazeux ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ). Dans cette optique, la configuration magnétique CM1 montre les meilleures performances car elle associe un décapage efficace tout en gardant des vitesses de dépôt acceptables lors de la phase de synthèse. En accord avec les travaux présentés au §1 de ce chapitre, la cible d'aluminium sera reliée à une alimentation dc pulsé. Ceci permettra d'élaborer la base AlN dans les meilleures conditions, à savoir sans création d'arcs électriques sur la cible pouvant projeter de la matière sur les échantillons et ainsi générer des défauts en surface, non désirés dans les applications mécaniques. La cible de titane sera donc alimentée par HIPIMS (Sinex 3.0) où de part son principe de fonctionnement, nous raisonnerons dans cette partie en tension réelle instantanée développée.

Nous proposons donc, dans cette partie, d'étudier les propriétés chimiques, structurales et mécaniques de films (Al,Ti)N synthétisés par co-pulvérisation hybride dcMS (Al) et HIPIMS (Ti) dans une atmosphère réactive composée d'argon et d'azote.

#### III.3.1 Effets des paramètres électriques du procédé sur la composition, la structure et la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N

##### III.3.1.1 Effets de la tension appliquée sur le titane

###### III.3.1.1.1 Composition

La **figure III.7** indique la composition des films (Al,Ti)N synthétisés à différentes tensions de décharge sur la cible de titane. Tous les autres paramètres (pression de travail, pression partielle d'azote, paramètres électriques sur la cible aluminium) sont maintenus constants.

Deux choses peuvent y être observées. Quelle que soit la tension appliquée sur le titane, la teneur en azote des revêtements est maintenue quasi-constante à approximativement 50 at.%.

En revanche, une augmentation de la tension de -300 à -600V donne lieu à une augmentation de la teneur en titane, qui passe d'une valeur presque nulle à environ 7,5 at.%, respectivement. Cette valeur est ensuite maintenue constante pour les tensions supérieures. Bien évidemment, l'allure générale de la teneur en aluminium suit une tendance comparable, avec une diminution progressive entre -300 et -600V pour finalement se stabiliser aux environs de 38 at.%.

Par ailleurs, on remarque sur la figure que la somme des trois éléments en termes de composition est inférieure à 100%. En effet, les résultats obtenus par microsonde révèlent la présence d'oxygène. Cette présence a été confirmée par une analyse quantitative de la composition en profondeur et plus particulièrement par SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente) qui précise que l'oxygène est localisé en extrême surface des échantillons.

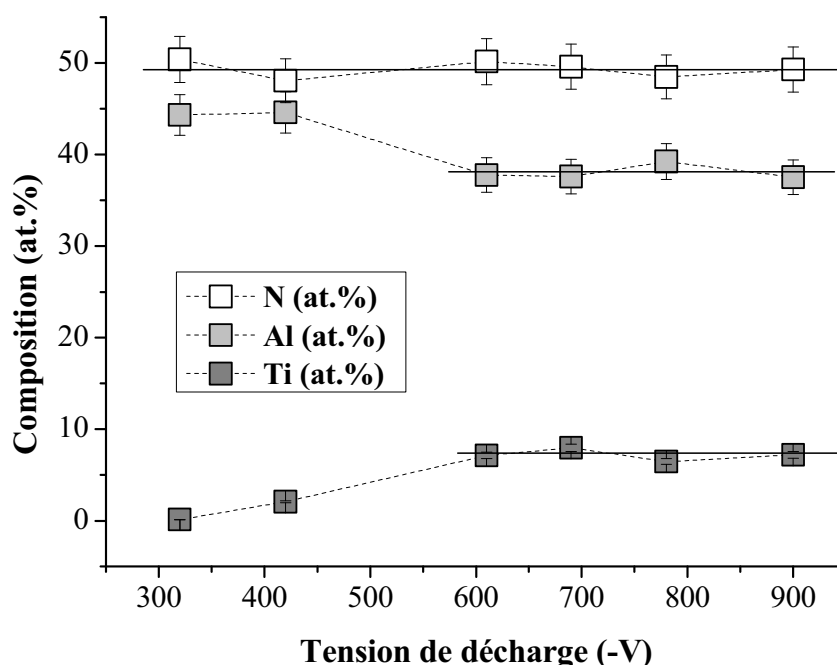


Figure III.7 : Evolution de la composition des films (Al,Ti)N en fonction de la tension appliquée sur le titane.

$P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

La **figure III.8** nous permet, dans un premier temps, d'expliquer l'augmentation brutale de la teneur en Ti en nous renseignant sur l'évolution du rapport métallique Ti/(Ti+Al) dans les dépôts (**figure III.8a**). Ce saut est matérialisé par les points A et B, dont les signaux électriques de la tension de décharge appliquée sur le titane sont donnés en **figure III.8b**. A gauche (point A), on observe un signal « carré », alors qu'à droite (point B), pour une tension plus grande (-610 V contre -420 V environ), il se présente sous la forme d'un pic suivi d'un

plateau. Cette transition est directement liée au générateur et donne lieu au passage d'une décharge type dcMS à une décharge HIPIMS. Cette dernière est caractéristique d'une augmentation importante de la quantité d'espèces ionisées présentes dans le plasma, notamment des ions métalliques (cf. chapitre 2, §II.2.1.1, p.59). Le fait que cette transition s'accompagne d'une production ionique plus importante qui pourrait être confirmée par la présence d'un courant ionique d'approximativement  $-0,37$  A sur les échantillons lors du passage en mode HIPIMS.

Des espèces ionisées arrivent donc jusqu'aux échantillons lorsque la tension appliquée excède les  $-600$  V, alors que leur présence est négligeable à des tensions inférieures. Est-ce ce phénomène qui est responsable du seuil de composition observé ? Afin de répondre à cette question, il est possible d'observer le courant ionique reçu par les échantillons.

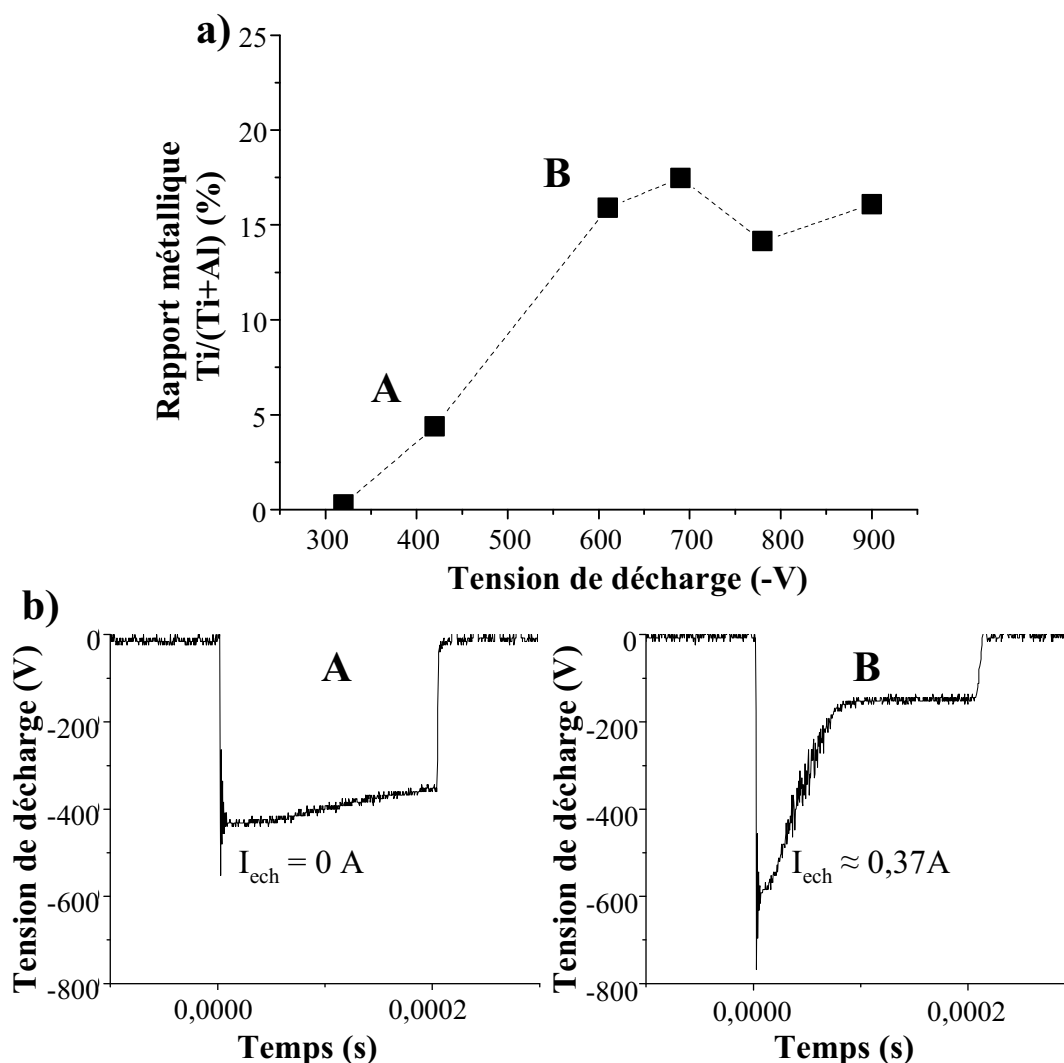


Figure III.8 : a) Evolution du rapport métallique  $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Al})$  des films (Al,Ti)N en fonction de la tension appliquée sur la cible de titane et b) Signaux électriques de la tension enregistrés aux points A et B.  
 $P_{\text{Ar}} = 0,27$  Pa,  $P_{\text{N}_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

La **figure III.9a** présente la proportion de titane dans les films en fonction du courant ionique maximal reçu. Trois zones distinctes peuvent être discriminées :

- 1 : pour des courants ioniques faibles voire inexistant, la teneur en titane reste très faible, mais augmente de 0 à environ 2 % avec la tension.
- 2 : à des intensités comprises entre  $-0,45 < I_{\text{ech-ionique}} < -0,3$  A, la composition chute de 8 at.% à 6 at.% environ.
- 3 : enfin, si le courant augmente encore pour avoisiner les -1 A en instantané ( $T \approx -900$  V), le pourcentage atomique de titane remonte à plus de 7 at.%.

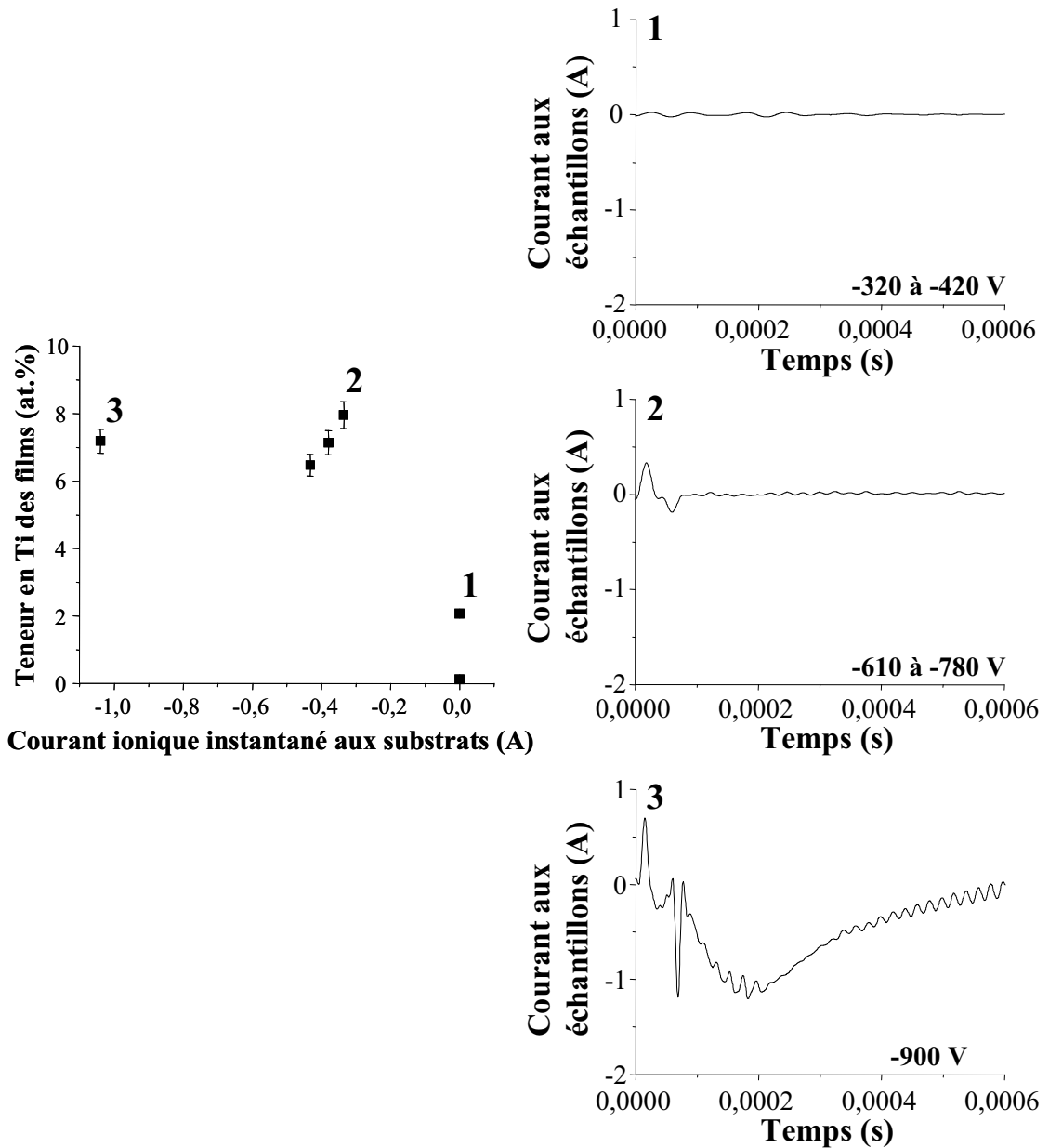


Figure III.9 : a) Evolution de la teneur en titane des films (Al,Ti)N en fonction du courant ionique instantané reçu par les échantillons.

b), c) et d) Signaux électriques du courant aux substrats pour les zones 1, 2 et 3, respectivement.  
 $P_{\text{Ar}} = 0,27$  Pa,  $P_{\text{N}_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

Pour chacune de ces zones, le signal du courant reçu par les substrats est donné en fonction du temps sur la **figure III.9b**. A noter que, pour les figures **III.9b.1** et **III.9b.2** un pic positif apparaît en début de pulse. Il s'agit d'un pic électronique comme déjà expliqué dans le chapitre 2 (cf. §II.2.2.1, p.76). Par ailleurs, les ondulations superposées au signal de courant correspondent à des perturbations liées aux pulses du générateur dcMS captées par la sonde de courant.

Sur cette figure, on retrouve les trois formes de courant possibles vues au chapitre précédent, pour des substrats non polarisés.

La première, cas typique observé dans le cas d'une décharge dcMS où la présence d'espèces ionisées au voisinage des substrats se fait rare, est accompagnée d'un courant peu intense, responsable d'une composition pauvre en titane. En effet, à -320V, la décharge sur la cible ne produit qu'un faible flux de vapeur de Ti, insuffisant pour enrichir convenablement les revêtements. Une légère augmentation de la tension dans ce mode de décharge, toujours comparable au dcMS, provoque un flux de Ti pulvérisé plus important, donc une légère augmentation de la teneur en Ti jusqu'à une valeur de 2 at.%.

La **figure III.9b.2** quant à elle, est caractéristique de ce que les échantillons reçoivent lors d'une décharge HIPIMS où l'on commence à générer des espèces métalliques ionisées. Parmi ces espèces, et de part leur énergies intéressantes (cf. chapitre 1, §I.2.2.2 p.15) [BOHL06], quelques unes échappent au champ électrique et arrivent sur les échantillons (pic négatif suivant immédiatement le pic positif en début de pulse). Si ce pic négatif augmente, le courant ionique maximal reçu par les échantillons augmente également mais la quantité de titane diminue (**figure III.9a, zone 2**). Dans ce cas, deux phénomènes pourraient expliquer un tel comportement. Tout d'abord, une légère re-pulvérisation du dépôt en cours de croissance liée à l'impact des ions  $Ar^+$ , majoritairement, mais aussi une ré-attraction importante des espèces métalliques ionisées par le champ électrique. Dans ce dernier cas, la compétition entre l'énergie des ions métalliques extraits et le champ électrique (voire le temps de pulse) peut être soulignée. Les ions  $Ti^+$  ne seraient pas assez énergétiques pour s'échapper du champ électrique et arriver au porte substrat.

Enfin, dans le troisième et dernier cas, les espèces ionisées ( $Ar^+$  et  $Ti^+$ ) deviennent de plus en plus nombreuses et énergétiques suite à l'augmentation de la tension de décharge à la cible. Le champ électrique ne semble plus suffisamment élevé pour ré-attirer en grand nombre les ions métalliques, qui peuvent s'échapper. Ceux-ci, plus mobiles car plus énergétiques vont

donc pouvoir atteindre plus facilement le porte-substrats. Il semble donc probable qu'une quantité plus importante de titane (excité et ionisé) arrive sur le film en cours de croissance, ce qui expliquerait cette légère remontée de la teneur en titane en zone 3.

### III.3.1.1.2 Vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt est présentée sur la figure 10 en fonction de la tension de décharge HIPIMS. Tout d'abord, on observe une diminution de la vitesse de dépôt avec la tension de décharge dans la zone 1. Puis, on retrouve la transition d'un comportement de DC pulsé vers un comportement HIPIMS décrite plus haut. Celle-ci est représentée ici par une légère remontée de la vitesse de dépôt au point de transition (-610 V), lors du passage en zone 2. Elle est suivie par une nouvelle chute de la vitesse de dépôt, mais avec une pente plus importante que la première pour terminer avec une légère augmentation à une tension de décharge de -900 V (zone 3). On peut donc décomposer cette courbe en trois zones principales correspondant aux mêmes que celles identifiées précédemment pour la composition.

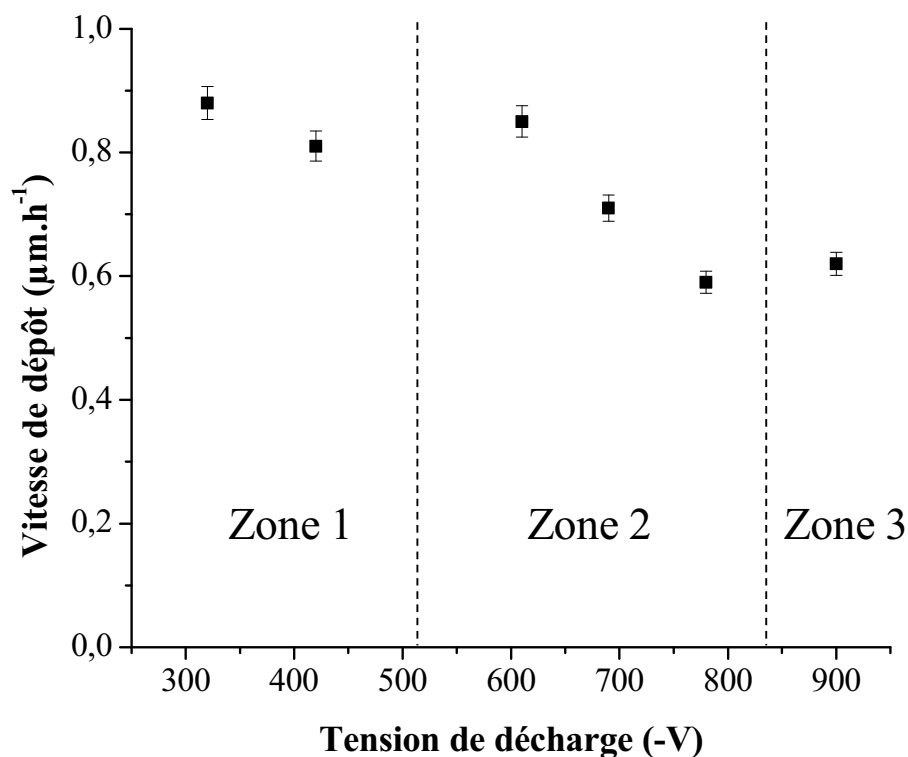


Figure III.10 : Evolution de la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N élaborés par un procédé hybride dcMS / HIPIMS en fonction de la tension de décharge.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5µs, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200µs, 600Hz



Pour des décharges HIPIMS sur le titane peu intenses et inférieures à  $|610\text{V}|$  (mode dcMS), on atteint des valeurs de vitesses (point à  $-320\text{ V}$ ) similaires à celles déterminées lors de l'étude du système Al-N (cf. **figure III.3**, p.117). Ceci est compatible avec la composition identifiée plus haut où la teneur en titane n'excède pas les 0,3 at.% mais également avec le faible, voire inexistant, courant ionique parvenant aux échantillons (**figures III.9a et III.9b, zone 1**). Les films ainsi élaborés, ne peuvent donc qu'être composés d'AlN légèrement dopés au titane où le procédé d'élaboration est principalement régi par la pulvérisation de l'aluminium dans une atmosphère réactive composée d'argon + azote. Si l'on applique  $-100\text{ V}$  de plus sur la cible, on observe une perte en vitesse de dépôt d'environ 10%. En pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle, une chute de la vitesse de dépôt est généralement attribuée à la nitruration de la cible en surface. Celle-ci forme un composé céramique dont le rendement de pulvérisation est plus bas que le métal [MUSI05, POSA99] et est accompagnée d'une diminution de la teneur en métal des revêtements. Or dans notre cas, cette diminution est accompagnée d'une augmentation de la teneur en titane de 2 at.%. Une réponse envisageable consiste à dire que nous sommes, à ce point ( $-420\text{ V}$ ) à la limite de la transition d'un comportement de DC pulsé vers un comportement HIPIMS présentant un état instable de la décharge. Le procédé, dont les paramètres électriques appliqués sur l'aluminium ainsi que la pression partielle d'azote introduite sont maintenus constants entre ces deux points, peut donc par moment changer d'un état de fonctionnement à un autre provoquant une repulvérisation préférentielle de l'aluminium et de l'azote. Une autre solution, beaucoup plus simple, pourrait être attribuée à un phénomène de densification. En effet, pour un même volume, si les dépôts sont plus denses, leur épaisseur sera plus petite. Ensuite, au moment où l'on entre dans la zone 2 (**figure III.10**) à partir de  $-610\text{ V}$ , nous avons une brusque augmentation suivie d'une diminution plus importante de la vitesse de dépôt. Comme nous venons de le voir un peu plus haut (**figures III.9a et III.9b**), la présence d'un courant ionique non négligeable aux échantillons peut aller dans le sens de ces observations. En effet, de part la présence d'une décharge typiquement HIPIMS, des espèces ionisées commencent à être formées en plus grand nombre. Ces ions ( $\text{Ar}^+$  et  $\text{Ti}^+$ ) vont être partiellement ré-attirés vers la cible par le champ électrique à la cathode. Ceux qui auront réussi à s'échapper vont pouvoir parvenir aux substrats, d'où la présence d'un pic négatif de courant comme le montre la **figure III.9b.2**. Or, il a été constaté que la teneur en titane diminuait avec l'augmentation de ce courant ionique traduisant un phénomène de repulvérisation. Il est donc normal, dans cette zone de fonctionnement, que la vitesse de dépôt chute.

Enfin, lorsque la tension de décharge atteint les -900 V, nous entrons dans la troisième zone où la vitesse tend à redevenir plus grande (**figure III.10**). Cette augmentation, comme vu précédemment, est accompagnée d'un apport plus important en titane dans les films, mais également d'un courant ionique bien plus intense (**figures III.9a, III.9b.3**). Nous sommes donc bien en présence d'un flux d'espèces excitées et ionisées au voisinage des échantillons plus conséquent, tel que décrit dans le § III.3.1.1.1, p.122.

### III.3.1.1.3 Structure

Afin de comprendre l'effet de la tension de décharge HIPIMS sur les propriétés structurales des films (Al, Ti) N déposés lors de cette étude, des analyses par diffraction des rayons ont été mises en place (**figure III.11**).

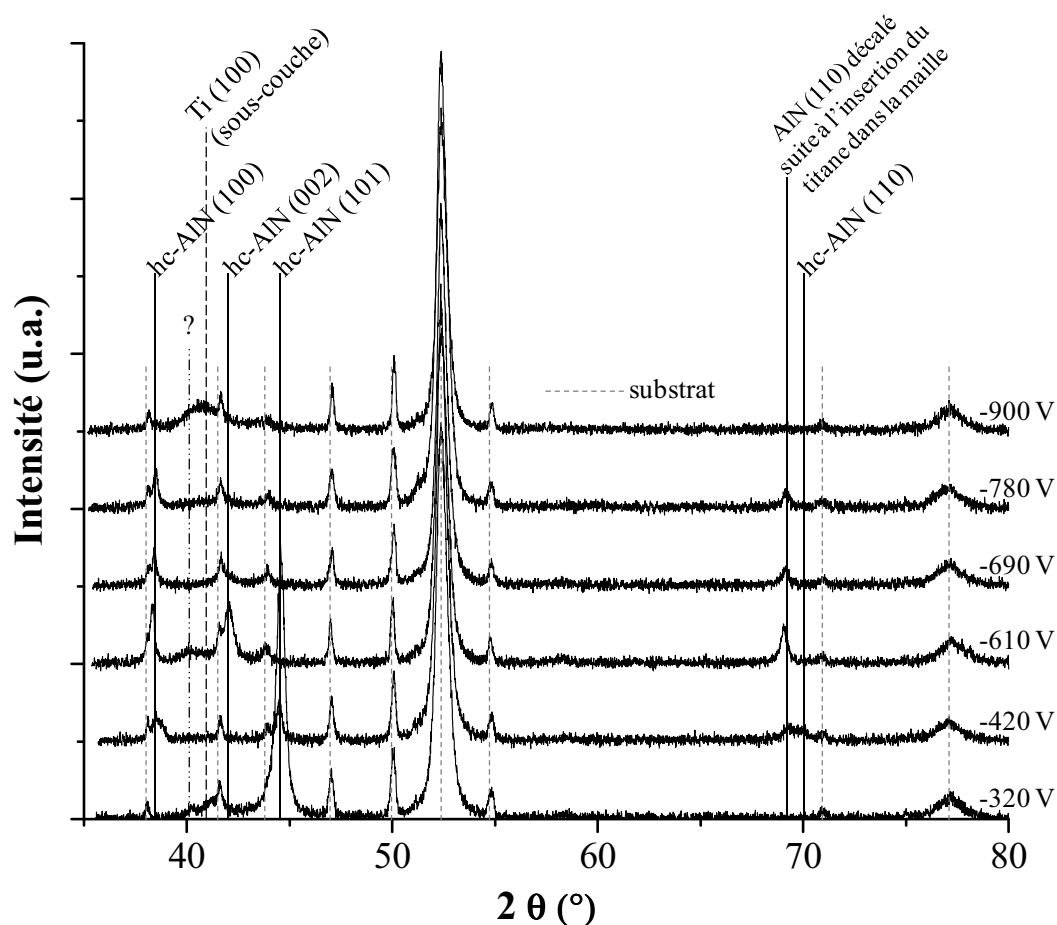


Figure III.11 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta/2\theta$  des films (Al,Ti)N élaborés sur substrat M2 traité pour différentes tensions de décharge.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

A une tension de décharge HIPIMS de  $-320$  V, et une teneur en titane de  $0,12$  at.%, le dépôt semble présenter la structure de type würtzite de l'AlN hexagonal compact, fortement orientée suivant la direction (101). Cette structure est accompagnée de deux pics de diffraction difficilement exploitables de par la forte intensité que présentent ceux du substrat. L'un des deux peut être attribué à la sous-couche de titane dû au procédé de mise en œuvre. Le deuxième, est quant à lui encore non identifié. Il ne correspond ni au substrat, ni à l'aluminium, ni au titane et ni à l'AlN cubique. Une possibilité est qu'il y aurait ici une phase  $Al_xTi_{1-x}N$  difficile à clairement identifier sur ce diffractogramme. Si l'on augmente la tension de décharge pour atteindre les  $-610$ V, la structure hexagonale de l'AlN est conservée bien que la teneur en titane soit plus grande. En revanche, elle ne présente plus d'orientation préférentielle. Un décalage vers les petits angles, synonyme d'une augmentation du paramètre de maille et/ou d'une mise sous contrainte de compression, est observé pour le pic de diffraction (110). Sachant que les rayons atomiques de l'aluminium ( $1,43$  Å) est plus petit que celui du titane ( $1,46$  Å), ceci peut être expliqué par une substitution de l'aluminium par le titane dans la maille hc-AlN qui voit son paramètre de maille augmenter. Au-delà de  $-610$ V, et pour une composition quasi constante, la structure des revêtements semble évoluer légèrement en se déplaçant vers les grands angles tout en conservant une dominante AlN hexagonal compact de type würtzite. Ceci reste néanmoins difficilement observable de part la présence des nombreux pics de diffraction du substrat qui atténuent considérablement l'intensité des raies de l'AlN. Enfin à  $-900$ V, on observe majoritairement le substrat (pics fins et intenses) avec la présence d'un pic très large pouvant être caractéristique d'une phase amorphe ou mal cristallisée impossible à identifier ici.

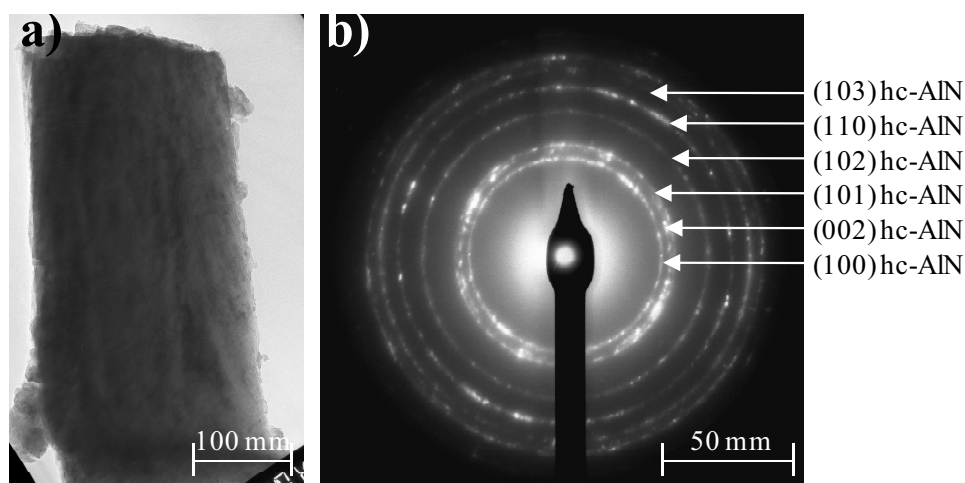


Figure III.12 : a) Imagerie par microscopie électronique en transmission et b) cliché de diffraction des électrons en sélection d'aire du film (Al,Ti)N.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -610 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

Dans le but de confirmer, dans un premier temps que la structure à -610V correspond bien à celle d'un AlN hexagonal, une analyse par microscopie électronique en transmission a été réalisée (**figure III.12**). La **figure III.12a** révèle un film homogène composé à priori d'une seule phase. La diffraction des électrons réalisée en sélection d'aire de l'échantillon étudié a permis l'obtention du cliché exposé en **figure III.12b**. Son étude montre que le rapport des distances interréticulaires de la phase présente ( $d_1 = 2,72$ ) apparaît compatible avec la structure de l'hc-AlN. Ce film est donc constitué d'une seule phase Al(Ti)N (cf. **figure III.11**) dont la structure est la même que celle de l'AlN würtzite avec une légère dilatation des paramètres de maille :

- $a = 3,2 \text{ \AA}$  (écart de 2 %),
- $c = 5,2 \text{ \AA}$  (écart de 5 %).

Cette dilatation de la maille, compatible avec les observations des diffractogrammes des rayons X, est due selon toute vraisemblance à l'existence d'une solution solide AlTiN où l'aluminium est substitué par le titane, du fait que l'atome de titane est plus gros que celui de l'aluminium.

Par ailleurs, des traitements thermiques à 500°C et 750°C sous air ont été réalisés afin de vérifier la stabilité thermique des revêtements, mais aussi afin d'apporter des informations complémentaires pour identifier clairement les phases et structures présentes. En effet, le fait de traiter thermiquement les échantillons va normalement permettre de cristalliser convenablement les phases amorphes ou mal cristallisées.

La **figure III.13** montre les diffractogrammes des rayons X des films après traitement à a) 500°C, et b) 750°C. Ceux-ci, à forte tension appliquée ( $> |610V|$ ) montrent qu'après recuit, les films sont mieux cristallisés et présentent tous la structure würtzite du nitrure d'aluminium. Le pic large du film (Al,Ti)N<sub>-750V</sub> observé sur l'échantillon brut d'élaboration à approximativement 40,7° disparaît avec la température au détriment d'une structure hc-AlN orientée (002). Par ailleurs, aucune phase supplémentaire ne semble apparaître. Les revêtements montrent donc à priori une bonne tenue structurale en température.

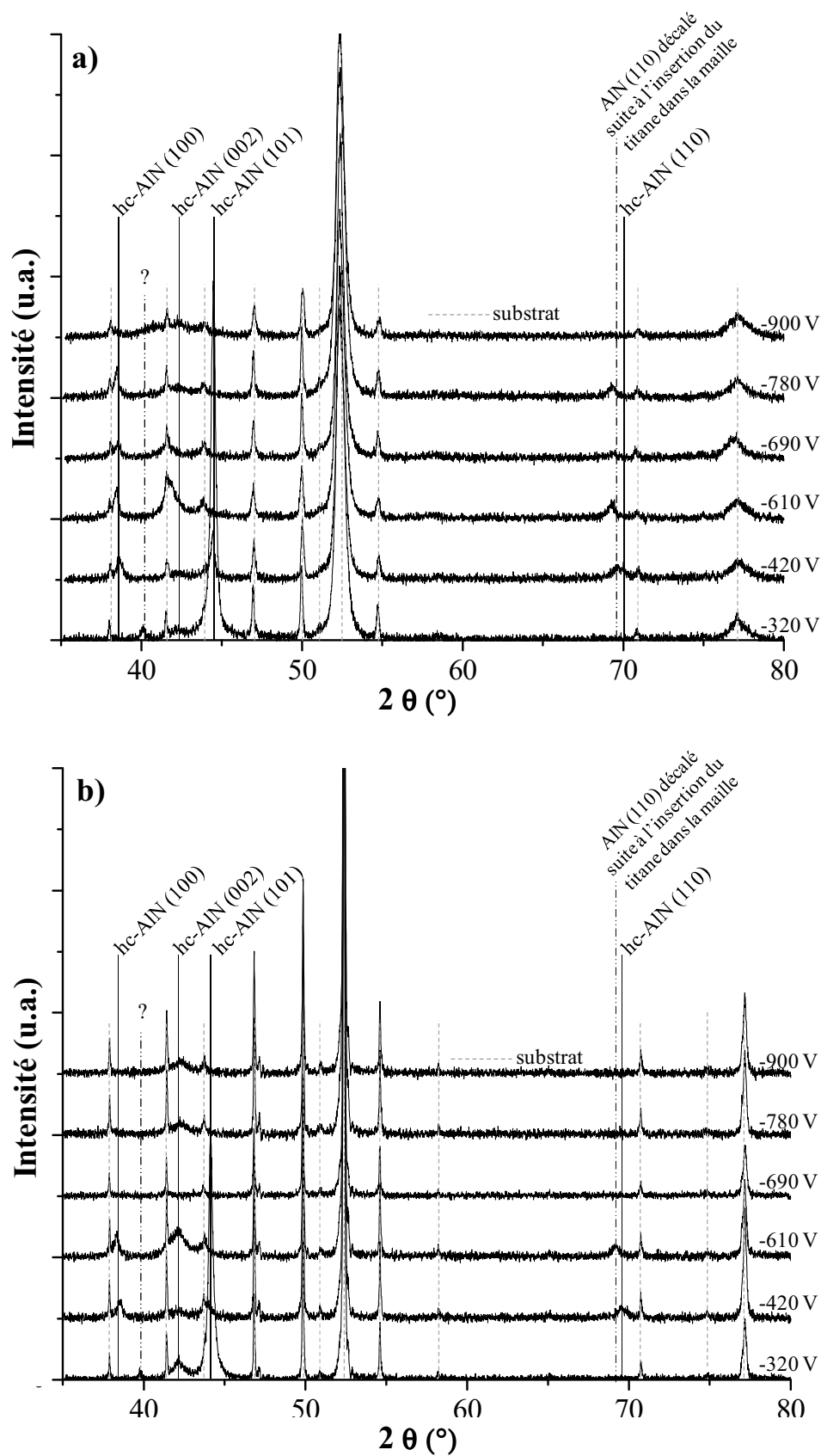
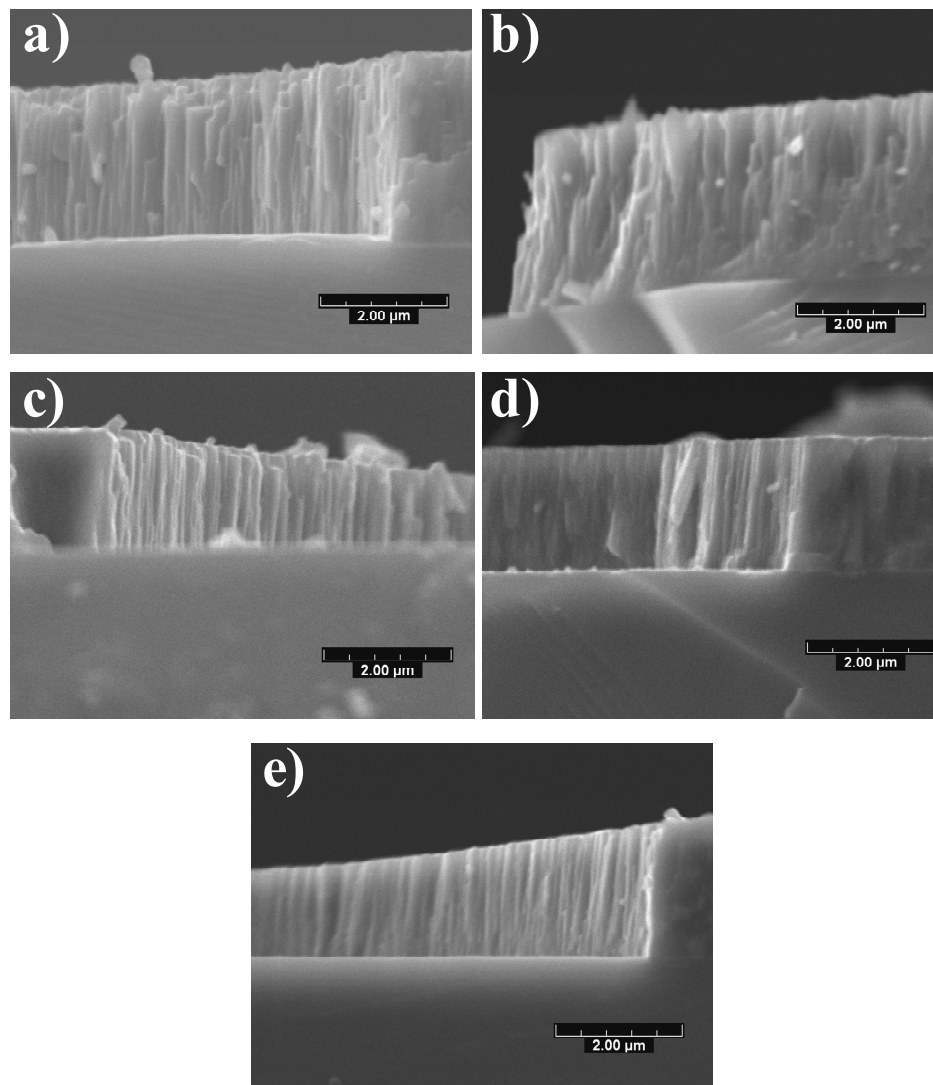


Figure III.13 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta / 2\theta$  des films (Al,Ti)N élaborés sur substrat M2 traité pour différentes tension de décharge après traitement thermique à a) 500°C et b) 750°C.  $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 3A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -320 à -900 V, 200 $\mu$ s, 600Hz

#### III.3.1.1.4 Morphologie

La **figure III.14** nous révèle la morphologie des films synthétisés dans cette étude. Globalement, il semble apparaître une densification des dépôts avec la tension de décharge HIPIMS appliquée sur la cible de titane (**a** à **e**), synonyme d'un bombardement des substrats par des espèces ionisées disponibles dans le plasma. En effet, lorsque l'énergie des espèces arrivant aux échantillons est suffisante, les atomes excités et ionisés peuvent mieux diffuser sur la surface. Ils s'arrangent alors mieux entre eux et peuvent ainsi former des morphologies plus denses [MESS93, MAUS95, PALDEY03, MAHI06].



**Figure III.14** : Faciès de rupture des films (Al,Ti)N élaborés sur wafers de silicium pour une tension de décharge sur le titane de a) - 320 V, b) -420 V, c) -610 V, d) -780 V, et e) -900 V  
 $P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS : 3A, 5μs, 50 kHz, HIPIMS : 200μs, 600Hz

Par ailleurs, il faut également tenir compte du fait que la composition varie d'un film à l'autre. Il est vrai, que l'apport en un métal de transition (MT) comme le titane (**figures III.14a, III.14b et III.14c**) dans la maille hc-AlN peut également amener une densification des revêtements. Ce phénomène, observé auparavant par F. Sanchette [SANC95, SANC01], est en réalité lié à la substitution de l'aluminium par le titane de rayon atomique plus élevé dans la maille. La maille est alors élargie, dans un volume qui, quant à lui reste identique d'où le phénomène de densification observé.

#### *III.3.1.1.5 Synthèse des résultats*

Tout au long de cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés chimiques, structurales et morphologiques des films (Al,Ti)N élaborés en co-pulvérisation hybride dcMS / HIPIMS où la tension de décharge sur le titane est variable.

La composition des revêtements ainsi élaborés a révélé, dans un premier temps, que le générateur HIPIMS possédait deux modes de fonctionnement :

- un mode type dcMS où le procédé s'assimile à celui de la pulvérisation cathodique magnétron et où la teneur en titane dans les films d'AlN synthétisés excède difficilement les 2 at.%.
- un mode propre HIPIMS où cette fois-ci la décharge est hautement ionisée avec des espèces fortement énergétiques. Les espèces générées à la cathode et ionisées dans le plasma s'échappent plus facilement du champ électrique pour venir se déposer sur les échantillons. Cependant, il semble que, quelle que soit la tension de décharge, la teneur en titane dans les films reste quasi constante (7,4 at.%).

Dans un second temps, il a été démontré qu'en réalité, la teneur en éléments métalliques dans les dépôts était étroitement liée au bombardement ionique. En effet, le comportement du procédé ici présenté est a priori régit par trois zones de fonctionnement. La première, telle que décrit précédemment, est bien rattachée à un mode très voisin de la pulvérisation cathodique conventionnelle. La tension de décharge affiche un signal carré ne fournissant pas de courant ionique aux substrats. Ceci est traduit par un procédé essentiellement centré sur la pulvérisation dc de l'aluminium en atmosphère d'argon et d'azote où la vitesse de dépôt rejoint celle obtenue pour l'AlN seul. La deuxième et la troisième zones sont toutes deux révélatrices d'un fonctionnement HIPIMS mais comportant néanmoins quelques différences

principalement liées à la compétition entre l'énergie des ions métalliques extraits et le champ électrique. En zone 2, les ions  $Ti^+$  ne sont pas suffisamment énergétiques pour s'échapper du champ électrique. Seuls les ions  $Ar^+$  parviennent au porte substrat. Alors qu'en zone 3, les ions  $Ti^+$  accèdent à un niveau d'énergie plus important leur permettant de se libérer du champ électrique pour atteindre les échantillons. Dans les deux cas, un phénomène de repulvérisation est observé, ce qui explique qu'en zone 2 la vitesse de dépôt chute, alors que en zone 3 elle remonte légèrement.

A cela, tous les films, y compris ceux où le titane est présent en quantité assez élevée, montrent a priori une structure cristallisée dans le réseau hexagonal de l'AlN. Une analyse par MET a permis de confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, elle valide la substitution de l'aluminium par le titane dans la maille hexagonale donnant lieu à l'existence d'une solution solide h-Al(Ti)N. Avec la tension de décharge, il semblerait que la structure soit de moins en moins bien cristallisée voir amorphe, rendant l'interprétation des diffractogrammes des rayons X difficile (présence des pics du substrat très importante). Afin d'apporter des informations complémentaires, des recuits à haute température (500° et 750°) ont été mis en œuvre. Les résultats sont très satisfaisants puisque aucun oxyde n'est décelé. Seule la recristallisation des films est observée.

Pour terminer, un léger phénomène de densification est constaté. Celui-ci résulte, d'une part, d'un apport plus conséquent en titane (zone 1 – zone 2), et d'autre part d'un bombardement ionique plus intense et énergétique avec la tension de décharge (zone 2 – zone 3).

En conclusion, avec un pourcentage de titane atteignant les 7,4 at.%, la structure würtzite du nitrure d'aluminium hexagonal compact est conservée. Appliquer une puissance plus grande, permet d'obtenir des revêtements extrêmement denses et mal cristallisés voir amorphes. Cependant, il apparait clairement qu'il n'est pas nécessaire d'imposer une décharge HIPIMS avec une tension supérieure à |610V| si on veut enrichir de manière optimale les dépôts en titane, pour la gamme de tension utilisée dans cette étude.



### III.3.1.2 Intensité sur l'Aluminium

Nous venons de voir qu'il était difficile, voire impossible d'enrichir les dépôts en titane à plus de 7,4 at.% en augmentant la tension par HIPIMS sur ce dernier. Une solution est de figer la décharge sur le titane et de faire évoluer celle sur l'aluminium en maintenant les pressions d'argon et d'azote introduites constantes. Le choix de la valeur de la tension imposée sur le titane est a été défini en fonction des résultats obtenus précédemment. Afin de garantir une décharge purement HIPIMS sans générer une quantité d'ions trop importante, nous avons privilégié une décharge située dans la zone 2 décrite précédemment avec une tension de -780 V.

#### III.3.1.2.1 Composition

La **figure III.15** donne les compositions de 3 films synthétisés à 1, 2 et 3 A sur l'aluminium. On observe, comme attendu, que le pourcentage de titane contenu dans les dépôts, ainsi que celui de l'azote (8 à 24 at.% et 52 à 60 at.% pour Ti et N, respectivement), augmente lorsque l'intensité sur l'aluminium diminue (39 à 14 at.%). Il est donc possible ici, en contrôlant l'intensité de la décharge sur l'aluminium, d'enrichir les films (Al,Ti)N en titane d'un peu plus d'un tiers (33,4%).

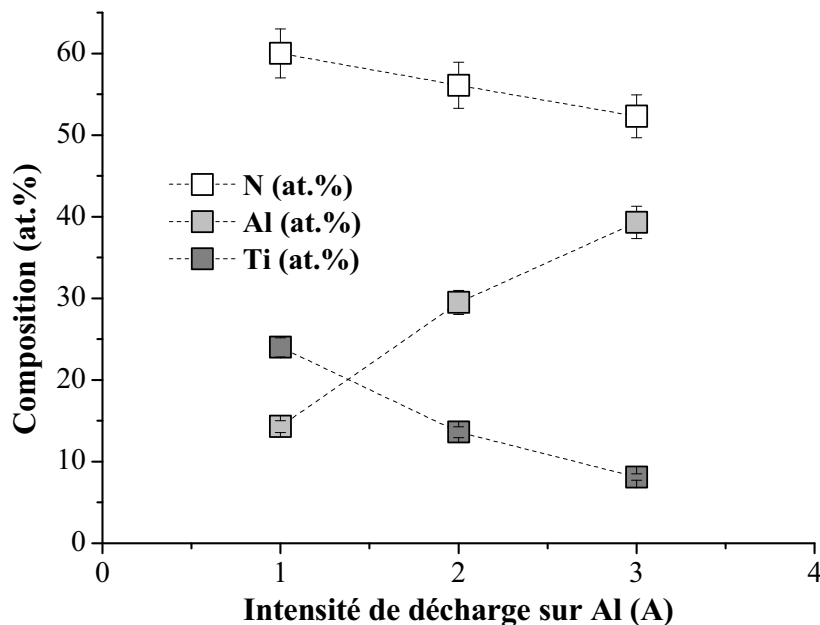


Figure III.15 : Evolution de la composition des films (Al,Ti)N en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium.

$P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS : 1 à 3 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -780 V, 200  $\mu$ s, 600 Hz

### III.3.1.2.2 Vitesse de dépôt

Si on observe l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité de décharge appliquée à la cible d'aluminium (**figure III.16**), on constate une chute importante de celle-ci avec la diminution de l'intensité. Diviser par deux l'intensité de la décharge fait baisser la vitesse de 43%. De même, diviser l'intensité par trois fait chuter drastiquement la vitesse de plus de 70 %. En effet, sachant que la pression partielle d'azote introduite est maintenue constante, diminuer l'intensité sur l'aluminium induit donc une augmentation du taux de contamination de la cible d'Al par l'azote formant un composé céramique isolant électriquement en surface et plus difficile à pulvériser que le métal pur. De plus, ce composé au coefficient d'émission électronique secondaire plus grand que celui du métal dont il est issu [POSA99], entraîne une baisse de la tension de décharge résultante sur l'aluminium de 270 V ( $I_{Al} = 3$  A) à 236 V ( $I_{Al} = 2$  et 1 A), caractéristique d'une vitesse de pulvérisation moins importante [MUSI05] et donc d'une vitesse de dépôt plus faible.

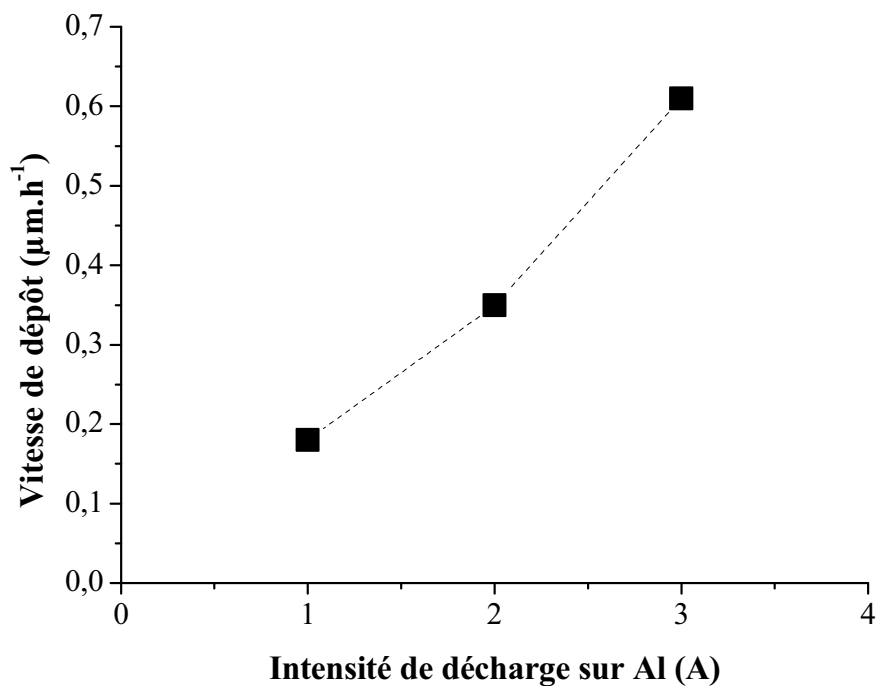


Figure III.16 : Evolution de la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N en fonction de l'intensité appliquée sur la cible d'aluminium.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 1 à 3 A, 5 $\mu\text{s}$ , 50 kHz, HIPIMS : -780 V, 200  $\mu\text{s}$ , 600 Hz

### III.3.1.2.3 Structure

L'évolution structurale des films ainsi élaborés est donnée sur la **figure 17** pour une intensité de décharge dcMS sur l'aluminium de 3A. Comme observé précédemment, le film

présente une structure hexagonale compacte où le titane est introduit dans la maille AlN. Ceci est visible de part le décalage vers les petits angles des pics de diffraction de la structure hc-AlN et reste en accord avec l'évolution de la composition. Pour une intensité de 2 A, la tendance est plus difficile à mettre en évidence sur le diffractogramme des rayons-X. A priori, nous sommes en présence d'une structure qui tend à rester hexagonale. Celle-ci est accompagnée, d'une part d'une seconde phase orientée (111) correspondant à la structure du TiN, et d'autre part d'un pic non identifié. Ce dernier, de même que précédemment lors de l'étude de l'évolution de la tension sur le titane, ne correspond ni au substrat, ni à l'Al, ni au Ti et ni à l'AlN cubique. L'hypothèse d'une phase  $Al_xTi_{1-x}N$  difficile à clairement identifier sur ce diffractogramme est également mise en avant. Des mesures par microscopie électronique en transmission, non réalisées ici, auraient été judicieuses afin de répondre à cette question. Enfin, si l'intensité est encore diminuée pour atteindre 1A, cette structure biphasée semble s'affirmer. Celle-ci est néanmoins difficile à confirmer d'après le diffractogramme qui présente un film très mal cristallisé et où le substrat est dominant en termes de diffraction.

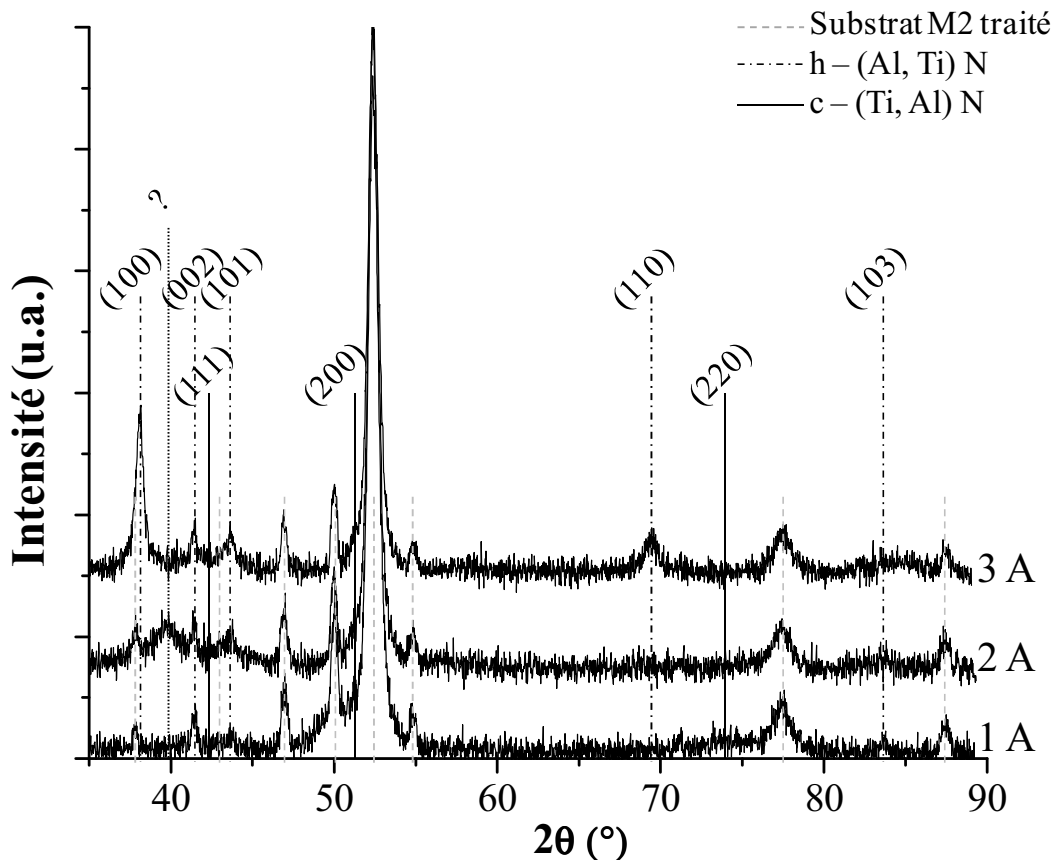


Figure III.17 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta / 2\theta$  des films (Al,Ti)N élaborés sur substrat M2 traité pour différentes intensités de décharge.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 1 à 3 A,  $5\mu s$ , 50 kHz, HIPIMS : -780 V, 200  $\mu s$ , 600 Hz

#### *III.3.1.2.4 Synthèse des résultats*

En conclusion, malgré le fort enrichissement des films en titane de 8 à 24 at.%, la structure hexagonale de l'AlN semble être conservée. Cependant, les revêtements avec un pourcentage de titane supérieur à 15 at.% semblent montrer une structure biphasée h-Al(Ti)N et c-Ti(Al)N avec une baisse de la vitesse de dépôt importante.

Néanmoins, pour la suite de notre étude nous nous orienterons vers l'utilisation d'une décharge moyenne sur l'aluminium avec une intensité de 2A. Ce réglage va ainsi nous permettre d'une part, d'obtenir des revêtements avec une teneur en titane plus modulable favorisant la présence des deux structures, pouvant ainsi amener à des propriétés mécaniques et thermiques intéressantes et d'autre part, à la synthèse de films d'épaisseur importante en un temps acceptable (6h environ pour 3  $\mu\text{m}$ ).

#### **III.3.1.3 Polarisation aux échantillons**

Nous venons de voir qu'il était intéressant de diminuer l'intensité sur l'Aluminium à 2 A afin de permettre un enrichissement en titane dans les films plus intéressants avec des vitesses de dépôts acceptables tout en conservant la structure hc-AlN. Néanmoins, que se passe-t-il, structurellement et chimiquement parlant, si l'on polarise les échantillons pendant leur traitement ?

Tout au long de cette partie, la tension de décharge a été fixée à -690 V au lieu de -780 V. En effet, il nous a semblé plus judicieux de la diminuer quelque peu en restant dans la même zone de fonctionnement (zone 2). La vitesse de dépôt sera plus intéressante, tout en conservant la structure biphasée obtenue à 2 A sur l'aluminium avec quasiment la même teneur en titane (cf. §III.3.1.1.1, p.122). De plus, ceci nous permettra de ne pas basculer trop rapidement (si il y a lieu) en zone 3 amenant une chute drastique de la vitesse de dépôt.

N.B. : le potentiel flottant, noté  $U_f$ , est d'environ 1 V.

### III.3.1.3.1 Composition

Bien que la polarisation aux échantillons augmente, la composition chimique des films tend à se maintenir constante (**figure III.18**) avec approximativement 49 at.% d'azote, 27 at.% d'aluminium, et 18 at.% de titane.

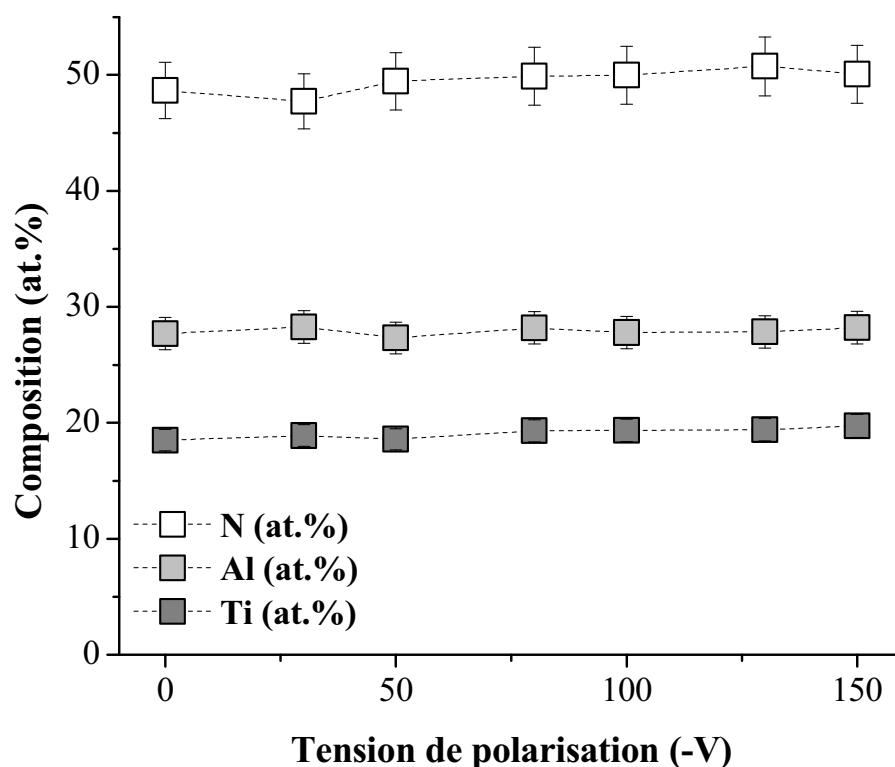


Figure III.18 : Evolution a) de la composition et b) du rapport métallique Ti/ (Ti+Al) des films (Al,Ti)N élaborés en fonction de la tension de polarisation appliquée aux échantillons.  $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

### III.3.1.3.2 Vitesse de dépôt et morphologie

Cependant, si l'on observe l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la polarisation (**figure III.19**), on constate que celle-ci chute continuellement affichant même un gap au-delà de -130 V. D'après la littérature, que ce soit en évaporation par arc ou en pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle, 2 phénomènes peuvent être pris ici en compte afin d'expliquer cette diminution [NIU07, PANG09, RUAN09] :

- la diffusion en surface des espèces amenant à un processus de densification plus intéressant. Cette possibilité est appuyée par les faciès de rupture donnés en **figure 20** où une légère densification est constatée pour une polarisation inférieure à -100 V. Au delà, les

espèces ionisées présentes au voisinage des échantillons possèdent une énergie accrue accentuant le phénomène de diffusion, ce qui augmente de manière considérable le phénomène de densification.

- la repulvérisation du film en cours de croissance grâce à un bombardement ionique très énergétique. En effet, comme vu précédemment lors de l'étude de l'influence de la tension de décharge HIPIMS sur la cible de titane (cf. §III.3.1.1.2, p.127), les ions métalliques impactant les substrats génèrent de fortes énergies provoquant par effet balistique la repulvérisation. Ceci est caractéristique de l'augmentation importante du courant ionique reçu par les échantillons, allant de quelques mA lorsque aucune polarisation n'est appliquée, à -1,9 A pour -100 V, et enfin atteindre les -2,8 A pour -130 V.

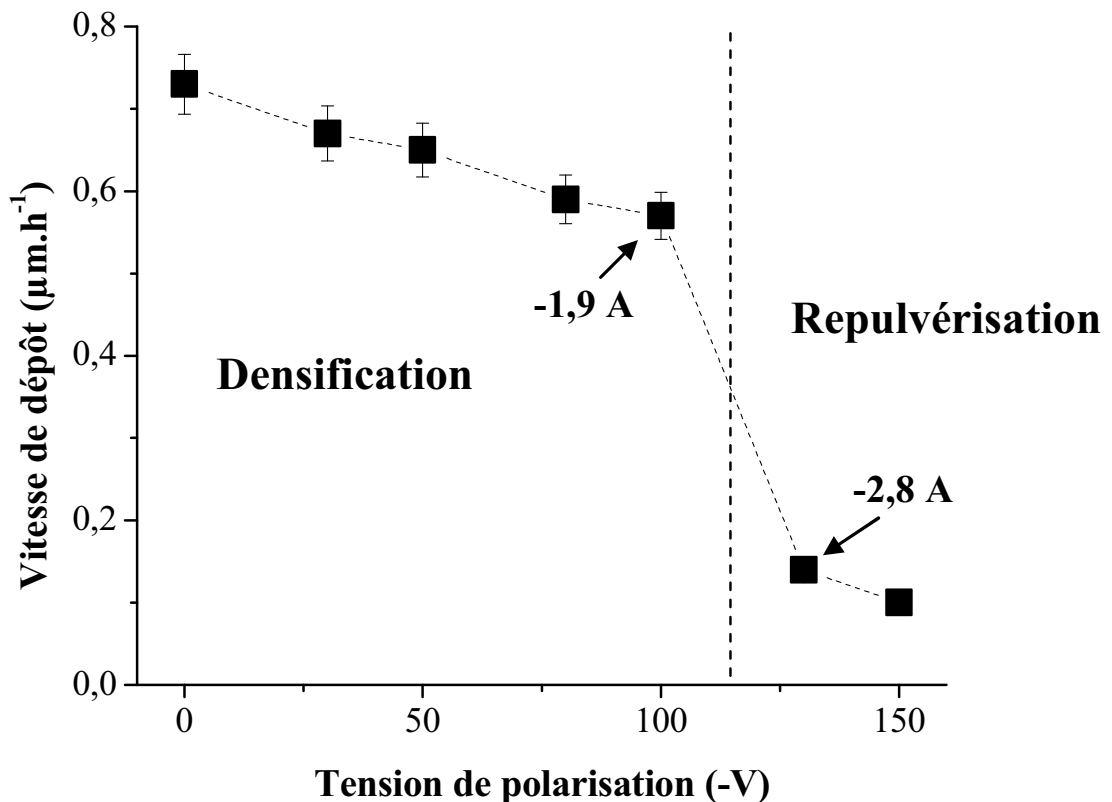


Figure III.19 : Evolution de la vitesse de dépôt des films (Al,Ti)N en fonction de la tension de polarisation appliquée aux échantillons.

$P_{\text{Ar}} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{\text{N}_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS: 2 A, 5 $\mu\text{s}$ , 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu\text{s}$ , 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

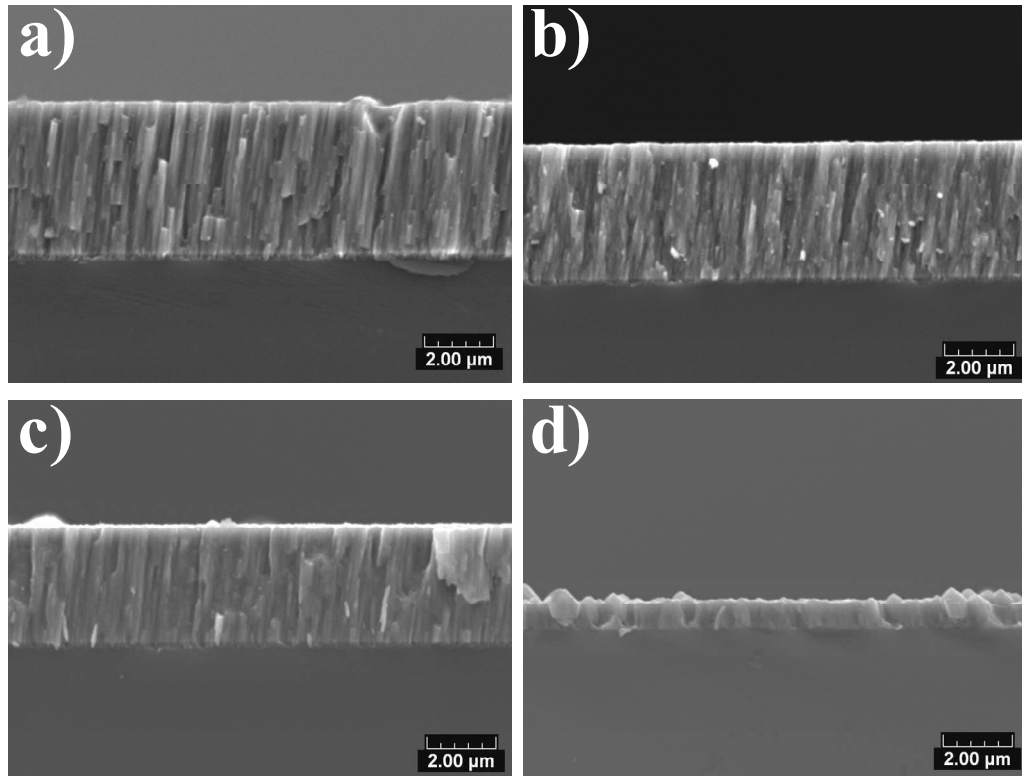


Figure III.20 : Faciès de rupture des films (Al,Ti)N élaborés sur silicium pour une tension de polarisation aux échantillons de a)  $U_f$ , b) -50 V, c) -100 V, d) -130 V.  
 $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 2A, 5μs, 50 kHz, HIPIMS : -690 V, 150μs, 600Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

### III.3.1.3.3 Structure

La **figure III.21** présente les diffractogrammes des rayons X des films (Al, Ti) N élaborés en co-pulvérisation dcMS/HIPIMS sous atmosphère réactive à différentes tensions de polarisation aux échantillons. En règle générale, une structure biphasée composée d'une phase hexagonale Al(Ti)N et d'une phase cubique Ti(Al)N est observée.

Au potentiel flottant ( $U_f \approx 1$  V), le film affiche une structure hc-AlN bien cristallisée, orientée préférentiellement suivant le plan (100) accompagnée d'une structure mal cristallisée c-TiN, quant à elle orientée (200). Lorsque la polarisation augmente légèrement, la phase hexagonale de l'AlN s'oriente préférentiellement suivant (002). Puis, entre -30 V et -130V, les dépôts tendent à conserver cette structure biphasée qui devient de moins en moins bien cristallisée voir amorphe. Il faut appliquer une tension supérieure à -130 V aux substrats pour obtenir une orientation préférentielle selon c-TiN (220). La phase hexagonale de l'AlN semble disparaître à cette valeur de tension de polarisation. On a donc ici un effet de la polarisation sur la structure des films de part le type et l'énergie des espèces qui bombardent les films en cours

de croissance. De plus, il a été observé que la teneur en titane augmentait légèrement avec la polarisation. Il se peut donc que cette petite différence de composition soit suffisante pour favoriser ce changement vers une structure biphasée où c-TiN est prédominante.

Le caractère hexagonal de l'AlN est conservé jusqu'à une tension appliquée aux échantillons de -130 V, caractère recherché dans notre cas pour ses propriétés de haute résistance à l'oxydation et de stabilité thermique.

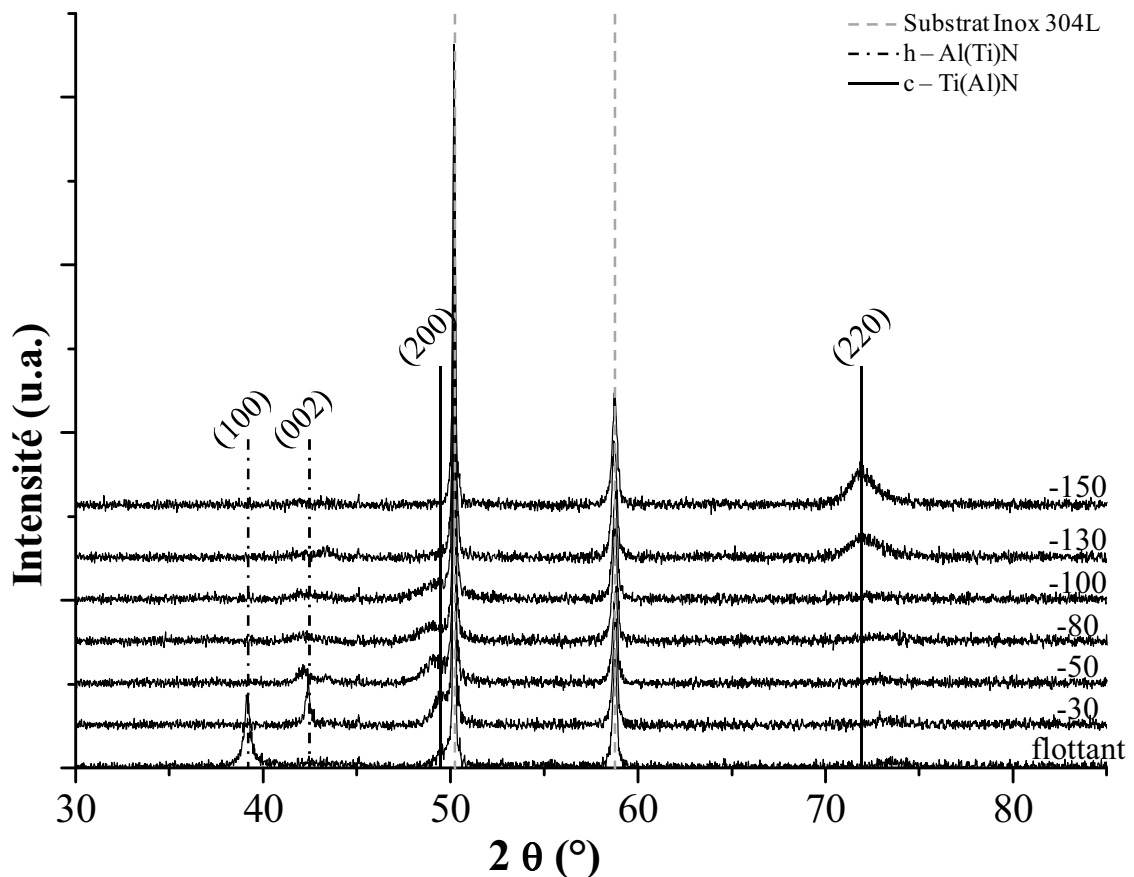


Figure III.21 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta / 2\theta$  des films (Al,Ti)N sur substrat inox 304L pour différentes tensions de polarisation.

$P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS : 2A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS : -690 V, 150 $\mu$ s, 600Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V



Après recuit à une température de 750°C sous air pendant 2h, les dépôts semblent, au premier abord, avoir subi une légère oxydation révélée par la présence d'une fine couche interférentielle en surface. Cependant, si l'on analyse les films par diffraction des rayons X, rien de significatif ne semble apparaître (**figure III.22**). Les structures obtenues sur les revêtements bruts d'élaboration restent inchangées, excepté la disparition du pic de diffraction (111) de la structure c-Ti(Al)N.

Il faut atteindre une température de traitement thermique de 900°C pour réussir à mettre en évidence l'oxydation des dépôts (**figure III.23**). De plus, il apparaît clairement que les films affichant une structure biphasée contenant essentiellement la phase cubique c-Ti(Al)N s'oxydent plus facilement que ceux majoritairement h-Al(Ti)N. En effet, les films fortement polarisés pendant le traitement (-130 V, -150 V) montrent la présence de TiO<sub>2</sub> rutile et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suite à la faible résistance à l'oxydation du TiN, environ jusqu'à 500°C [JIAN95]. A haute température, le TiN se décompose et l'oxygène présent dans l'air va alors réagir avec le Ti libre pour former le TiO<sub>2</sub>.

Dans le cas contraire, et grâce à la haute stabilité thermique de l'AlN [VAZ97, GODB99], les autres revêtements n'affichent que l'oxydation du substrat où l'on peut observer la présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celle-ci peut s'expliquer par la décohésion locale des films lors du traitement thermique, laissant partiellement le substrat à nu. Néanmoins, on observe un décalage important vers les petits angles de la phase h-Al(Ti)N des films (plan (100)\*). On a donc dilatation de la maille hexagonale.

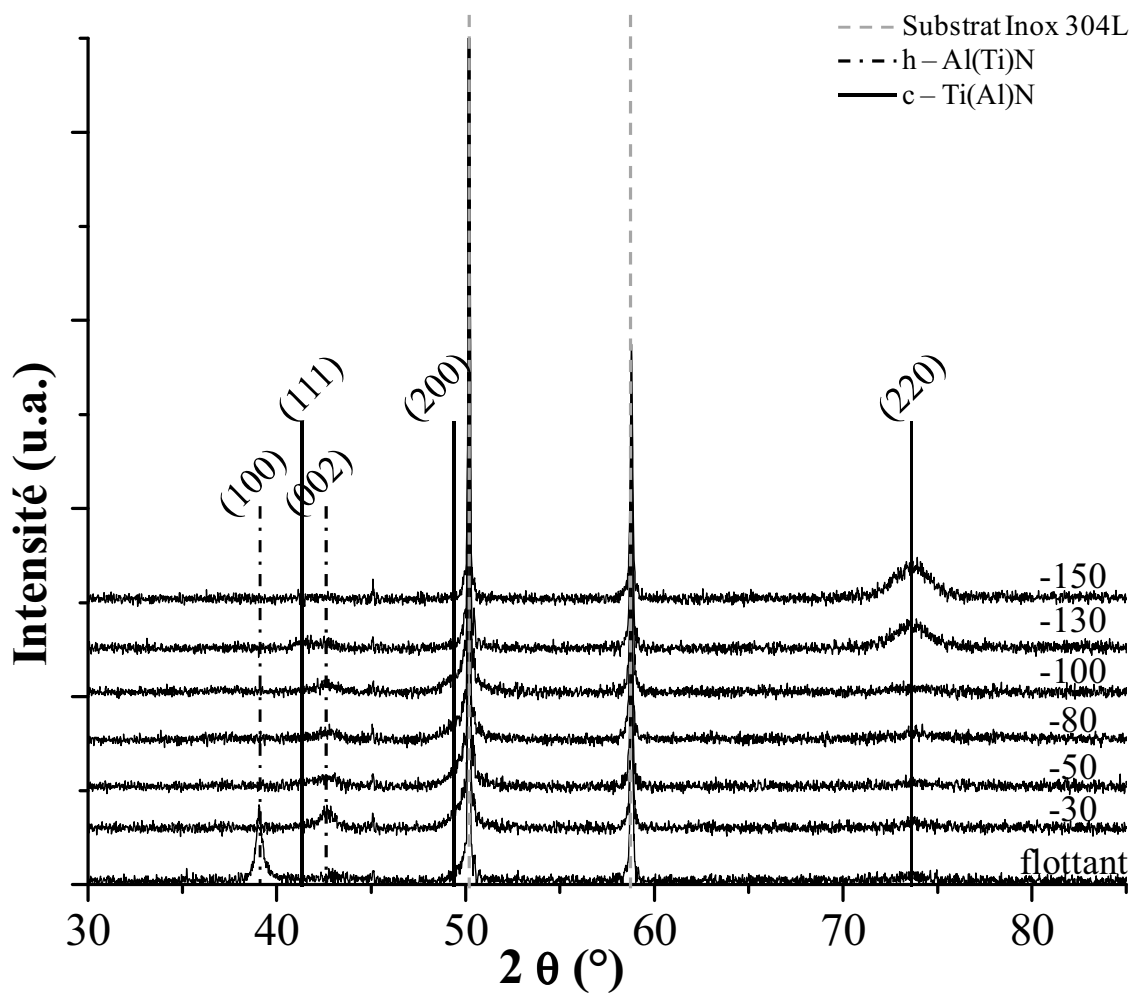


Figure III.22 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta / 2\theta$  des films (Al,Ti)N sur substrat inox 304L pour différentes tensions de polarisation après traitement thermique à 750°C pendant 2h à l'air.  $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

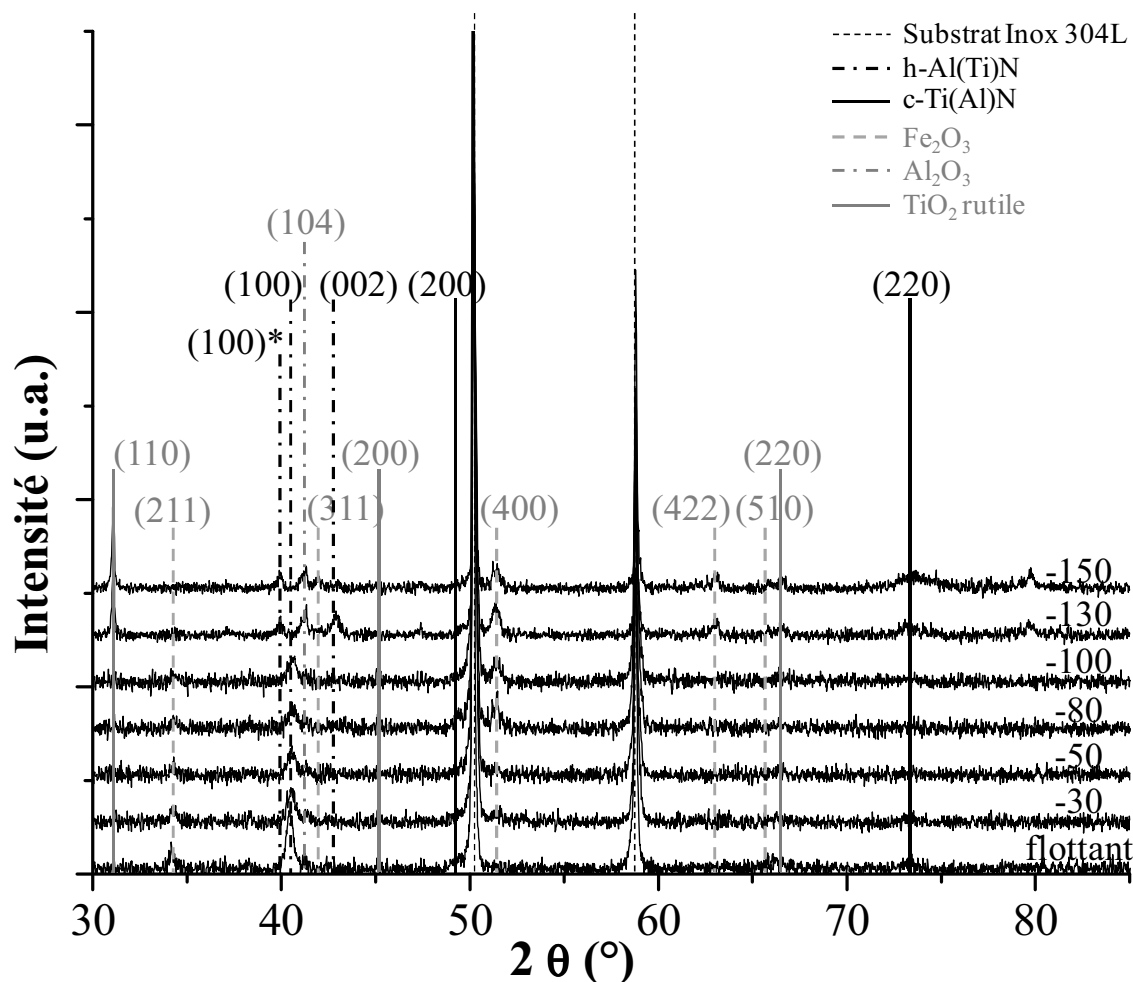


Figure III.23 : Diffractogrammes des rayons X en mode  $\theta / 2\theta$  des films (Al,Ti)N sur substrat inox 304L pour différentes tensions de polarisation après traitement thermique à 900°C pendant 2h à l'air.  $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

#### *III.3.1.3.4 Synthèse des résultats*

Pour une tension de polarisation appliquée inférieure ou égale à -100 V, les revêtements montrent une structure biphasée h-AlTiN et c-TiAlN majoritairement cristallisée dans le réseau hexagonal de l'AlN avec une vitesse de dépôt acceptable ( $> 500 \text{ nm.h}^{-1}$ ) et une teneur en titane d'approximativement 18 at.%. La structure h-AlN de ces films peut se justifier par la faible présence de TiO<sub>2</sub> rutile après recuit à 900°C pendant 2h liée à l'excellente stabilité thermique du nitrure d'aluminium jusqu'à 1000° sous atmosphère oxydante (cf. chapitre 1, pp.13-16).

Ensuite, au-delà d'une polarisation de -130 V, les films semblent privilégier la structure cubique du TiN où cette fois-ci, l'aluminium serait en substitution du titane tout en conservant la composition précédente. Cependant, de par de nombreux phénomènes dont principalement la repulvérisation, une chute drastique de la vitesse de dépôts est constatée ( $\leq 100 \text{ nm.h}^{-1}$ ). Par ailleurs, les dépôts présentent une plus faible résistance à l'oxydation que ceux élaborés pour des polarisations inférieures (cf. **figure III.23**, p.146).

### **III.3.2 Propriétés mécaniques et tribologiques des films (Al,Ti)N**

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les propriétés mécaniques des revêtements (Al,Ti)N synthétisés en co-pulvérisation hybride dcMS / HIPIMS. D'après les résultats obtenus précédemment, mais également de part le fait que certaines séries expérimentales n'étaient pas prédestinées à la caractérisation mécanique, nous ne traiterons uniquement que les échantillons élaborés avec polarisation du porte-substrat.

Il est important de noter ici, avant d'aller plus loin que les films suivants n'ont pas tous la même épaisseur suite aux vitesses de dépôts parfois extrêmement faibles et un temps de traitement fixé à l'identique à chaque fois (6h). Il sera donc indispensable de prendre cette variation en compte lors des analyses mécaniques et tribologiques.

Les différentes épaisseurs sont résumées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 : Evolution de l'épaisseur des films (Al,Ti)N pour différentes tensions de polarisation.

Tension de polarisation (V)	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Flottant ( $U_f = 0,9 \text{ V}$ )	4,39
-30	4,01
-50	3,89
-80	3,56
-100	3,42
-130	0,839
-150	0,599

### III.3.2.1 Contraintes internes

Avant toute caractérisation mécanique et tribologique de revêtements minces, il est important de vérifier quelques propriétés. La première d'entre elles concerne les contraintes internes ou contraintes résiduelles, caractéristique intrinsèque au dépôt et fortement tributaire des conditions expérimentales de déposition [KNOT91]. Elles influencent de manière considérable les propriétés mécaniques et tribologiques : adhérence, dureté, ou encore la résistance à l'usure ou la fatigue en frottement.

Mesurés par profilométrie 3D, les profils de courbure des clinquants de Si revêtus révèlent dans tous les cas des contraintes en compression. Très prisées pour donner lieu à une augmentation de la dureté, les contraintes compressives permettent par ailleurs de limiter la propagation de fissures générées dans les couches, pouvant amener à des problèmes d'écaillages. Il faut néanmoins faire attention à ne pas trop favoriser ce type de contraintes qui peuvent, au-delà d'un certain seuil ( $> -10 \text{ GPa}$ ), endommager les dépôts et/ou générer des défauts d'adhérence notamment [OETT95].

Le niveau de contraintes résiduelles, estimé par la formule de Stoney (cf. chapitre 1, §I.4.3.1.2, p.34), est renseigné sur la **figure III.24** en fonction de la tension de polarisation appliquée. Une légère augmentation suivie d'un saut brusque des contraintes de compression à  $-130 \text{ V}$  apparaissent, allure similaire à celle observée pour la vitesse de dépôt (**figure III.19**, p.141).

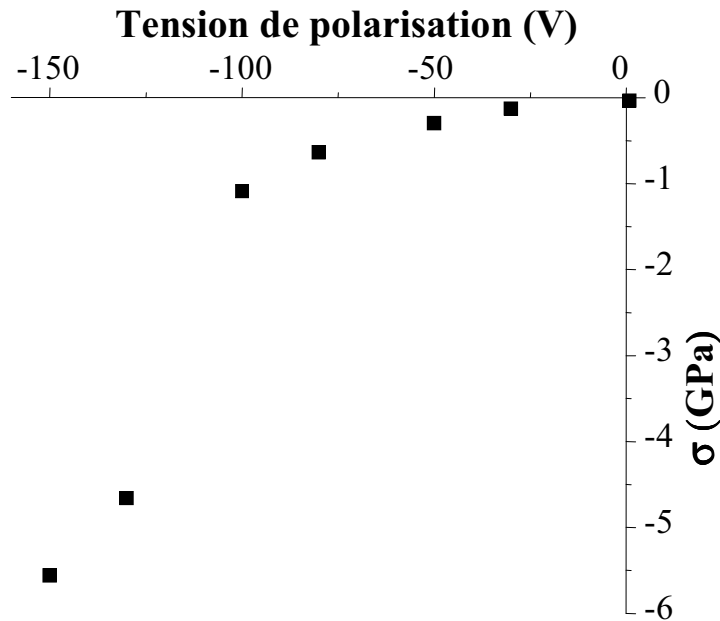


Figure III.24 : Evolution des contraintes résiduelles après synthèse des films (Al,Ti)N pour différentes tensions de polarisation.  
 $P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

Vijgen et al. [VIJG95] expliquent que les contraintes de compression croissent avec l'augmentation du champ électrique appliqué aux substrats. Ce phénomène, également observé par d'autres auteurs [OETT95, KNOT91, HURK99] résulte d'un bombardement d'ions  $Ar^+$  de fortes énergies sur les échantillons, phénomène de plus en plus important avec la hausse de la tension de polarisation. Ceci concorde parfaitement avec les observations faites dans le chapitre précédent lorsqu'on applique une décharge HIPIMS sur le titane. En effet, d'après les observations de Bolhmark et al. [BOHL06], son utilisation accroît fortement le rendement d'ionisation par rapport au procédé de pulvérisation conventionnel. Il est alors possible, dans le cas du titane, d'atteindre une fraction d'ions métalliques très élevée (90% contre 2% classiquement en dcMS) se rapprochant de celle obtenue par arc cathodique, avec des énergies pouvant atteindre les 100 eV (cf. chapitre 1, §I.2.2.2, p.15). Par ailleurs, plus la polarisation sera importante, plus l'impact des ions sur la surface de la pièce à revêtir sera violent et induira des phénomènes de densification, de création de contraintes. Afin de confirmer ceci, le signal de courant reçu par les échantillons a été enregistré tout au long des expérimentations. Ce dernier, comme vu précédemment (cf. chapitre 2, §II.2.2.2, p.79), révèle la présence d'un courant ionique d'origine gazeuse ( $Ar^+$ ) puis d'origine métallique ( $Ti^+$ ) au porte-substrat dans tous les cas, excepté au potentiel flottant où aucun courant ne peut être observé. Si l'on se focalise uniquement sur le pic caractéristique d'un courant ionique attribué

aux ions  $\text{Ar}^+$ , on constate que celui-ci est d'autant plus important que la polarisation est grande (**figure III.25**), atteignant des valeurs de -3 A avec une tension de polarisation de -150 V. En revanche, au potentiel flottant (rappel,  $U_f \approx 1$  V), le courant ionique instantané est à peine détectable.

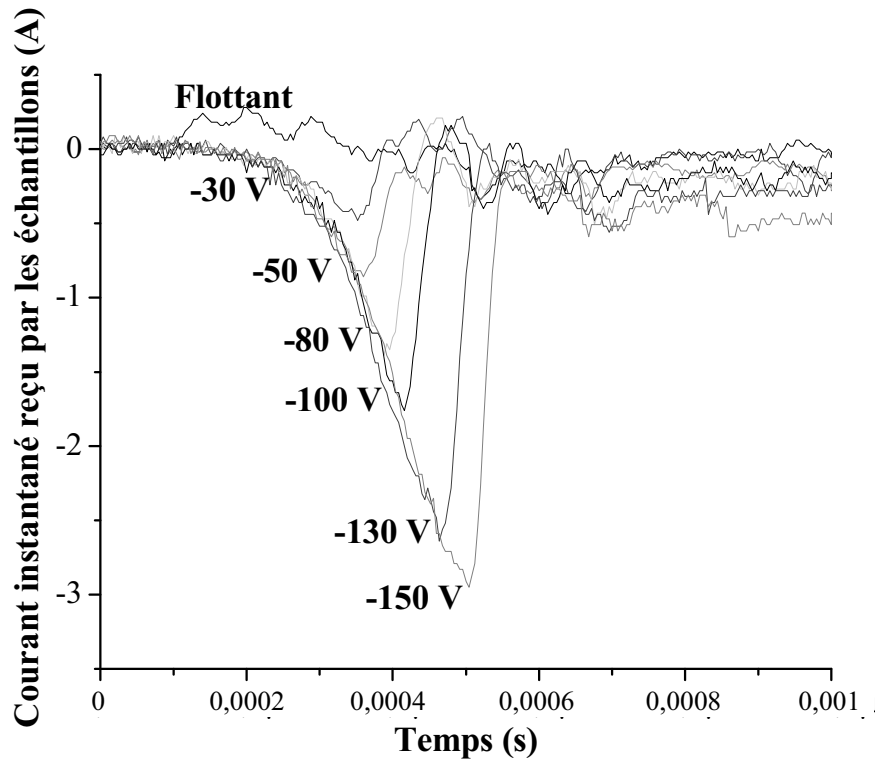


Figure III.25 : Evolution du pic de courant ionique lié aux ions  $\text{Ar}^+$  reçu par les échantillons en fonction de la tension de polarisation.

$P_{\text{Ar}} = 0,27$  Pa,  $P_{\text{N}_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

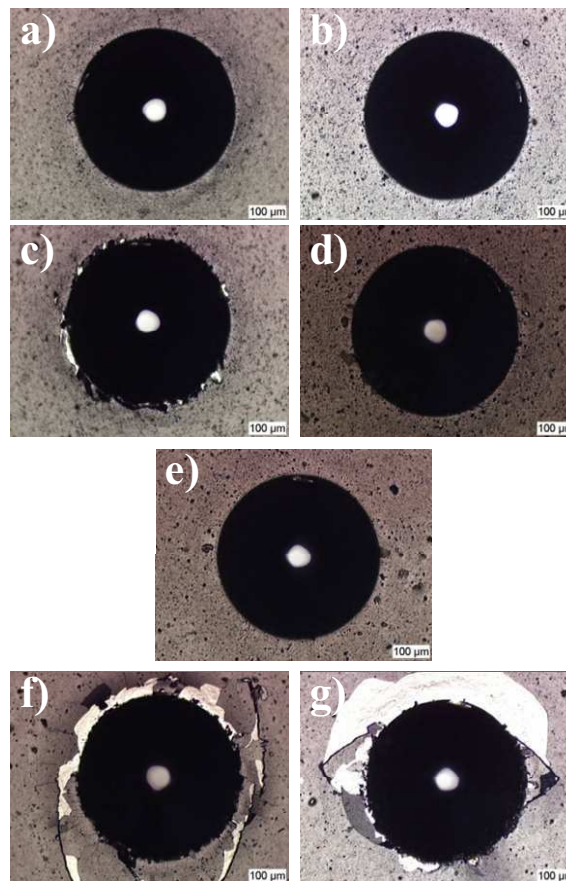
Afin d'expliquer le saut de contraintes à -130 V, il faut faire référence aux vitesses de dépôts vues précédemment (cf. §III.3.1.3.2, p.141, **figure III.19**) au moment où elles chutent considérablement. En effet, une perte considérable a été enregistrée (passage de 550  $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$  à 150  $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$ ), ce qui suggère un phénomène extrêmement important de repulvérisation du film en cours de croissance, ajouté à un fort phénomène de densification de part la diffusion en surface des espèces hautement énergétiques comme observés plus haut. A cela, il faut noter également le fait que les clinquants de silicium ont cassé pour des tensions de polarisation de -130 V et -150 V, induisant une relaxation partielle des contraintes résiduelles. Par conséquent, les valeurs renseignées sur la **figure III.24** sont probablement sous-estimées. Dans ces deux cas, il se peut donc que le niveau de contraintes internes soit tellement élevé qu'il pourrait se traduire par des répercussions néfastes sur les propriétés mécaniques et tribologiques.

### III.3.2.2 Adhérence

Un point à ne pas négliger lors de la caractérisation mécanique de films minces est son degré d'adhérence sur le substrat. Conditionné par le décapage ionique réalisé in-situ, et plus particulièrement dans notre cas, par le bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  et plus particulièrement d'ions  $\text{Ti}^+$ , il est aussi tributaire du niveau de contraintes résiduelles présent. Comme nous venons de le dire auparavant, un degré trop élevé de contraintes internes résiduelles de compression peut nuire à l'adhérence du couple dépôt – échantillon (cf. §III.3.2.1, p.148) [OETT95]. Rappelons que tous les échantillons présentés ci-dessous ont tous été traités in-situ par bombardement d'ions émis par une source HIPIMS, et ce, dans les mêmes conditions : une tension de décharge sur la cible de titane de  $-700\text{ V}$  avec une fréquence de répétition de  $600\text{ Hz}$  et un temps de pulse de  $200\text{ }\mu\text{s}$  (menant à un courant instantané reçu par les échantillons d'environ  $2\text{ A}$ ) à une pression de travail de  $0,33\text{ Pa}$  et une tension de polarisation de  $-1000\text{ V}$ .

Afin de tester d'un geste simple et rapide l'adhérence des films, des indentations sous fortes charges à  $150\text{ kg.f}$  ont été mises en œuvre. La **figure III.26** présente les empreintes résiduelles plastiques des indentations après les tests « Mercedes ». En dessous de  $-130\text{ V}$  (**figures III.26a à III.26e**), les empreintes ne présentent quasiment pas de fissures radiales ou tangentielles et aucun écaillage adhésif et/ou cohésif en règle générale, caractéristiques d'un très haut degré d'adhérence ( $H_0$ ). Une petite exception est notée néanmoins pour la **figure III.26c** où quelques écailles adhésives sont présentes, mais qui restent acceptables d'après la norme de ce test (cf. chapitre 1, I.4.3.2.2, p. 37). En revanche, au-delà de  $-130\text{ V}$  (**figures III.26f et III.26g**), la tendance s'inverse. Un écaillage adhésif conséquent et de nombreuses fissures radiales démontrent un niveau d'adhérence très médiocre des revêtements. Or, les conditions de décapage ainsi que les conditions de propreté de la surface avant traitement restent inchangées par rapport aux échantillons précédents. Une explication plausible serait un niveau de contraintes internes résiduelles trop élevé. De part la relaxation de contraintes générées par l'explosion des clinquants, le niveau de contrainte est largement sous estimé. Il se peut donc que nous ayons atteint des valeurs excédant la limite admissible par le dépôt, amenant à des mécanismes de rupture violents sous de telles sollicitations. Holmberg et al. [HOLM09] confirme ces observations et expliquent qu'un niveau de contraintes de compression trop important peut induire des trous et/ou aspérités en surface, un décollement du revêtement dans les coins ou encore sa décohéation complète [WIKL99].





**Figure III.26 :** Micrographies optiques des empreintes plastiques résiduelles d'indentations normales sous forte charge effectuées à 150 kg.f sur des films (Al,Ti)N élaborés sur substrats M2 traités à différentes tensions de polarisation a)  $U_f$  V, b) -30 V, c) -50 V, d) -80 V, e) -100 V, f) -130 V et g) -150 V.  $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2 A, 5µs, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150 µs, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

### III.3.2.3 Dureté – cas statique

Une fois les contraintes résiduelles identifiées et le degré d'adhérence établi, il est plus judicieux d'étudier dans un premier temps les revêtements sous sollicitations statiques. Pour ce faire, la nano-indentation instrumentée est un excellent moyen de caractérisation. Il permet entre-autre d'estimer sa dureté (nano-dureté ici) intrinsèque mais également de renseigner sur le module de Young. La **figure III.27** présente l'évolution de ces deux propriétés. Globalement, plus le champ électrique imposé aux échantillons est grand, plus les films sont durs et rigides, avec un léger décrochement vers -100V. En règle générale, ceci est associé à une diminution de la taille de grain mais également à une augmentation des contraintes résiduelles de compression [CHOI04, WANG08], bien entendu valable uniquement pour des films ayant la même composition et la même structure cristallographique. Or dans notre cas, malgré une composition quasi constante, nous sommes faces à des revêtements biphasés qui

peuvent être à dominante h-Al(Ti)N ou c-Ti(Al)N (cf. §III.3.1.3.3, p.142) selon les conditions d'élaborations. Il est donc important de bien dissocier les échantillons élaborés en fonction de la tension de polarisation pour chaque structure cristalline :

- du potentiel flottant à -100 V : h-Al(Ti)N,
- de -130 V à -150 V : c-Ti(Al)N.

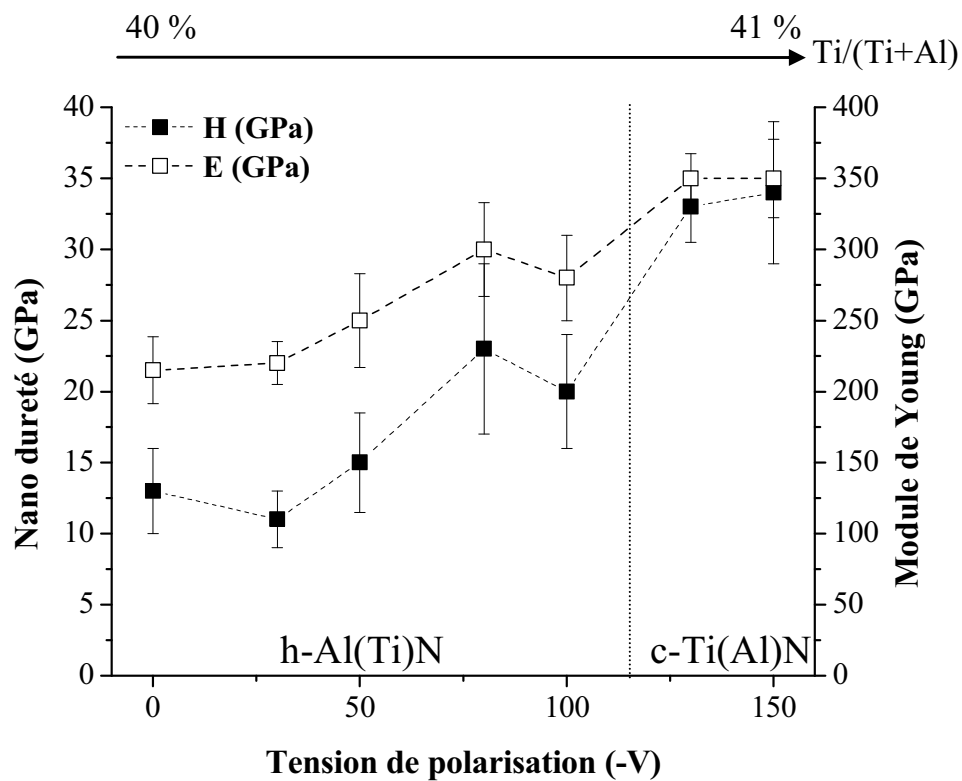


Figure III.27 : Evolution de la dureté et du module de Young des films (Al, Ti) N déposés sur substrats M2 traités en fonction de la tension de polarisation aux échantillons.  
 $P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

Tout d'abord, du potentiel flottant à - 80V, l'hypothèse que le champ électrique imposé aux substrats tend à diminuer la taille des grains et donc à augmenter la dureté est complètement plausible. En effet, si on se reporte aux diagrammes de diffraction des rayons X présentés en **figure 21** (cf. §III.3.1.3.3, p.142), il est montré que la structure devient de moins en moins bien cristallisée voire amorphe avec la polarisation, tout en conservant le caractère hexagonal de l'AlN. Ceci induit donc une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction amenant, d'après la formule de Debye-Scherrer, à des tailles de grains plus petites. Si l'on ajoute à ceci une augmentation des contraintes de compression (cf. **figure III.24**, p.149), le processus d'augmentation de la dureté en est par conséquent d'autant plus important. Ceci nous amène à des duretés comprises entre 13 et 23 GPa selon la polarisation

appliquée, valeurs supérieures à celle d'un AlN classique généralement obtenu par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle (13,8 GPa [SHUM04] ou 16,2 GPa [PARK05]). De -80 V à -100 V, on note la présence d'un palier de dureté et de rigidité. Ceci est à rapprocher de la stagnation du niveau de contraintes internes liée à une transition dans l'évolution de la structure cristalline. Ceci est néanmoins difficile à confirmer car les films sont mal cristallisés voire amorphes à ces valeurs de polarisation. Enfin, au-delà de moins -130 V, il y a transition vers une structure cristalline de type TiN. Par conséquent, le saut de dureté et de rigidité opéré ici, hormis le fait qu'une augmentation importante des contraintes a été constatée, est étroitement lié à la modification structurale des films. Avec des valeurs atteignant les 35 GPa et les 350 GPa pour la dureté et le module de Young respectivement, on rejoint celles obtenues par d'autres auteurs avec des films TiAlN ayant un rapport métallique > 60 %, donc riches en titane [SHUM04].

#### III.3.2.4 Résistance à la rayure – cas dynamique

Afin de compléter et de confirmer ou non les résultats exposés précédemment, la **figure III.28** présente les microscopies optiques des tests de rayures réalisés à charge croissante. Jusqu'à une tension de polarisation de -80 V (**figures III.28a à III.28d**), les films affichent une grande résistance à la rayure où aucun n'endommagement n'est visible après application d'une charge de 80N. A -100 V (**figure III.28e**), de petits défauts d'écaillage adhésif en bord de trace apparaissent. A priori, ceux-ci, ne sont pas forcément significatifs d'une faiblesse suite aux résultats obtenus après indentation normale sous forte charge (**figure 26e**), mais d'autre part suite au caractère aléatoire d'apparition de ces endommagements (présence localisée de défauts de croissance ou autre). Par ailleurs, à 80N, l'essai ne semble pas induire de fissure ou autre endommagement en fond de trace. Enfin, au-delà de -100 V (**figures III.28f et III.28g**), les tests de rayures montrent d'importants signes de dégradation. De faibles charges critiques de 1ere fissurations ( $Lc_{1-130\text{ V}} \approx 26\text{ N}$  et  $Lc_{1-150\text{ V}} \approx 22\text{ N}$ ) sont observées avec un mode de fissuration associé à des sollicitations de flambement liés au déplacement de l'indenteur [BURN87, BELL95, CSM00]. En effet, lors du mouvement de l'indenteur, ce dernier pousse la matière vers l'avant. Si le dépôt ne peut admettre que peu, voire pas de déformation plastique, il y aura formation d'un bourrelet de matière de la même manière qu'une poutre qui flambe. L'indenteur, en franchissant ce bourrelet génère des fissures se traduisant ensuite par de l'écaillage (**figure III.29**).

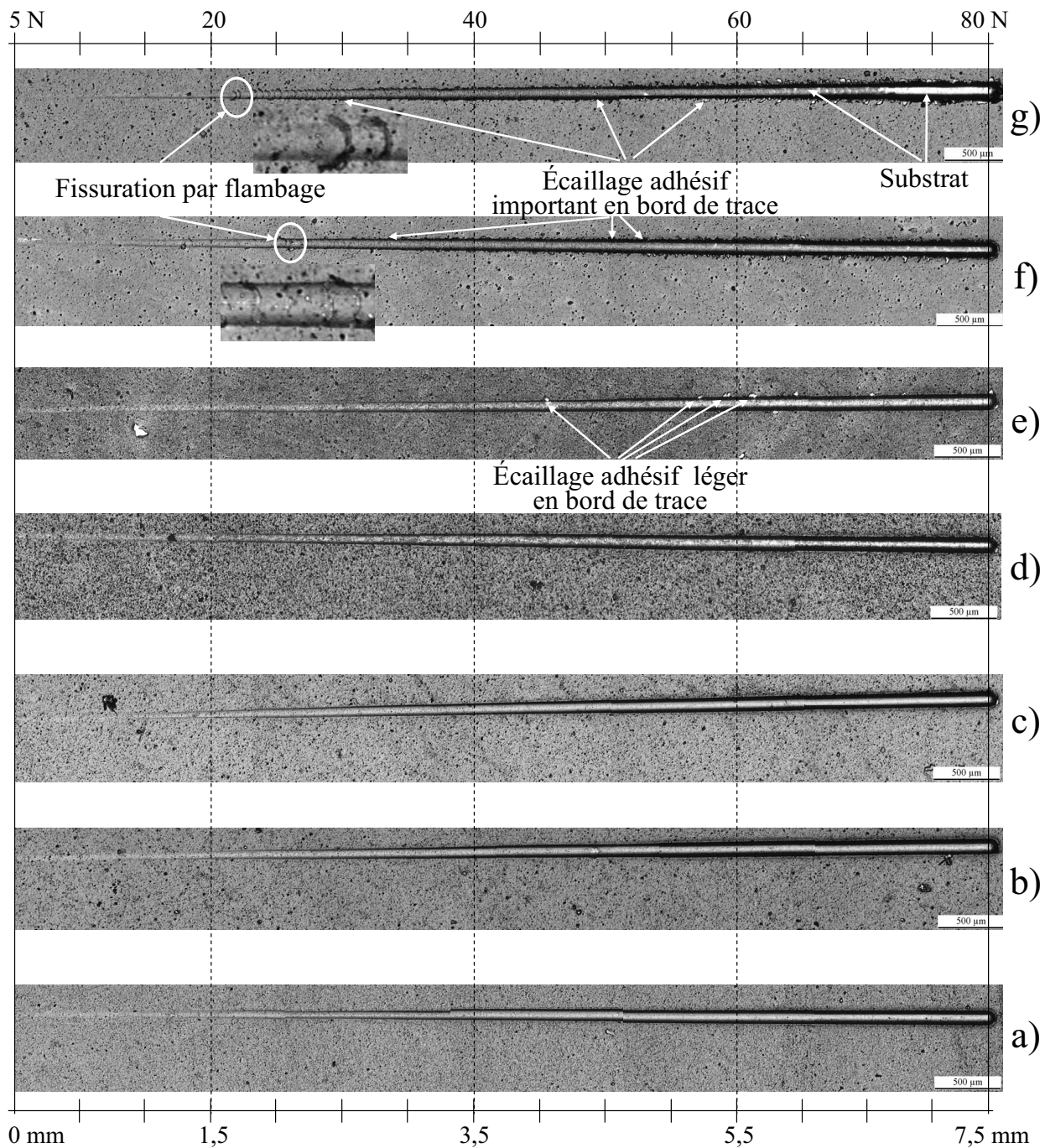


Figure III.28 : Micrographies optiques des traces résiduelles après tests de rayure à charge croissante des films (Al,Ti)N élaborés sur substrats M2 traités à différentes tensions de polarisation aux échantillons à l'aide d'un indenteur diamant de 200  $\mu\text{m}$ .

a)  $U_f$  V, b) -30 V, c) -50 V, d) -80 V, e) -100 V, f) -130 V et g) -150 V.

$P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS: 2 A, 5  $\mu\text{s}$ , 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu\text{s}$ , 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

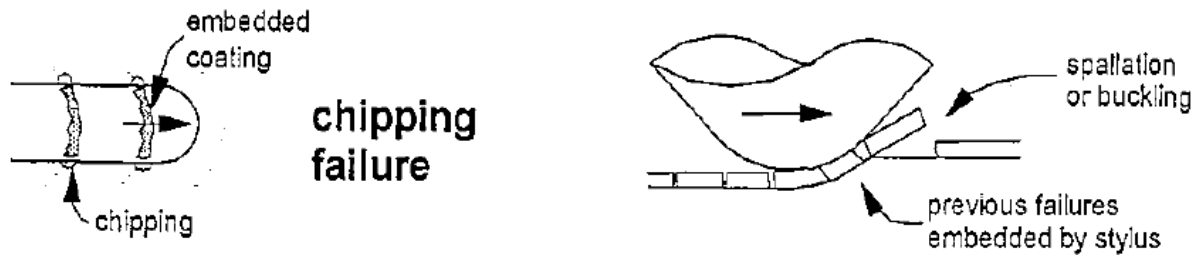


Figure III.29 : Description du mode d'endommagement engendré par des sollicitations de flambement [BURN87, BELL95]

Les revêtements h-Al(Ti)N (**figures III.28 a à III.28e**) présentent donc une bonne résistance mécanique et une excellente adhérence caractéristique d'un décapage ionique efficace. En outre, la fragilité évidente des deux films (**figures III.28 f et III.28g**) peut provenir du changement de structure vers c-Ti(Al)N, d'une éventuelle évolution de la composition en titane, ou encore des contraintes internes de compression excessives. A cela, on peut ajouter l'évolution quasi croissante de la dureté et de la rigidité qui sont étroitement liées à la structure. En effet, un saut de dureté et d'élasticité a été observé lorsque la structure des revêtements était modifiée.

### III.3.2.5 Résistance à la fatigue par impacts répétés

De nombreux outils sont disponibles afin de visualiser ou de quantifier l'usure des revêtements minces. Dans des conditions de sollicitations très diverses plus ou moins représentatives des conditions d'utilisation réelles. Comme il a été rappelé en chapitre 1 (§I.4.3.2.4, p.39), de nombreuses applications mécaniques sollicitent en particulier les pièces en impacts répétés. Nous avons donc choisi de nous intéresser plus spécifiquement au comportement des couches élaborées sous ce type de sollicitations de fatigue superficielle. La **figure III.30** présente les traces ainsi obtenues pour 3 forces d'impact différentes à savoir 250, 500 et 750 N. Ces niveaux de force et le nombre d'impacts de chaque expérience ont été déterminés en fonctions d'essais préalables et des premiers résultats.

Aux premiers abords, une nette différence est observée entre les échantillons polarisés à une tension inférieure ou égale -50 V et ceux fait à des tensions plus élevées. Pour les films élaborés à des tensions absolues inférieures ou égales à -50 V, on observe de forts

endommagements aussi bien au niveau des revêtements que des substrats par l'apparition d'un cratère plus ou moins conséquent selon la force et le nombre d'impacts appliqués. Les pourtours sont abrupts et nets. Les modes de dégradations engendrées tendent principalement à identifier un caractère fragile du film et/ou du substrat. Dans le cas contraire, pour des tensions de polarisation plus élevées, une très bonne tenue au test est remarquée.

Une contradiction se pose ici en raison des résultats exposés précédemment. De part le niveau de contraintes internes de compression extrêmement élevé, des tests d'indentation sous forte charge médiocres, des charges de première fissuration faibles mais également des faibles épaisseurs (>800 nm), les revêtements polarisés à -130 et -150 V auraient dû être ceux les plus fragiles à ce tests, malgré leur forte dureté. Une solution envisageable, serait non pas une défaillance du dépôt, mais s'expliquerait plutôt par une fragilité du substrat. L'analyse par profilométrie 3D de l'essai -50V, 500N, 5000 impacts le montre bien (**figure III.31**). Un cratère d'une profondeur d'environ 8  $\mu\text{m}$  est observé alors que le film possède une épaisseur de 3,9  $\mu\text{m}$  (cf. **tableau III.3**, p.148). Il y a donc bien eu un arrachement local du substrat. Celui-ci, dont la dureté et les propriétés ont été obtenues par traitement thermique d'un acier AISI M2, peut avoir subi un traitement trop violent ayant généré en surface des problèmes de décarburation trop important. Une autre possibilité serait liée tout simplement à l'obtention de la phase martensitique de l'acier, réputée pour être fragile et fissurer facilement sous sollicitations. Il est cependant important de noter ici, qu'il reste néanmoins difficile de certifier si c'est bel est bien le substrat qui est responsable des endommagements visibles. Des tests de reproductibilité des tests d'impacts avec les même films sur un autre lot de substrat pourrait peut être permettre de confirmer ou non cette hypothèse.

Il est donc difficile de conclure ici sur la résistance des films soumis à des tests d'impacts répétés. Néanmoins, dans l'hypothèse d'un substrat fragile, les films synthétisés tendent à suivre une loi normale d'usure par chocs. Il serait cependant intéressant, afin de vérifier si oui ou non le substrat est responsable des endommagements constatés, de refaire des essais mais sur d'autres substrats.

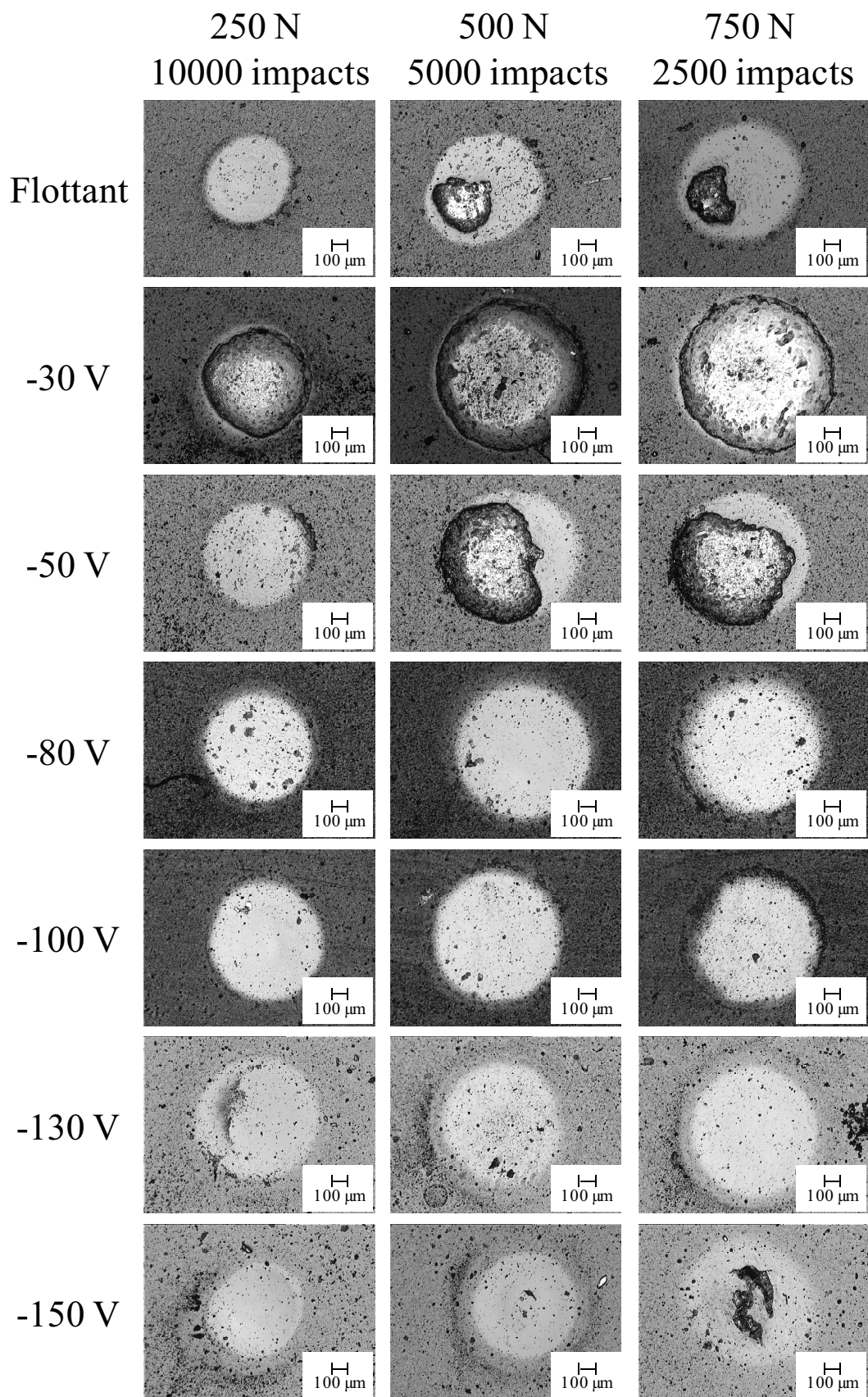


Figure III.30 : Micrographies optiques des films (Al,Ti)N élaborés sur substrats M2 traités à différentes tensions de polarisation aux échantillons après test de fatigue par impacts répétés.  
 $P_{Ar} = 0,27$  Pa,  $P_{N_2} = 0,040$  Pa, dcMS: 2 A, 5 $\mu$ s, 50 kHz, HIPIMS: -690 V, 150  $\mu$ s, 600 Hz, BIAS :  $U_f$  à -150 V

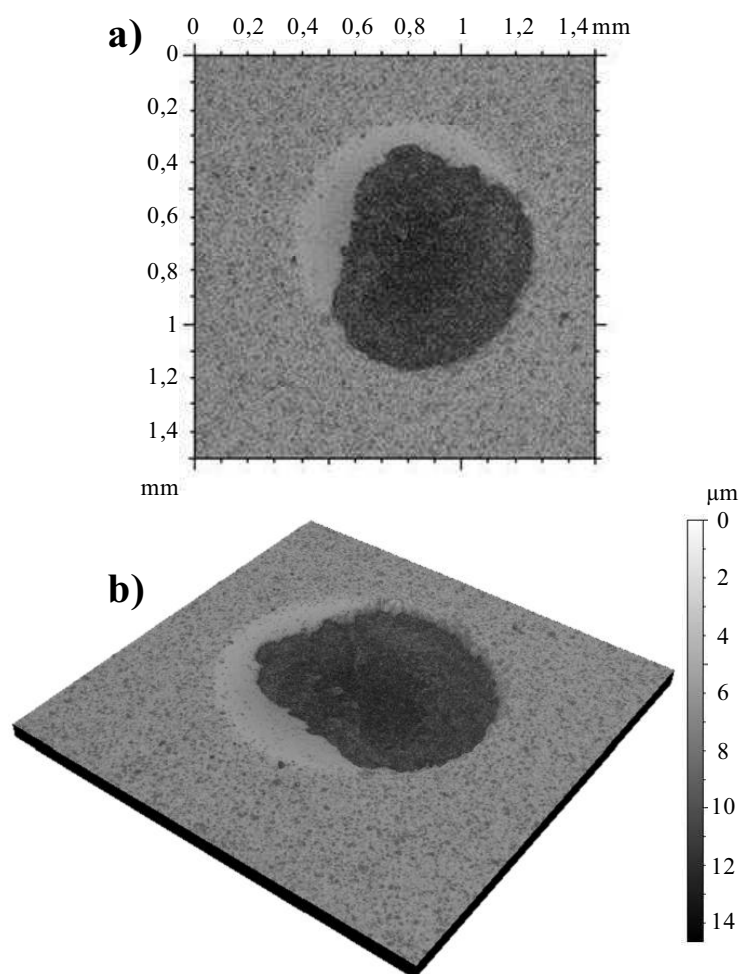


Figure III.31 : Surfométrie 3D de l’empreinte laissée par la répétition successive de 5000 impacts à une force de 500 N sur le film synthétisé à une tension de polarisation de -50 V. a) Vue 2D du dessus, et b) vue en 3D.

$P_{Ar} = 0,27 \text{ Pa}$ ,  $P_{N_2} = 0,040 \text{ Pa}$ , dcMS : 2 A, 5  $\mu\text{s}$ , 50 kHz, HIPIMS : -690 V, 150  $\mu\text{s}$ , 600 Hz, BIAS : -50 V

### III.3.2.5 Conclusion

Comme attendu, le niveau de contraintes internes des films (Al,Ti)N synthétisés à différentes tensions de polarisation croît avec cette dernière. Son évolution, non linéaire, atteint un degré allant jusqu’à la rupture des clinquants de silicium utilisés pour la mesure, annonçant des valeurs erronées provoquées par une relaxation. Par ailleurs, tous les dépôts présentent des contraintes de compression, très recherchées dans les applications visées.

Cependant, malgré un décapage efficace et un niveau d’adhérence assez important pour la plupart des films, les revêtements élaborés à des tensions de polarisation supérieures ou égales à -130 V montrent un caractère fragile sous sollicitation moyenne. En effet, les indentations normales sous forte charge révèlent un écaillage adhésif important et les tests de rayures



affichent des charges de premières fissurations assez faibles (26 et 22 N). Ces résultats sont étroitement liés à un niveau de contraintes de compression extrêmement élevé.

Ajouté à cela, la dureté ainsi que le module de Young présentent une évolution en trois étapes avec la polarisation. Liées à l'évolution de la structure cristalline des films, les valeurs passent de 13 GPa pour la dureté et 220 GPa pour le module de Young à approximativement 35 GPa et 350 GPa. Les films sont donc plus durs et plus rigides, malgré un changement de la structure cristallographique avec la polarisation. Ceci est en partie également expliqué par l'augmentation du bombardement ionique sur les échantillons avec la polarisation, confirmée par une diminution de la vitesse de dépôt.

Le coefficient de frottement statique ainsi que la rugosité de surface suivent une allure similaire, affichant des valeurs maximales à -80 V. En effet, le bombardement ionique provoque, avec la polarisation, des impacts violents des espèces arrivant aux échantillons amenant à des défauts en surface plus nombreux. Puis, à une certaine limite, a priori -80 V, un phénomène important de densification et de pulvérisation tendent à redonner des films plus propres en surface. Cependant au-delà de -130V, le phénomène de pulvérisation prend le dessus et amène à des surfaces gravées avec une épaisseur du revêtement atteignant difficilement les 800 nm, voire les 500 nm.

Enfin, tous les films (Al,Ti)N synthétisés à différentes tensions de polarisation présentent une usure normale sous impacts répétés. Les endommagements observés sont a priori liés à une faiblesse du substrat.

### **III.4 Conclusion**

La première partie de ce chapitre, consacrée à la détermination des conditions d'élaboration de l'AlN hexagonal compact a permis de mettre en évidence la difficulté de pulvérisation l'aluminium en conditions réactives par HIPIMS. Bien que par les deux techniques, la synthèse de l'AlN soit possible, la capacité du film à être un excellent isolant électrique favorise l'instabilité de la décharge HIPIMS, mais surtout la création de micro-arcs à la surface des cibles, voire des échantillons. Pour des raisons de qualité de film, mais surtout de sécurité vis-à-vis d'un matériel encore à un stade expérimental, il a été décidé pour la suite des essais de former l'AlN hexagonal compact par pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle.

Dans une seconde partie, le titane est incorporé dans les films h-AlN par HIPIMS afin d'évaluer l'influence de la tension de décharge HIPIMS (Ti), de l'intensité de décharge dcMS (Al) et de la tension de polarisation des substrats sur les propriétés chimiques, structurales, morphologiques, et mécaniques des films (Al,Ti)N.

Tout d'abord, et en vue des différences séries d'expériences menées, nous nous sommes focalisés sur les propriétés chimiques et structurales en fonction des paramètres étudiés. De manière générale, chaque paramètre possède sa propre influence sur les propriétés finales.

Avec la tension de décharge HIPIMS, la teneur en titane suit une allure croissante jusqu'à atteindre une valeur d'environ 7,4 at.% pour une tension d'approximativement -610 V. Ensuite, quelle que soit la tension appliquée, celle-ci fluctue légèrement tout en restant aux alentours de 7.4 at.%. Néanmoins, et quelle que soit la composition chimique des films, la structure würtzite du nitrure d'aluminium hexagonal compact est conservée. Appliquer une puissance plus grande, permet d'obtenir des revêtements extrêmement denses et mal cristallisés voir amorphes.

Par conséquent, afin d'enrichir plus amplement les revêtements en titane, nous avons fait varier l'intensité électrique appliquée sur l'aluminium (les paramètres électriques HPIMS sur le titane et la pression sont maintenus constants). Malgré un fort enrichissement en titane passant de 8 à 24 at.%, la structure hexagonale de l'AlN semble être également conservée. Les dépôts présentent une structure mal cristallisée qui ne permet pas d'affirmer de manière catégorique qu'une seconde phase c-Ti(Al)N ne coexiste pas pour des teneurs en titane

supérieures à 15 at%. Comme attendu, diminuer l'intensité de décharge sur l'aluminium provoque une baisse importante de la vitesse de dépôt. Donc pour la suite des essais avec polarisation, et afin d'amener un pourcentage de titane plus important avec une vitesse de dépôt acceptable, nous nous sommes ensuite orientés vers l'utilisation d'une décharge moyenne sur l'aluminium avec une intensité de 2A.

Enfin, en fonction de la tension de polarisation appliquée aux substrats, les films montrent toujours une structure biphasée h-AlTiN et c-TiAlN. Cependant, pour des tensions  $\geq -130$  V, les revêtements semblent privilégier la structure cubique du TiN alors que pour des polarisations  $\leq -130$  V, ils sont principalement cristallisés dans le réseau hexagonal de l'AlN. Dans ce cas, la vitesse de dépôt chute progressivement avec la polarisation jusqu'à baisser drastiquement lorsque l'on dépasse les -130 V. Ceci est expliqué par un phénomène très fort de repulvérisation amenant à une densification encore plus grande liée principalement à un bombardement ionique plus intense.

Pour finir, seuls les films polarisés pendant traitement ont été caractérisés mécaniquement. Dans l'ensemble, les films présentent un degré d'adhérence excellent sur substrats AISI M2 traités. Cependant, le niveau de contraintes internes de compressions étant très élevé ( $> -5,5$  GPa), les échantillons élaborés à des polarisation  $\geq -130$  V montrent une faible adhérence et une résistance mécanique moyenne (indentation normale, test de rayures, etc...). Ceci est corroboré par des charges de premières fissurations faibles ( $< 26$  N). En revanche, l'augmentation du niveau de contraintes de compression permet de multiplier par 3 la nano-dureté des films. Les films ainsi élaborés sont plus durs mais également plus rigides et semble-t-il plus fragiles. Ceci est également en partie expliqué par l'augmentation du bombardement ionique sur les échantillons polarisés.

Pour terminer, au-delà de -130V, la croissance devient extrêmement difficile de part une repulvérisation importante du revêtement en cours d'élaboration. Les échantillons ont alors un aspect gravé comme ci ils avaient subi un décapage très agressif. Enfin, dans l'hypothèse d'un substrat défaillant ou non adapté à ce type de caractérisation, tous les films (Al,Ti)N synthétisés à différentes tensions de polarisation présentent une usure normale sous impacts répétés .

## Références bibliographiques

- [AUGE04] AUGER M.A., VAZQUEZ L., JERGEL M., SANCHEZ O., ALBELLA J.M., Structure et morphology evolution of AlN films grown by DC sputtering. Surf. Coat. Technol., 2004, vol. 180-181, pp. 140-144
- [BARS08] BARSHILIA H.C., DEEPTHI B., RAJAM K.S., Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. Thin Solid Films, 2008, vol. 516, pp. 4168-4174
- [BELL95] BELLIDO-GONZALES V., STEFANOPOULOS N., DEGUILHEN F., Friction monitored scratch adhesion testing. Surf. Coat. Technol., 1995, vol. 74-75, pp. 884-889
- [BILL96] BILLARD A, FRANTZ C., Low-frequecy modulation of pulsed d.c. or r.f. discharges for controlling the reactive magnetron sputtering process. Surf. Coat. Technol., 1996, vol. 86-87, pp. 722-727
- [BILL05] BILLARD A., PERRY F., Pulvérisation cathodique magnétron. **In** : Techniques de l'Ingénieur, vol. MD5. Paris : Techniques de l'Ingénieur, 2005, pp. M 1654-1 - M1654-17
- [BOBZ08] BOBZIN K., BAGCIVAN N., IMMICH P., BOLZ S., ALAMI J., CREMER R., Advantages of nanocomposite coatings deposited by High Power Pulse Magnetron Sputtering technology. J. Mat. Proc. Technol., 2008, accepted manuscript
- [BOHL06] BOHLMARK J., LATTEMANN M., GUDMUNDSSON J.T., EHIASARIAN A.P., ARAND GONZALVO Y., BRENNING N., HELMERSSON U., The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge. Thin Solid Films, 2006, vol. 515, pp. 1522-1526
- [BURN87] BURNETT P.J., RICKERBY D.S., The relationship between hardness and scratch adhesion. Thin Solid Films, vol. 154, pp. 403-416
- [CHOI04] CHOI S.R., PARK I.-W., KIM S.H., KIM K.H, Effects of bias voltage and temperature on mechanical properties of Ti-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques. Thin Solid films, 2004, vol. 447-448, pp. 371-376
- [CSM00] CSM Instruments, Scratch Test Atlas of typical failure modes obtained in scratch testing with the Revetest instrument. In: Applications bulletin, Bulletin CSM n°14, CSM Instruments - Advanced Mechanical Surface Testing : Nicholas Randall, 2000, ISBN 6210.04.00V1
- [DIMI98] DIMITROVA V., MANOVA D., PASKOVA T., UZUNOV T., IVANOV N., DECHEV D., Aluminium nitride thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. Vacuum, 1998, vol. 51, pp. 161-164
- [EHIA03] EHIASARIAN A.P., MUNZ W.-D., HULTMAN L., HELMERSSON U., PETROV I., High power pulsed magnetron sputtered CrNx films. Surf. Coat. Technol, 2003, vol. 163-164, pp. 267-272
- [FIGU05] FIGUEROA U., SALAS O., OSEGUERA J., Deposition of AlN on Al substrates by reactive magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., 2005, vol. 200, pp. 1768-1776
- [GODB99] GODBOLE V.P., DOVIDENKO K., SHARMA A.K., NARAYAN J., Thermal reactions and micro-structure of TiN-AlN layered nano-composites. Mater. Sci. Eng., 1999, vol. B68, pp. 85-90
- [HOLM09] HOLMBERG K., RONKAINEN H., LAUKKENEN A., WALLIN K., HOGMARK S., JACOBSON S., WIKLUND U., SOUZA R.M., STAHL P., Residual stresses in TiN, DLC and MoS2 coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour. Wear, 2009, doi:10.1016/j.wear.2009.01.004
- [HURK99] HURKMANS T., LEWIS D.B., PARITONG H., BROOKS J.S., MUNZ W.-D., Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrNx coatings. Surf. Coat. Technol., 1999, vol. 114, pp. 52-59

- [JIAN95] JIANG S., PENG D., ZHAO X., XIE L., LI Q., Study on the mechanical and chemical properties of (T&Al) N films prepared by DC magnetron sputtering. *App. Surf. Sci.*, 1995, vol. 84, pp. 373-377
- [JIME95] JIMENEZ C., MADAR R., GILLES S., BERNARD C., DOPPELT P., Preparation of aluminum nitride films by low pressure organometallic chemical vapor deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, vol. 76-77, pp. 372-376
- [KALE01] KALE A.N., RAVINDRANATH K., KOTHARI D.C., RAOLE P.M., Tribological properties of (Ti, Al) N coatings deposited at different bias voltage using the cathodic arc technique. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, vol. 145, pp. 60-70
- [KNOT91] KNOTEK O., ELSING R., KRAMER G., JUNGBLUT F., On the origin of compressive stress in PVD coatings – an explicative model. *Surf. Coat. Technol.*, 1991, vol. 46, pp. 265-274
- [LIN09] LIN J., MOORE J.J., MISHRA B., PINKAS M., SPROUL W.D., Nano-structured CrN/AlN multilayer coatings synthesized by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.04.013
- [MAHI06] MAHIEU S., GHEKIERE P., DEPLA D., DE GRYSSE R., Review : Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 515, pp. 1229-1249
- [MAUS95] MAUSBACH M., Microstructure of copper films condensed from a copper plasma with ion energies between 2 and 150 eV. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, vol. 74-75, pp. 264-272
- [MESS93] MESSIER R., GIRI A.P., ROY R.A., Revised structure zone model for thin film physical structure. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1993, vol. 2, pp. 500-503
- [MUSI05] MUSIL J., BAROCH P., VLČEK J., NAM K.H., HAN J.G., Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, 2005, vol. 475, pp. 208-218
- [NIU07] NIU E.W., LI L., LV G.H., CHEN H., FENG W.R., FAN S.h., YANG S.Z., YANG X.Z., Influence of substrate bias on the structure and properties of ZrN films deposited by cathodic vacuum arc. *Mater. Sci. and Eng.*, 2007, vol. A 460-461, pp. 135-139
- [OETT95] OETTEL H., WIEDEMANN R., PREIBLER S., Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, 1995, vol. 74-75, pp. 273-278
- [OLIV04] OLIVEIRA J.C., CAVALEIRO A., VIEIRA M.T., BIGOT L., GARAPON C., MUGNIER J., JACQUIER B., The influence of erbium doping of Al-N sputtered coatings on their optical properties. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 446, pp. 264-270
- [OLIV06] OLIVEIRA J.C., MANAIA A., CAVALEIRO A., VIEIRA M.T., Structure, hardness and thermal stability of Ti(Al,N) coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, pp. 4073-4077
- [PALDEY03] PALDEY S., DEEVI S.C., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N : a review. *Mater. Sci. and Eng.*, 2003, vol. A342, pp. 58-79
- [PANG09] PANG X., SHI L., WANG P., ZHANG G., LIU W., Influences of bias voltage on mechanical and tribological properties of Ti-Al-C films synthesized by magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, vol. 203, pp. 1537-1543
- [PARK05] PARK J. K., BAIK Y.-J., The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, pp. 1519-1523
- [POSA99] POSADOWSKI W.M., Pulsed magnetron sputtering of reactive compounds. *Thin solid Films*, 1999, vol. 343-344, pp. 85-89
- [RADH95] RADHAKRISHNAN G, Properties of AlN films grown at 350 K by gas-phase excimer-laser photolysis. *J. App. Phys.*, 1995, vol. 78, pp. 6000-6005

[RUAN09] RUAN J.-L., LII D.-F., CHEN J.S., HUANG J.-L., Investigation of substrate bias effects on the reactively sputtered diffusion barrier films. *Ceramics Inter.*, 2009, vol. 35, pp. 1999-2005

[SAFI00] SAFI I., Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surf. Coat. Technol.*, 2000, vol. 127, pp. 203-219

[SANC95] SANCHETTE F., TRAN HUU LOI, BILLARD A., FRANTZ C., Structure-properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering : role of nitrogen. *Surf. and Coat. Technol.*, 1995, vol. 74-75, pp. 903-909

[SANC96] SANCHETTE F., Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr(N) et Al-Ti(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Thèse INPL. Science et Ingénierie des Matériaux., Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996, 206p.

[SANC01] SANCHETTE F., BILLARD A., Main features of magnetron sputtered aluminium-transition metal alloys coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, vol. 142-144, pp. 218-224

[SELL98] SELLERS J., Asymmetric bipolar pulsed DC : the enabling technology for reactive PVD. *Surf. Coat. Technol.*, 1998, vol. 98, pp. 1245-1250

[SHUM04] SHUM P.W., LI K.Y., ZHOU Z.F., SHEN Y.G., Structural and mechanical properties of titanium-aluminium-nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, vol. 185, pp. 245-253

[STAU94] STAUDER B., Synthèse et caractérisation de films Al-O, Al-N, et Zr-O préparés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Science et Ingénierie des Matériaux. Thèse INPL, Nancy : Institut National Polytechnique de Lorraine, 1994, 168p

[VAZ97] VAZ F., REBOUTA L., ANDRITSCHKY M., DA SILVA M ;F., SOARES J.C., Thermal oxidation of  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings in air. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, vol. 11, pp. 1971-1977

[VIJG95] VIJGEN R.O.E., DAUTZENBERG J.H., Mechanical measurement of the residual stress in thin PVD films. *Thin Solid Films*, 1995, vol. 270, pp. 264-269

[WANG08] WANG H., ZHANG S., LI Y., SUN D., Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films. *Thin Solid Films*, 2008, vol. 516, pp. 5419-5423

[WIKL99] WIKLUND U., GUNNARS J., HOGMARK S., Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings. *Wear*, 1999, vol. 232, pp. 262-269

[YATE09] YATE L., CAICEDO J.C., HURTADO MACIAS A., ESPINOZA-BELTRAN F.J., ZAMBRANO G., MUNOZ-SALDANA J., PRIETO P., Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, vol. 203, pp. 1904-1907

[ZHOU99] ZHOU M., MAKINO Y., NOSE M., NOGI K., Phase transition and properties of Ti-Al-N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 339, pp. 203-208



# **CONCLUSION GENERALE**





## **CONCLUSION GENERALE**

Depuis toujours, l'industrie mécanique montre un intérêt marqué pour la recherche afin de répondre à des exigences toujours plus poussées. L'utilisation croissante de nouveaux matériaux tels que les dernières générations de superalliages, les matériaux « sandwich » ou encore les composites divers permet d'obtenir des performances toujours croissantes mais souvent au prix d'une complexification des procédés d'élaboration, de mise en forme et d'assemblage. Les outils traditionnels de mise en forme trouvent alors rapidement leurs limites et leur durée de vie diminue drastiquement face à ces matériaux de plus en plus résistants. Il devient ainsi de plus en plus difficile à certaines sociétés de fournir les outils adaptés pour l'usinage de ces nouveaux matériaux leur assemblage. Les outils actuels deviennent donc onéreux et présentent toujours une usure précoce.

Afin d'apporter une solution alternative à ces problèmes, de nombreux centres de recherche se focalisent sur la synthèse de nouveaux revêtements minces aux « super propriétés » telles qu'une très grande dureté, une excellente résistance à l'oxydation à chaud, ou encore la limitation des affinités chimiques avec les matériaux à usiner. Cependant, dans la plupart des cas, une propriété extrêmement importante est souvent négligée, à savoir l'adhérence. En effet, tout dépôt même s'il présente les propriétés adéquates, ne résoudra pas le problème de mise œuvre des ces nouvelles matières si il s'écaille à la moindre sollicitation mécanique et/ou thermique. Cette propriété, conditionnée par un décapage ex-situ (dégraissage, polissage) mais essentiellement in-situ doit impérativement être optimisée et maîtrisée pour garantir une excellente tenue du film lors de son utilisation.

De nos jours, il existe en pulvérisation cathodique magnétron, plusieurs techniques de décapage in-situ. Néanmoins, elles consistent toujours en un bombardement d'ions provenant du gaz porteur (décharge DC ou RF) à la surface des substrats afin d'éliminer les premières monocouches et laisser une surface fraîche et prête à être directement recouverte. Cependant, lorsqu'un haut degré d'adhérence est exigé, ces solutions restent limitées. Pour éliminer ce problème, nous nous sommes orientés vers l'emploi d'une nouvelle technique de pulvérisation permettant de créer bien plus d'espèces ionisées, dont une bonne partie est constituée d'ions métalliques. Cette technique relativement récente fait partie de l'IPVD et est à mi-chemin entre la pulvérisation cathodique et l'évaporation par arc. Suivant les auteurs, on

la nomme HIPIMS ou HPPMS, ce qui signifie en français « la pulvérisation cathodique magnétron à puissance pulsée ».

Par conséquent, tout au long de cette étude, nous avons essayé d'apporter de nouvelles informations sur cette dernière afin de l'employer au mieux pour répondre aux besoins de l'industrie.

Le premier chapitre, dédié essentiellement aux conditions expérimentales, nous a permis dans un premier temps de faire le point sur les avantages et inconvénients de l'HIPIMS. En s'appuyant sur la littérature, nous nous sommes aperçu que non seulement elle pouvait permettre un décapage efficace des échantillons, mais qu'elle pouvait également améliorer certaines propriétés des films synthétisés. En effet, de nombreux plasmiciens ont mis en évidence la présence d'ions métalliques en très grandes quantités (plus de 70 % dans le cas du titane) avec des énergies pouvant atteindre les 100 eV. Avec une forte tension de polarisation, les ions vont impacter violemment les substrats et les nettoyer par effet balistique. Dans le cas contraire, ou avec une faible polarisation ( $< -200$  V), les ions vont posséder une énergie suffisante pour mieux diffuser superficiellement et donc densifier les revêtements, ou permettre de créer des contraintes internes de compression améliorant la dureté ou la résistance à la fatigue, par exemple.

En ce sens, le chapitre 2 a été développé de manière à mieux comprendre le bombardement d'ions  $\text{Ar}^+$  et métalliques créés lors de l'utilisation d'une alimentation HIPIMS sur cible de titane. La valeur et la forme de chaque paramètre électrique du procédé HIPIMS ont été scrupuleusement étudiées à l'aide de sondes de courant et de tension en fonction de la configuration magnétique de la cathode, de la pression de travail, et de la tension de décharge appliquée. Il est apparu clairement que ces trois facteurs avaient leur propre influence, plus ou moins marquée, sur les caractéristiques électriques résultantes de la décharge. Celui qui apparaît comme le paramètre clé du procédé et dont l'influence est capitale sur le comportement de la décharge HIPIMS est la configuration magnétique de la cathode. En effet, grâce aux mesures de spectroscopie d'émission optique, nous avons observé qu'un magnétron déséquilibré type II permet d'offrir un comportement normal sur une large gamme de tensions de décharge. En revanche, des magnétrons équilibrés donnent naissance à des « doubles comportements ». Dans un premier cas ils ne favorisent pas ou peu l'ionisation du plasma et confinent ce dernier à la surface de la cible. Dans un second cas ils donnent lieu à une forte augmentation de l'impédance du plasma : une forte augmentation de la tension de décharge

induit une faible variation d'intensité sur la cible. De plus, que ce soit la configuration magnétique et/ou la pression de travail, il est apparu que ces facteurs influençaient également la forme des signaux électriques de la décharge (courant et tension). Dans tous les cas, une augmentation de la masse magnétique et donc de l'efficacité des électrons à être piégés permet, d'après les observations par spectroscopie d'émission optique réalisées, une meilleure densification du plasma et, par voie de conséquence, une meilleure ionisation du métal.

Ensuite, afin de visualiser, électriquement parlant, le flux d'ions parvenant à la surface des échantillons, nous nous sommes plus particulièrement intéressés au courant perçu par les échantillons pendant traitement sans et avec polarisation. Sans polarisation, quelle que soit la configuration magnétique, la pression et la tension de décharge, deux pics sont observés. Le premier, positif, est attribué aux électrons, alors que le deuxième, négatif, correspond aux ions  $\text{Ar}^+$  présents dans le réacteur. Dans certains cas, lorsque la configuration magnétique est très puissante, deux pics négatifs supplémentaires apparaissent. Egalement attribués à un flux d'espèces ionisées présentes au voisinage des échantillons, ces deux pics correspondent aux ions  $\text{Ar}^+$  puis  $\text{Ti}^+$  ayant réussi à s'échapper du champ électrique à la cathode. Enfin, et comme attendu, polariser les substrats à -1000 V permet d'une part d'éliminer le pic de courant positif puisque les électrons sont repoussés, et d'autre part d'accroître l'intensité du courant, mais également sa durée avec un effet plus ou moins marqué en fonction de la configuration employée et donc de la masse magnétique.

En seconde partie de ce chapitre, une solution alternative aux nettoyages in-situ classiques a été proposée en fonction des résultats obtenus précédemment. Des essais de décapage et de dépôt avec chaque configuration magnétique ont mis en évidence qu'il est primordial d'optimiser cette dernière. Un magnétron faible permet difficilement de décaper, alors qu'inversement, un magnétron trop puissant permet difficilement de déposer. Par conséquent, le meilleur compromis s'est révélé être celui qui possède un fonctionnement normal sur toute une large gamme de tensions de décharges, c'est-à-dire la configuration CM1.

Néanmoins, afin de valider l'amélioration de l'adhérence, des films de TiN ont été synthétisés avec deux configurations magnétons (CMB et CM1), la troisième ne permettant pas de déposer convenablement. Pour des mêmes conditions de décapage et de dépôt, les résultats ne laissent aucune ambiguïté sur l'intérêt de la configuration CM1 retenue. Testés par indentation sous forte charge, les films synthétisés en configuration CMB montre un degré d'adhérence médiocre de part la présence de nombreuses fissures radiales et des écailles tout le long de la périphérie de l'empreinte, alors que les films élaborés avec la configuration CM1 ne présentent aucune dégradation.

Le chapitre 3 nous a permis de comprendre l'influence des paramètres électriques du procédé (tension de décharge HIPIMS, intensité de décharge dcMS et tension de polarisation), sur les propriétés des films (Al,Ti)N.

Tout d'abord, et d'une manière générale, chaque paramètre possède sa propre influence sur les propriétés chimiques, structurales et morphologiques des dépôts réalisés. Diminuer l'intensité dcMS sur la cible d'aluminium va essentiellement favoriser un enrichissement important des films en titane, alors que la tension HIPIMS appliquée sur le titane et la polarisation aux échantillons vont favoriser la synthèse de dépôts plus denses. La structure tend à conserver le caractère hexagonal de l'AlN lorsque les substrats ne sont pas polarisés. La phase cubique du TiN coexiste avec celle de l'AlN lorsque des tensions de polarisation supérieures à -130 V sont appliquées sur les substrats en cours de croissance (concentration en Ti supérieure à 15 at.%, et polarisation > -130 V). Avec la diminution de l'intensité sur l'aluminium, la vitesse de dépôt décroît quasiment de manière linéaire. Avec la tension de polarisation, une diminution progressive jusqu'à -130 V, valeur seuil à partir de laquelle elle chute drastiquement. Enfin, une évolution plus complexe est observée en fonction de la tension de décharge avec l'apparition de 3 domaines différents:

- le premier, où les vitesses de croissance sont voisines de celles observées pour l'AlN élaboré par dcMS, correspond à un régime où les ions sont peu présents dans le réacteur,
- le deuxième où la vitesse de croissance chute car les ions  $Ti^+$  semblent ne pas avoir assez d'énergie pour s'échapper du champ électrique, accompagné probablement d'un léger phénomène de repulvérisation,
- le troisième, où la vitesse de croissance redevient plus élevée car cette fois-ci les ions  $Ti^+$  ont une énergie suffisante pour atteindre les échantillons

Enfin, seuls les échantillons polarisés pendant la phase de dépôt ont été succinctement testés en termes de propriétés mécaniques. Des tests d'indentation normale sous forte charge, de dureté, d'impacts répétés, accompagnés d'estimation du niveau de contraintes résiduelles ont été mis en œuvre afin d'apporter des informations complémentaires sur les propriétés des films élaborés avec une source HIPIMS. De bons résultats ont été observés, essentiellement liés à la création de contraintes internes de compression par le bombardement d'ions métalliques sur le film en cours de croissance. L'adhérence des films est excellente, et ils présentent une usure normale sous impacts répétés. La dureté croît avec la polarisation et donc l'augmentation des contraintes jusqu'à atteindre des valeurs de 34 GPa. Un seul bémol

concerne les films dont le niveau de contraintes excède les -4 GPa, c'est-à-dire ceux pour lesquels la tension appliquée aux échantillons était supérieure ou égale à -130 V. Le niveau de contraintes de compression étant trop élevé, il a généré sous sollicitation statique une décohésion complète du film, conduisant à des charges critiques de première fissuration assez faibles lors des tests de rayures.

Pour terminer, il est clair que de nombreuses pistes doivent encore être explorées quant à la maîtrise d'une décharge HIPIMS et ses relations vis-à-vis des propriétés des films déposés. Ces pistes se tournent notamment du côté des configurations magnétiques. Ce travail de thèse a souligné l'importance d'une configuration déséquilibrée mais une optimisation serait envisageable. Par ailleurs, les inconvénients liés à l'utilisation des magnétrons déséquilibrés sont connus en pulvérisation dcMS, particulièrement en termes d'homogénéité (épaisseur, composition, ...). Une étude plus poussée en ce sens pourrait également apporter de nouvelles informations. Enfin, les revêtements obtenus au cours de ce travail n'ont pas été optimisés, en particulier en termes de composition ou de caractéristiques mécaniques. Cette étude exploratoire a toutefois permis d'apporter une contribution au niveau de la compréhension de quelques mécanismes, notamment la création et le transport d'ions métalliques pour une meilleure adhérence, et la modification des caractéristiques des couches synthétisées. Bien entendu, l'ensemble des résultats présentés ici est valable uniquement dans le cas de la pulvérisation du titane. Le comportement d'un autre matériau cible serait peut être susceptible de conduire à d'autres phénomènes physiques et/ou chimiques au sein de la décharge.



# **ANNEXES**





## INDEX DES ABREVIATIONS

### Procédés d'élaboration

**CVD** : Chemical Vapour Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur

**dcMS** : Direct Current Magnetron Sputtering ou Pulvérisation cathodique magnétron en courant pulsé

**HCM** : Hollow Cathode Magnetron ou magnétron creux

**HIPIMS** : High Power Impulse Magnetron Sputtering ou pulvérisation cathodique magnétron à haute puissance pulsée

**HPPMS** : High Power Pulsed Magnetron Sputtering ou pulvérisation cathodique magnétron à courant pulsé haute puissance

**IBAD** : Ion Beam Assisted Deposition ou procédé de dépôt assisté par faisceaux d'ions

**IPVD** : Ionized Physical Vapour Deposition ou dépôt physique en phase vapeur ionisée

**mfMS** : Middle Frequency Magnetron Sputtering ou Pulvérisation cathodique magnétron à moyenne fréquence

**PVD** : Physical Vapour Deposition ou dépôt physique en phase vapeur

**RF** : Radio-Fréquence

### Procédés de caractérisation

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EDS** : Energy Dispersive Spectroscopy

**EPMA** : Electron Probe Micro-Analysis

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**MET** : Microscopie Electronique en Transmission

**OES** : Optical Emission Spectroscopy

### Structures cristallographiques

**c** : cubique

**h** : hexagonal compact

**nc** : nano-composite

**zc** : zinc-blend (structure cubique de l'AlN)

## INDEX DES ANNOTATIONS

<b>Paramètres électriques</b>	
<b>I</b>	Intensité (A)
<b>I<sub>inst</sub></b>	Intensité instantanée (A)
<b>F</b>	Fréquence (Hz)
<b>P</b>	Puissance (kW)
<b>P<sub>inst</sub></b>	Puissance instantanée (kW)
<b>P<sub>Ar</sub></b>	Pression partielle d'argon introduite (Pa)
<b>P<sub>N<sub>2</sub></sub></b>	Pression partielle d'azote introduite (Pa)
<b>T<sub>ON</sub></b>	Temps de pulse (μs)
<b>U</b>	Tension (V)
<b>U<sub>f</sub></b>	Potentiel flottant (V)
<b>Propriétés des matériaux</b>	
<b>E</b>	Module de Young (MPa)
<b>σ</b>	Contraintes internes (GPa)
<b>H</b>	Dureté (GPa, Mohs, Vickers, etc...)
<b>L<sub>C1</sub></b>	Charge critique de première fissuration
<b>T<sub>max</sub></b>	Température maximale d'utilisation (°C)
<b>ν</b>	Coefficient de poisson