



HAL
open science

Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage

Stéphane Grosso

► **To cite this version:**

Stéphane Grosso. Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI083 . tel-01725382

HAL Id: tel-01725382

<https://theses.hal.science/tel-01725382>

Submitted on 7 Mar 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**
Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Stéphane GROSSO

Thèse dirigée par **Marc MANTEL** et
codirigée par **Gregory BERTHOME** et **Laurence LATU ROMAIN**

préparée au sein du **Laboratoire SIMAP**
dans **l'École Doctorale IMEP2**

Revêtements architecturés de Ti, TiN et TiO_x élaborés par pulvérisation cathodique au défilé sur des fils en acier inoxydable : relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d'usage

Thèse soutenue publiquement le **17 novembre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Krzysztof WOLSKI

Directeur de Recherche – EM Saint Etienne, Président

M. Bernard NORMAND

Professeur – INSA Lyon, Rapporteur

M. Alain BILLARD

Professeur – UTBM, Rapporteur

M. Grégory BERTHOME

Ingénieur de Recherche – Grenoble INP, Co-directeur de thèse

Mme. Laurence LATU ROMAIN

Maitre de Conférences - UGA, Co-directrice de thèse

M. Marc MANTEL

Professeur – Grenoble INP, Directeur de thèse



Remerciements

Ce travail de thèse est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire Science et Ingénierie de Matériaux et Procédés (SIMAP), dirigé par M. Yannick CHAMPION et le Centre de Recherche d'Ugitech (CRU) d'Ugitech, dirigé par M. Dominique FERRIERE. Je leur adresse tous mes remerciements pour leur accueil et la confiance qu'ils m'ont témoignée en me permettant de réaliser ce travail.

Je présente mes sincères remerciements à M. Marc MANTEL, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité et sa confiance. J'ai eu beaucoup de plaisir à bénéficier de sa remarquable culture scientifique et technique.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de Laurence LATU-ROMAIN, co-encadrante de cette thèse. Qu'elle trouve ici toute ma reconnaissance pour son aide précieuse, sa rigueur et sa méthodologie. Je la remercie pour tout ce qu'elle m'a appris.

Je remercie très chaleureusement M. Grégory BERTHOME, mon co-encadrant de thèse, pour sa grande disponibilité, son soutien infaillible et la pédagogie dont il a fait preuve tout au long de ce travail de thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à M. Krzysztof WOLSKI, M. Bernard NORMAND et M. Alain BILLARD d'avoir accepté de mobiliser leur temps et leurs compétences pour juger ce travail de thèse. Leurs remarques inestimables vont permettre l'évolution de ce projet PVD, mais aussi celui de mon travail de chercheur.

Je tiens également à remercier M. Jean Charles JOUD pour ses conseils avisés et son intérêt au cours de ces trois années.

Je remercie Mme Muriel BRACCINI, chef du groupe SIR, pour son accueil, sa sympathie et son expertise concernant l'adhérence aux interfaces qui a rendu possible une partie importante de ce travail.

Je remercie chaleureusement Mme Jacqueline CUOQ, assistante du groupe de recherche SIR, pour son soutien, son efficacité et sa bonne humeur.

Je souhaite remercier vivement les personnes du groupe SIR : Mme Valérie PARRY, Mme Céline PASCAL, M. Yves WOUTERS et M. Rafael ESTEVEZ pour leur sympathie et leur apport scientifique tout au long de cette thèse.

Je remercie également M. Christophe VACHEY, M. Thomas LE COZ, M. Stéphane BELLICAUD, et M. Jimmy CAMBIN qui ont chacun contribué grandement à l'élaboration des dépôts dans le cadre de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues d'Ugitech, et plus particulièrement à M. Nicolas MEYER et M. Martin MONNOT, pour leur sympathie et nos conversations enrichissantes sur la corrosion et la métallurgie.

Je souhaite remercier M. Guilhem MARTIN et M. Alexis DESCHAMPS de m'avoir permis de faire des TP et d'encadrer des étudiants à Phelma et Polytech au cours de cette thèse.

Je remercie également toute les personnes du SIMAP et du CMTC qui ont participé à la caractérisation des revêtements, en particulier Alexandre CRISCI, Gilles RENOUE et Frédéric CHARLOT dont l'expertise fut précieuse.

Merci à tous mes collègues du SIMAP et du LEPMI pour leur accueil, leur présence et leur camaraderie au cours de ces trois années. Merci Igor et Yohan pour votre soutien et amitié.

Merci à tous mes amis pour ces bons moments passés à Grenoble et qui ont suivi d'un œil bienveillant l'avancée de cette thèse.

Je tiens à remercier ma famille en particulier mes parents pour leur soutien, leur encouragement et l'organisation d'un pot de thèse gargantuesque.

Enfin je tiens à remercier ma compagne Armonie qui a été une source intarissable de soutien, d'amour et de bons conseils durant ces années de doctorat.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	9
CHAPITRE 1 : DE NOUVELLES FONCTIONNALITES POUR LES PRODUITS LONGS EN ACIER INOXYDABLE VIA DES DEPOTS PVD COLORES BASE TITANE	13
I. Généralités sur les aciers inoxydables	15
II. Qu'est-ce qu'un acier inoxydable ?	15
II.1. <i>Les différentes nuances d'acier inoxydable.....</i>	<i>15</i>
II.2. <i>Propriétés mécanique des aciers inoxydables austénitiques.....</i>	<i>16</i>
II.3. <i>Résistance à la corrosion des aciers inoxydables</i>	<i>17</i>
III. Elaboration de dépôt PVD	18
III.1. <i>Techniques de dépôts.....</i>	<i>18</i>
III.2. <i>Principe du dépôt par voie physique (PVD)</i>	<i>19</i>
III.3. <i>La technologie magnétron</i>	<i>20</i>
III.4. <i>Elaboration de dépôts réactifs</i>	<i>21</i>
III.5. <i>Magnétron à géométrie inversée : un procédé industriel innovant</i>	<i>23</i>
III.6. <i>Morphologie des dépôts PVD.....</i>	<i>27</i>
IV. Le titane	31
IV.1. <i>Généralités.....</i>	<i>31</i>
IV.2. <i>Les films minces de titane : applications et propriétés.....</i>	<i>32</i>
V. Le nitrure de titane	33
V.1. <i>Généralités.....</i>	<i>33</i>
V.2. <i>Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N</i>	<i>35</i>
V.3. <i>Structure cristalline</i>	<i>36</i>
V.4. <i>Propriétés mécaniques du nitrure de titane.....</i>	<i>37</i>
V.5. <i>Effet des paramètres d'élaboration PVD sur l'orientation préférentielle des dépôts TiN.....</i>	<i>39</i>
V.6. <i>Adhérence et comportement à la fissuration.....</i>	<i>42</i>
V.7. <i>Résistance à la corrosion.....</i>	<i>45</i>
V.8. <i>Comportement optique : la couleur du TiN</i>	<i>51</i>
VI. L'oxynitrure de titane	54
VI.1. <i>Les applications de l'oxynitrure de titane.....</i>	<i>56</i>
VII. Les oxydes de titane.....	57
VII.1. <i>Le monoxyde de titane.....</i>	<i>58</i>
VII.2. <i>Le dioxyde de titane</i>	<i>58</i>
VII.3. <i>Les applications du dioxyde de titane</i>	<i>59</i>
VIII. Conclusion du premier chapitre.....	60
Bibliographie	62
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES SUR LES FILS D'ACIER INOXYDABLE	71
I. Elaboration des revêtements PVD sur un substrat cylindrique en mouvement	73
I.1. <i>Le substrat cylindrique en acier inoxydable.....</i>	<i>73</i>
I.2. <i>Présentation générale du pilote PVD.....</i>	<i>74</i>
I.3. <i>Chambre de nettoyage plasma</i>	<i>76</i>
I.4. <i>Chambre de dépôt.....</i>	<i>77</i>
I.5. <i>La nouvelle chambre de dépôt Ugi 1</i>	<i>78</i>
I.6. <i>Réalisation d'un skinpass sur les fils revêtus</i>	<i>79</i>
II. Caractérisation chimique	80
II.1. <i>La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....</i>	<i>80</i>
II.2. <i>La microsonde de Castaing</i>	<i>83</i>
III. Caractérisations morphologique et microstructurale	85
III.1. <i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>86</i>
III.2. <i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>87</i>

III.3.	Microscope électronique à balayage (MEB).....	88
III.4.	Microscope électronique à transmission (MET)	90
IV.	Caractérisation des propriétés d'usage des revêtements	94
IV.1.	La colorimétrie	94
IV.2.	La résistance à la corrosion.....	96
IV.3.	L'étude la durabilité mécanique par traction in-situ sous MEB.....	101
IV.4.	Mouillabilité.....	103
V.	Conclusion du deuxième chapitre	104
	Bibliographie	106

CHAPITRE 3 : ETUDE PRELIMINAIRE - HETEROGENEITE DES CONDITIONS DE PLASMA DANS LA CHAMBRE DE DEPOT PVD D'UN MAGNETRON A GEOMETRIE INVERSEE 109

I.	Dépôts statiques de titane : effet des paramètres d'élaboration sur l'hétérogénéité de la vitesse de dépôt dans la cathode.....	111
I.1.	Effet de la pression de travail.....	111
I.2.	Effet de la puissance de travail.....	113
I.3.	Effet de la tension d'anode.....	115
I.4.	Discussion sur l'étude des dépôts statiques de titane	117
I.5.	Conclusion	119
II.	Etude des dépôts statiques de nitrure de titane : effet de la polarisation des anodes auxiliaires sur la couleur et la composition chimique des dépôts	120
II.1.	Effet du flux de diazote sur la couleur des dépôts statiques	121
II.2.	Différences entre Isoflux et Ugi 1 sur la composition chimique et la couleur des dépôts statiques de nitrure de titane	123
II.3.	Effet de la polarisation des anodes sur la composition chimique de dépôts statiques de nitrure de titane sur la cathode Ugi 1.....	125
II.4.	Discussion sur l'influence de la polarisation des anodes sur la composition des dépôts statiques	127
II.5.	Conclusion sur l'étude de la composition chimique des dépôts statiques de TiN.....	129
III.	Conclusion du troisième chapitre	129
	Bibliographie	131

CHAPITRE 4 : ETUDE DE DEPOTS DYNAMIQUES MONOCOUCHE BASE TITANE ELABORES PAR PVD SUR DES FILS D'ACIER INOXYDABLE..... 133

I.	Dépôts dynamiques de Ti et TiN, élaborés au défilé : étude microstructurale, chimique et morphologique.....	135
I.1.	Analyse morphologique.....	135
I.2.	Mesure d'épaisseur	142
I.3.	Études colorimétriques.....	145
I.4.	Caractérisations chimiques XPS et WDS.....	146
I.5.	Caractérisation microstructurale et chimique par microscope électronique à transmission	149
I.6.	Discussion	155
I.7.	Conclusion	159
II.	Dépôts dynamiques d'oxyde de titane élaborés au défilé : étude microstructurale, chimique et morphologique.....	160
II.1.	Morphologie et couleur des dépôts d'oxyde de titane en fonction de l'épaisseur des dépôts	161
II.2.	Etude microstructurale des dépôts d'oxydes de titane	162
II.3.	Conclusion sur l'étude des dépôts d'oxyde de titane.....	164
III.	Résistance à la corrosion des revêtements	165
III.1.	Essai préliminaire : le brouillard salin.....	166
III.2.	Étude du potentiel de piqûre.....	167
III.3.	Étude des piqûres métastables	169
III.4.	Discussion.....	172
III.5.	Conclusion.....	176
IV.	Durabilité mécanique des dépôts dynamiques base titane.....	177
IV.1.	La courbe contrainte-déformation de l'essai de traction in-situ	177

IV.2.	<i>Étude morphologique des revêtements au cours des essais de traction in-situ</i>	179
IV.3.	<i>Détermination de la déformation locale du film par traitement d'image</i>	184
IV.4.	<i>Calcul de la contrainte dans le film</i>	187
IV.5.	<i>Calcul de la ténacité du film</i>	188
IV.6.	<i>Détermination de l'énergie d'adhérence</i>	190
IV.7.	<i>Discussion</i>	191
IV.8.	<i>Conclusion</i>	193
V.	Mouillabilité des revêtements.....	193
V.1.	<i>Discussion et conclusion sur l'étude de mouillabilité</i>	195
VI.	Conclusion du quatrième chapitre	197
	Bibliographie	199
CHAPITRE 5 : ETUDE DES DEPOTS MULTI-ARCHITECTURES BASE TITANE ELABORES PAR PVD SUR DES FILS D'ACIER INOXYDABLE		203
I.	Dépôts dynamiques multi architecturés de Ti, TiN et TiO _x : étude microstructurale, chimique et morphologique.....	205
I.1.	<i>Morphologie en coupe des dépôts architecturés</i>	206
I.2.	<i>Caractérisation microstructurale et chimique par MET des dépôts architecturés</i>	211
II.	Résistance à la corrosion des revêtements.	221
II.1.	<i>Etude préliminaire : essai « brouillard salin »</i>	222
II.2.	<i>Essais électrochimiques des dépôts TiN architecturés</i>	223
II.3.	<i>Essais électrochimiques des dépôts TiO_x architecturés</i>	226
II.4.	<i>Discussion</i>	228
II.5.	<i>Conclusion</i>	231
III.	Durabilité mécanique des dépôts architecturés Ti-TiN et Ti-TiO _x	232
III.1.	<i>Étude morphologique des revêtements au cours des essais de traction in-situ</i>	233
III.2.	<i>Calcul de la ténacité des films Ti-TiN et Ti-TiO_x</i>	236
III.3.	<i>Détermination de l'énergie d'adhérence</i>	237
III.4.	<i>Discussion</i>	238
III.5.	<i>Conclusion de l'étude mécanique</i>	240
IV.	Conclusion du cinquième chapitre	241
	Bibliographie	243
CONCLUSION GENERALE		247

Introduction générale

Introduction générale

« Les gens peuvent choisir n'importe quelle couleur pour la Ford T, du moment que c'est noir. »
Henry Ford, industriel américain.

Si le consommateur contemporain de Henry Ford n'avait pas son mot à dire en matière de déclinaison de couleurs, son descendant exige aujourd'hui un choix plus large pour toute sorte d'offres. Les motivations industrielles de l'entreprise Ugitech naissent d'une demande croissante de ses clients pour des fils colorés en acier inoxydable, de haute qualité.

Au-delà du simple problème de la couleur et de l'esthétique, les surfaces des matériaux doivent aujourd'hui répondre à de nombreuses fonctionnalités : durabilité mécanique, résistance à la corrosion dans des atmosphères agressives, propriétés autonettoyantes...

La fonctionnalisation de surface reste alors la solution adéquate pour améliorer la performance de cette dernière. Cependant, l'évolution perpétuelle des contraintes environnementales impliquant un cahier des charges industriel de plus en plus strict et complexe, impose aux acteurs de la recherche de lever en permanence des verrous technologiques, par exemple pour éviter les traitements en bain actuellement décriés.

Pour remédier à cela, de nouvelles technologies ont été mises en place depuis une vingtaine d'années : ce sont les traitements de surface par application de revêtements nano-structurés. Parmi les nombreuses techniques de dépôts, on peut citer essentiellement la technique PVD, dépôt physique en phase vapeur, basée sur la pulvérisation cathodique et la technique CVD, dépôt chimique en phase vapeur, qui se base sur des réactions chimiques à moyenne ou haute température.

La technique PVD est habituellement limitante du point de vue de la forme des objets à recouvrir et fonctionne surtout en traitement par lot, entraînant une faible productivité et ne permettant pas le traitement en ligne de produits cylindriques tels que des fils. L'élaboration de films minces par PVD en continu est actuellement employée pour colorer les surfaces de produits plats chez ArcelorMittal, mais il n'existe à notre connaissance, aucun producteur de produit long proposant une telle technologie pour colorer des fils d'acier inoxydable.

Le projet dans lequel s'inscrit ce travail de thèse a commencé en 2011 avec le travail d'Alexandru Todoran. Durant sa thèse, un pilote PVD a été conçu, composé de deux chambres plasma : une

pour le nettoyage et une pour l'élaboration de dépôts sur des échantillons cylindriques. Ce dernier était alors réalisé seulement dans des conditions statiques et sur un substrat immobile.

Mon travail de thèse s'inscrit dans la suite du travail d'A. Todoran mais aussi dans le cadre d'un projet 1+1 financé conjointement par le CEMAM et Ugitech, ce qui a permis de faire naître deux thèses complémentaires en parallèle :

Celle de Thomas Le Coz, principalement basée sur l'amélioration du pilote PVD, la caractérisation et la modélisation des propriétés électriques et magnétiques de la chambre de dépôt.

L'objectif de mon travail de thèse consiste à la fois à d'une part à déterminer l'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés du dépôt afin d'optimiser le procédé industriel et d'autre part à corréler les propriétés d'usage des revêtements élaborés en continu à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques (structure, composition...).

La chambre de dépôt étudiée est basée sur une technologie existante appelée ICM (Inverted Cathode Magnetron), conçue pour les dépôts de revêtement sur des surfaces complexes. Dans de tels systèmes, le substrat à revêtir est posé sur un porte échantillon qui permet de contrôler la température et la polarisation du substrat, et ainsi d'optimiser la croissance du dépôt. Avec la contrainte de l'élaboration d'un dépôt en continu, le fil ne peut être placé sur un porte échantillon et ce dernier est suspendu au centre de la chambre de dépôt tout en étant électriquement relié à la masse pour des raisons de sécurité. L'une des avancées majeures mises en œuvre par A. Todoran est l'installation d'anodes auxiliaires aux extrémités de la chambre de dépôt, qui ont permis un contrôle de la température du substrat, malgré l'absence de porte-échantillon.

Enfin, dans ce contexte de multi-fonctionnalisation des surfaces des aciers inoxydables, les revêtements multi-architecturés base titane représentent actuellement le type de matériau idéal. Le nitrure de titane (TiN) s'avère être un candidat approprié du fait de ses propriétés reconnues, i.e. une couleur jaune doré attractive, une bonne résistance à la corrosion et une dureté élevée. De même, les oxydes de titane proposent des propriétés autonettoyantes, biocompatibles et une coloration variant avec l'épaisseur de l'oxyde.

C'est donc l'étude des dépôts base titane élaborés avec ce système innovant qui fait l'objet de ce travail, dont le manuscrit est divisé en cinq parties.

Après un bref rappel sur les aciers inoxydables constituant le substrat, le **chapitre 1** est consacré à la synthèse bibliographique des techniques d'élaboration PVD, ainsi qu'aux travaux les plus

significatifs consacrés à l'amélioration des propriétés d'usage des revêtements de titane, de nitrure de titane et d'oxydes de titane.

Une présentation détaillée de la technique d'élaboration des dépôts et des améliorations mises en œuvre dans le cadre de cette thèse est présentée dans le **chapitre 2**, conjointement aux nombreuses méthodes de caractérisations physico-chimiques des revêtements (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission, spectroscopie des photoélectrons X...) et de leurs propriétés d'usage (étude colorimétrique et durabilité mécano-chimique)

Le **chapitre 3** constitue une étude préliminaire qui a permis de mettre en évidence les hétérogénéités des conditions de plasma au sein de la chambre de dépôt en fonction des différents paramètres d'élaboration. Pour cela, la vitesse de dépôt et la composition chimique de dépôts de titane et de nitrure de titane, élaborés sur un substrat immobile, ont été étudiées.

Une étude approfondie des dépôts monocouche base titane élaborés au défilé fait l'objet du **chapitre 4**, qui se concentre sur l'effet des paramètres d'élaboration sur les propriétés physico-chimiques et donc sur les propriétés d'usage. Des relations fines sont mises en évidence entre la microstructure, la composition chimique des dépôts et leurs propriétés d'usages ; en particulier la relation entre la couleur et la composition chimique des dépôts, ainsi que la relation entre leur microstructure et leur résistance à la corrosion.

Enfin, le **chapitre 5** est consacré à la caractérisation des dépôts multicouches architecturés base titane. L'architecture des dépôts peut permettre d'améliorer les propriétés d'usage telle que la résistance à la corrosion et la durabilité mécanique (ténacité et adhérence). L'accent sera mis sur la relation entre les propriétés physiques et microstructurales et les propriétés d'usage

Chapitre 1 : De nouvelles fonctionnalités
pour les produits longs en acier
inoxydable via des dépôts PVD colorés
base titane

I. Généralités sur les aciers inoxydables

II. Qu'est-ce qu'un acier inoxydable ?

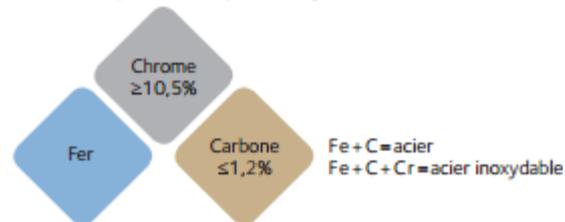


Figure 1-1 : représentation donnant la composition de base d'un acier et d'un acier inoxydable.

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer contenant 10,5 % pds de chrome (figure 1-1) [1] ou plus. Le caractère dit « inoxydable » n'est pas dû au fait que ces matériaux ne s'oxydent pas, au contraire. Ils s'oxydent très rapidement et forment un film mince d'oxyde protecteur riche en chrome qui constitue une barrière face à la corrosion, qu'elle soit localisée ou généralisée. Le matériau ainsi recouvert devient « passif » dans des milieux agressifs.

II.1. Les différentes nuances d'acier inoxydable

Il existe quatre grandes familles d'aciers inoxydables correspondant à quatre microstructures cristallographiques différentes [1] :

- *Les aciers inoxydables ferritiques* ayant une structure Cubique Centrée (CC) dite « ferrite α ou δ ».
- *Les aciers inoxydables austénitiques* ayant une structure Cubique à Faces Centrées (CFC) appelée austénite γ .
- *Les aciers inoxydables martensitiques* ayant une structure métastable se rapprochant de la ferrite α et une composition proche de l'austénite.
- *Les aciers inoxydables austéno-ferritiques* (communément appelés aciers duplex) ayant une structure biphasée composée de ferrite et d'austénite.

Selon le jeu de propriétés visé, le producteur d'aciers inoxydables peut utiliser des éléments d'alliage pour favoriser l'une ou l'autre de ces 4 familles d'aciers inoxydables.

Par exemple, les éléments tels que le chrome, le molybdène, le silicium et le tungstène favorisent la formation d'une structure ferritique et sont appelés éléments « alphagènes ». Quant à eux, le nickel, le manganèse, le cuivre et le carbone favorisent la formation d'une phase austénitique et sont dits « gammagènes ».

Certains éléments d'alliage (titane, niobium) sont également utilisés dans le but de stabiliser ou de prévenir la formation de précipités riches en chrome qui entrainerait une perte des propriétés de résistance à la corrosion.

Chacune de ces familles présente un compromis différent entre caractéristiques mécaniques et résistance à la corrosion et ce sont ces propriétés pour lesquelles les aciers inoxydables sont très souvent utilisés.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons aux aciers austénitiques, en particulier à la nuance 316L.

II.2. Propriétés mécanique des aciers inoxydables austénitiques

Tableau 1-1 : tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques de l'acier inoxydable 316L.

Propriété	Acier inoxydable 316L
Structure cristalline	C.F.C
Paramètre de maille (nm)	0,3595
Point de fusion (°C)	1440
Densité	7,9
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	15
Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)	75
Dureté Vickers (HV)	250
Module d'élasticité (GPa)	200

Les aciers inoxydables austénitiques ont à l'origine une limite d'élasticité faible et inférieure à 300 MPa, une résistance à la rupture inférieure à 650 MPa et une dureté de 250 HV (tableau 1-1) ainsi qu'un allongement à rupture d'environ 60 % à l'ambiante.

Plusieurs types de durcissement sont possibles : un durcissement par solution solide, un durcissement par écrouissage ou encore par précipitation. Par exemple, un durcissement par écrouissage (laminage à froid, tréfilage) peut augmenter la résistance à la rupture jusqu'à 1500 MPa et la dureté jusqu'à 400 HV, ce qui en contrepartie diminuera considérablement son allongement à la rupture.

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

	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C
Composition (% pds)	17	8	2	1.5	0.8	0.03

En comparaison aux autres structures familles des aciers inoxydables, les caractéristiques mécaniques des aciers austénitiques sont considérées comme étant supérieures. En particulier, la nuance 316L utilisée durant cette thèse, de composition donnée dans le tableau 1-2, possède une forte teneur en nickel autour de 8 % pds, une faible teneur en carbone, est connue pour ses propriétés mécaniques élevées et sa durabilité chimique. Toutefois, comme nous le verrons par la suite, nous restons encore loin des duretés atteintes par les céramiques qui permettent sous forme de film mince, d'augmenter la résistance à l'abrasion.

II.3. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables

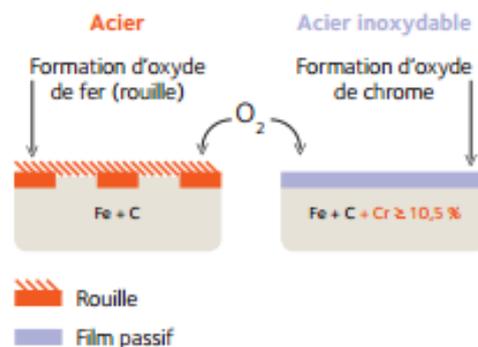


Figure 1-2 : schéma illustrant la différence entre les surfaces de l'acier carbone et l'acier inoxydable.

Lorsque le substrat est mis à nu en milieu atmosphérique ou aqueux, il se recouvre spontanément d'une couche protectrice appelée film passif (figure 1-2), permettant les qualités de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le film passif est une couche d'oxyde couvrante d'épaisseur comprise entre 3 et 5 nanomètres. Ses propriétés protectrices viennent du fait que cette couche inhibe la dissolution du métal en constituant un rempart entre ce dernier et le milieu agressif. Cette couche se forme spontanément à la surface du métal en présence de l'élément oxygène car le métal tend à retourner à sa forme stable, sa forme oxydée. Sa composition et sa structure dépendent du substrat métallique et des conditions dans lesquelles il s'est formé. Le film passif est généralement décrit comme étant composé majoritairement d'oxyde de chrome dans sa partie interne et d'oxy-hydroxydes de fer dans sa partie externe [2,3]. L'acier inoxydable austénitique 316L est considérée comme une nuance austénitique très résistante à la corrosion [2].

A noter que ce film passif est transparent et d'épaisseur insuffisante pour faire apparaître des couleurs d'interférences. Pour obtenir ces dernières, il est possible de faire croître ces films d'oxydes à haute température mais au détriment de leur propriété de résistance à la corrosion [4]. Pour fonctionnaliser les surfaces d'acier inoxydables sans compromettre certaines propriétés, il est nécessaire de réaliser des dépôts de films minces, ce qui est l'objet principal de cette étude. (Notons qu'une couleur d'interférence est visible sur une surface lorsqu'un faisceau incident traverse un revêtement transparent de quelques dizaines de nanomètres sur cette surface. Une partie de ce faisceau est réfléchi à la surface du revêtement tandis qu'une autre partie du faisceau traverse l'oxyde et est réfléchi à l'interface revêtement/substrat. Ceci provoque un déphasage entre les deux faisceaux réfléchis, ce qui va provoquer des interférences constructives et destructives, et donner à la surface une impression de couleur)

III. Elaboration de dépôt PVD

Les films minces peuvent être réalisés de 3 façons différentes : par dépôt physique/chimique ou par oxydation (comme les films passifs et d'oxydes d'acier inoxydable présentés précédemment). Dans notre cas, nous nous intéresserons aux méthodes de dépôts.

III.1. Techniques de dépôts

Il existe une multitude de techniques de dépôt de films minces, présentées sur la figure 1-3.

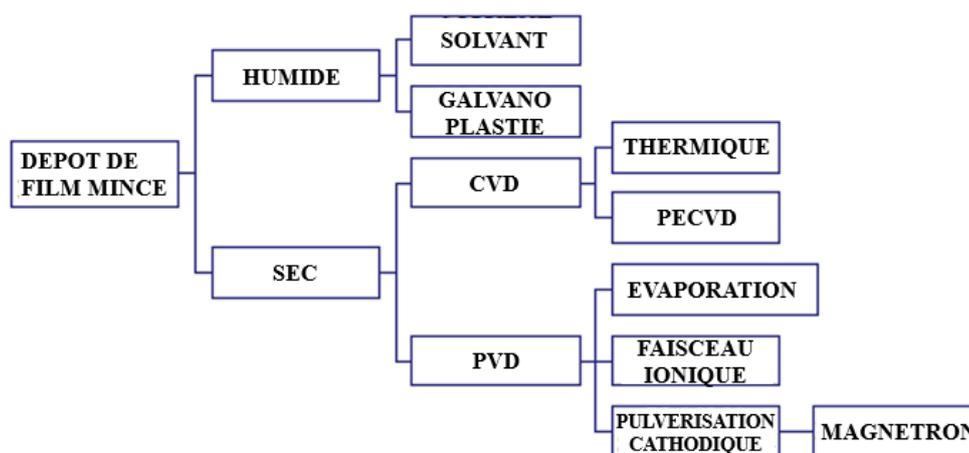


Figure 1-3 : diagramme résumant les technologies pour réaliser des dépôts de films minces inspiré de [5].

Les 2 familles majeures de dépôt par voie sèche (les dépôts par voie humide ne seront pas détaillés ici) sont : les dépôts par voie chimique, autrement appelés CVD (de l'anglais «

Chemical Vapor Deposition »), et les dépôts par voie physique, ou PVD (« Physical Vapor Deposition »). Ces dépôts en phase vapeur sont généralement réalisés sous vide afin de contrôler la composition de la vapeur.

Les dépôts de couches minces par PVD impliquent un procédé physique pour lequel des atomes se détachent d'une cible et se déposent par adsorption sur un substrat. Les dépôts ne nécessitent pas mais peuvent contenir des réactions chimiques. Au début du procédé, un vide secondaire est réalisé dans la chambre de dépôt ($< 10^{-5}$ mbar) puis la vapeur (gaz) correspondante aux matériaux à déposer est injectée dans la chambre. Cette vapeur se condense sur toutes les surfaces de la chambre, y compris le substrat. Les techniques de PVD les plus utilisées sont l'évaporation sous vide et la pulvérisation cathodique [6].

III.2. Principe du dépôt par voie physique (PVD)

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composée d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité.

Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le film. La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis depuis la cible. En effet, ceux-ci, lors de collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique en énergie potentielle aux atomes du gaz présent dans l'enceinte qui peuvent s'ioniser à leur tour [7]. De cette manière, un film mince de même nature que la cible est obtenu sur l'anode.

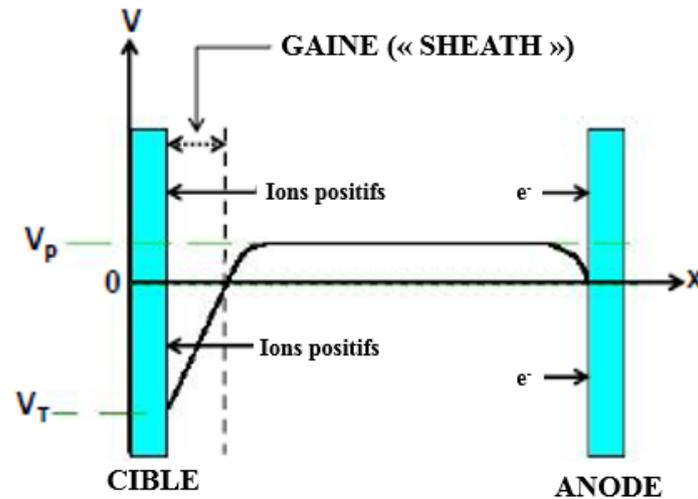


Figure 1-4 : schéma représentant la distribution de potentiel dans un montage de tube à décharge lumineuse [6]. V_T est le potentiel de la cible, V_P le potentiel du plasma.

La technique la plus basique appliquant le principe de la pulvérisation est la décharge lumineuse présentée dans la figure 1-4 [6].

Cette technique consiste en deux électrodes planes disposées face à face. Un claquage est créé grâce à une très forte différence de potentiel (plusieurs kV) entre la cible (cathode) au potentiel V_T et l'autre électrode reliée à la masse (anode). Une fois le plasma formé, les ions positifs sont accélérés en direction de la cible par la différence de potentiel du plasma et de la cible, $V_P - V_T$, au niveau de la gaine du plasma (« sheath »). Les électrons seront dirigés vers l'anode.

III.3. La technologie magnétron

Une avancée majeure a été réalisée par l'invention de la configuration magnétron en 1936 [8] et sa réalisation 30 ans plus tard. Elle consiste en une structure magnétique installée à l'arrière de la cathode. Ainsi un champ magnétique B est généré devant la cathode avec une orientation perpendiculaire au champ électrique E .

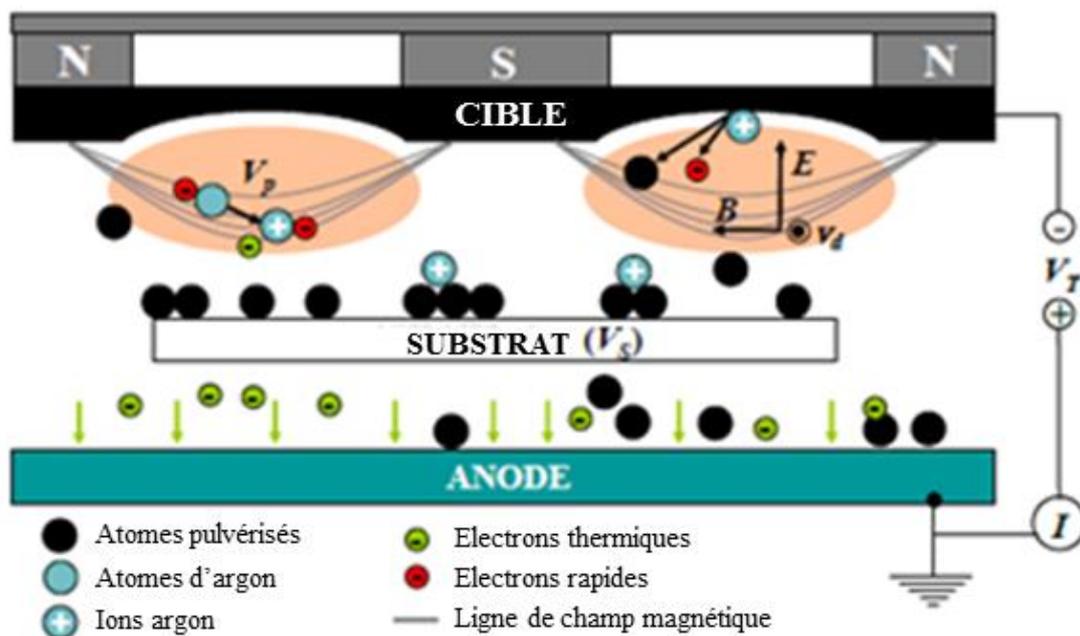


Figure 1-5 : schéma d'un magnétron planaire: les lignes grises représentent le champ magnétique formé par les aimants. Ce dernier confine les ions et les électrons et crée un plasma plus dense à proximité de la cible. [5]. Les aimants Nord et Sud sont représentés par N et S au sommet de la figure. Ils créent un champ magnétique représenté par des lignes de champs grises. V_P le potentiel plasma, V_T est le potentiel de la cible, V_S le potentiel du substrat.

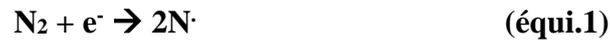
Le schéma d'une vue en coupe d'un magnétron est présenté figure 1-5. A la différence de la décharge luminescente classique, les électrons secondaires émis par la cible sont piégés devant celle-ci et réalisent un mouvement cycloïdal. Par rapport aux montages non-magnétron, les gains sont significatifs : des densités de plasma élevées sont maintenues avec des tensions de claquage de quelques centaines d'eV (contre plusieurs kV sans magnétron) et des pressions très faibles, jusqu'à 0.5 mTorr [9].

III.4. Elaboration de dépôts réactifs

La pulvérisation cathodique réactive a lieu pour des vapeurs contenant au moins 2 gaz, ayant chacun un rôle différent. Le gaz dit «réactif» réagira avec les atomes pulvérisés (dans le cas d'une forte affinité chimique entre le gaz et le métal [10]) ; par exemple le diazote N_2 permettra d'obtenir des nitrures alors que le dioxygène O_2 permettra d'obtenir des oxydes. Ce gaz ne peut être un gaz de pulvérisation car avec 14 et 16 unités de masse atomique (amu) respectivement pour l'azote et l'oxygène, il n'est pas compatible avec des éléments plus lourds contenus dans les cibles habituelles métalliques comme le titane (47 amu). Ainsi, un gaz inerte de pulvérisation, avec une masse atomique adéquate comme l'argon (40 amu), mélangé avec le gaz réactif est

indispensable. En général, la pression partielle du gaz réactif est bien plus faible que celle du gaz inerte [11]. Les molécules du gaz réactif sont activées via les collisions dans le plasma en formant ainsi des espèces réactives.

Dans le cas de l'azote réagissant avec le titane -cf. notre étude-, la molécule de gaz est d'abord dissociée dans le plasma :



Ensuite, la réaction chimique entre l'azote et les atomes métalliques de titane, $\text{Ti} + \text{N} \rightarrow \text{TiN}$ (équi.2) aura lieu sur n'importe laquelle des surfaces du substrat et de la chambre de dépôt, des parois et de la cible [12,13]. En fonction du débit de gaz réactif et/ou de la pression partielle de gaz réactif, deux régimes de pulvérisation cathodique peuvent se manifester. La transition entre eux est visible sur une courbe d'hystérésis comme celle de la figure 1-6, qui représente la pression partielle de gaz réactif en fonction du débit de gaz réactif tout en maintenant la puissance constante.

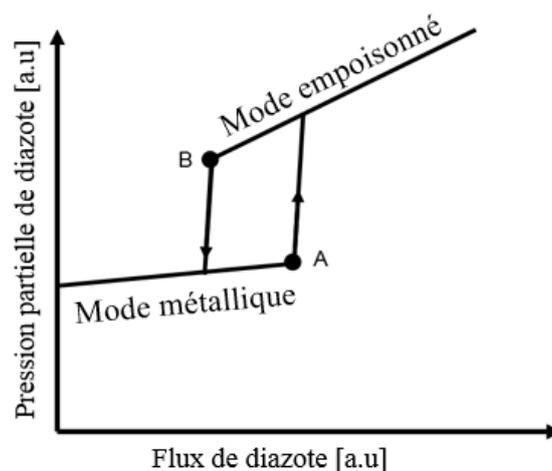


Figure 1-6 : représentation schématisée de l'hystérésis observée lors d'un dépôt réactif entre le flux et la pression en diazote.

Pour un faible débit de gaz réaction, une augmentation de celui-ci amène à une augmentation linéaire de la pression partielle du gaz réactif. Le film ainsi élaboré réagit pour créer le composé (pas nécessairement stœchiométrique) et pompe activement le gaz réactif. Cet effet de pompage actif est dénommé « l'effet getter ». Une faible pression partielle de gaz réactif est ainsi maintenue. La vitesse de formation du composé au niveau de la cible est inférieure à sa vitesse de pulvérisation cathodique, ainsi la cible reste principalement métallique, d'où le nom de mode/régime métallique (ou élémentaire).

Au point A de la figure 1-6, la quantité de gaz réactif dans le réacteur atteint le maximum pouvant être pompé par l'effet getter. Le film en croissance est presque saturé d'espèces réactives et il ne peut plus consommer de gaz réactif, de sorte que la moindre augmentation de débit entraîne une augmentation importante de la pression partielle. Comme de plus en plus de gaz réactif non consommé est disponible, une augmentation de la vitesse de formation du composé sur la cible se manifeste et la cible est couverte de ce composé. Cet effet est appelé « empoisonnement de la cible ». Du fait que le composé ait une vitesse de pulvérisation inférieure à celle du métal, la vitesse de dépôt est diminuée, l'effet getter est encore réduit et, par conséquent, la pression partielle du gaz réactif devient encore plus grande. La conséquence de ce processus auto-accélééré est une augmentation abrupte de la pression partielle.

Une fois la cible empoisonnée, la diminution du flux de diazote doit être suffisamment importante pour que le composé sur la cible puisse être enlevé (point B, effet d'hystérésis). Une fois ce point B atteint, la vitesse de pulvérisation va augmenter et le nettoyage de la cible va s'accélérer et une pression de diazote faible est de nouveau obtenue.

III.5. Magnétron à géométrie inversée : un procédé industriel innovant

La plupart des magnétrons ont une géométrie rectangulaire circulaire plane, le substrat étant placé en face de la cible. Ceux-ci ne conviennent que pour réaliser des dépôts sur une face d'un substrat planaire tel que des wafers. Cependant, ils ne sont pas adaptés pour des substrats de forme plus complexe tels que des forets de perçage, à moins que plusieurs cibles et / ou supports de substrats mobiles ne soient utilisés [14]. Ainsi, si en raison du poids et / ou de la dimension du substrat, celui-ci ne peut être mis en mouvement, alors la géométrie intrinsèque du magnétron doit être modifiée de manière à être conforme aux objets à revêtir. Une telle géométrie de magnétron spécifique se retrouve dans des cathodes creuses cylindriques, le plus communément connu sous le nom de magnétron cylindrique inversé (Inverted Cathode Magnetron, ICM). [15,16]

III.5.1 Principe de fonctionnement de l'ICM

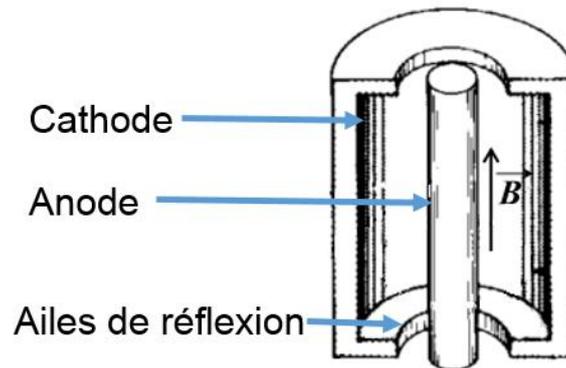


Figure 1-7 : schéma d'un magnétron cylindrique inversé. La cathode est cylindrique, constituée du matériau que l'on souhaite pulvériser. Dans cette configuration, l'anode est le substrat à revêtir et des ailes de réflexion permettent de confiner le plasma.

Dans un ICM, présenté sur la figure 1-7, le substrat est entouré par la cible, ainsi les atomes pulvérisés proviennent de toutes les directions, de sorte que le dépôt sur des objets cylindriques tels que des fils ou des objets de surface complexe est homogène. La chambre de dépôt elle-même est principalement constituée par la cible, avec pratiquement pas de parois conventionnelles reliées à la terre. Par conséquent, les atomes pulvérisés qui n'atteignent pas le substrat se redéposent sur la cible et, par conséquent, la perte de matière cible par dépôt sur les parois de la chambre est pratiquement éliminée. Des ailes de réflexion sont placées aux extrémités de la cathode pour refléter et confiner les électrons.

III.5.2 Un défi spécifique la géométrie ICM : énergie thermique emmagasinée par le substrat

Tout comme pour les magnétrons plans conventionnels, la performance des ICM (taux de pulvérisation, épaisseur et homogénéité du film, efficacité de consommation cible, la possibilité de déposer des composés isolants) les place comme de très bons candidats pour la réalisation de dépôt PVD de haute qualité. De plus, leur géométrie conforme fait des ICM la meilleure technologie pour le dépôt de couches minces autour de la circonférence de substrats cylindriques tels que des fils. Cependant, comme dans toute méthode de dépôt, plusieurs défis doivent être traités afin d'assurer la qualité du procédé. En plus des défis rencontrés classiquement sur un magnétron planaire (comme par exemple la stœchiométrie de dépôt réactif, le taux de dépôt, l'homogénéité de l'épaisseur), un défi majeur concerne l'énergie thermique emmagasinée par le substrat.

Les facteurs d'apport (ou de perte) d'énergie thermique du substrat lors d'un dépôt PVD sont les suivants :

- apport d'énergie par les porteurs de charge (électrons et ions). Ceci est particulièrement important dans le cas de pulvérisation cathodique car le substrat constitue l'anode et une partie du courant de retour est évacuée à travers elle.
- apport d'énergie par des neutres. Cela inclut à la fois la contribution des atomes pulvérisés qui forment ensuite le film mais aussi les atomes neutres dans le gaz.
- apport d'énergie lors des réactions chimiques exothermiques qui peuvent avoir lieu sur la surface du substrat. Si les réactions sont endothermiques, cette contribution a un effet de refroidissement.
- apport et perte d'énergie par rayonnement thermique.
- perte de chaleur par conduction dans le gaz ou dans le support de substrat.



Figure 1-8 : Photographie de la rupture d'un échantillon dans la chambre de dépôt par fluage, causée par l'énergie thermique stockée dans le fil [5].

Dans les ICM, en raison de leur géométrie fermée, les substrats sont souvent suspendus à l'intérieur de la chambre de dépôt et ne peuvent pas être refroidis via un circuit de refroidissement, ce qui peut facilement conduire à une température élevée du substrat. Bien que la morphologie du film mince et, par conséquent, ses propriétés soient améliorées par une température de dépôt accrue [17], il est possible de dépasser le seuil de défaillance du matériau imposé par le substrat lui-même [5]. La figure 1-8 met en évidence la déformation et rupture par fluage d'un substrat cylindrique constatées par Todoran et al. [5] sur un fil d'acier inoxydable de 2 mm de diamètre pour des temps de dépôt supérieurs à 2 minutes et pour une puissance de 750 W ou plus.

Les facteurs les plus importants pour le chauffage du substrat sont les particules chargées. Plusieurs solutions techniques ont été proposées pour réduire leur contribution.

L'une d'entre elles, proposée par Plaisted et al. [67], consiste en la polarisation croisée des deux anodes dans un magnétron planaire alimenté par courant alternatif. Ceci réduit significativement la charge et la localisation de l'énergie thermique sur le substrat.

Très souvent employée, il est possible de réduire significativement l'énergie thermique par polarisation du substrat avec une tension négative. En plus de fournir une assistance ionique améliorant les propriétés du film [68], ceci permet de repousser les électrons qui seraient autrement évacués à travers le substrat. Cette technique nécessite cependant de pouvoir polariser le substrat, ce qui peut être impossible dans des systèmes de dépôt continu.

Enfin, Todoran et al. [9] a utilisé des anodes auxiliaires polarisées positivement et placées de chaque côté de la chambre de dépôt comme le montre la figure 1-9. Cette polarisation positive va permettre d'absorber une partie des électrons thermiques via ces anodes et réduire ainsi la température de substrat, et ce même sur un ICM en courant continu. C'est cette technique qui est utilisé dans le cadre de cette étude.

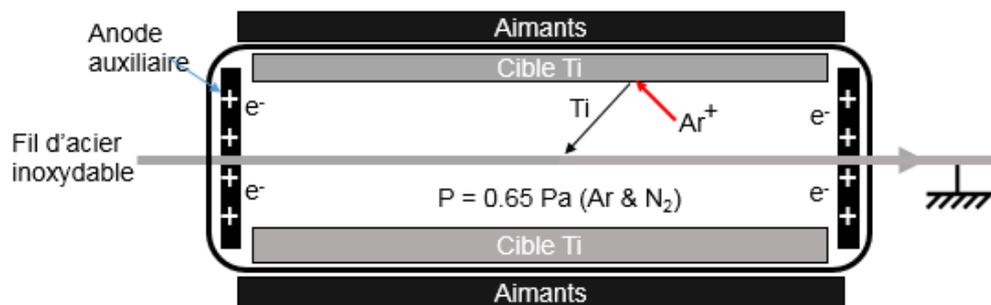


Figure 1-9 : schéma représentant la chambre de dépôt. Les anodes auxiliaires sont polarisées positivement et attirent les électrons.

La figure 1-10 met en évidence la différence de température du substrat avec et sans polarisation d'anode auxiliaire. D'une part, le régime stationnaire est atteint plus lentement dans le cas d'anode polarisée à 31.5 V, d'autre part, la température d'équilibre est réduite d'environ 200 °C.

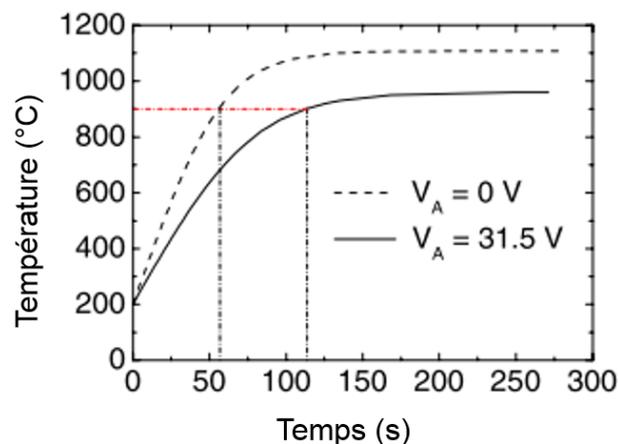


Figure 1-10 : la température du fil dans la chambre de dépôt est tracée en fonction du temps, avec ou sans polarisation V_A des anodes auxiliaires. Une diminution importante de la température est observée lors de la polarisation V_A des anodes [9].

III.5.3 Utilisation de substrat rugueux : effet d'ombrage

Malgré la géométrie optimale de la configuration ICM pour des substrats cylindriques, des effets d'ombrage dus à la rugosité du substrat peuvent subsister. Quand le substrat contient des marches ou des rayures, un dépôt homogène est difficile à obtenir : pendant le dépôt, les parties supérieures et les angles seront recouverts et cacheront ainsi les parties basses qui seront moins pulvérisées comme le montre la figure 1-11. Dans ces zones, des films d'épaisseur réduite, des porosités ouvertes et fermées peuvent être observés, ce qui réduit la conformité du dépôt appliqué sur le fil.

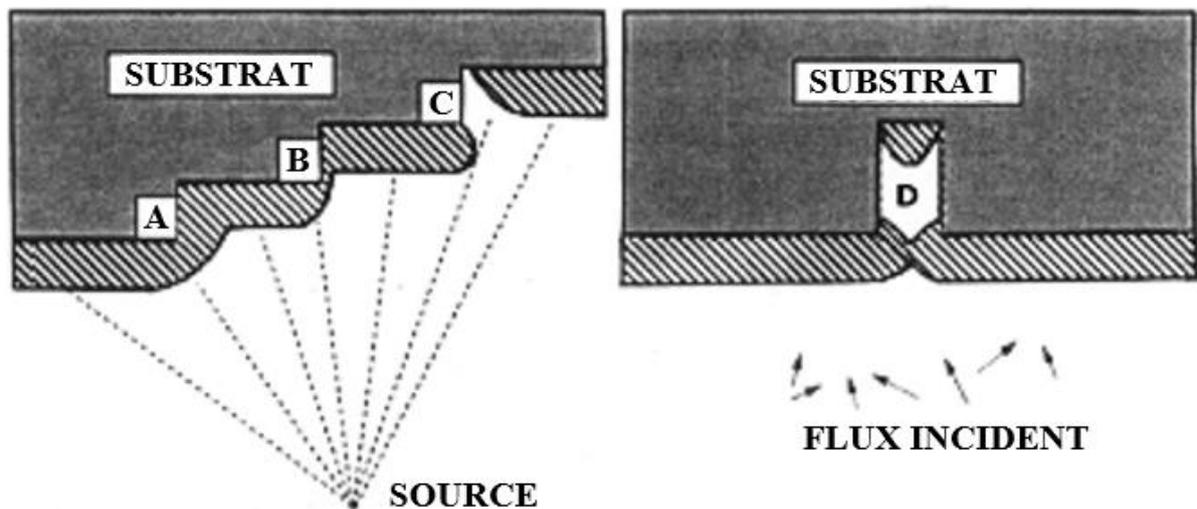


Figure 1-11 : recouvrement d'une surface rugueuse par un film mince : A) Recouvrement non uniforme, B) Recouvrement faible des angles, C) Absence de recouvrement d'un angle, D) Formation d'un pore de type keyhole, (ou tête d'épingle).

III.6. Morphologie des dépôts PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements obtenus par PVD se caractérise par des grains en forme de colonnes [18]. La forme des grains dépend notamment des variables suivantes : température du substrat, pression partielle de gaz neutre ou gaz réactif, énergie des ions bombardant la surface de dépôt en phase de croissance, épaisseur du dépôt. Des modèles rendent compte des effets des paramètres d'élaboration principaux sur la microstructure des dépôts.

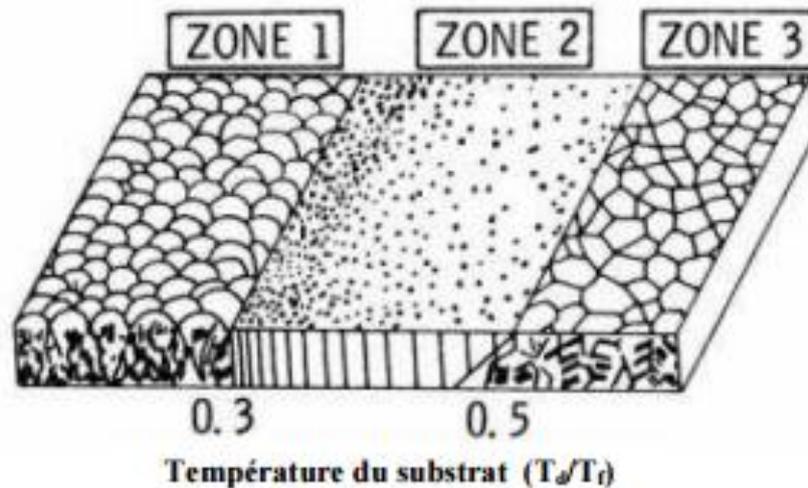


Figure 1-12 : modèle de zone de structure proposé par Movchan et Demchishin en 1969 [19]. T_d est la température du dépôt dans la chambre, T_f est la température de fusion du matériau déposé.

Un premier modèle de zones de structure (MZS) a été proposé par Movchan et Demchishin [19] présenté dans la figure 1-12, pour des couches épaisses ($> 10 \mu\text{m}$) élaborées par PVD. Ces zones ont été définies en fonction d'une température normalisée exprimé par le ratio $T_n = T_{\text{dépôt}}/T_{\text{fusion}}$. Les zones suivantes ont été définies :

- Zone 1 : cette zone se présente à basse température ($< 0.3 T_d/T_f$). Dans ce domaine, les effets d'ombrage dus aux rugosités du substrat sont prépondérants. En effet, la température étant très basse, la diffusion de surface est très faible ce qui amène à une compacité de la couche très faible. Les dépôts présentent une structure colonnaire de type "chou-fleur".
- Zone 2 : la température plus élevée favorise l'activation de la diffusion de surface. De ce fait, la taille de grains et la compacité augmentent. Cette zone est caractérisée par une structure colonnaire avec une surface plus lisse
- Zone 3 : les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions. Les films cristallisés dans cette zone possèdent des grains équiaxes.

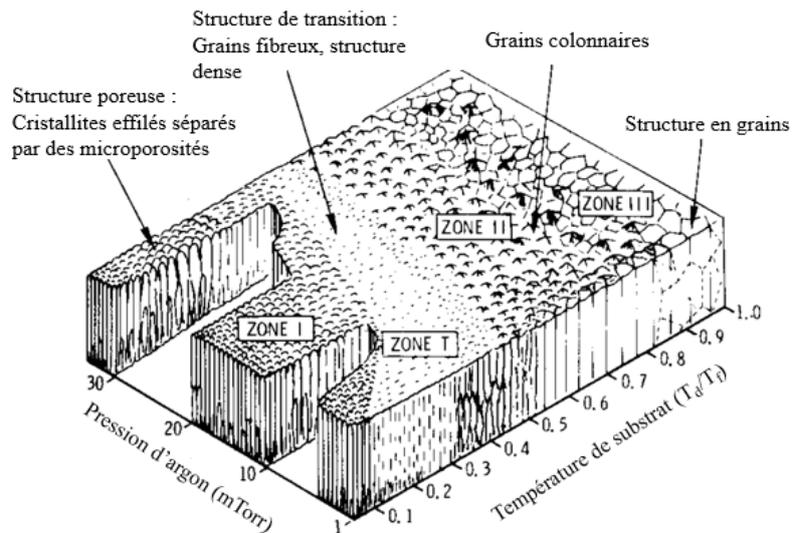


Figure 1-13 : modèle de zone de structure donné par Thornton en 1977, prise en compte de la pression d'argon et ajout d'une nouvelle zone T, d'après [20].

En 1977, Thornton [20] a développé une approche basée sur le modèle MZS (figure 1-13) pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique, en faisant varier la pression d'argon en fonction de la température T/T_f puis en observant les films au MEB en section transverse. Pour des pressions d'argon importantes, il a constaté les mêmes zones que Movchan et Demchischin. Cependant, pour des pressions d'argon inférieures à 30 mTorr, une zone supplémentaire a été observée, la zone T dite de transition. Cette zone se caractérise par des grains en forme de fibres arrangées d'une façon plus compacte que dans la zone I, les espaces vides autour des grains disparaissent alors. Cela est dû à l'activation de la diffusion des atomes dans les directions latérales, par l'augmentation de la température et la diminution de la pression d'argon [21].

Ce modèle de zone de structure est devenu un classique et est reproduit dans bon nombre d'ouvrages traitant des dépôts PVD.

Enfin, une récente étude menée par Anders [22] a amélioré le modèle de Thornton et propose celui de la figure 1-14. Les modèles précédents utilisaient des paramètres procédés pour rendre compte de la microstructure : la pression d'argon ou la température du substrat, facilement accessibles par l'expérimentateur. Ces paramètres sont très importants pour prédire la microstructure des films, puisque la pression d'argon rend compte de l'énergie cinétique des particules bombardant la surface du substrat [23] tandis que la température du substrat est une mesure indirecte de la température du film à sa surface, lors de l'élaboration [22]. Cependant, un tel choix est restrictif et ne peut tenir compte d'autres paramètres comme la tension de polarisation du substrat, pourtant d'importance cruciale. Ainsi, la température normalisée $T_h = T_{\text{substrat}}/T_{\text{fusion}}$ utilisée par Thornton a été modifiée, en ajoutant un terme supplémentaire incluant

les énergies potentielles des particules bombardant la surface (équation 1-1). Au même titre, la pression d'argon a été remplacée par le terme E^* (équation 1-2), comme étant la somme des énergies cinétiques des particules qui bombardent la surface de l'échantillon. Le diagramme d'Anders (figure 1-14) montre que malgré les abscisses et ordonnées modifiées, nous retrouvons le diagramme de Thornton pour des faibles énergies E^* (équation 1-2). Pour des fortes énergies cinétiques, la repulvérisation du substrat est prise en compte (zone rouge). De plus, l'axe vertical qui n'avait pas vraiment de sens dans les diagrammes de Thornton et Movchan, est ici décrit par le terme t^* , qui représente la vitesse de dépôt : celle-ci est importante à faible énergie, puis diminue et devient négative dans la zone de repulvérisation du substrat.

Équation 1-1 : T^* est une température normalisée définie comme la température T_h (utilisée par les modèles précédents) ajoutée à la somme des contributions potentielles sur le substrat. k est la constante de Boltzmann, E_{pot} représente l'énergie potentielle des particules α arrivant sur la surface (comme l'énergie d'ionisation ou de cohésion). J le flux de particule α et N_{moved} le nombre d'atome réarrangé à la surface.

$$T^* = T_h + \frac{1}{k} \sum_{\alpha} \frac{E_{pot,\alpha} * J_{\alpha}}{N_{moved,\alpha}} / \sum J \quad \text{équation 1-1}$$

Équation 1-2: E^* désigne la somme des contributions cinétiques allant sur le substrat, et remplace la pression d'argon du modèle de Thornton. E_{kin} représente l'énergie cinétique des particules α bombardant la surface, E_c l'énergie de cohésion. m_{α} la masse des particules α et m_s les atomes du film (en général $m_{\alpha} = m_s$)

$$E^* = \sum_{\alpha} \frac{E_{kin,\alpha}}{E_c} * \frac{m_{\alpha}}{m_s} J_{\alpha} / \sum J \quad \text{équation 1-2}$$

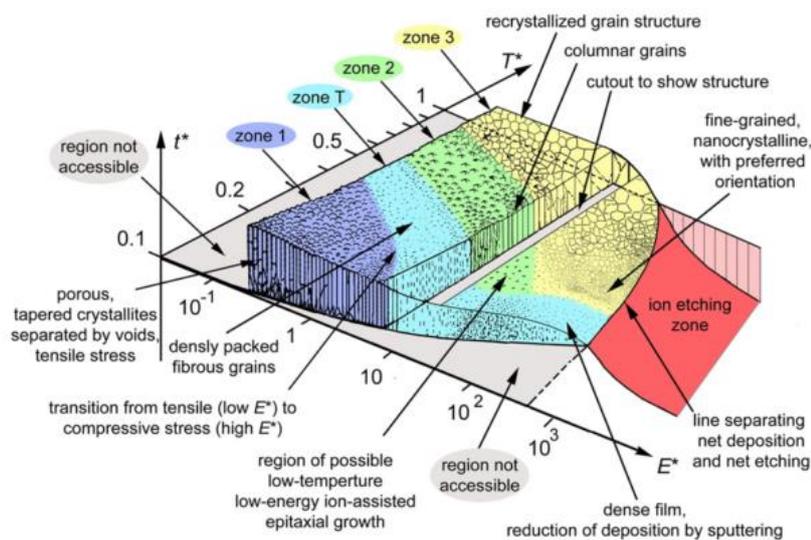


Figure 1-14 : modèle de zone d'Anders d'après [22].

IV. Le titane

IV.1. Généralités

Le titane comme élément chimique est connu depuis plus de 200 ans, mais c'est seulement depuis 1920 que ses propriétés réelles sont découvertes par Van Arckel et De Boer [24]. Le titane n'est pas réellement une substance rare car il se classe comme le neuvième élément le plus commun et le quatrième métal le plus abondant dans la croûte terrestre, dépassé seulement par l'aluminium, le fer et le magnésium. Le titane peut être allié entre autres avec du fer, de l'aluminium, du vanadium, du molybdène. Il présente deux variétés allotropique (voir tableau 1-3) : une phase noté α (hexagonale compacte), stable dans les conditions standard de température et pression et une phase noté β (cubique centrée), stable au-dessus de la température de transformation allotropique 882,5 °C.

Tableau 1-3 : Variétés allotropiques du titane.

Titane	α	β
Structure cristallographique	hexagonal compact	cubique centré
paramètres de maille (Å)	a = 2,9503	a=3,3132

Le tableau 1-4 montre une sélection de propriétés physiques importantes sur le titane α polycristallin très pur [25].

Les deux propriétés les plus importantes du titane sont sa haute résistance à la corrosion et un rapport résistance / masse volumique élevé (résistance spécifique). Dans son état non allié, le titane est aussi résistant que certains aciers, mais 45 % plus léger. Ainsi, il possède une place de choix dans les dispositifs et composants biomédicaux grâce à certaines de ses propriétés, comme un module élastique relativement faible, la bonne résistance à la fatigue, la formabilité, l'usinabilité, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité, comparativement à des alliages plus classiques en acier inoxydable et cobalt [25]. Il est aussi beaucoup utilisé dans l'aéronautique [26].

Tableau 1-4 : propriétés physiques du titane alpha poly-cristallin à 25°C.

Structure	Hexagonale compacte
Symbole de Pearson	hP2
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$
Paramètre de maille	$a = 0.295 \text{ nm}, c = 0.468 \text{ nm}, c/a = 1.587$
Conductivité thermique [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	14.99
Résistivité électrique [$10^{-9}\Omega\cdot\text{m}$]	564.9
Module de Young [GPa]	115
Coefficient de poisson	0.33

Cependant, la faible dureté du titane entraîne une usure des surfaces et la libération de débris qui font partie des principaux problèmes liés aux dispositifs biomédicaux implantés et peut conduire à un remplacement précoce des pièces implantées et la souffrance des patients [27,28].

Afin d'améliorer les propriétés chimiques et mécaniques des composants de titane, le traitement des surfaces est nécessaire [29].

IV.2. Les films minces de titane : applications et propriétés

En plus des utilisations dans le biomédical afin d'optimiser les surfaces, les films de titane sont beaucoup utilisés dans la microélectronique : la technologie d'intégration à grande échelle (Very-Large-Scale Integration, VLSI) et les dispositifs à base de système Micro Système ElectroMécanique (MEMS) [30,31]. Ils sont utilisés comme bolomètres dans les capteurs infrarouges [30], les capteurs de surface supraconducteurs dans les microcalorimètres et les détecteurs de lumière [32]. Nous verrons par la suite que les dépôts titane sont aussi beaucoup utilisés comme couche d'adhérence dans d'autres domaines d'applications.

Les propriétés des couches minces de titane déposées par PVD dépendent fortement de leur caractéristique microstructurale telles que la morphologie du grain, la texturation et la porosité. Il est alors possible d'adapter ces propriétés par la modification des paramètres d'élaboration.

La température de substrat joue un rôle majeur sur la microstructure de films de Ti déposés par PVD [33]. En dessous de 100 °C, sur des surfaces refroidies à l'azote liquide [34], des films de Ti amorphes sont obtenus. A partir de 100 °C, comme le montre la figure 1-15, les dépôts cristallisent sous la forme α avec une orientation préférentielle (002) à basse température et une orientation préférentielle (101) à partir de 400 °C. Au-delà de 400 °C, la taille de grain augmente [35], une morphologie colonnaire très fine est obtenue entre 450 °C et 740 °C alors que de

grosses colonnes ont été observées entre 850 °C et 883 °C. A partir de cette température de 883 °C, du titane β est aussi observé.

La pression d'argon et la tension de polarisation ont été étudiées par Naoe et al. [36] sur les films de Ti. En fonction de ces paramètres, des films de Ti- α avec des orientations (01-10), (0002) ou (01-11) peuvent être obtenus.

La réduction de la pression d'argon réduit la cristallinité et l'orientation (0002), mais produit une surface lisse et une morphologie dense. L'application de la tension de polarisation a aussi diminué la cristallinité et a développé les orientations (01-10) et (01-11) tout en obtenant un dépôt lisse avec une morphologie dense.

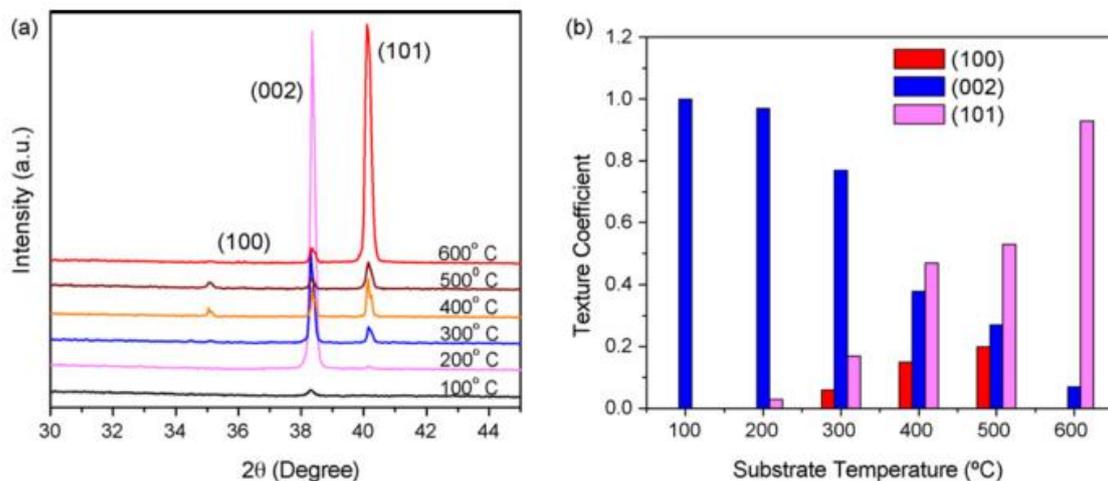


Figure 1-15 : (a) diffractogramme de films de titane déposés sur du silicium pour différentes températures de substrat. (b) coefficient de texture de ces mêmes échantillons, d'après [35].

V. Le nitrure de titane

V.1. Généralités

Il existe de très nombreuses applications pour les films de nitrure de titane.

Le premier domaine d'application des dépôts TiN est la mécanique et reste un domaine important d'application, le but étant d'augmenter la durée de vie des outils de coupe et de formage et leur performance de travail. Ces outils sont ainsi généralement revêtus d'une couche protectrice de TiN de façon à améliorer la résistance à l'usure et à l'abrasion [37], la dureté [38] la stabilité chimique [39], la coefficient de frottement [40] et la conductivité thermique afin d'évacuer plus rapidement la chaleur.

Le nitrure de titane est aussi très couramment utilisé en microélectronique où la miniaturisation des dispositifs électroniques à des dimensions nanométriques nécessite l'emploi de barrières de diffusion. En effet, la métallisation des circuits intégrés et des transistors MOS (Metal Oxyde Semiconductor) est généralement assurée par des dépôts d'aluminium et de cuivre [41], du fait de leur excellente conductivité électrique et de leur bonne adhérence sur SiO₂. Afin d'empêcher la diffusion entre ces métaux et le silicium, lors de l'élaboration ou de l'utilisation, il est nécessaire d'intercaler une barrière anti-diffusion constituée en général de nitrure de métaux réfractaires [42,43]. De par sa très bonne conductivité électrique, son adhérence et sa stabilité chimique, le nitrure de titane est un matériau idéal [44]. Ces propriétés sont également exploitées dans la conception d'autres dispositifs électroniques comme les électrodes de grilles dans les transistors MOS, les diodes Schottky à faible barrière de potentiel et bien d'autres applications où le silicium est utilisé comme substrat. [45]

Il convient également de citer l'utilisation du nitrure de titane comme barrière anti diffusion gazeuse pour les enceintes à ultravide où les dépôts de TiN permettent de réduire la perméabilité à l'hydrogène et améliorer ainsi le vide limite [46].

Enfin, les propriétés optiques du TiN sont exploitées pour la transmission sélective de la lumière [47] mais aussi pour des raisons esthétiques et décorative. Le nitrure de titane stœchiométrique étant de couleur jaune dorée, il est répandu en bijouterie où il remplace l'or [48]. Sa haute résistance aux rayures et à la corrosion sont des atouts supplémentaires [49].

Ce large éventail d'application provient du fait que le nitrure de titane est un matériau de la famille des céramiques qui possède des propriétés caractéristiques aussi bien des composés covalents (température de fusion et dureté élevées) que des métaux (conductivités thermique et électrique élevées). A titre de comparaison, les propriétés de l'acier inoxydable sont aussi présentées dans le tableau 1-5.

Tableau 1-5 : principales propriétés physico-chimique du nitrure de titane et de l'acier inoxydable 316L.

Propriété	Nitrure de titane	Acier inoxydable 316L
Structure cristalline	c.f.c (structure NaCl)	c.f.c
Paramètre de maille (nm)	0,4241	0,3595
Point de fusion (°C)	2950	1440
Densité	5,22	7,9
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	19,2	15
Résistivité électrique (μΩ.cm)	20	75
Dureté Vickers (HV)	2400	250
Module d'élasticité (GPa)	251	200

V.2. Diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N

Le diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N est représenté sur la figure 1-16. Nous retrouvons tout d'abord la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ à 882 °C, et l'effet Béta-gène de l'azote à faible fraction atomique. Plusieurs phases stables existent à basse température, en fonction de la fraction d'azote. La solubilité de l'azote dans le titane- α à basse température est d'environ 3% atomique. Au-delà, le composé Ti_2N est formé ainsi que le composé δ' jusqu'à 41% at. d'azote. Le TiN est stable et possède un grand domaine d'existence, allant de 30% at. (à 1000 °C) jusqu'à 55 % at., ce qui correspond à une variation de stœchiométrie de $TiN_{0,4}$ à $TiN_{1,2}$ [50]. Les dépôts élaborés par PVD ne sont pas nécessairement à l'équilibre et en théorie permettent d'obtenir des phases métastables présentant des stœchiométries différentes de celles suggérées par le diagramme d'équilibre de phases. Cependant Hulten a remarqué que pour des dépôts fortement sur-stœchiométriques, de rapports $N/Ti > 1,2$, l'azote n'est pas intégré à la structure cristallographique mais plutôt sous forme de bulles de N_2 au niveau des joints de grains [51]. A noter que Smith et al. [47] sont parvenus à obtenir des nitrures de titane $TiN_{1,3}$ en utilisant un bombardement d'ion d'azote lors de dépôt à arc, ce qui laisse penser qu'une ionisation plus importante pourrait permettre l'élaboration de dépôts de nitrures de titane contenant plus d'azote.

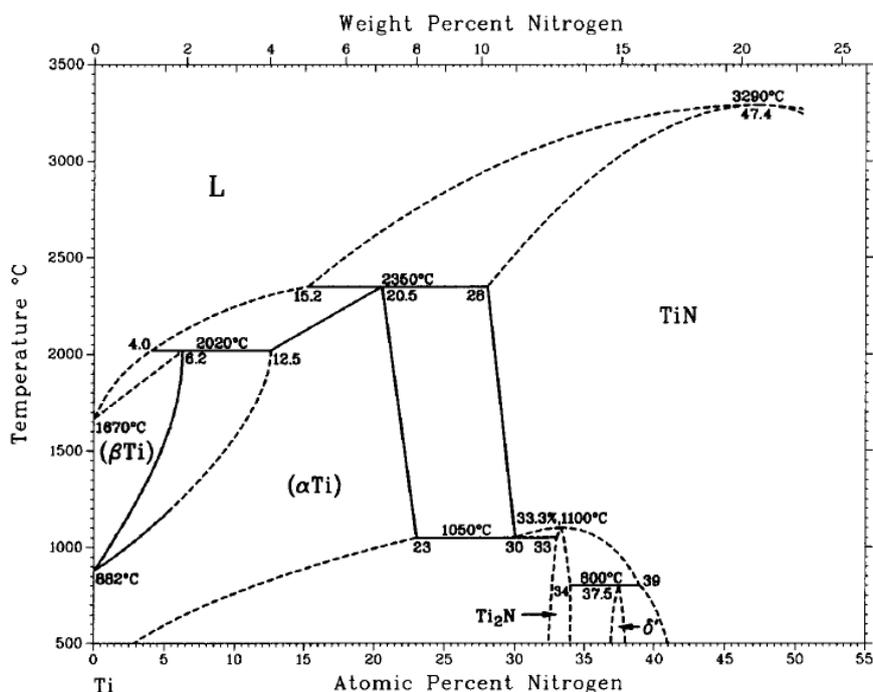


Figure 1-16 : diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N [50].

V.3. Structure cristalline

Le nitrure de titane cristallise dans un système de type NaCl [52] : les atomes de titane forment un réseau cubique à face centrée et les atomes d'azote sont localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre de la maille, voir figure 1-17). Son groupe spatial est le $Fm\bar{3}m$ (225) et son paramètre de maille vaut 0,4241 nm, pour le TiN stœchiométrique.

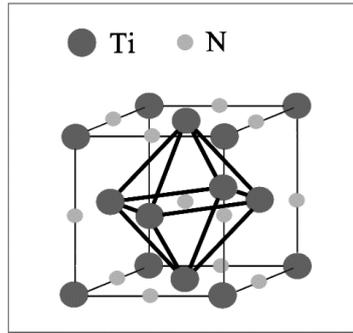


Figure 1-17 : réseau cristallin du TiN.

Un paramètre de maille légèrement éloigné de cette valeur de référence est caractéristique d'une modification de la stœchiométrie du TiN. En effet, certains auteurs évoquent un paramètre de maille maximal pour le TiN stœchiométrique et une diminution du paramètre de maille aussi bien en présence d'un excès d'azote que de titane [39,50], comme l'indique la figure 1-18 ci-dessous.

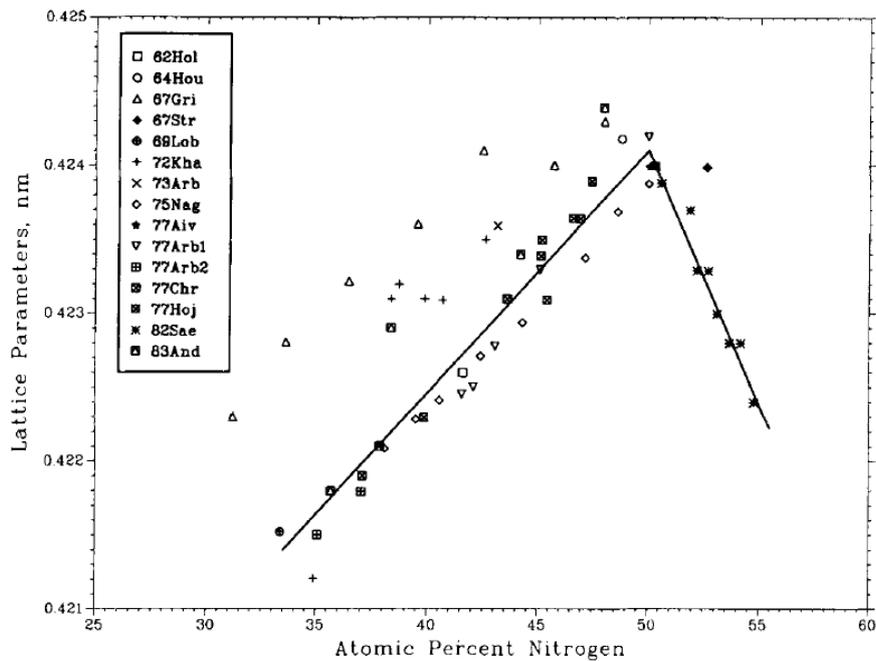


Figure 1-18 : variation du paramètre de maille du TiN en fonction du pourcentage atomique d'azote [50].

Chaque série de point ont été obtenues par DRX à température ambiante.

V.4. Propriétés mécaniques du nitrure de titane

Grâce aux liaisons covalentes, Le TiN possède des propriétés mécaniques très intéressantes, en particulier une dureté et un module de Young particulièrement élevés [53,54]. La dureté d'un matériau représente sa résistance à la pénétration par un autre matériau, tandis que le module de Young traduit la rigidité, c'est-à-dire la résistance à la déformation élastique d'un matériau soumis à une contrainte mécanique.

De manière générale, dans le cas des films minces, les valeurs de module de Young et de dureté sont inférieures à celle du matériau TiN massif (350 à 550 GPa en fonction de la densité relative [55,56]),

- le film mince TiN produit par PVD comporte des porosités intercolonnaires, de sorte que la densité du film ne peut pas être aussi élevée que le matériau TiN massif ;
- la microstructure des revêtements TiN est constituée de grains polycristallins généralement colonnaires et les joints de grains ont tendance à diminuer le module de Young des revêtements.

V.4.1 Effet de la stœchiométrie sur la dureté

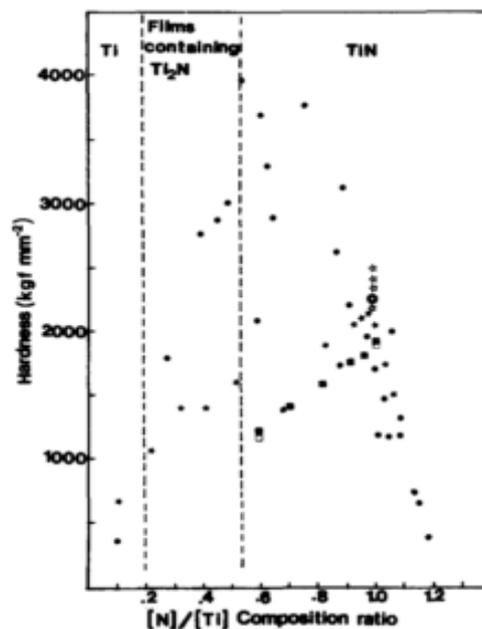


Figure 1-19 : évolution de la dureté en fonction de la stœchiométrie du dépôt, compilation de résultats réalisés par Sundgren [57]. Le maximum est atteint pour $N/Ti \approx 0,95$.

L'influence de la stœchiométrie de film de nitrure de titane, ie. le rapport N/Ti, sur la dureté a été de nombreuses fois étudiée [58–61]. Alors qu'un consensus existe pour les films

riches en azote ($N/Ti > 1$), avec une diminution rapide de la dureté du revêtement associée à cette sur-stœchiométrie comme le montre la figure 1-19, des contradictions subsistent pour les dépôts faibles en azote ($N/Ti < 1$).

Schiller et al. [59] ont rapporté que la dureté du TiN_x atteignait une valeur maximale de 30 GPa pour un rapport N/Ti de 0,6 et diminue jusqu'à 20 GPa à la composition stœchiométrique. Sundgren a indiqué que la dureté de TiN_x augmentait rapidement à mesure que la teneur en azote dans le revêtement augmentait et atteignait une valeur maximale de 22 GPa légèrement avant la composition stœchiométrique. Sproul [61] indique que la modification du rapport N/Ti peut jouer sur la dureté de deux manières :

- par la présence de lacunes d'azote ou de titane, ce qui a un faible effet sur la dureté (variant entre 30 et 33 GPa).
- par la modification de la texture du film qui a un effet prépondérant sur la dureté.

V.4.2 Effet de la texture des dépôts sur la dureté

Contrairement au module de Young, la dureté des couches minces de TiN est favorisée par la texture (111) [54]. La figure 1-20 met en évidence l'évolution de la dureté en fonction de la texture. Un coefficient de texture (CT) est proposé par Chou et al. , comparant ainsi les aires sous les pics DRX (111) et (200) :

$$CT = \frac{I(111)}{I(111) + I(200)} \quad \text{Équation 1-3}$$

Plus le TiN est texturé dans la direction (111), plus sa dureté est élevée (voir figure 1-20a). Les auteurs justifient ce résultat par des considérations sur la structure cristalline de type NaCl du TiN . En effet, d'après ces mêmes auteurs, la texture (111) est favorisée par l'épaisseur du dépôt, ce qui explique que la dureté suive la même tendance en fonction de l'épaisseur (voir figure 1-20b). Ainsi, la dureté atteint une valeur maximale pour une épaisseur de dépôt d'environ 1 μm .

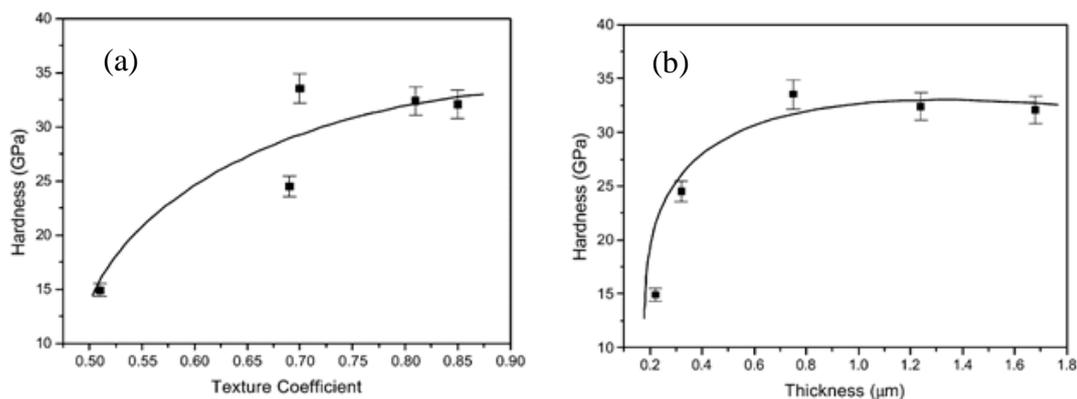


Figure 1-20 : variation de la dureté du TiN avec (a) la texture (111) et (b) l'épaisseur du dépôt [54].

V.4.3 Eléments d'addition et architecture sur la dureté

L'influence des éléments d'addition dans les dépôts de TiN sur la dureté a aussi été étudiée [62]. La figure 1-21 montre la mesure de dureté lors d'un essai d'indentation sur des dépôts TiN et TiCN, pour différentes teneurs en carbone (0 à 50 % at.). Alors que la dureté de TiN est aux alentours de 30 GPa, la dureté de TiCN est variable en fonction du pourcentage atomique de carbone : une dureté maximale légèrement supérieure à 40 GPa est obtenue pour les films TiCN contenant 2.8 % at. de carbone. Au-delà, celle-ci diminue rapidement. Des effets similaires sur la dureté ont été rapportés pour des dépôts TiAlN [63] et TiSiN [37]

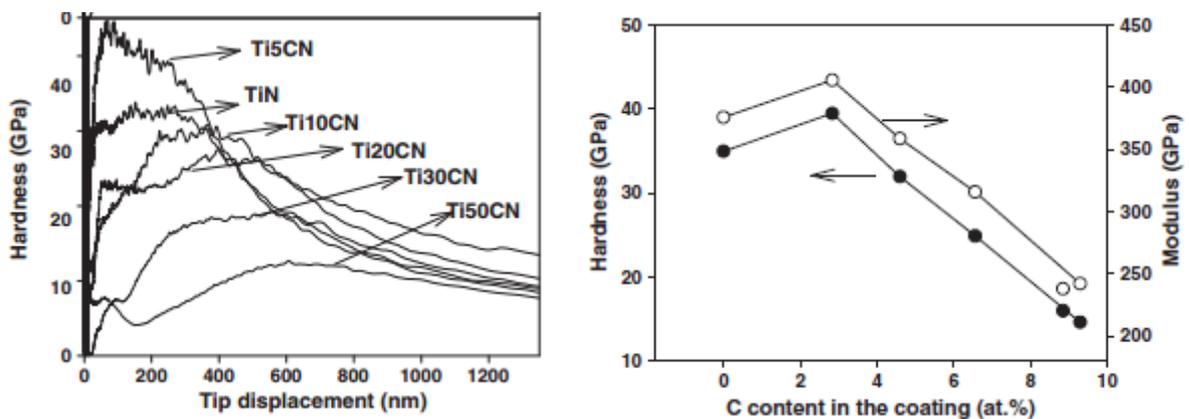


Figure 1-21: variation de la dureté du TiN en fonction de la teneur en carbone dans le dépôt d'après [62].

Enfin, l'effet de l'architecture des dépôts a aussi été rapporté. Les dépôts multicouches TiN/Ti (ou bien TiN/CrN [64] et TiN/TiAlN [65]) sont particulièrement efficaces avec des épaisseurs de couches de TiN et Ti proches du nanomètre : par exemple, des dépôts Ti/TiN de période 20 nm ont une dureté d'environ 15 GPa quand une dureté de 25 GPa est obtenue pour une période de 2.5 nm. Les interfaces permettent dans ce dernier cas de limiter le mouvement des dislocations couplé à une faible taille de grain (effet Hall-Petch).

V.5. Effet des paramètres d'élaboration PVD sur l'orientation préférentielle des dépôts TiN

Les dépôts TiN issus de la voie PVD sont connus pour développer une structure colonnaire [20] et pour être très texturés [66]. Autrement dit, pendant leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent de manière à constituer un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. A l'instar de la morphologie, la texture est fortement influencée par les

conditions de dépôts (procédé d'élaboration, température, pression des gaz, tension de polarisation) [67,68].

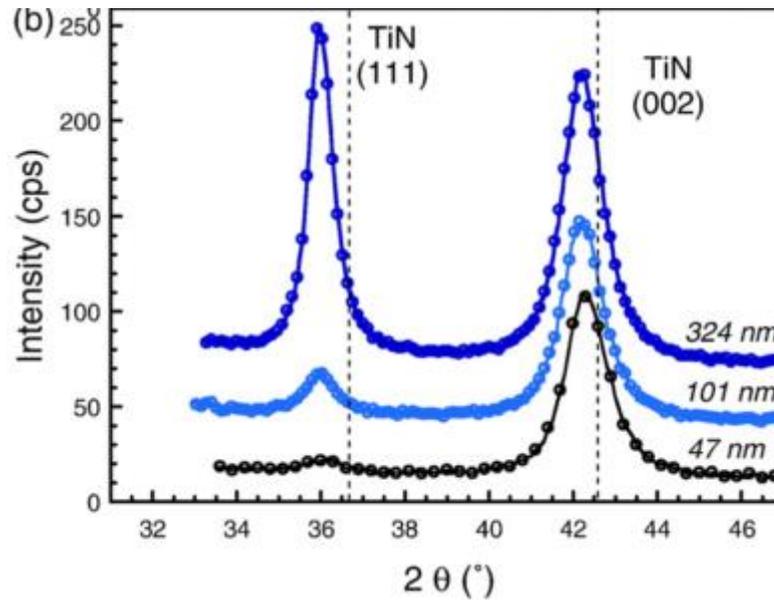


Figure 1-22 : diffractogrammes de films TiN réalisés par DIBS (Dual Ion Beam Sputtering) à l'ambiante, pour 3 épaisseurs d'après [66].

De manière générale, les dépôts TiN sont très souvent orientés suivant la direction $\langle 111 \rangle$, et ceci s'accroît avec l'épaisseur des dépôts [66] comme le montre la figure 1-22, où le pic associé à l'orientation (111) du TiN devient plus important que celui de l'orientation (002) pour des dépôts supérieurs à 100 nm. De même, l'augmentation de la puissance du magnétron s'accompagne aussi d'une diminution de la texture {001}.

Cependant, il est possible de limiter la texture (111) en augmentant la mobilité superficielle des particules (via la température [69] (voir figure 1-23a) ou la tension de polarisation du substrat [68,70,71]) ou bien en augmentant le rendement d'ionisation (via le potentiel de la cathode, figure 1-23b).

De même, la composition du mélange gazeux [72] peut modifier la texture de (111) avec un mélange Ar:N₂ à (001) avec un mélange He:N₂.

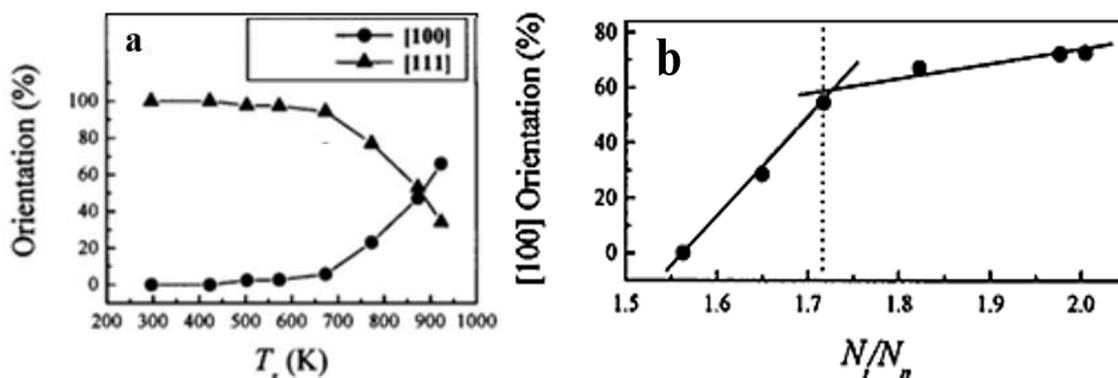


Figure 1-23 : (a) effet de la température de substrat T_s et (b) du rendement d'ionisation N_i/N_n (N_i étant la densité d'ion, et N_n la densité d'atome du gaz) sur l'orientation préférentielle du TiN d'après [68].

Tandis que nous avons listé les paramètres d'élaboration pouvant modifier l'orientation cristallographique, les mécanismes physiques régissant le type de texture rencontré dans les dépôts PVD sont restés inexplicables jusqu'aux travaux de Pelleg et al. [69], qui ont modélisé l'orientation cristallographique des revêtements PVD à partir de la compétition entre énergie de surface et contraintes résiduelles (nous verrons que ce modèle est aujourd'hui critiqué).

Dans les processus de germination-croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle primordial. Le matériau en formation s'oriente systématiquement de manière à minimiser son énergie de surface, et se place donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses. Par ailleurs TiN cristallise dans le système cubique à faces centrées type NaCl : les plans les plus denses sont donc les plans {100}. Les dépôts devraient donc s'orienter principalement dans la direction $\langle 100 \rangle$. Comment alors expliquer la texture (111) que les dépôts PVD développent si souvent?

D'après Pelleg et al. , ce phénomène est dû à la contribution des contraintes internes qui contrecarre l'effet de l'énergie de surface sur l'orientation au sein du dépôt. En effet, les dépôts PVD sont soumis, dans la plupart des cas, à de fortes contraintes en compression de plusieurs GPa et les plans soumis à une contrainte minimale sont les plans {111}. Dès lors ces auteurs concluent que si les contraintes internes sont trop importantes, ce sont elles qui contrôlent l'organisation cristalline du dépôt en croissance et celui-ci s'orientera dans la direction (111). Dans le cas contraire, c'est l'énergie de surface qui la gouverne et le dépôt adopte alors une texture (100). Ainsi, les textures (111), souvent rencontrées dans la littérature, traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts [69].

Cependant, ce modèle est aujourd'hui beaucoup discuté. Abadias [66] a montré que les contraintes mesurées dans les grains orientés (111) sont supérieures à celles mesurées dans les

grains orientés (001) : l'orientation privilégiée n'est donc pas celle qui minimise les contraintes internes, ni celle qui minimise l'énergie de surface, ce qui est en totale contradiction avec le modèle de Pelleg. De plus, il existe de nombreux travaux qui rapportent le rôle primordial des mécanismes cinétiques, liés à l'anisotropie dans la mobilité des atomes adsorbés [68,71–73]. Fort de ces travaux sur l'importance de la cinétique sur la microstructure et l'orientation des dépôts de TiN, Mahieu et Depla en 2009 [74] proposent une modélisation basée sur la mobilité des adatoms, qui est fonction des différents flux de particules (ions, neutres, électrons...) allant sur le substrat.

V.6. Adhérence et comportement à la fissuration

Les films TiN sont généralement appliqués sur des substrats relativement souples pour améliorer les performances et la durabilité mécanique de la surface. Etant donné que ces revêtements sont habituellement fragiles, la durée de vie des composants est limitée par la défaillance des films, qui est principalement causée par des contraintes résultant de la charge de contact en service ou la mauvaise adhérence du dépôt.

V.6.1 Adhérence des dépôts TiN

L'adhérence des dépôts PVD est une problématique majeure car la présence de contraintes compressives au niveau de l'interface entre le substrat et le dépôt est souvent rapportée dans les dépôts PVD, qui abaisse considérablement l'adhérence du dépôt [75–77].

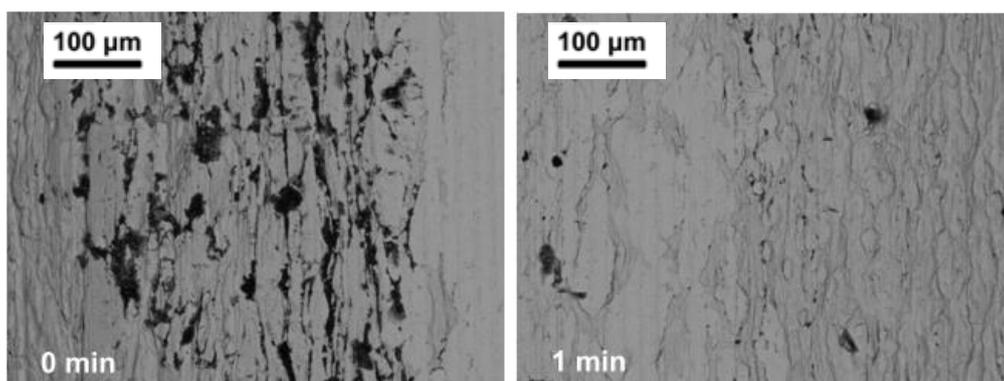


Figure 1-24 : images MEB de fils d'acier inoxydable 316L, (a) non nettoyé et (b) nettoyé 1 min par un plasma micro-onde, d'après [5].

Dans le but d'optimiser l'adhérence des dépôts PVD élaborés sur des fils, A.Todoran a constaté lors de ses essais qu'un nettoyage plasma du substrat avant le dépôt permet d'améliorer l'adhérence des films minces [5]. L'amélioration de l'adhérence est due à l'élimination des

déchets organiques sur la surface du substrat, phénomène particulièrement visible sur la figure 1-24, mais aussi à l'élimination d'une partie de l'oxyde natif sur le substrat et d'une modification de la composition et la morphologie de surface après nettoyage, causée par la pulvérisation préférentielle [78].

Greene et al. [79] ont étudié l'adhérence de dépôt TiC déposé sur un acier et ont constaté que la composition chimique à l'interface était d'une grande importance. En ajoutant de l'oxygène au gaz de pulvérisation cathodique au début du processus de dépôt, une amélioration de l'adhérence a été mesurée : ceci est dû à un gradient mixte à l'interface, avec différentes phases solubles comme des intermétalliques ou une intercouche d'oxycarbure de titane TiCO. De la même manière, la température de substrat peut aussi augmenter l'adhérence, en favorisant la diffusion entre film et substrat pendant la croissance de dépôt TiN [78]. À partir de 400 °C sur un acier carbone, la décomposition des oxydes passifs Fe_2O_3 et Fe_3O_4 en FeO au niveau de l'interface métal/dépôt permettent une meilleure adhérence.

Cependant, la nature du substrat et celle du dépôt joue un rôle important sur ces mécanismes puisque l'effet inverse a été retrouvé sur des dépôts de titane pur sur de l'acier carbone, avec la formation d'une mince couche de TiC à l'interface titane-acier pour des températures $>400^\circ C$ qui cette fois nuisent à l'adhérence du dépôt. La composition au niveau de l'interface substrat/film est donc cruciale quant à la qualité de l'adhérence du dépôt.

Dans cette optique, l'effet d'une « couche d'adhérence » ou « intercouche » a été étudié de nombreuses fois. Ceci correspond à un dépôt situé entre le dépôt souhaité (dans notre cas TiN) et le substrat permettant, entre autre, d'améliorer significativement l'adhérence de dépôt TiN [80]. Dans le cas d'une intercouche de titane, plusieurs effets positifs ont été rapportés :

- le titane étant un métal réactif, cette couche peut dissoudre des contaminants de surface résiduels tels que des oxydes,
- minimiser les gradients de contrainte à l'interface en adaptant mieux les propriétés mécaniques du substrat et du film [81],
- réduire les contraintes résiduelles dans le film final TiN [82].

L'épaisseur de l'intercouche de titane doit rester du même ordre de grandeur que celle du TiN ou inférieure, puisqu'une diminution de l'adhérence et une augmentation de l'usure d'un film mince de TiN est observée si l'intercouche de titane est d'épaisseur plus importante [83], à cause de la répartition des contraintes au sein du dépôt dans cette configuration.

Enfin, l'effet du bombardement ionique obtenu par la polarisation négative du substrat a aussi des effets positifs sur l'adhérence :

- Le bombardement ionique améliore la diffusion, ce qui facilite l'apparition de plus de sites de germination, conduisant ainsi à des films plus fins, plus compacts et plus adhérents.
- une re-pulvérisation préférentielle des atomes faiblement liés peut se produire, de sorte que le film soit constitué d'atomes mieux liés [84].
- la morphologie du film peut être modifiée par une redistribution induite par la pulvérisation cathodique du matériau de revêtement [85] et densifier significativement une morphologie colonnaire poreuse [86].
- la diminution des contraintes internes dans le dépôt [87]

Ainsi, l'augmentation de la tension de substrat de 0 à -70 V conduit à une adhérence de film accrue [61,86,88].

V.6.2 Fissuration des dépôts TiN

En fonction des dépôts réalisés et des substrats à revêtir, différents modes de fissuration sont rencontrés, modifiant directement la résistance et la durabilité mécanique des dépôts TiN. Le comportement mécanique des films TiN et leur résistance à la fissuration sont particulièrement influencés par les paramètres suivants : la dureté du substrat, l'épaisseur du revêtement et le champ de contrainte appliqué à la surface du film. [89]

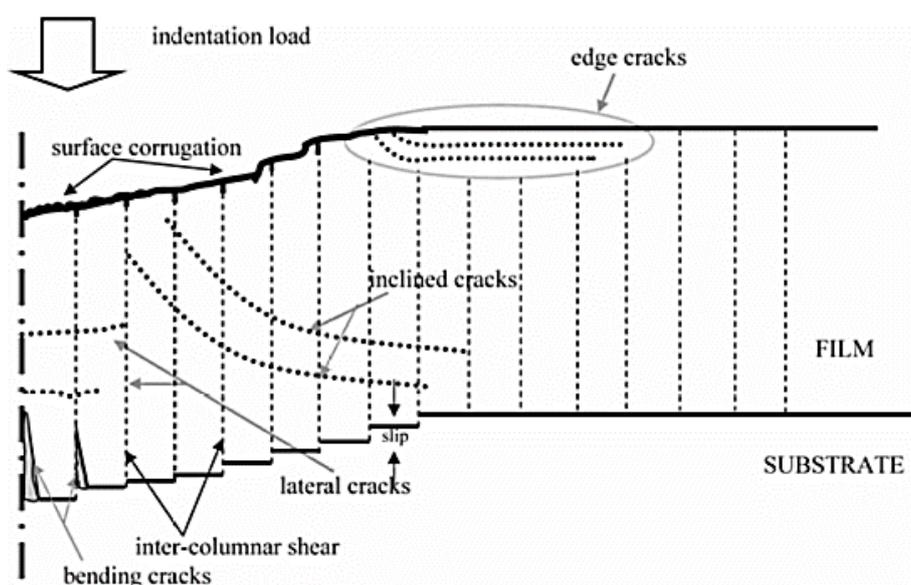


Figure 1-25 : schéma des différents modes de fissuration d'un film TiN selon [62].

Yong Sun [62] indique que la fissuration des films de TiN colonnaire peut être divisée en deux types de comportements différents comme l'illustre la figure 1-25 :

- Dans le cas de films minces sur des substrats durs, l'influence de la microstructure est primordiale et les fissures apparaîtront entre les colonnes (« bending cracks » et « inter-columnar shear »)
- Dans le cas de films épais sur des substrats mous, les fissures semblent être entraînées par le champ de contrainte appliqué et ne dépendent pas de la nature colonnaire du dépôt (« edge, lateral cracks » et « inclined cracks »).

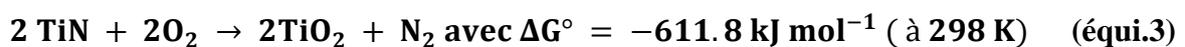
L'influence combinée de l'épaisseur du dépôt et de la dureté du substrat est quelque peu contre-intuitive. Pour une contrainte donnée, la déformation plastique dans un substrat dur sera faible et les déformations et les dommages consécutifs dans le film, qui se conformera géométriquement au substrat déformé, seront faibles. A épaisseur de film constante, un substrat plus souple se déformera plus fortement et causera des dommages plus importants dans le revêtement. Ainsi, pour compenser, un film plus épais pour le substrat plus souple permettrait de stocker l'énergie de déformation supplémentaire liée au changement de substrat.

V.7. Résistance à la corrosion

La corrosion est une menace majeure pour la durabilité des structures en acier, même inoxydable. Lorsqu'il est soumis à des milieux agressifs, le film passif formé à la surface de l'acier inoxydable ne suffit plus à protéger le métal sous-jacent.

Les réactions suivantes ont lieu dans un électrolyte (par exemple $H_2O + NaCl$): les espèces H_2O et les ions Cl^- s'adsorbent à la surface du film passif ce qui le déstabilise et le rompt. Alors le métal contenu dans le substrat se retrouve en contact avec l'électrolyte et commence à se dissoudre. Les produits de corrosion diffusent alors et peuvent précipiter pour former principalement des oxydes de fer.

Intrinsèquement, le TiN est un matériau connu pour sa très bonne résistance à la corrosion, grâce à un potentiel d'abandon élevé [90,91]. La réaction d'oxydation du TiN est la suivante :



La réaction d'oxydation du TiN se déroule en trois étapes : Premièrement, l'oxygène se diffuse dans la maille du TiN, ce qui amène à un remplacement de N Par O, conduisant à la formation

d'oxynitride de titane TiN_xO_y . Un film protecteur naturel de type dioxyde de titane Ti_aO_{2b} se forment à la surface de l'oxynitride. Enfin une oxydation lente du résidu d'oxynitride de titane.

Dans le cas de revêtements déposés sur des aciers inoxydables, on pourrait s'attendre à ce que les réactions d'oxydation de l'acier inoxydable soient remplacées par celle du TiN donné dans l'équilibre 3.

En réalité, la pulvérisation cathodique de dépôts de TiN amène à des dépôts ayant une structure colonnaire, comme l'illustre la figure 26 [92]. Ce type de structure peut entraîner la formation de défauts lors de la croissance des dépôts, comme des pores et des trous, créant des zones confinées. De plus, les effets d'ombrage rencontrés dans les dépôts PVD peuvent aussi amener à des zones non recouvertes.

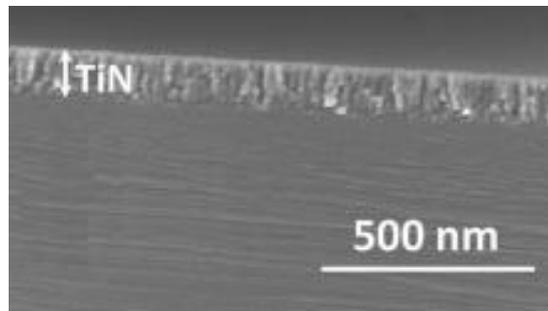


Figure 1-26: image MEB d'un dépôt TiN sur du silicium. La structure colonnaire est visible d'après [92].

Au niveau de ces défauts, l'acier inoxydable étant moins noble que le TiN, des phénomènes de corrosion galvanique peuvent intervenir [93] et l'acier commencera à se dissoudre anodiquement. Cela provoquera une augmentation locale de la densité de courant et donc accélérera la réaction de corrosion en ces points, formant ainsi des micro-cavernes. Au lieu d'avoir des performances améliorées, il est rapporté que les aciers inoxydables revêtu d'un dépôt de TiN ont des propriétés équivalentes à celle de l'acier inoxydable classique [93]. La figure 27 compare les courbes de polarisation d'un acier inoxydable 304 non revêtu, puis revêtu de TiN, TiAlN et CrN. Il est possible de constater que l'acier non revêtu, TiN et TiAlN ont des performances comparables, avec un potentiel d'abandon $E_{corr} \approx -700 \text{ mV}_{/Ag/AgCl}$ tandis que CrN présente une meilleure résistance à la corrosion avec une courbe de polarisation décalée vers des potentiels plus nobles et $E_{corr} \approx -400 \text{ mV}_{/Ag/AgCl}$.

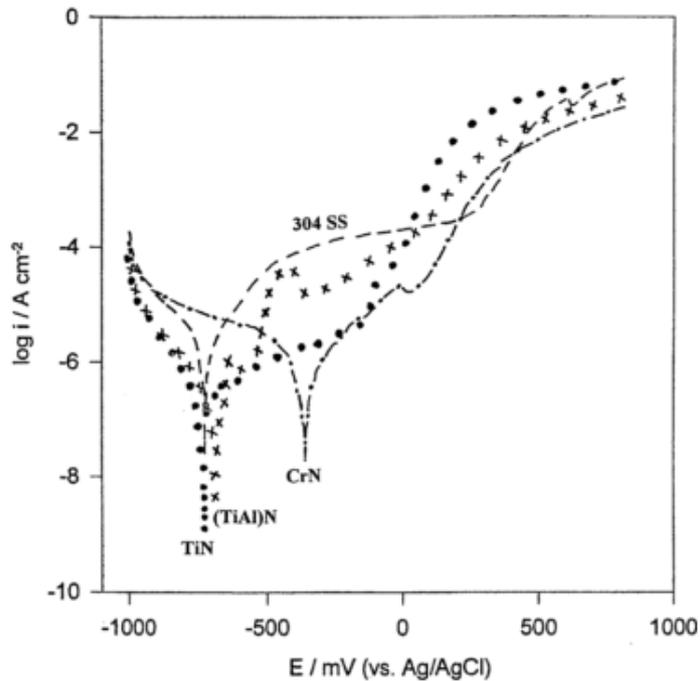


Figure 1-27 : courbes de polarisation d'un acier inoxydable 304 non revêtu et revêtu, dans une solution à 0,5 M de NaCl d'après [49].

Ainsi, pour améliorer la résistance à la corrosion des revêtements TiN, il faut réduire le nombre de porosités ouvertes. Différents moyens sont possibles pour réduire la porosité :

- diminuer la rugosité de surface du substrat [94].
- augmenter l'épaisseur des dépôts.
- modifier la microstructure des revêtements TiN [95–98].
- ajouter une intercouche entre le substrat et le TiN.
- utiliser des films multicouches [99]. Ces revêtements sont composés de couches successives de deux matériaux, par exemple de TiN et Ti. Le nombre de couches peut être restreint mais on peut également élaborer des films contenant un nombre élevé de couches successives. La période λ est définie comme étant l'épaisseur d'un type de revêtement.

V.7.1 Influence de la rugosité du substrat

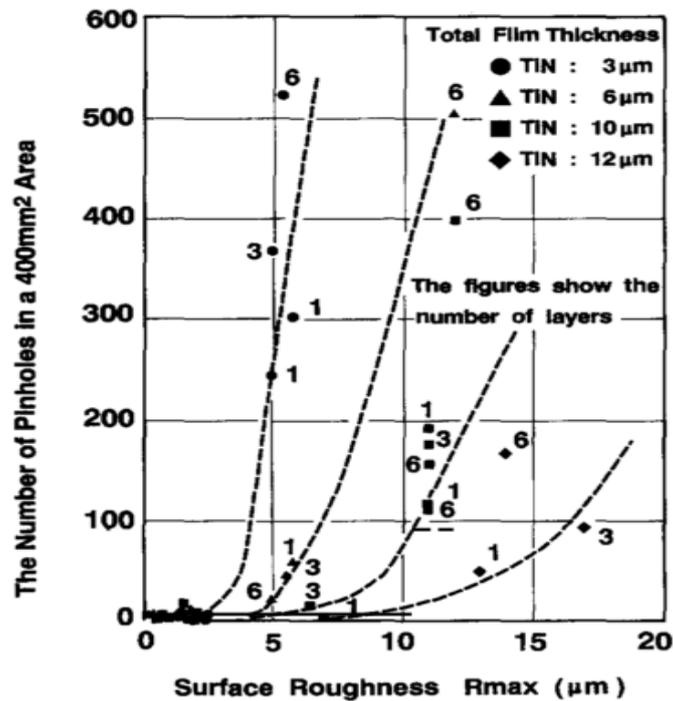


Figure 1-28 : évolution du nombre de pore d'une surface revêtue par un film de TiN, en fonction de la rugosité du substrat R_{max} et de l'épaisseur (3,6,10 et 12 μm) du revêtement [94].

Un paramètre prépondérant, la rugosité du substrat, a été mis en évidence par Munemasa [94].

La figure 1-28 montre que la densité de porosité ouverte augmente de manière exponentielle avec la rugosité maximale R_{max} du substrat, la valeur maximale de rugosité obtenue ici sur un rugosimètre. Ces pores s'accompagnent d'un comportement électrochimique fortement réduit. L'auteur observe que ces défauts en relation avec la rugosité ne sont pas dus à la structure colonnaire du dépôt mais probablement à des effets d'ombrage présent au niveau des zones rugueuses du substrat. De plus, ces zones rugueuses offrent une surface exposée au milieu agressif plus grande, ce qui détériore d'autant plus le comportement électrochimique.

V.7.2 Effet de l'épaisseur du dépôt

La figure 1-28 montre aussi que l'épaisseur joue un rôle important sur la densité de porosité ouverte. Une augmentation de l'épaisseur réduit sensiblement la quantité de porosité ouverte, en particulier si l'épaisseur du film est du même ordre de grandeur ou supérieure à la valeur du R_{max} du substrat. Augmenter l'épaisseur est donc un moyen souvent utilisé pour diminuer le nombre de défauts et améliorer la résistance à la corrosion [100].

Chou et al. ont mis en évidence que le produit de l'épaisseur et de la compacité du dépôt (= 0 pour un dépôt totalement poreux et =1 pour un dépôt parfaitement dense) joue un rôle prépondérant sur sa résistance à la corrosion. A partir d'une valeur seuil du produit *épaisseur*[μm] *x compacité* de 0,6 ; la densité du courant de corrosion est fortement diminuée [101], ce qui laisse penser qu'à partir de cette valeur, la densité de porosité ouverte est quasiment nulle.

V.7.3 Effet de la microstructure

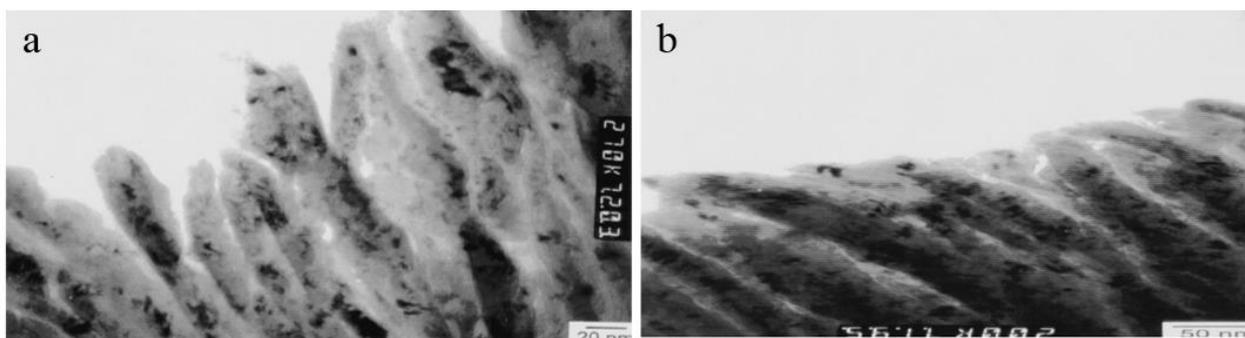


Figure 1-29 : micrographies MET de la surface d'un film de TiN (a) sans assistance ionique et (b) avec assistance ionique d'après [102].

Dans le cadre des dépôts monocouches, il est possible de modifier les conditions de pulvérisation avec une tension de polarisation négative sur le substrat qui permet de réaliser un bombardement ionique et ainsi modifier la microstructure des dépôts. La figure 1-29 montre des dépôts de ZrN élaborés sans polarisation (a) et avec polarisation (b). Le dépôt avec polarisation paraît plus dense sur l'image MET figure 1-29b, ce qui conduit à une densité de porosité ouverte plus faible et une résistance à la corrosion accrue [102].

V.7.4 Effet de l'architecturation des dépôts

La résistance à la corrosion du système substrat/dépôt peut être améliorée par l'ajout d'une couche intermédiaire de titane ou de nickel ou d'un métal noble [93] : l'objectif est encore une fois de diminuer le nombre de porosité ouverte, en utilisant un dépôt métallique qui sera moins poreux qu'un oxyde ou un nitrure.

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'effet d'une intercouche de titane. Le choix du titane est facilement compréhensible d'un point de vue procédé car il peut être déposé dans la même chambre de dépôt que le TiN, sans avoir à changer de cible. De plus, une intercouche de titane permet de minimiser les gradients de contraintes à l'interface et dans la couche de TiN, augmentant ainsi l'adhérence.

La résistance à la corrosion d'un dépôt Ti/TiN sur de l'acier inoxydable est supérieure à celle du dépôt TiN [103]. Alors que certains auteurs associent cette amélioration à la diminution des porosités ouvertes, il est possible que l'intercouche permette plutôt la formation d'une couche passive de TiO_2 nanométrique à l'interface Ti/TiN, ce qui pourrait participer à l'amélioration de la résistance à la corrosion [104].

L'effet d'une intercouche en chrome et en nickel entre le substrat et TiN a aussi été étudié. L'intercouche de nickel amène à une protection optimale [98] tandis que le chrome s'est révélé moins performant et se dissolvait rapidement. Cela est dû au fort couplage galvanique entre le chrome et le nitrure de titane.

Enfin, les films multicouches possèdent des propriétés de résistance à la corrosion meilleures par rapport à un film monocouche. En effet, leur architecture limite les structures colonnaires et la formation de porosité ouverte, ce qui isole mieux le métal de l'environnement extérieur [105,106]. Cet effet a été mis en évidence par Nordin et al [107] avec des dépôts multicouches TiN/CrN immergés dans l'acide sulfurique : de meilleures performances sont reportées, d'autant plus que la période du dépôt est faible. De même, la résistance à la corrosion d'un dépôt multicouche TiN/Ti est meilleure que celle d'un dépôt TiN monocouche [62]. La figure 1-30 compare les courbes de polarisation de 3 échantillons. Les performances entre l'échantillon titane non revêtu et titane revêtu TiN sont proches. En revanche, la résistance à la corrosion est bien meilleure pour l'échantillon multicouche TiN/Ti, avec un courant de corrosion plus faible et l'absence de piqûre.

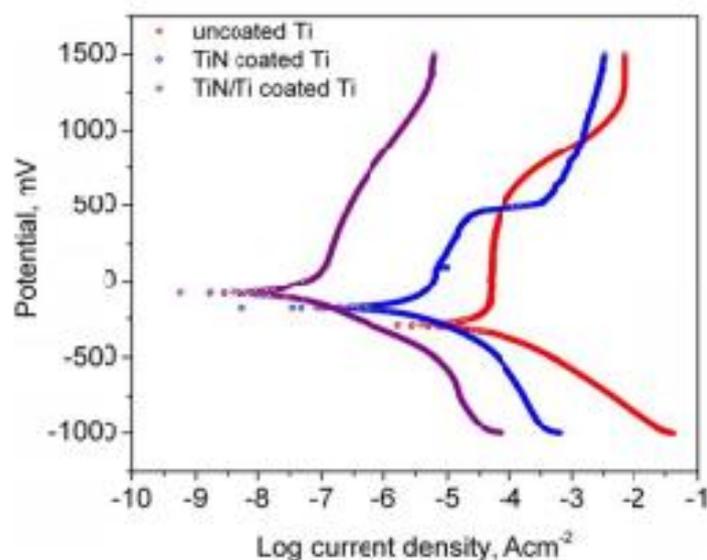


Figure 1-30 : courbes de polarisation d'un titane non revêtu (rouge), d'une dépôt de TiN (bleu) et d'un dépôt multicouche TiN/Ti (violet) sur un substrat Ti [62].

V.8. Comportement optique : la couleur du TiN



Figure 1-31 : photographie d'une œuvre architecturale jaune dorée, grâce à un revêtement de nitrure de zirconium. La Haye, Pays-Bas.

La couleur du nitrure de titane est beaucoup utilisée pour des raisons esthétiques, dans des applications architecturales comme le montre la figure 1-31 ou encore dans l'horlogerie. Ceci est en grande partie dû à sa couleur jaune doré qui permet de remplacer l'or, ce dernier étant beaucoup plus onéreux et d'une durabilité mécanique moindre.

V.8.1 La couleur du TiN : effet de la stœchiométrie N/Ti

Dans le cadre des dépôts PVD de nitrure de titane, comme nous les réalisons dans cette thèse, certains auteurs ont effectivement mis en évidence un effet de la stœchiométrie du nitrure de titane, c'est-à-dire la valeur du rapport N/Ti, sur la couleur du dépôt de nitrure de titane [108], contrôlé par les paramètres d'élaboration tel que le flux d'argon et de diazote dans le cadre de dépôt PVD [109]. Afin de caractériser les couleurs observées, le modèle colorimétrique $L^*a^*b^*$, développé par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) en 1976, a été utilisé. L^* est la luminance, exprimée en pourcentage (de 0 pour le noir à 100 pour le blanc), et a^* et b^* sont deux gammes de couleur allant respectivement du vert au rouge et du bleu au jaune.

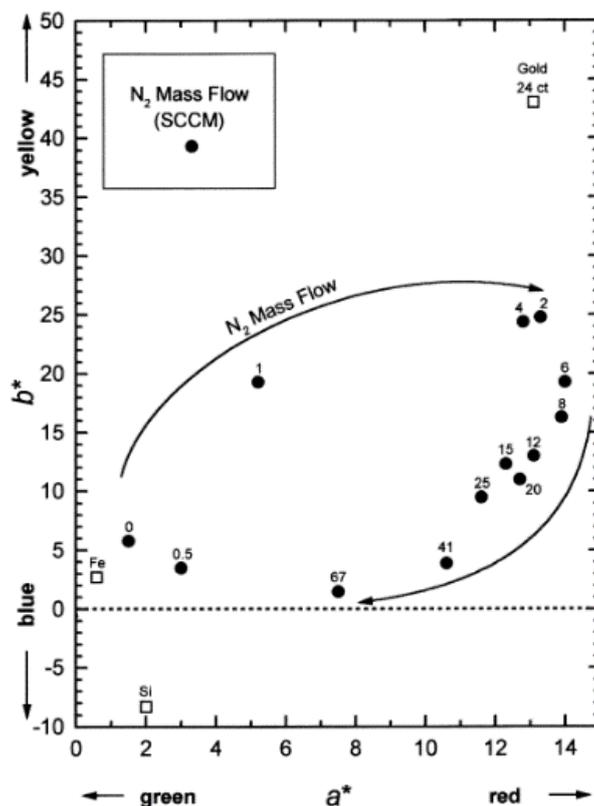


Figure 1-32 : diagramme de chromacité de films de TiN_x élaborés avec différents flux de diazote [108].

Les résultats de l'étude, représentés sur la figure 1-32, indiquent que la couleur du TiN suit une courbe en boucle dans l'espace a^*b^* lorsque le débit de diazote augmente. Entre 0 et 2 sccm, la couleur passe de gris métallique à jaune or. L'augmentation progressive du flux de diazote jusque 67 sccm se traduit par une baisse très lente de b^* , ce qui signifie que le revêtement de TiN est moins jaune et qu'il devient plus brun. Ainsi, le flux de diazote est le paramètre clé du contrôle de la stœchiométrie N/Ti et donc de la couleur des dépôts de TiN élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, en particulier pour des débits de diazote inférieurs à 4 sccm.

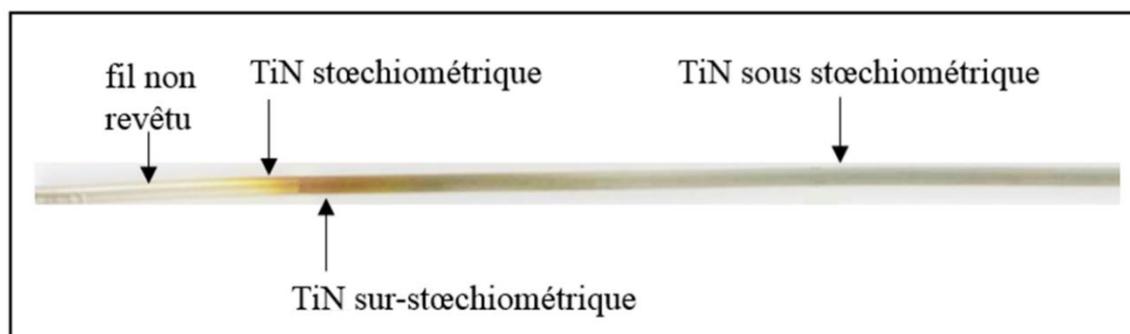


Figure 1-33 : fil coloré par un de nos dépôts PVD de TiN ayant différentes stœchiométries en fonction de la position. Plusieurs couleurs sont observées : Jaune doré pour le TiN stœchiométrique, bronze dans le cas sur-stœchiométrique et gris pour le TiN sous-stœchiométrique. Le dépôt a été élaboré dans des conditions statiques de dépôt, en mode métallique.

Le flux de diazote modifie directement la teneur en azote du TiN élaboré, ce qui joue un rôle prépondérant sur le changement de couleur : comme l'illustre la figure 1-33, le TiN_x est gris métallique pour $x < 1$ (TiN sous-stœchiométrique), jaune doré pour $x = 1$ (TiN stœchiométrique) et de couleur bronze pour $x > 1$ (TiN sur-stœchiométrique) [108]. La stœchiométrie des dépôts impacte directement la quantité d'électrons libres dans le TiN_x car en augmentant la teneur en azote, les électrons libres de l'orbitale d des atomes de titane sont transférés vers les atomes d'azotes pour former ainsi les nitrures [110], ce qui modifie sa réflectivité et sa couleur [111]. Alors que l'effet de la teneur en azote sur la couleur est bien établi, il est difficile de conclure sur l'effet de la teneur en oxygène et plus globalement des contaminants présent dans le film.

V.8.2 Effet de la teneur en oxygène et carbone

Plusieurs auteurs [110,112,113] se sont attachés à étudier l'effet de la teneur en oxygène dans les dépôts de nitrure de titane, en conservant une teneur d'azote constante. Parmi eux, un certain nombre met en évidence un rôle similaire à celui de l'azote sur la couleur : il consomme les électrons libres du métal de transition, dans notre cas le titane, et observe des dépôts de couleur brunes/marrons pour des rapports $(\text{O}+\text{N})/\text{Ti}$ supérieurs à 1. Nous verrons par la suite, dans le chapitre consacré à l'oxynitrure de titane que l'oxygène joue un rôle différent quand celui-ci est présent pour des teneurs élevées.

Au même titre que l'oxygène, le carbone est un contaminant présent dans les chambres PVD. Celui-ci joue principalement sur la brillance des dépôts, et aura tendance à noircir ces derniers [114].

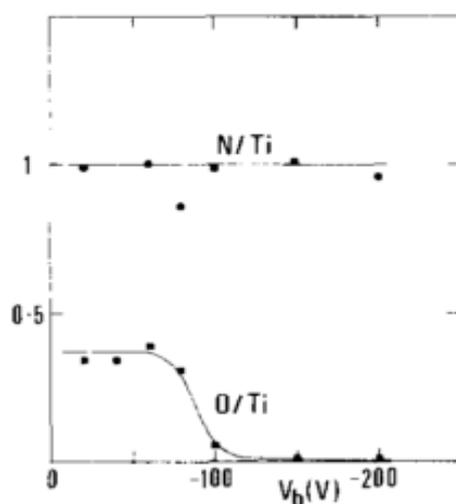


Figure 1-34 : évolution des rapports N/Ti et O/Ti , déterminés par RBS (La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford) en fonction de la tension de polarisation V_b appliqué sur le substrat [115].

Pour limiter l'insertion de contaminants dans le dépôt, tel que l'oxygène ou le carbone, la principale solution technologique est d'appliquer un potentiel négatif sur le substrat [58,116,117]. Comme le montre la figure 1-34, la teneur en oxygène diminue significativement pour une tension de polarisation V_b de -100V et au-delà. L'application d'un potentiel de polarisation va donner lieu à un bombardement ionique du substrat par les ions argon et provoque une pulvérisation préférentielle des atomes d'oxygène adsorbés sur le dépôt en cours de croissance, ce qui réduit la teneur finale en oxygène.

V.8.3 *Effet de la morphologie et de la microstructure*

Certains auteurs considèrent que la rugosité et les porosités inter-colonnaires jouent un rôle important, au même rôle que la composition, sur la couleur et la brillance des dépôts [118,119]. Ceci peut être envisageable puisque les photons pénètrent environ les 100 nm à la surface du dépôt et sont donc irrémédiablement influencés par des paramètres tels que la porosité, la taille de grain ou la rugosité du dépôt [120]. Cependant, il est difficile de déterminer si ces paramètres ont un effet prépondérant ou un effet négligeable car les microstructures comparées dans ces études sont souvent accompagnées de variations très importantes de la composition chimique : il est alors difficile de séparer l'effet de la microstructure sur la couleur.

VI. **L'oxynitride de titane**

Initialement, les oxynitrides ont souvent été considérés comme des phases résultant de l'oxydation partielle de nitrures de métaux attendus purs et n'ont alors pas fait l'objet d'étude particulière [121]. Cependant, ceux élaborés volontairement sous forme de couches minces sont de plus en plus nombreux.

Les oxydes et nitrures de métaux de transition existent sous un large éventail de compositions et de stœchiométries : le réseau cristallin peut comporter une importante quantité de lacunes tout en conservant la même structure cristallographique. Cette caractéristique est très intéressante pour atteindre de nouvelles propriétés physico-chimiques [122,123]. Alors que les nitrures ne possèdent généralement des lacunes que dans leur réseau anionique [124], des lacunes cationiques peuvent également exister pour les oxydes et les oxynitrides [125].

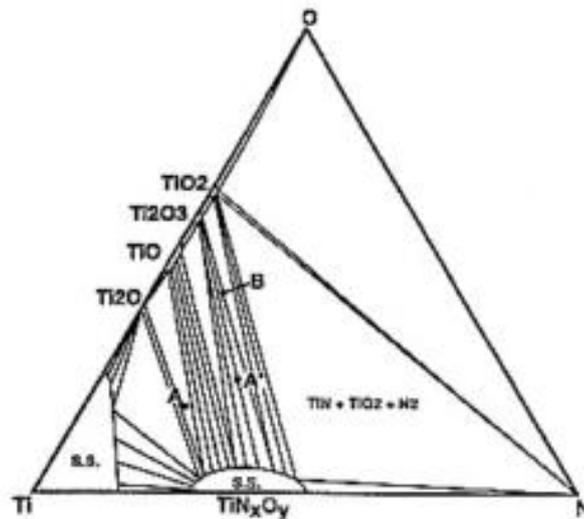


Figure 1-35 : diagramme de phase ternaire du système Ti-N-O [126].

La structure de TiN_xO_y reste plutôt méconnue, généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes comme le montre le diagramme ternaire Ti-O-N figure 1-35. Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique à faces centrées de type NaCl correspondant à une solution solide entre TiN et TiO [127], notée Ti(N,O).

Pour des teneurs en oxygène élevées, il semblerait que la phase de type NaCl Ti(N,O) soit complétée par du TiO_2 amorphe, mise en évidence par Guillot [125]. Cependant, nous n'avons pas plus d'information sur la disposition de ces deux phases au sein de la microstructure TiN_xO_y .

Le comportement optique de l'oxynitride de titane riche en oxygène est très différent de celui de TiN ou Ti(N,O). Comme le montre la figure 1-36, des couleurs comme le bleu foncé [116], le vert et le vert foncé (avec environ 40 % at. d'oxygène dans le dépôt) [128] sont obtenus, accompagnés d'une forte baisse de la brillance (L^*) des dépôts. De plus, ces couleurs ne sont pas de nature interférométrique, puisque la transparence de ces dépôts (caractérisée sur des substrats transparents) s'est avérée nulle. Cependant, Chappé [114] montre qu'à partir d'une certaine teneur en oxygène dans le dépôt d'environ 50 % at. , les dépôts deviennent en partie transparents et des effets interférométriques peuvent être obtenus.

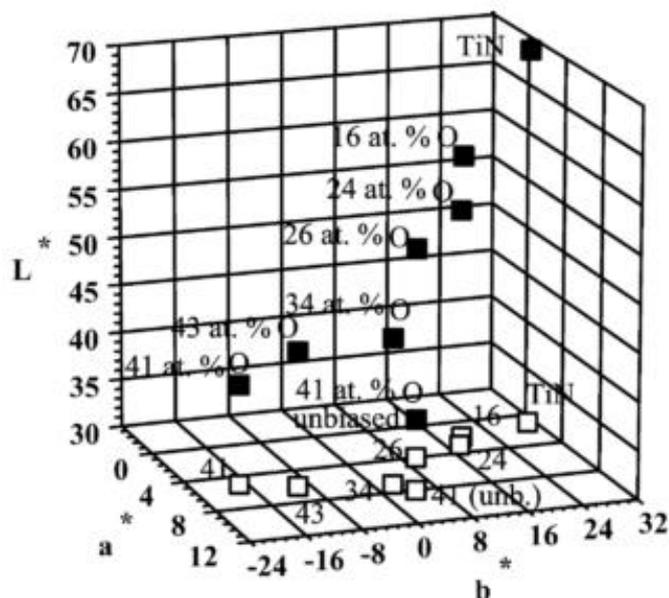


Figure 1-36 : diagramme de chromacité dans l'espace CIELAB 1976. Les symboles ouverts correspondent à la projection 3D dans le plan a^*b^* [116].

Ceci montre que l'oxygène joue un rôle complexe : il est similaire à l'azote pour des faibles teneurs mais a un rôle très différent pour de plus fortes teneurs donnant accès à un panel de couleurs plus important.

VI.1. Les applications de l'oxynitride de titane

En plus des applications liées à la couleur des dépôts présentées précédemment, où l'addition d'oxygène donne accès à de nouvelles couleurs, les principales utilisations de l'oxynitride de titane concernent les mêmes domaines que le TiN, c'est à dire la microélectronique, la mécanique et l'optique. L'insertion d'environ 10% at. d'oxygène dans le nitrure de titane permet d'augmenter sa dureté [129], puis décroît rapidement au-delà. L'oxynitride de titane a une place de choix en tant que matériau biocompatible du futur et s'est fortement développé ces dernières années. Comme déjà évoqué, le titane est un des éléments de base dans l'élaboration de matériaux biocompatibles utilisés pour des implants ou pour la réalisation de prothèses. Deux problèmes majeurs sont fréquemment rencontrés lors de ce type d'intervention chirurgicale : les phénomènes de rejet et la dégradation trop rapide de l'implant dans l'organisme humain.

Il est possible d'améliorer la biocompatibilité du titane en incorporant de l'oxygène à ces matériaux ou en les recouvrant d'un film protecteur, souvent à base de TiO_2 [130]. Pour augmenter leur tenue mécanique et leur dureté, l'insertion d'azote dans les implants est utilisée.

L'oxynitride de titane, alliant à la fois biocompatibilité et excellente résistance mécanique, se révèle être un candidat très encourageant [131].

VII. Les oxydes de titane

Le diagramme binaire du système Ti-O est donné dans la figure 1-37 suivante :

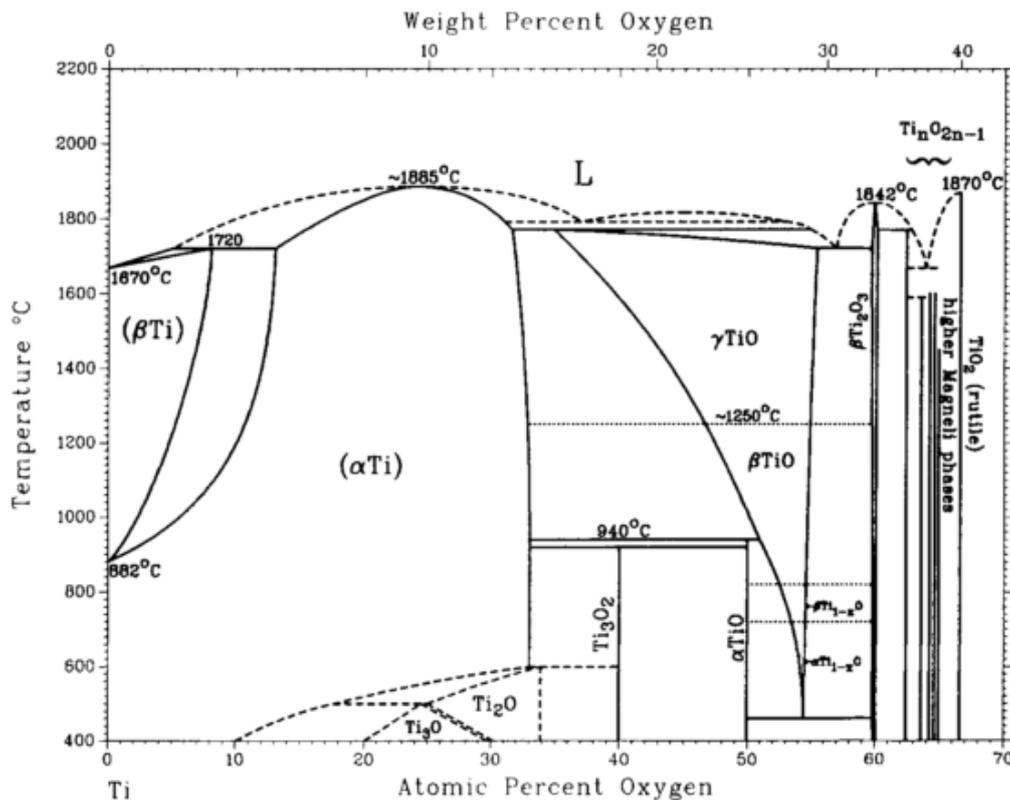


Figure 1-37 : Diagramme binaire Ti-O d'après [132].

Les oxydes de titanes sont usuellement classés en trois groupes distincts :

- L'oxyde de titane TiO , Ti_2O_3 et Ti_3O_5
- Les phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$)
- L'oxyde supérieur TiO_2 , dont il existe trois principales variétés polymorphiques : le rutile, l'anatase et la brookite.

Dans ce travail, nous traiterons particulièrement du monoxyde de titane TiO_x et du dioxyde de titane en particulier sous sa forme anatase et rutile.

VII.1. Le monoxyde de titane

Le monoxyde de titane TiO est un matériau qui se présente avec une structure cubique proche de la structure NaCl (des variations de celle-ci existent selon les phases α, β ou γ [50]). C'est une solution solide qui possède un grand domaine de stabilité, que l'on peut donc noter TiO_x , avec $0,75 \leq x \leq 1,25$ [133]. Une caractéristique structurale importante de TiO_x est que les deux sous-réseaux d'oxygène et de titane contiennent un grand nombre de lacunes. Ainsi le monoxyde de titane stœchiométrique TiO peut accommoder jusqu'à 15 % de lacunes anioniques et cationiques [133]. Enfin, Il présente une dureté élevée d'environ 20 GPa [134], qui est fonction du rapport O/Ti [135].

A ce jour, certaines propriétés du TiO_x semblent peu connues. Probablement à cause de sa synthèse particulièrement difficile, sa composition chimique étant instable dans la gamme de température de 700 à 800 K malgré des pressions partielles d'oxygène contrôlées [136]. Par exemple, le caractère semi-conducteur ou métallique n'est pas toujours bien clarifié [134,136,137]. Or les propriétés semi-conductrices sont à l'origine des propriétés photo-induites (comme pour le TiO_2), ceci sera particulièrement discuté dans le chapitre 4.

VII.2. Le dioxyde de titane

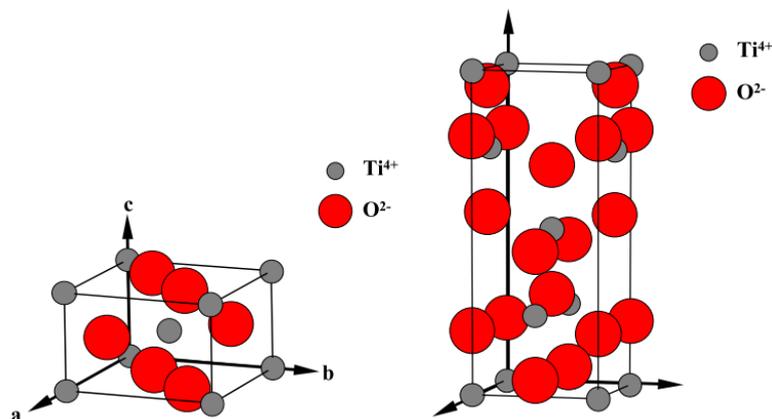


Figure 1-38 : (a) maille quadratique du TiO_2 sous la forme rutile, (b) Maille quadratique du TiO_2 sous la forme anatase.

- La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure 1-38a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont

$a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à haute température (et à haute pression). Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutil est isolant avec une bande interdite d'environ 3,02 eV [138]. Des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faible sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène [139].

- La maille de l'anatase est quadratique (figure 1-38.b), contient quatre unités fondamentales et ses constantes de réseau sont $a = 0,378$ nm et $c = 0,951$ nm. En tant que matériau massif, l'anatase se transforme en rutil à une température d'environ 820°C mais est métastable dans des conditions standards et sa transformation en rutil à basse température est tellement lente qu'elle peut être négligée. L'anatase possède une bande interdite de 3,20V et est la phase du TiO_2 la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité
- La brookite est orthorhombique et est principalement observée à haute température. Ses propriétés ne seront pas détaillées ici car cette phase n'a jamais été rencontrée lors de cette étude.

VII.3. Les applications du dioxyde de titane

Il est largement utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les cosmétiques et les produits alimentaires. Le TiO_2 suscite également un grand intérêt de par sa stabilité chimique, sa non toxicité et son bas coût. Il peut être synthétisé sous la forme de produits très poreux avec une surface spécifique accrue. Sa grande affinité avec de nombreuses molécules permet aussi de modifier facilement sa surface. Le TiO_2 est utilisé avec succès pour des applications de détection de gaz en raison de la dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant [140].

Dans le cadre des films minces, le TiO_2 est utilisé dans plusieurs domaines. De par son haut indice de réfraction, il est utilisé pour des revêtements antireflet dans des cellules solaires en silicium et également dans de nombreux films minces développés pour des dispositifs optiques [141]. Il est aussi utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux grâce à sa biocompatibilité avec le corps humain [142]. Le dioxyde de titane est considéré comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photo catalytique

[143]. Par conséquent, il est utilisé dans de nombreuses applications basées sur ses propriétés photo-induites. En particulier, le TiO_2 acquiert une super-hydrophilie sous irradiation U.V. [144,145], ce qui permet un étalement total de l'eau sur sa surface avec un angle de contact proche de zéro, et participe à sa fonctionnalité autonettoyante en permettant une élimination naturelle par un simple rinçage à l'eau de la contamination résiduelle qui n'a pas été décomposée photocatalytiquement.

VIII. Conclusion du premier chapitre

Dans un premier temps, le matériau qui constitue notre substrat, l'acier inoxydable, a été décrit. En plus de propriétés mécaniques élevées, ce matériau résiste bien aux différents types de corrosion, grâce à la présence d'un film couvrant et protecteur à leur surface, le film passif riche en oxyde de chrome. Afin de colorer nos surfaces, des films minces sont être élaborés.

Dans le cadre de ce travail, la technique d'élaboration de dépôt choisie est la pulvérisation cathodique magnétron. Cette technique possède de nombreux avantages : une vitesse de dépôt élevée, des films de bonne qualité et peu de perte de matière. C'est la géométrie ICM (magnétron à géométrie inversée) qui est choisie pour revêtir en continu nos fils en acier inoxydable. Cette géométrie est peu étudiée dans la littérature et présente certaines différences par rapport aux magnétrons classiques, comme l'absence de porte échantillon, qui empêche la régulation directe de la température ainsi que la polarisation du substrat. C'est l'utilisation d'anodes auxiliaires placées aux extrémités de la chambre qui permettent la régulation en température du substrat mais leurs effets sur les conditions du plasma ainsi que sur la microstructure des films sont relativement méconnus.

Ce sont les dépôts base titane qui ont été choisis pour fonctionnaliser nos surfaces. Le titane possède des propriétés intéressantes comme sa biocompatibilité et une bonne résistance à la corrosion, mais n'est pas coloré, ce sont donc les nitrures et les oxydes qui nous intéressent particulièrement. En effet le nitrure de titane, à condition d'être stœchiométrique, présente une couleur jaune doré proche de celui de l'or. De plus sa résistance à la corrosion élevée ainsi que sa dureté en font un bon candidat pour multi-fonctionnaliser nos fils. Le dioxyde de titane est aussi attractif : des couleurs d'interférence peuvent être obtenues et il présente des propriétés photo-induites telles que la photo catalyse et la super-hydrophilie. C'est alors les paramètres d'élaborations PVD (température, débits de gaz inerte réactif, puissance etc.) qui permettent d'optimiser la qualité des revêtements monocouches et d'obtenir les fonctionnalités souhaitées.

Pour chacun de ces revêtements, des performances supérieures semblent être atteintes en architecturant les films minces. Par exemple, en utilisant une intercouche de titane entre le substrat et le dépôt céramique. En optimisant à la fois les conditions d'élaboration de l'intercouche et du revêtement céramique, une durabilité mécanique et chimique accrue peut être observée, tout en conservant ses propriétés optiques.

Bibliographie

- [1] P. Cunat, Aciers inoxydables: Critères de choix et structure, Tech. l'Ingenieur. 33 (2000) 18. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=16028346>.
- [2] I. Guillotte, Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physico- chimiques et électroniques et résistance à la corrosion localisée, 2014. <http://www.theses.fr/2014GRENI042>.
- [3] M.F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments, Corros. Sci. 42 (2000) 1635–1650. doi:10.1016/S0010-938X(00)00012-3.
- [4] M. Mantel, E. Chauveau, C. Vachey, Obtention et caractérisations de couches d'oxydes interférométriques à la surface d'aciers inoxydables, Matériaux. (2006) 13–17. http://www.researchgate.net/profile/Marc_Mantel/publication/268348967_Obtention_et_caractrisations_de_couches_d'oxydes_interfromtriques_la_surface_d'aciers_inoxydables/links/55099fb20cf26ff55f8674ce.pdf.
- [5] A. Todoran, Magnetron sputtering in inverted cylindrical configuration : 3D deposition on moving substrate, 2014.
- [6] L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of thin film technology, (1995).
- [7] D.A. Glocker, S.I. Shah, Handbook of thin film process technology, IOP, 1997.
- [8] F.M. Penning, Die Glimmentladung bei niedrigem Druck zwischen koaxialen Zylindern in einem axialen Magnetfeld, Physica. 3 (1936) 873–894.
- [9] A. Todoran, M. Mantel, A. Bés, C. Vachey, A. Lacoste, Control of particle flux and energy on substrate in an inverted cylindrical magnetron for plasma PVD, Plasma Sources Sci. Technol. 23 (2014) 1–7. doi:10.1088/0963-0252/23/6/065039.
- [10] A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron Pulvérisation cathodique magnétron, Tech. Phys. 33 (2005).
- [11] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 1998. doi:10.1016/B978-081551422-0.50014-0.
- [12] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais, Chemical reactions of N₂⁺ ion beams with group IV elements and their oxides, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 13 (1978) 435–444. doi:10.1016/0368-2048(78)85047-6.
- [13] Lemperiere G. ; Poitevin J.M., G. Lemperère, J.M. Poitevin, Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC sputtered titanium and titanium nitride films, Thin Solid Films. 111 (1984) 339–349.
- [14] J. Haider, M.S.J. Hashmi, Improving the Deposition Rate of Multicomponent Coating by Controlling Substrate Table Rotation in a Magnetron Sputtering Process, Adv. Mater. Res. 83–86 (2009) 977–984. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.83-86.977.
- [15] J.A. Thornton, V.L. Hedgcoth, Tubular hollow cathode sputtering onto complex shape substrates, J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 93–97. doi:10.1116/1.568631.
- [16] D.E. Siegfried, D. Cook, D. Glocker, Reactive Cylindrical Magnetron Deposition of Titanium Nitride and Zirconium Nitride Films, Soc. Vac. Coaters. (1996) 97–103.
- [17] J. a. Thornton, The influence of discharge current on the intrinsic stress in Mo films deposited using cylindrical and planar magnetron sputtering sources, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 3 (1985) 576. doi:10.1116/1.572997.
- [18] A. Zairi, Elaboration et Caractérisation de revêtements a base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition reactive : propriétés mécaniques et

- tribologiques, Ecole nationale supérieure d'arts e, 2014.
- [19] B.A. Movchan, A. V Demchishin, Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxides, and zirconium dioxides in vacuum, *Fiz. Met. Met.* 28 653-60 (Oct 1969). (1969).
- [20] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann Rev Mat Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [21] D. Heřman, J. Šícha, J. Musil, Magnetron sputtering of TiOxNy films, *Vacuum.* 81 (2006) 285–290. doi:10.1016/j.vacuum.2006.04.004.
- [22] A. Anders, A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 4087–4090. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [23] J. Musil, Low-pressure magnetron sputtering, *Vacuum.* 50 (1998) 363–372. doi:10.1016/S0042-207X(98)00068-2.
- [24] A.E. Van Arkel, J.H. de Boer, Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium-und Thoriummetall, *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie.* 148 (1925) 345–350.
- [25] C. Leyens, M. Peters, Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications, John Wiley & Sons, 2003.
- [26] R.R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry, *Mater. Sci. Eng. A.* 213 (1996) 103–114. doi:10.1016/0921-5093(96)10233-1.
- [27] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
- [28] H. Liu, T.J. Webster, Nanomedicine for implants: A review of studies and necessary experimental tools, *Biomaterials.* 28 (2007) 354–369. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.08.049.
- [29] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, *Dent. Mater.* 23 (2007) 844–854. doi:10.1016/j.dental.2006.06.025.
- [30] M.V.S. Ramakrishna, G. Karunasiri, P. Neuzil, U. Sridhar, W.J. Zeng, Highly sensitive infrared temperature sensor using self-heating compensated microbolometers, *Sensors Actuators, A Phys.* 79 (2000) 122–127. doi:10.1016/S0924-4247(99)00280-0.
- [31] N. Fujitsuka, J. Sakata, Y. Miyachi, K. Mizuno, K. Ohtsuka, Y. Taga, O. Tabata, Monolithic pyroelectric infrared image sensor using PVDF thin film, *Sensors Actuators A Phys.* 66 (1998) 237–243. doi:10.1016/S0924-4247(98)00050-8.
- [32] A.T. Lee, B. Cabrera, B.A. Young, Phonon-mediated particle detection utilizing titanium superconducting transition edge sensors on silicon crystal surfaces, *IEEE Trans. Magn.* 27 (1991) 2753–2756.
- [33] R.F. Bunshah, R.S. Juntz, The influence of ion bombardment on the microstructure of thick deposits produced by high rate physical vapor deposition processes, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1972) 1404–1405.
- [34] R.C. Yu, W.K. Wang, Formation of Ti amorphous films deposited on liquid nitrogen-cooled substrates by ion-beam sputtering, *Thin Solid Films.* 302 (1997) 108–110.
- [35] M.D. Naeem, W.A. Orr-arrienzo, J.G. Rapp, Effect of Ti deposition temperature on TiSix resistivity, *Appl. Phys. Lett.* 877 (1995) 1–3. doi:10.1063/1.113417.
- [36] M. Naoe, S. Ono, T. Hirata, Crystal orientation in titanium thin films deposited by the sputtering method without plasma damage, *Mater. Sci. Eng. A.* 134 (1991) 1292–1295.
- [37] J.W. He, C.D. Bai, K.W. Xu, N.S. Hu, Improving the anticorrosion and mechanical behaviour of PACVD TiN, *Surf. Coatings Technol.* 74–75 (1995) 387–393. doi:10.1016/0257-8972(95)08371-5.

- [38] S. Oh, D. Suh, S. Lee, Microstructure of TiN / carbon steel functionally gradient materials processed by high-energy electron beam irradiation, *Nucl. Phys.* 248 (1998) 245–255.
- [39] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum.* 57 (2000) 1–30. doi:10.1016/S0042-207X(00)00143-3.
- [40] Z. Yu, K. Inagawa, Z. Jin, Tribological properties of TiN and TiC films in vacuum at high temperature, *Thin Solid Films.* 264 (1995) 52–58. doi:10.1016/0040-6090(95)06612-8.
- [41] J. Li, J.W. Mayer, Y. Shacham-Diamand, E.G. Colgan, Formation of TiN-encapsulated copper structures in a NH₃ ambient, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2983–2985.
- [42] M.-A. Nicolet, Diffusion barriers in thin films, *Thin Solid Films.* 52 (1978) 415–443.
- [43] S.-Q. Wang, I. Raaijmakers, B.J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, K.-B. Kim, Reactively sputtered TiN as a diffusion barrier between Cu and Si, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 5176–5187.
- [44] M. Repeta, L. Dignard-Bailey, J.F. Currie, J.L. Brebner, K. Barla, The fabrication of TiN films by reactive evaporation and rapid thermal annealing, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 2796–2799.
- [45] M. Wittmer, H. Melchior, Applications of TiN thin films in silicon device technology, *Thin Solid Films.* 93 (1982) 397–405.
- [46] G. Raiteri, A. Calcatelli, Thermal desorption from stainless steel samples coated with TiN and oxide layers, *Vacuum.* 62 (2001) 7–14.
- [47] G.B. Smith, P.D. Swift, A. Bendavid, TiN_x films with metallic behavior at high N/Ti ratios for better solar control windows, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 630. doi:10.1063/1.124463.
- [48] S. Wang, X. Bai, B. Wang, Y. Fan, Preparation of TiN film on brass by CAPD as a decoration system, 278 (1996) 67–73.
- [49] M. a. M. Ibrahim, S.F. Korablov, M. Yoshimura, Corrosion of stainless steel coated with TiN , (TiAl) N and CrN in aqueous environments, *Corros. Sci.* 44 (2002) 815–828. doi:10.1016/S0010-938X(01)00102-0.
- [50] H.A. Wriedt, J.L. Murray, The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 8 (1987) 378–388. doi:10.1007/BF02869274.
- [51] L. Hultman, J. Sundgren, TiN (100) films formation of polyhedral N₂ bubbles during reactive sputter deposition of epitaxial TiN (100) films, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 536–544. doi:10.1063/1.343570.
- [52] J.-A. Montes de Oca, élaboration du carbure de du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure, 2002.
- [53] G. Fantozzi, J.-C. Niepce, G. Bonnefont, *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*, Dunod, 2013.
- [54] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 7–13. doi:10.1016/S0257-8972(01)01382-2.
- [55] H. Kuwahara, N. Mazaki, M. Takahashi, T. Watanabe, X. Yang, T. Aizawa, Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 319–321 (2001) 687–691. doi:10.1016/S0921-5093(01)00936-4.
- [56] D.S. Stone, Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 9 (1991) 2543. doi:10.1116/1.577270.
- [57] J.-E. Sundgren, Structure and properties of TiN coatings, *Thin Solid Films.* 128 (1985) 21–44. doi:10.1016/0040-6090(85)90333-5.
- [58] J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, H.T.G. Hentzell, S.-E. Karlsson, Mechanisms of reactive sputtering of titanium nitride and titanium carbide III: Influence of substrate bias on composition

- and structure, *Thin Solid Films*. 105 (1983) 385–393. doi:10.1016/0040-6090(83)90320-6.
- [59] S. Schiller, U. Heisig, G. Beister, K. Steinfeld, J. Strümpfel, C. Korndörfer, W. Sieber, Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. Plasmatron sputtering, *Thin Solid Films*. 118 (1984) 255–270. doi:10.1016/0040-6090(84)90196-2.
- [60] J. Musil, L. Bardos, A. Rajskey, J. Vyskocil, B. Dolezal, TiN Coatings prepared by D.C reactive magnetron sputtering, *Metall. Prot. Coatings*. 136 (1986) 229–239.
- [61] W.D. Sproul, P.J. Rudnik, M.E. Graham, The effect of N₂ partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 39–40 (1989) 355–363. doi:10.1016/0257-8972(89)90068-6.
- [62] S. Yong, A study of TiN - and TiCN - based coatings on Ti and Ti6Al4V alloys, university of wollongong, 2014.
- [63] E. Spain, J.C. Avelar-Batista, M. Letch, J. Housden, B. Lerga, Characterisation and applications of Cr-Al-N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1507–1513. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.086.
- [64] F. Lomello, M.A. Pour, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard, Surface & Coatings Technology Temperature dependence of the residual stresses and mechanical properties in TiN / CrN nanolayered coatings processed by cathodic arc deposition, *Surf. Coat. Technol.* 238 (2014) 216–222. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.079.
- [65] J. Wang, M. Arab, P. Yazdi, F. Lomello, A. Billard, A. Kovács, F. Schuster, C. Guet, T.J. White, F. Sanchette, Z. Dong, Influence of microstructures on mechanical properties and tribology behaviors of TiN / Ti X AlN multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 441–446. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.11.101.
- [66] G. Abadias, Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2223–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.029.
- [67] M.. Jones, I. McColl, D. Grant, Effect of substrate preparation and deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 132 (2000) 143–151. doi:10.1016/S0257-8972(00)00867-7.
- [68] P. Patsalas, C. Gravalidis, S. Logothetidis, Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 6234–6235. doi:10.1063/1.1811389.
- [69] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films*. 197 (1991) 117–128. doi:10.1016/0040-6090(91)90225-M.
- [70] N. Schell, W. Matz, J. Böttiger, J. Chevallier, P. Kringhøj, Development of texture in TiN films by use of in situ synchrotron x-ray scattering, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 2037–2044. doi:10.1063/1.1436558.
- [71] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, J.E. Greene, J. Sundgren, L. Hultman, Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2928–2930. doi:10.1063/1.114845.
- [72] R. Banerjee, R. Chandra, P. Ayyub, Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films, *Thin Solid Films*. 405 (2002) 64–72. doi:10.1016/S0040-6090(01)01705-9.
- [73] S. Mahieu, P. Ghekiere, G. De Winter, S. Heirwegh, D. Depla, R. De Gryse, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers, *J. Cryst. Growth.* 279 (2005) 100–109. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014.
- [74] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 1–16.

- doi:10.1088/0022-3727/42/5/053002.
- [75] Y.M. Zhou, R. Asaki, K. Higashi, W.H. Soe, R. Yamamoto, Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball, *Surf. Coatings Technol.* 130 (2000) 9–14. doi:10.1016/S0257-8972(00)00674-5.
- [76] D.S. Rickerby, S.J. Bull, T. Robertson, A. Hendry, The role of titanium in the abrasive wear resistance of physically vapour-deposited TiN, *Surf. Coatings Technol.* 41 (1990) 63–74. doi:10.1016/0257-8972(90)90130-5.
- [77] O. Knotek, R. Elsing, G. Krämer, F. Jungblut, On the origin of compressive stress in PVD coatings - an explicative model, *Surf. Coatings Technol.* 46 (1991) 265–274. doi:10.1016/0257-8972(91)90169-W.
- [78] U. Helmersson, Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 308. doi:10.1116/1.573256.
- [79] A. Pan, J.E. Greene, interfacial chemistry effects on the adhesion of sputter-deposited TiC films to steel substrates, *Thin Solid Films.* 97 (1982) 79–89.
- [80] J. Gerth, U. Wiklund, The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel, *Wear.* 264 (2008) 885–892. doi:10.1016/j.wear.2006.11.053.
- [81] A.M. Jones, A.R. McCabe, S.J. Bull, G. Dearnaley, The effects of deposition temperature and interlayer thickness on the adhesion of ion-assisted titanium nitride films produced with yttrium metal interlayers, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B.* 80–81 (1993) 1397–1401. doi:10.1016/0168-583X(93)90807-I.
- [82] J.H. Huang, C.H. Ma, H. Chen, Effect of Ti interlayer on the residual stress and texture development of TiN thin films, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2006) 5937–5945. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.09.005.
- [83] Y.Y. Guu, J.F. Lin, The tribological characteristics of titanium nitride coatings Part II. Comparisons of two deposition processes, *Wear J2 - Wear.* 194 (1996) 22–29. doi:10.1016/0043-1648(95)06631-4.
- [84] A. Richardt, A.M. Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures*, Paris, 1994.
- [85] H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5419–5423. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.022.
- [86] D. Bhaduri, A. Ghosh, S. Gangopadhyay, S. Paul, Effect of target frequency, bias voltage and bias frequency on microstructure and mechanical properties of pulsed DC CFUBM sputtered TiN coating, *Surf. Coatings Technol.* 204 (2010) 3684–3697. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.04.047.
- [87] P.J. Martin, R.P. Netterfield, A. Bendavid, T. Kinder, The deposition of thin films by filtered arc evaporation, *Surf. Coat. Technol.* 54–55 (1992) 136–142. doi:10.1016/S0257-8972(09)90040-8.
- [88] K. Chu, P.W. Shum, Y.G. Shen, Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 131 (2006) 62–71. doi:10.1016/j.mseb.2006.03.036.
- [89] S. Bhowmick, R. Bhide, M. Hoffman, V. Jayaram *, S.K. Biswas, Fracture mode transitions during indentation of columnar TiN coatings on metal, *Philos. Mag.* 85 (2005) 2927–2945. doi:10.1080/14786430500155213.
- [90] J. Creus, *Comportement électrochimique en milieu salin de revêtements métalliques sur acier, élaborés par PVD à arc cathodique : étude du phénomène de corrosion galvanique*, 1997. <http://www.theses.fr/1997ISAL0081>.
- [91] A.D. Bauer, M. Herranen, Corrosion behaviour of monocrystalline titanium nitride, *Surf. Coatings Technol.* 8972 (1997). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297000030>.
- [92] N. White, A.L. Campbell, J.T. Grant, R. Pachter, K. Eyink, R. Jakubiak, G. Martinez, C. V.

- Ramana, Surface/interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nanocrystalline titanium nitride thin films, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 74–85. doi:10.1016/j.apsusc.2013.11.078.
- [93] H.A. Jehn, Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 212–217. doi:10.1016/S0257-8972(99)00551-4.
- [94] J. Munemasa, T. Kumakiri, Effect of the surface roughness of substrates on the corrosion properties of films coated by physical vapour deposition, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 496–499. doi:10.1016/0257-8972(91)90106-7.
- [95] A. Telama, T. Mäntylä, P. Kettunen, A study of defects in sputtered TiN coatings by electrochemical polarization, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2911–2914. doi:10.1116/1.573659.
- [96] a Erdemir, W.B. Carter, R.F. Hochman, E.I. Meletis, A study of corrosion behavior of TiN films, *Mater. Sci. Eng.* 69 (1985) 89–93. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(85)90377-5.
- [97] T.A. Mantyla, P.J. Helevirta., T.T. Lepist, P.T. Siitonen, Corrosion behaviour and protective quality of TiN coatings, *Thin Solid Films.* 126 (1985) 275–281.
- [98] M.J. Park, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of layered coatings produced by physical vapour deposition, *Surf. Coatings Technol.* 43–44 (1990) 481–492. doi:10.1016/0257-8972(90)90099-X.
- [99] U.K. Wiiala, I.M. Penttinen, A.S. Korhonen, J. Aromaa, E. Ristolainen, Improved corrosion resistance of physical vapour deposition coated TiN and ZrN, *Surf. Coatings Technol.* 41 (1990) 191–204. doi:10.1016/0257-8972(90)90167-B.
- [100] F. Lang, Z. Yu, The corrosion resistance and wear resistance of thick TiN coatings deposited by arc ion plating, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 80–87.
- [101] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel, *Corros. Sci.* 43 (2001) 2023–2035. doi:10.1016/S0010-938X(01)00010-5.
- [102] E. Budke, J. Krempel-Hesse, H. Maidhof, H. Schüssler, Decorative hard coatings with improved corrosion resistance, *Surf. Coatings Technol.* 112 (1999) 108–113. doi:10.1016/S0257-8972(98)00791-9.
- [103] Y. Massiani, A. Medjahed, J.P. Crousier, P. Gravier, I. Rebatel, Corrosion of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 45 (1991) 115–120. doi:10.1016/0257-8972(91)90213-G.
- [104] S. Rudenja, J. Pan, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf, P. Kulu, Passivation and anodic oxidation of duplex TiN coating on stainless steel, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4082–4086. doi:10.1149/1.1392595.
- [105] M. Herranen, U. Wiklund, J.-O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 99 (1998) 191–196. doi:10.1016/S0257-8972(97)00525-2.
- [106] R. Hübler, A. Schröer, W. Ensinger, G.K. Wolf, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol, Plasma and ion-beam-assisted deposition of multilayers for tribological and corrosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 60 (1993) 561–565. doi:10.1016/0257-8972(93)90153-F.
- [107] M. Nordin, M. Herranen, S. Hogmark, Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings, *Thin Solid Films.* 348 (1999) 202–209. doi:10.1016/S0040-6090(99)00192-3.
- [108] P. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne, Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 278–283. doi:10.1016/S0257-8972(99)00076-6.
- [109] R. Manory, Effects Of Deposition Parameters On Structure And Composition Of Reactively Sputtered TiNx Films, *Surf. Eng.* 3 (1987) 233–238. doi:10.1179/sur.1987.3.3.233.

- [110] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thin Solid Films*. 415 (2002) 187–194. doi:10.1016/S0040-6090(02)00530-8.
- [111] S. Logothetidis, I. Alexandrou, A. Papadopoulos, In situ spectroscopic ellipsometry to monitor the process of TiN_x thin films deposited by reactive sputtering, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1043–1047. doi:10.1063/1.358963.
- [112] M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji, Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 211–217. doi:10.1016/S0257-8972(01)01196-3.
- [113] M.-H. Chan, F.-H. Lu, Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 614–618. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.094.
- [114] J.M.M. Chappé, F. Vaz, L. Cunha, C. Moura, M.C.C. Marco de Lucas, L. Imhoff, S. Bourgeois, J.F.F. Pierson, Development of dark Ti(C,O,N) coatings prepared by reactive sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 804–807. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.05.039.
- [115] J. Poitevin, G. Lemperiere, J. Tardy, Influence of substrate bias on the composition, structure and electrical properties of reactively dc-sputtered TiN films, *Thin Solid Films*. 97 (1982) 69–77. doi:10.1016/0040-6090(82)90418-7.
- [116] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J.P. Rivière, Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films, *Surf. Coatings Technol.* 174–175 (2003) 197–203. doi:10.1016/S0257-8972(03)00416-X.
- [117] J.M. Poitevin, D. Maheo, G. Lemperiere, Thermal stability of TiN films deposited onto silicon substrates, *Thin Solid Films*. 176 (1989) 7–11. doi:10.1016/0040-6090(89)90358-1.
- [118] J.W. Nah, B.J. Kim, D.K. Lee, J.J. Lee, Color, structure, and properties of TiN coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. a-Vacuum Surfaces Film*. 17 (1999) 463–469. doi:Doi 10.1116/1.581607.
- [119] M. Nose, T. Nagae, M. Yokota, S. Saji, M. Zhou, M. Nakada, Electrical and colorimetric properties of TiN thin films prepared by DC reactive sputtering in a facing targets sputtering (FTS) system, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 296–301. doi:10.1016/S0257-8972(99)00131-0.
- [120] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, S. Kassavetis, Optical properties and plasmonic performance of titanium nitride, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 3128–3154. doi:10.3390/ma8063128.
- [121] A. Tarniowy, R. Mania, M. Rekas, The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films, *Thin Solid Films*. 311 (1997) 93–100.
- [122] H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, T. Wolf, Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN, *Phys. Rev. B*. 25 (1982) 7183–7191. doi:10.1103/PhysRevB.25.7183.
- [123] M. Guemmaz, A. Mosser, J.-C. Parlebas, Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides, *J. Electron Spectrosc.* 107 (2000) 91–101. doi:10.1016/S0368-2048(00)00091-8.
- [124] I. Bertóti, M. Mohai, J.L. Sullivan, S.O. Saied, Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 357–371. doi:10.1016/0169-4332(94)00545-1.
- [125] J. Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique, 2002.
- [126] B. Granier, R. Renard, J.P. Coutures, Le diagramme de phase ternaire Ti-ON: Etude de la solution solide cubique TiO-TiN, *Rev. Int. Des Hautes Températures Des Réfractaires Française*. 17 (1980) 235–247.

- [127] M. V. Kuznetsov, J.F. Zhuravlev, V.A. Gubanov, XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 58 (1992) 169–176. doi:10.1016/0368-2048(92)80016-2.
- [128] N. Martin, J. Lintymer, J. Chappe, F. Sthal, G. Terwagne, J. Takadoum, Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5312–5316. doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.004.
- [129] Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, A. Tanimoto, T. Nakai, K. Kato, K. Nogi, Characterization of Ti(N_xO_y) coatings produced by the arc ion plating method, *Surf. Coatings Technol.* 98 (1998) 934–938. doi:10.1016/S0257-8972(97)00309-5.
- [130] M.P. Casaletto, G.M. Ingo, S. Kaciulis, G. Mattogno, L. Pandolfi, G. Scavia, Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 167–177. doi:10.1016/S0169-4332(00)00844-8.
- [131] J. Probst, U. Gbureck, R. Thull, Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications, *Surf. Coatings Technol.* 148 (2001) 226–233.
- [132] B.J.L. Murray, H.A. Wriedt, The O-Ti (Oxygen-Titanium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 8 (1987) 148–165.
- [133] S. Anderson, B. Collen, phase analysis studies on the titanium-oxygen system, *Acta Chem. Scand.* 10 (1957) 1641–1652.
- [134] P.E. Schmid, F. Levy, Mechanical and electrical properties of fcc TiO_{1.1} x thin films prepared by r.f. reactive sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 109 (1998) 166–170.
- [135] F. Lapostolle, A. Billard, J. Von Stebut, Structure/mechanical properties relationship of titanium oxygen coatings reactively sputter-deposited, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2000) 1–7.
- [136] P. Simon, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, 2011.
- [137] J.M. Schoen, S.P. Denker, Band Structure, Physical Properties, and Stability of TiO by the Augmented-Plane-Wave Virtual-Crystal Approximation, *Phys. Rev.* 184 (1969).
- [138] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, Photoelectrochemical study of oxides thermally grown on titanium in oxygen or water vapor atmospheres, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) C587--C592. doi:10.1149/1.2768299.
- [139] J.-F. Marucco, B. Poumellec, J. Gautron, P. Lemasson, Thermodynamic properties of titanium dioxide, niobium dioxide and their solid solutions at high temperature, *J. Phys. Chem. Solids.* 46 (1985) 709–717.
- [140] N. Kumazawa, M. Rafiqul Islam, M. Takeuchi, Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 137–141. doi:10.1016/S0022-0728(99)00293-4.
- [141] H.A. Macleod, *Thin-film optical filters*, CRC press, 2001.
- [142] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, X.B. Tian, R.K.Y. Fu, L.P. Wang, P.K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition, *Surf. Coatings Technol.* 156 (2002) 295–300. doi:10.1016/S0257-8972(02)00092-0.
- [143] K.I. Hadjiivanov, D.G. Klissurski, Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61. doi:10.1039/cs9962500061.
- [144] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, J.C. Joud, Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 181 (2006) 203–214. doi:10.1016/j.jphotochem.2005.11.026.
- [145] S. Permpoon, M. Fallet, G. Bertho, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 35 (2005) 127–136.

Chapitre 2 : Techniques d'élaboration et de caractérisation des films minces sur les fils d'acier inoxydable

I. Elaboration des revêtements PVD sur un substrat cylindrique en mouvement

I.1. Le substrat cylindrique en acier inoxydable

La connaissance du substrat est essentielle pour choisir les conditions d'élaboration d'un dépôt PVD. Par exemple, la composition du substrat peut influencer sur l'adhérence d'un dépôt [1], et sa température de fluage est aussi à prendre en compte pour éviter sa rupture pendant le dépôt [2].

Le substrat utilisé durant ce travail de thèse est un fil cylindrique en acier inoxydable 316L (voir chapitre 1) dont la composition est présentée dans le tableau 2-1.

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

Elément	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C
Composition (% pds)	17	8	2	1.5	0.8	0.03

Le diamètre du fil est de 2,1 mm. Pour satisfaire les futures applications décoratives ou optiques, il a été choisi d'utiliser un substrat avec un état de surface industriel dont l'aspect est plus mat comparé à un substrat équivalent poli miroir.

La figure 2-1 présente une image optique (a) et topographique (b) obtenues à l'aide d'un rugosimètre 3D.

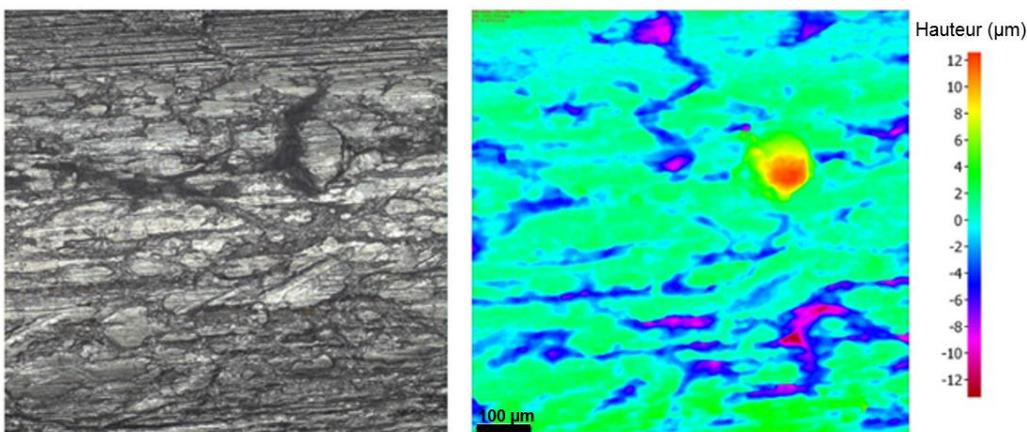


Figure 2-1 : images (a) optique et (b) topographique de la surface du fil d'acier inoxydable 316 L utilisé dans ce travail de thèse obtenues à l'aide d'un rugosimètre 3D.

La surface industrielle de l'acier inoxydable est visible à faible grandissement. Cette rugosité anisotrope est obtenue lors des passes de laminage à chaud et à froid utilisées pour réduire la

section de produits longs et améliorer par écrouissage leurs propriétés mécaniques. Le rugosimètre 3D a été utilisé sur la circonférence du fil, en 4 positions afin de déterminer une rugosité arithmétique R_a d'environ $1,5 \mu\text{m}$ et une rugosité maximale R_z de $16,9 \mu\text{m}$, avec $R_a = \frac{1}{S} \int_0^x \int_0^y z(x,y) dx dy$ (x , y et z étant les coordonnées cartésiennes et S la surface étudiée par le rugosimètre) et $R_z = \Delta_{\max} z(x,y)$.

L'utilisation d'un substrat cylindrique possédant une forte rugosité est relativement inhabituelle pour une étude traitant de films minces élaborés par PVD, habituellement élaborés sur des substrats parfaitement plans (comme du Si(001) ou Si(111)) ou polis miroir. Un tel substrat nous a amené à adapter nos techniques de caractérisation. Par exemple, le rugosimètre 3D a pu être utilisé précédemment grâce à un porte-échantillon rotatif, adapté aux échantillons cylindriques.

I.2. Présentation générale du pilote PVD

Le pilote PVD est présenté sur la figure 2-2.

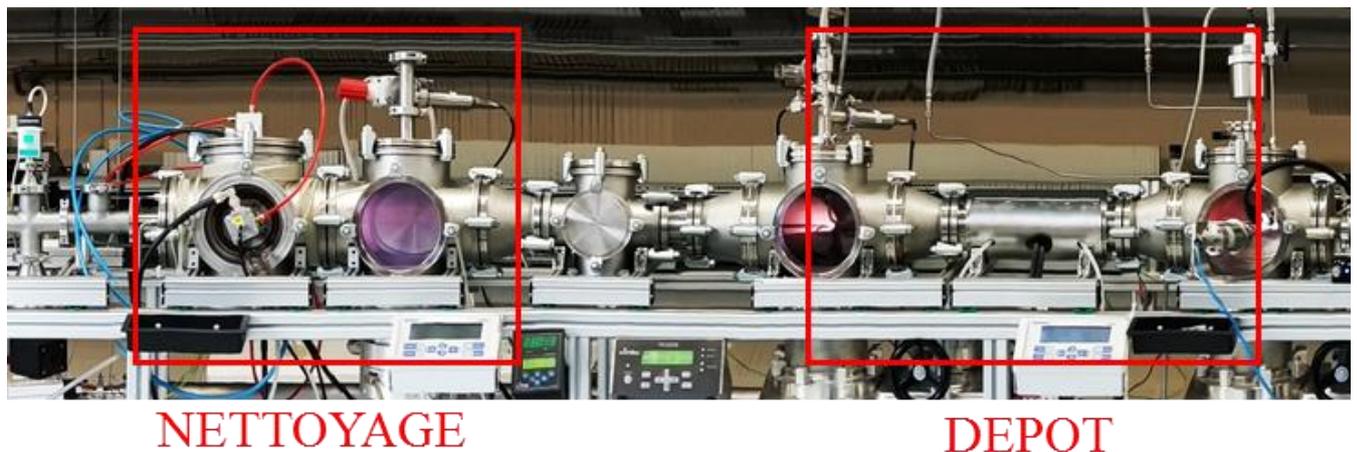


Figure 2-2 : photographie générale du pilote PVD utilisé dans ce travail de thèse.

Comme le montre la figure 2-2, deux parties peuvent être décrites séparément :

- une première chambre sous vide où le conditionnement de la surface (nettoyage) du fil est effectué,
- une deuxième chambre sous vide constitue le magnétron pour élaborer les dépôts (cf. I.3 et I.4).

Ces deux chambres sont quasi indépendantes : elles possèdent par exemple des systèmes de pompage, des injections de gaz et des alimentations totalement distinctes. De plus, les plasmas réalisés dans les deux chambres sont de natures complètement différentes en termes de gaz et,

notamment, de méthodes d'excitation du plasma. La ligne entière, à l'exception de la bobine de fil, est posée sur un châssis.

Le fil est bobiné au niveau de la tréfileuse, est guidé par des poulies puis pénètre dans un premier sas (situé en amont de la partie « nettoyage ») où un vide primaire est réalisé. Le fil passe ensuite dans la chambre de nettoyage plasma avec un vide secondaire et un plasma est réalisé. Une fois nettoyé, le fil entre dans la chambre de dépôt où le revêtement est élaboré. Un sas avec un vide primaire assure l'étanchéité entre la chambre de dépôt et la remise à l'air atmosphérique. Il est enfin possible de bobiner le fil revêtu de l'autre côté du pilote, sur la deuxième partie de la tréfileuse.

Le mouvement rectiligne dans la chambre de dépôt est assuré par la tréfileuse (non représentée sur la figure 2-2). La vitesse de défilement peut varier entre 2 mm/s et jusqu'à plusieurs m/s. Dans le cadre de cette thèse, la vitesse du fil de 2 mm/sec a été principalement utilisée. Pour atteindre une vitesse de défilement inférieure à 2 mm/sec, un mouflage, schématisé au niveau de la figure 2-3 a été mis en œuvre au cours de cette thèse. Il consiste en un système simple constitué de poulies et d'une corde, qui permet de diviser par un facteur de réduction la vitesse du fil.

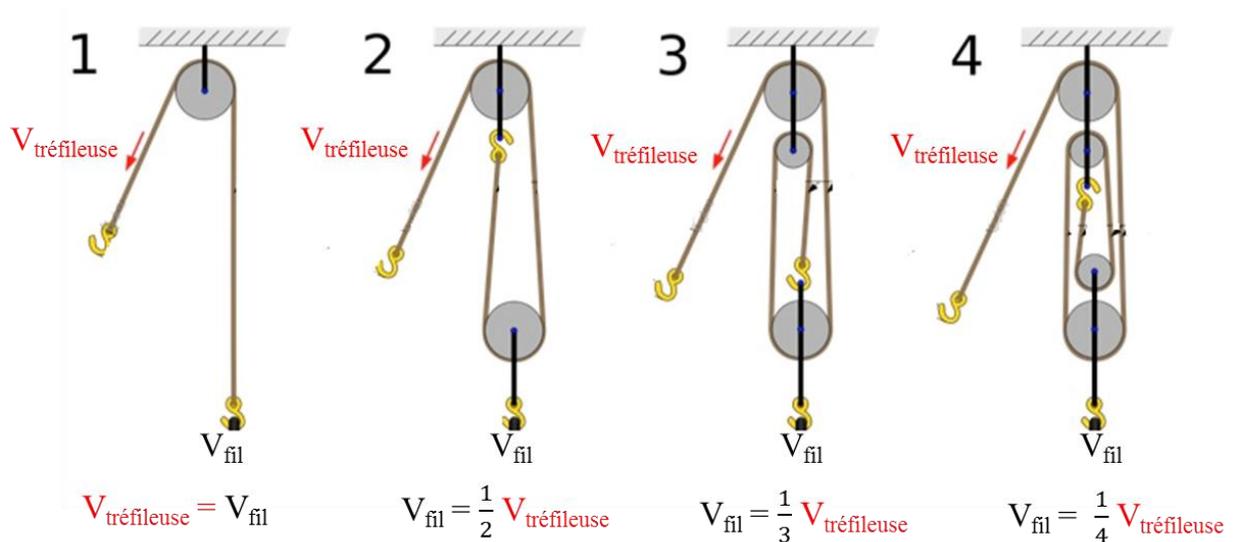


Figure 2-3 : Schéma d'un mouflage avec l'utilisation de 1 à 4 poulies. Il est ainsi possible de diviser la vitesse de défilement du fil dans la chambre de dépôt par un facteur de réduction choisi.

Le facteur de réduction est déterminé dans notre cas par le nombre de poulies utilisées. De cette manière, des vitesses réduites de défilement du fil de 1 mm/sec et 0,5 mm/sec ont pu être atteintes afin d'augmenter l'épaisseur des films déposés.

I.3. Chambre de nettoyage plasma

De manière standard, le nettoyage est habituellement réalisé dans la même chambre que le dépôt. Ceci est fait avec un plasma d'argon formé pendant plusieurs minutes à une puissance inférieure à celle requise pour la pulvérisation de cible. Le bombardement de particules du plasma crée l'état de surface souhaité sur la cible et le substrat, en éliminant les contaminants tels que l'eau adsorbée, les oxydes et les composés organiques [3,4]. Dans notre cas, cette technique de conditionnement ne convient pas pour les revêtements réalisés en continu sur les fils en mouvement, car la chambre de dépôt ne peut à la fois nettoyer le fil, et pulvériser un revêtement. Il est nécessaire d'avoir une chambre de nettoyage complètement indépendante, installée avant le magnétron.

Le plasma dans cette chambre est formée par une excitation micro-onde (2,45 GHz) , au niveau de quatre applicateurs [5] représentés sur la figure 2-4.

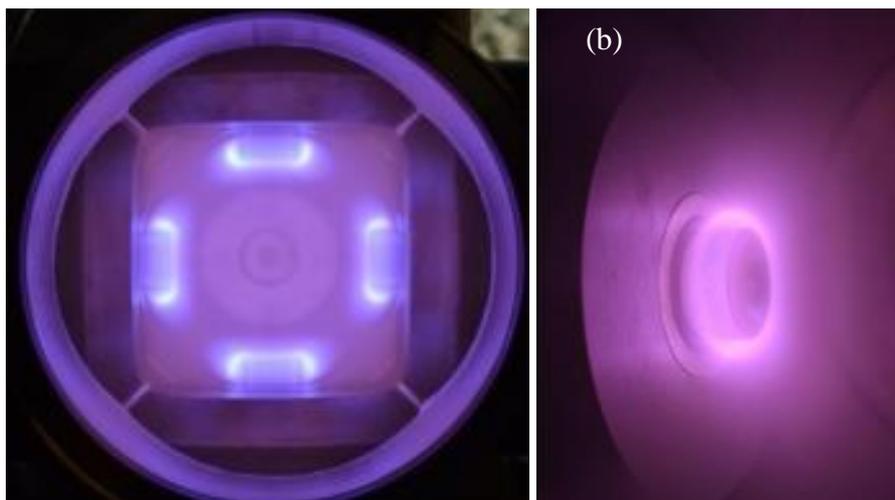


Figure 2-4 : (a) photographie de la chambre de nettoyage où les quatre applicateurs en fonctionnement sont visibles. (b) photographie à fort grossissement d'un applicateur [2].

L'excitation micro-ondes formée au niveau les applicateurs est réalisée grâce à des générateurs à semi-conducteurs, un pour chaque applicateur. Les générateurs sont contrôlés chacun de manière indépendante via le logiciel PROFIBUS qui permet de modifier la puissance appliquée (de 0 à 200 W) et la puissance réfléchie tolérée. Afin de réduire la puissance réfléchie et d'augmenter la transmission, l'impédance du plasma et de l'applicateur doit être adaptée à l'impédance de la ligne de transmission. Cela se fait en modifiant légèrement la fréquence des ondes grâce à l'interface logicielle. L'efficacité de ce nettoyage a été étudié dans la thèse de Todoran A. [2], qui met en évidence un nettoyage des contaminations carbonées de surface et une réduction de l'angle de mouillabilité sur l'acier inoxydable de 60° à moins de 10°.

I.4. Chambre de dépôt

Du point de vue géométrique, le fil est un cylindre. Afin de déposer des revêtements de manière homogène à la surface d'un cylindre, il est naturel d'utiliser une chambre de dépôt avec une géométrie conforme, et donc cylindrique. Pour cela la cathode Isoflux (marque déposée [6]) est utilisée et le substrat (fil) est placé le long de l'axe de la chambre de dépôt. La figure 2-5 représente un schéma de la cathode Isoflux.

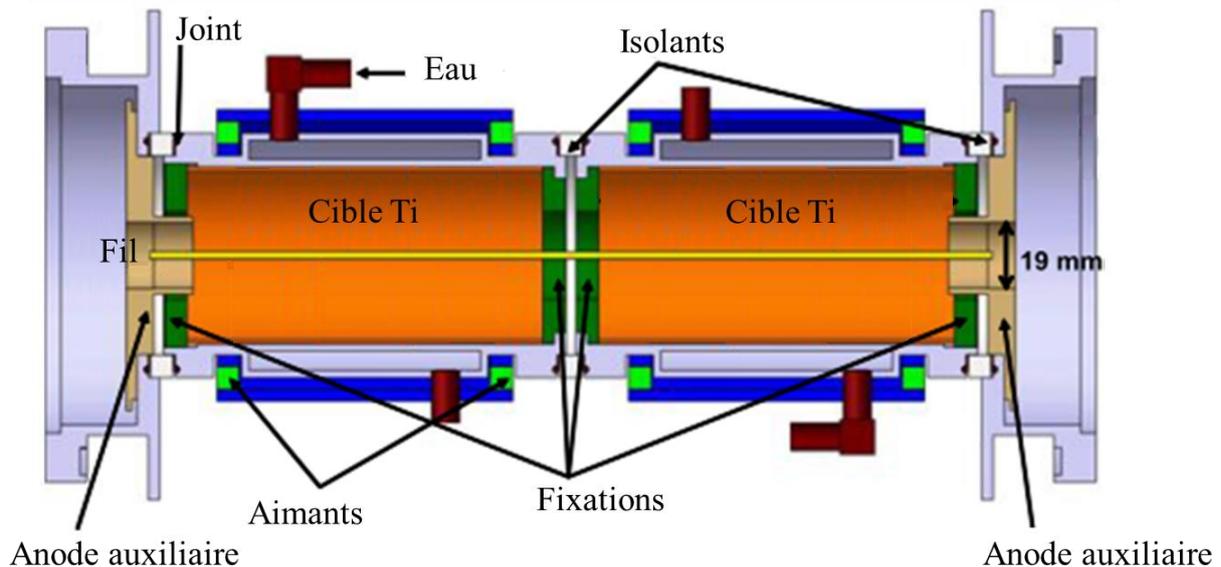


Figure 2-5 : schéma de la cathode Isoflux [2].

La cathode Isoflux est composée de deux cibles de titane.

Les cibles de titane d'une pureté de 99,95% ont des formes cylindriques et possèdent les dimensions suivantes $L \times \varnothing_{\text{Int}} \times \varnothing_{\text{Ext}}$: 101 x 52 x 48 mm. Chaque cible est logée dans un boîtier métallique à double paroi refroidi à l'eau, reliée électriquement à la source d'alimentation et est isolée de l'autre boîtier et du sol par des anneaux en PTFE. L'eau n'est pas en contact direct avec les cibles, de sorte que leur température augmente très rapidement au début du processus. À mesure que les parois métalliques se dilatent, le contact thermique entre la cible et le boîtier s'améliore, ce qui rend le refroidissement plus efficace et une température d'équilibre est atteinte [2].

La répartition du champ magnétique est importante pour comprendre le fonctionnement de la cathode en termes de régions de confinement au plasma, de zones d'érosion élevées et de zones de chauffage du substrat. Le positionnement et l'orientation des aimants sont schématisés sur la figure 2-6.

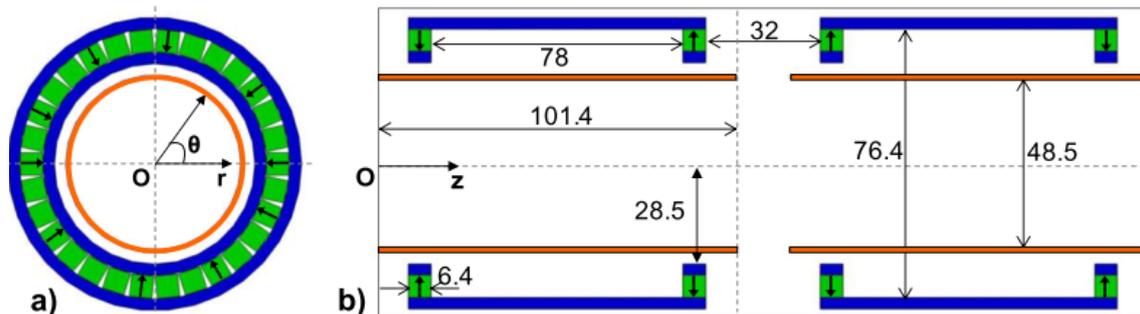


Figure 2-6 : schémas (a) en vue axiale et (b) en vue de côté de la position des aimants dans la cathode Isoflux [2].

Il y a 4 anneaux possédant 30 aimants chacun, deux anneaux sont disposés sur chacune des cibles. Les aimants cubiques de NdFeB mesurent 6,4 mm de côté et ils sont montés de sorte que l'aimantation soit parallèle au rayon de la cible cylindrique. Les aimants dans les anneaux extérieurs ont une aimantation opposée par rapport aux aimants des anneaux centraux. Outre les aimants, il existe une enveloppe de fer doux qui présente une grande perméabilité magnétique. Son rôle est de diriger et d'appliquer les lignes magnétiques dans la direction Z.

I.5. La nouvelle chambre de dépôt Ugi 1

Afin d'améliorer l'homogénéité du dépôt sur la longueur du fil, d'augmenter la vitesse de dépôt des revêtements et d'améliorer le rendement du pilote PVD, une nouvelle cathode a été conçue dans le cadre de cette thèse et est nommée « Ugi 1 ». Le schéma simplifié de la cathode est représenté sur la figure 2-7.

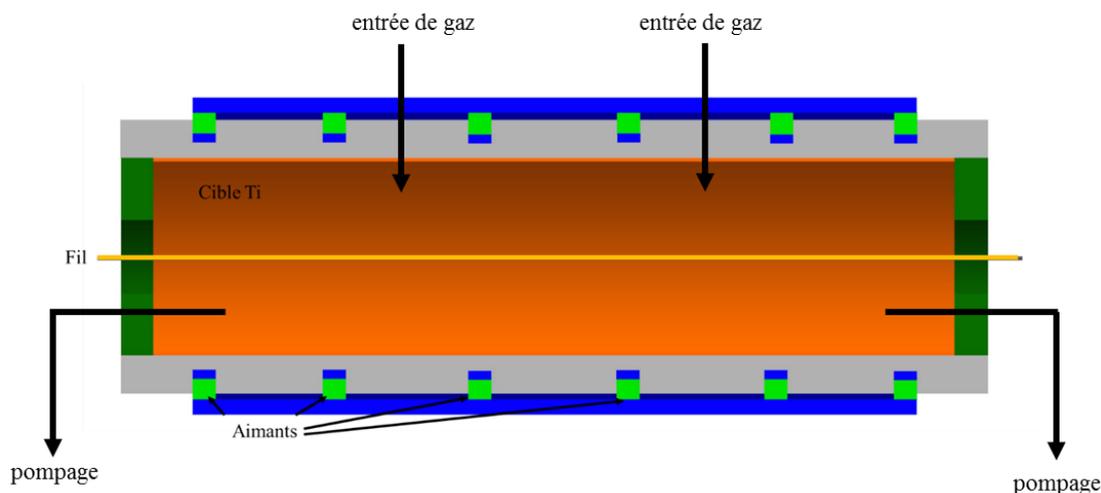


Figure 2-7 : schéma simplifié de la cathode Ugi 1.

Les principaux changements par rapport à la cathode Isoflux sont les suivants :

- la chambre de dépôt passe de 25 cm à environ 35 cm. Ceci permet d'avoir un temps de dépôt plus important sur le fil en mouvement et donc de réaliser des dépôts plus épais.
- les injections des gaz, qui étaient réalisées aux extrémités de la cathode Isoflux, sont ici réalisées par des « piquages » situés au premier et au dernier tiers de la cathode Ugi1. Ces piquages permettent d'avoir une pression partielle des éléments plus homogènes dans la cathode, en particulier au centre.
- les anneaux magnétiques sont ici au nombre de 6 et situés comme indiqués dans la figure 2-7. L'objectif en rajoutant 2 anneaux d'aimants et d'avoir un champ magnétique le plus axial possible, afin d'homogénéiser l'érosion de la cathode.

I.6. Réalisation d'un skinpass sur les fils revêtus

Dans le cadre de l'étude des dépôts architecturés base titane, l'effet d'un skinpass sur les fils revêtus a été étudié.

Le skinpass (figure 2-8) consiste en un laminage à froid du fil revêtu avec un taux de réduction inférieur à 10%. De manière générale, le skinpass permet de réduire la rugosité de surface d'un acier inoxydable, lui donnant un aspect plus brillant, grâce à la déformation mécanique appliquée à l'extrême surface du fil [7,8].

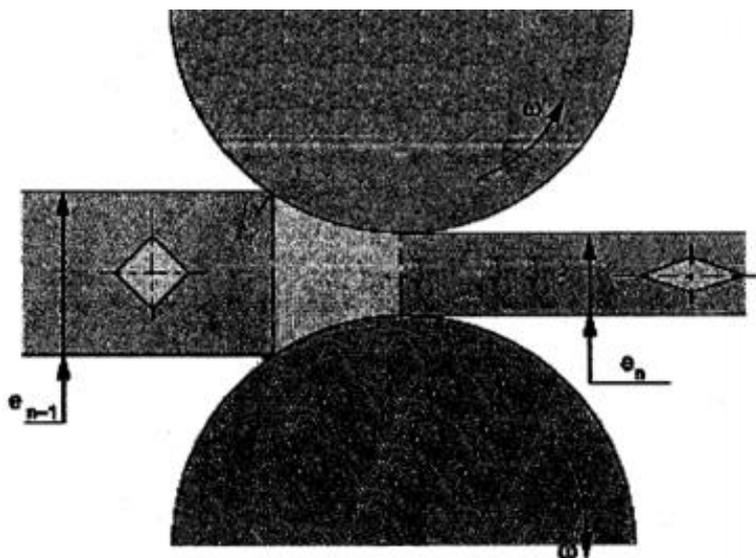


Figure 2-8 : schéma d'une étape de skinpass sur un fil (vue de coupe). la réduction de section, c'est à dire la différence entre e_{n-1} (épaisseur avant skinpass) et e_n (épaisseur après skinpass) est inférieure à 10% ; ω correspond à la vitesse de rotation des galets de laminage. [9]

Pour réaliser le skinpass, une filière avec une réduction de 2 mm a été utilisée, adaptée au substrat utilisé tout le long de ce travail et décrit dans la partie II de ce chapitre. Ceci permet une réduction de section d'environ 10%. Afin d'assurer la réussite du skinpass, une lubrification à l'huile est utilisée. De plus, le fil est mis en mouvement dans la filière à l'aide d'une tréfileuse.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le skinpass est une application originale dont l'objectif est de densifier les dépôts grâce aux contraintes appliquées lors du procédé, et d'augmenter leur compacité. Cette idée se base sur des résultats positifs datant de 2007, rencontrés sur des oxydes thermiques, où une amélioration considérable de la résistance à la corrosion est observée, et qui a donné lieu au dépôt d'un brevet par Ugitech (référence EP 1 865 081 A1).

II. Caractérisation chimique

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux méthodes complémentaires d'analyse de la composition chimique des échantillons ont été employées.

La première est l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Cette méthode permet une analyse chimique qualitative et quantitative d'une surface, et notamment d'identifier les éléments présents et le type de liaisons dans lesquelles ils sont engagés.

La seconde est le WDS (la microsonde de Castaing). Cette seconde méthode permet de déterminer la concentration des éléments présents sur une surface en utilisant différentes valeurs pour la tension d'accélération des électrons incidents.

Ces méthodes sont complémentaires de par leur profondeur d'analyses très différentes : environ 10 nm pour l'XPS et autour du micron pour le WDS.

II.1. La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une méthode d'analyse élémentaire non destructive d'extrême surface. Cette analyse est semi-quantitative et permet de détecter des éléments en surface et d'obtenir des informations sur leur environnement chimique [10]. Cette technique est particulièrement adaptée à notre étude car :

- l'utilisation de substrat cylindrique n'est pas problématique grâce à la source de photon focalisée permettant d'analyser une surface de 1 mm²,

- la profondeur d'analyse d'environ 10 nm apporte des informations sur l'extrême surface des dépôts (d'environ 100 nm d'épaisseur), et des informations dans l'épaisseur du dépôt peuvent être obtenues avec l'érosion *in-situ*,
- il est possible de connaître le type de liaison dans lesquelles les atomes sont engagés (contrairement à l'EDX par exemple).

La spectroscopie de photoélectrons X consiste à irradier un échantillon par un faisceau de rayons X et à analyser les électrons (appelés photoélectrons) émis en fonction de leur énergies cinétiques comme schématisé sur la figure 2-9.

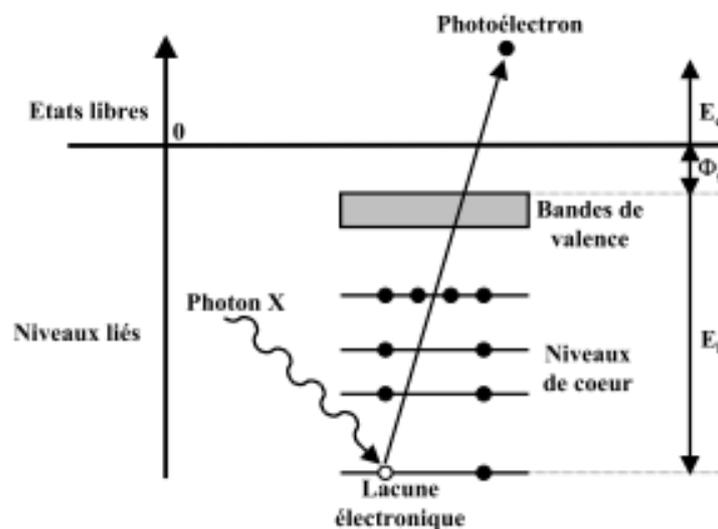


Figure 2-9 : schéma de principe de l'émission de photoélectrons sous l'effet d'une irradiation X.

Un échantillon soumis à une excitation par rayonnement X va émettre des photoélectrons à partir des niveaux de coeur des atomes de surface. Un détecteur placé à proximité de l'échantillon va compter le nombre de photoélectrons qu'il reçoit (nombre de coups) en fonction de l'énergie cinétique de ceux-ci.

L'énergie cinétique (E_c , exprimée en Joules) du photoélectron, émis sous l'effet de l'excitation X, est directement liée à l'énergie des rayons X utilisés ($h\nu$) pour l'analyse et à l'énergie de liaison (E_l) que possédait l'électron avant l'excitation. Il faut cependant prendre en compte l'effet du travail de sortie (Φ_s) qui est facilement calculable à partir d'étalons.

L'équation 2-1 résume la relation entre ces différents paramètres.

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_s \quad \text{Équation 2-1}$$

Les caractérisations XPS présentées dans cette étude ont été réalisées par le dispositif ThermoElectron et est schématisé sur la figure 2-10.

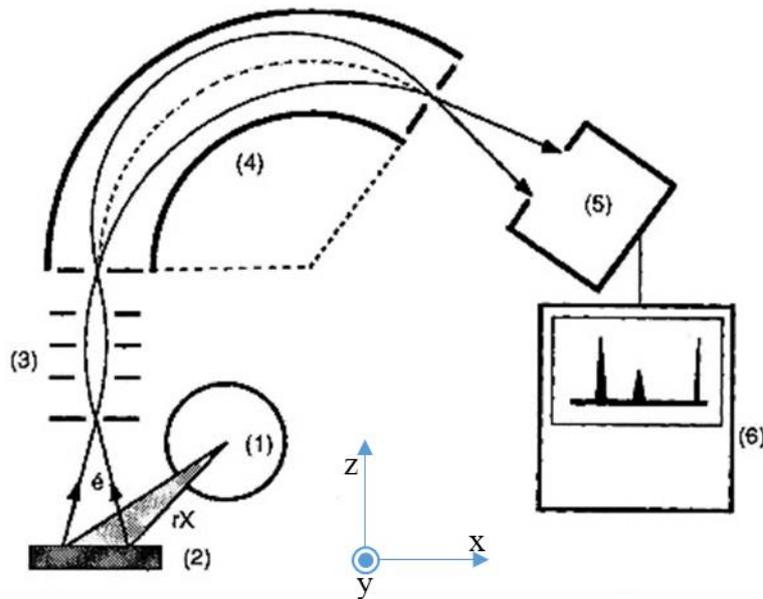


Figure 2-10 : schéma de fonctionnement d'un XPS. (1) tube à rayons X ; (2) échantillon ; (3) système de focalisation électronique ; (4) analyseur demi-hémisphérique ; (5) détecteur d'électrons ; (6) système d'acquisition et de traitement des données.

Le dispositif est constitué d'une chambre d'analyse sphérique dans laquelle se trouvent un support mobile d'échantillons, une source X, un analyseur, ainsi qu'un canon à ions.

Un sas d'introduction des échantillons, séparé de la chambre d'analyse par une vanne et relié à une pompe turbo-moléculaire s'ajoute au dispositif. Il permet d'obtenir en quelques heures une pression inférieure à 10^{-7} mbar, nécessaire pour le transfert des échantillons dans la chambre d'analyse. La pression d'analyse d'environ 10^{-10} mbar dans la chambre est obtenue à l'aide d'une pompe ionique couplée à un sublimateur de titane. Un support mobile d'échantillons permet des mouvements de translation suivant les trois axes X, Y et Z, mais aussi des rotations autour de Z et X.

La surface analysée est définie par la taille de la fente de l'analyseur, soit environ $1 \times 1 \text{ mm}^2$ dans notre cas.

L'analyse XPS permet la détermination de rapports d'intensité (via les aires des différentes composantes des pics) représentatifs des rapports de concentration des éléments engagés dans une liaison chimique spécifique à la surface de l'échantillon [11]. Les aires des composantes des pics mesurées doivent être corrigées par les facteurs de sensibilité des éléments considérés. Le facteur de sensibilité (notés S) peut être déterminé par la formule suivante : $S = \lambda_m * T * \sigma$ avec :

- λ_m le libre parcours moyen des électrons, exprimé en nanomètres, calculé par l'algorithme de Penn [12,13].
- le coefficient de transmission (T) (sans unité) dépendant du dispositif expérimental et de l'énergie cinétique des électrons analysés [10,14].
- la section efficace (σ) telle qu'elle est décrite par Scofield et exprimée en barns (10^{-28} m^2) [15]

L'énergie cinétique des photoélectrons est inférieure à 1253,6 eV (énergie la source X), ce qui correspond à un libre parcours moyen inélastique λ de l'ordre de 3 nm. L'épaisseur analysée, estimée à 3λ , n'excède donc jamais 10 nm [16]. Nous verrons dans le chapitre 4 que cette profondeur d'analyse est insuffisante pour analyser quantitativement nos revêtements. Il est nécessaire d'éroder les dépôts élaborés sur les fils. En effet la nature chimique de l'extrême surface est différente de celle dans l'épaisseur du film.

Etant donnée la faible profondeur analysée en XPS, il est souvent nécessaire de procéder à une érosion de la surface de l'échantillon afin d'éliminer la couche de contamination et d'oxyde sur les dépôts TiN. Cette opération est réalisée *in-situ* à l'aide d'un faisceau d'ions Ar. Les ions argons sont accélérés à une faible énergie puis focalisés sur l'échantillon. Une érosion ionique d'1 heure est réalisée ce qui correspond à une érosion d'environ 30 nm dans TiN. A noter cependant que l'érosion ionique peut entraîner une légère modification de la composition chimique (« mixing » ionique) [17].

Dans le cadre de ce travail, les mesures XPS ont été réalisées quasi-systématiquement sur les dépôts monocouches, afin de déterminer la composition chimique des dépôts en fonction des différents paramètres d'élaborations.

II.2. La microsonde de Castaing

Une microsonde électronique CAMECA SX50 a été utilisée dans le cadre de cette thèse (figure 2-11). Cet outil détermine la concentration de différents éléments sur des petites surfaces d'échantillons solides. Cette technique se prête à notre étude car :

- la surface cylindrique de nos échantillons n'est pas problématique, le volume d'analyse mesurant environ $1 \mu\text{m}^3$ et est fonction de la tension d'accélération et du matériau analysé
- la profondeur d'analyse est plus grande que celle de l'XPS, variant entre 0,1 et 1 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que nos dépôts.

- contrairement à l'EDX, la microsonde de Castaing offre une quantification chimique plus précise et une meilleure résolution énergétique (environ 10-20 eV), ce qui permet de quantifier la teneur en azote et titane du TiN, dont les raies Nk_{α} et TiL_1 sont très proches (ceci est expliqué en détail en annexe).



Figure 2-11 : photographie d'une microsonde CAMECA, équipée de quatre spectromètres.

Cette technique consiste à soumettre la surface à analyser sous un flux focalisé d'électrons. Les électrons périphériques des atomes se trouvant sous le faisceau électronique sont alors excités. Ceux-ci, afin de revenir à un état énergétique stable, émettent des photons qui vont être captés et comptés par les capteurs de la microsonde appelés « spectromètres » (d'où le nom WDS qui signifie "Wavelength Dispersive Spectrometer"). Ce type de spectromètre sélectionne les rayons X en fonction de leur longueur d'onde par diffraction sur un cristal courbe. Les rayons X caractéristiques de chaque élément ont des longueurs d'onde propres.

Suivant la loi de Bragg : $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ (Avec d_{hkl} la distance inter réticulaire, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X), les rayons X sont diffractés avec un angle particulier en fonction de leur longueur d'onde. Ainsi, pour analyser un élément, le spectromètre et le miroir ajustent leur position selon l'angle de diffraction θ correspondant à l'élément à analyser.

Les rayons X émis dessinent les pics caractéristiques des éléments présents. La comparaison de l'intensité de ces pics à celle de standards permet de calculer la concentration des éléments sélectionnés après correction des interactions électroniques appelées « effets de matrice ». Il existe plusieurs types de corrections : PAP (Pouchou And Pichoir) [18], ZAF (corrections

prenant en compte les phénomènes liés au numéro atomique Z de l'élément analysé, à l'Absorption et la Fluorescence des rayons X par l'échantillon) [19] et des modèles dérivés.

Elles prennent en compte les paramètres internes (intensité du courant primaire, angle solide de réception du signal, rendement des capteurs), et externes à la sonde (efficacité de la conversion du courant primaire en radiation secondaire, atténuation de l'émission secondaire car une partie ne converge pas vers le capteur, etc).

Les analyses quantitatives sont dérivées de la longueur d'onde et de l'énergie des émissions secondaires. Il est possible d'obtenir une précision et une sensibilité de 1% avec une limite de détection de 50 ppm.

Contrairement à l'analyse EDX, les spectromètres enregistrent une seule énergie de photons et ne peuvent analyser qu'un seul élément à la fois. Les microsondes actuelles ont en général 4 cristaux et 4 spectromètres pour analyser jusqu'à 4 éléments à la fois. Cela représente un gain de temps important car de manière générale, pour obtenir 1% de précision sur la mesure des éléments majeurs, 30 à 60 secondes d'analyse sont nécessaires.

Dans le cadre de ce travail, grâce à son épaisseur d'analyse plus élevée, cette technique a été complémentaire avec la spectroscopie de photoélectrons X et a permis en particulier d'appuyer solidement les résultats fournis par XPS sur l'ensemble de l'épaisseur des dépôts. Pour utiliser de manière quantitative la microsonde sur les dépôts de TiN, une nouvelle méthodologie a été mise en œuvre pour solutionner les deux problématiques suivantes :

- la superposition de la raie N K_{α} et de la raie Ti L_1
- l'épaisseur des revêtements inférieure à la poire d'interaction.

Cette méthode est présentée en détail en annexe.

III. Caractérisations morphologique et microstructurale

Les caractérisations structurales et microstructurales des revêtements base titane ont été réalisées avec les techniques suivantes :

- la diffraction des rayons X ;
- la spectroscopie Raman ;
- la microscopie électronique à balayage ;
- la microscopie électronique en transmission + la cartographie d'orientation ASTAR ;

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (notée DRX) a été utilisée dans le but de déterminer les phases en présence dans les revêtements. Cette technique permet aussi de déterminer les contraintes internes et la taille de grains de l'échantillon.

Dans le cadre de ce travail, la DRX est très peu adaptée à la géométrie de nos substrats (fil de 2 mm de diamètre). Pour pouvoir avoir des diffractogrammes satisfaisants, il est nécessaire de réaliser un « radeau » de 1cm², en plaçant plusieurs fils revêtus côte à côte et les analyses doivent être réalisées sur des temps très longs (environ 2 jours), en incidence faible. Ceci a fortement limité l'utilisation de cette technique.

La diffraction des rayons X (DRX) utilise le bombardement d'un échantillon cristallin par un faisceau de rayons X [20]. Les ondes sphériques émises par les atomes de l'échantillon vont interférer entre elles, et dans certaines directions appelées directions de diffraction, ces interférences seront constructives. Le faisceau de rayons X est diffracté par la famille de plans {hkl} lorsque les conditions de Bragg [21] sont vérifiées (équation 2-2) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation 2-2}$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire, θ le demi-angle de déviation, n l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

Dans le cadre de cette thèse, deux configurations ont été utilisées et qui permettent d'analyser différentes familles de plans {hkl}. Les deux configurations sont schématisées dans la figure 2-12 :

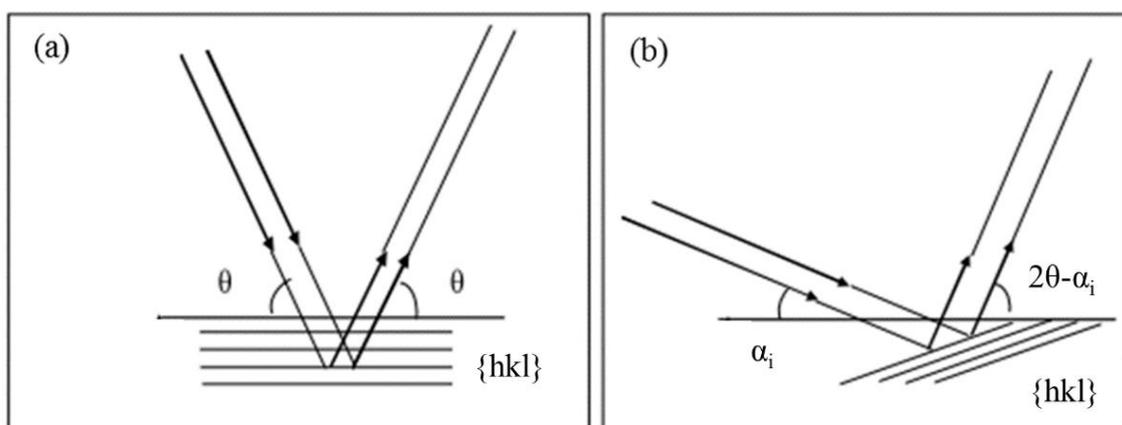


Figure 2-12 : représentation schématique des deux configurations de diffraction X : (a) géométrie symétrique $\theta/2\theta$ (b) incidence rasante α_i .

Les diffractogrammes représentent l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ , et chaque pic de diffraction correspond à une famille de plans $\{hkl\}$ d'une phase. L'identification des pics de diffraction permettra de proposer une valeur pour le paramètre de maille et ainsi déterminer la phase présente en se référant à des valeurs tabulées.

Dans le cadre de ce travail, cette technique nous a permis de mettre en évidence la présence de nouvelles phases dans les dépôts élaborés à haute température et est complémentaire aux observations MET-ASTAR.

III.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée en complément à la DRX afin de mettre en évidence la présence de certains oxydes au sein de nos dépôts. Elle peut aussi permettre de déterminer les contraintes et les orientations cristallographiques locales, la présence de composé amorphe ou encore les concentrations et mobilité des porteurs de charge libres [22].

Lorsqu'un matériau est éclairé par une lumière monochromatique de fréquence ν_0 comme par exemple un laser, une fraction des photons constituant cette radiation est diffusée dans le matériau dans toutes les directions de l'espace.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence ν_0 que le rayonnement exciteur. Ce phénomène de diffusion sans changement de fréquence est la diffusion Rayleigh.

Pour moins d'un millième des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman. Dans ce cas-là, le changement de fréquence noté ν_v est caractéristique du matériau et en particulier de la vibration active des liaisons qui le constitue [23]. La spectroscopie Raman consiste donc à analyser les modes de vibration d'un matériau.

Il est d'usage d'utiliser non pas la fréquence du rayonnement, mais une grandeur qui lui est proportionnelle, le nombre d'ondes : $\nu = \frac{1}{\lambda}$. De plus, plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'ondes absolu, on préfère mettre en évidence la grandeur caractéristique de la molécule, indépendamment du choix de la radiation excitatrice. C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombre d'ondes (exprimé en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, appelée nombre d'ondes relatif, que l'on fait apparaître sur les spectres Raman.

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie Raman est beaucoup plus rapide de mise en œuvre que la DRX et est adaptée à nos substrats, puisque la zone d'analyse est de l'ordre du μm^3 . Elle a permis de mettre en évidence la présence ou l'absence de dioxyde de titane sur certains dépôts

statiques. Cependant, contrairement à la DRX, cette technique n'est pas adaptée à l'étude des structures TiN et TiO_x, particulièrement étudiées dans ce travail [24].

III.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'appareil du SIMaP-CMTC est équipé d'un canon à émission de champ (Field Emission Gun, MEB-FEG) qui permet d'obtenir des images avec une résolution nanométrique.

Dans le cadre de cette thèse, la microscopie électronique à balayage a été utilisée dans le but d'observer la morphologie et l'épaisseur des revêtements, en vue de dessus et sur des coupes transverses. Cette technique a été utilisée de manière quasi-systématique sur tous nos dépôts monocouches et multicouches afin de mettre en évidence les effets des paramètres d'élaborations sur la morphologie et l'épaisseur des revêtements.

La microscopie électronique à balayage est une méthode de caractérisation qui repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons primaires et les atomes de l'échantillon représentée sur la figure 2-13.

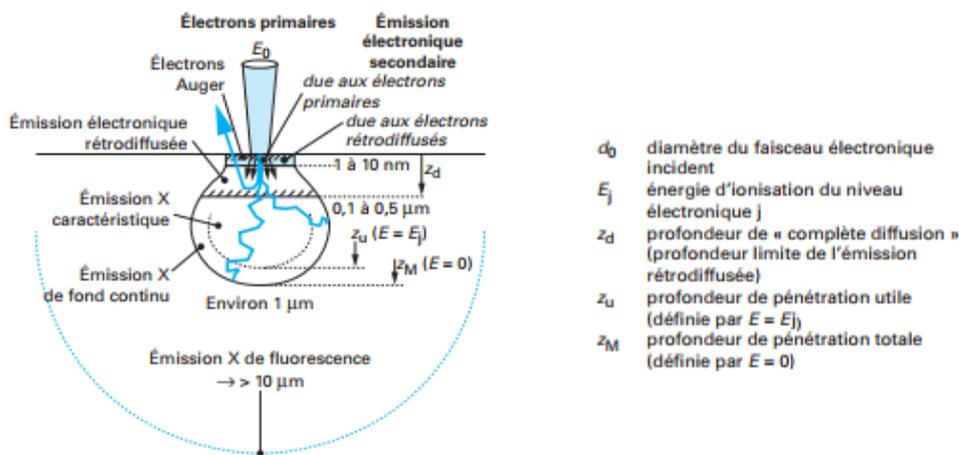


Figure 2-13 : schéma de l'interaction électrons-matière [25].

Les électrons primaires pénètrent dans un volume de matière appelé « poire d'interaction » -cf figure 2-13- qui peut atteindre une profondeur jusqu'à 1 µm. Deux types d'électrons peuvent ensuite être collectés pour former une image :

- les électrons secondaires ont une faible énergie (<50 eV) et sont caractéristiques des 10 premiers nanomètres de l'échantillon. Ils fournissent une image topographique, où les zones blanches correspondent à des bosses et les zones noires à des trous.

- les électrons rétrodiffusés ne subissent quasiment pas de pertes d'énergie et peuvent sortir de l'échantillon depuis les 100 premiers nanomètres de la poire d'interaction. Lorsque le numéro atomique moyen de la phase caractérisée augmente, le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente : l'image traduit alors un contraste chimique, encore appelé contraste de phases, où plus la zone est claire, plus le numéro atomique de l'élément est élevé.
- des rayons X sont également émis lors de l'interaction entre les électrons et la matière, et ils peuvent être détectés sur les appareils équipés d'un détecteur EDX (Electron Dispersive X-ray) afin d'effectuer une analyse chimique locale semi-quantitative de l'échantillon. Cependant, cette technique n'est pas adaptée pour les éléments légers comme l'azote. L'analyse des rayons X, couplée au logiciel Stratagem, a aussi permis de mettre en place une méthode de mesure d'épaisseur indirecte, particulièrement utile dans l'étude des dépôts statiques de titane présentée dans le chapitre 3. Cette méthode est explicitée plus bas.

Mesure d'épaisseur via une méthode indirecte des dépôts de titane par MEB-EDX Stratagem :

Contrairement à une mesure directe de l'épaisseur des revêtements sur une coupe transverse qui nécessite une préparation de l'échantillon relativement longue, la mesure indirecte permet une estimation rapide de l'épaisseur des dépôts de Ti (et donc de la vitesse de dépôt du pilote PVD).

Le principe de cette méthode est de décomposer le spectre EDX réalisé à la surface de l'échantillon en deux contributions : le signal provenant du substrat et le signal provenant du revêtement de titane. Puis, en fonction du rapport d'intensité des deux contributions ainsi que des paramètres du faisceau primaire d'électron, une épaisseur de dépôt est déterminée grâce au logiciel Stratagem. Les réglages suivant (tableau 2-2) du MEB-FEG et du détecteur EDX-SDD sont utilisés systématiquement lors de l'acquisition du spectre EDX.

Tableau 2-2 : réglages du MEB lors de l'acquisition du spectre EDX pour les mesures indirectes d'épaisseur.

Tension d'accélération	20 keV
Distance de travail	22 mm
Courant de sonde	≈ 1 nA
Grandissement	x500
Temps d'échantillonnage	≈ 30 %
Temps mort	35 μs
Durée d'analyse	60 s
Surface d'analyse	≈ 10 μm ²

A noter, qu'il est important de choisir une tension d'accélération qui permette de détecter le substrat sous le dépôt et donc détecter des raies spécifiques du substrat sur le spectre EDX.

Une fois l'acquisition du spectre EDX réalisée, les K-ratios (cf. annexe) des éléments Fe, Ni, Cr (substrat) et Ti (revêtement) sont déterminés et réutilisés plus tard dans le logiciel Stratagem qui permet d'analyser les émissions X de systèmes stratifiés (dans le cadre de notre travail le système étant : revêtement + substrat).

Pour obtenir l'épaisseur du revêtement via le logiciel Stratagem, le revêtement est considéré d'épaisseur inconnue, parfaitement dense et composé seulement de titane tandis que le substrat possède une composition correspondant à celle du 316L. Les K-ratios sont intégrés dans le logiciel en précisant quelle tension d'accélération a été utilisée pour les déterminer. Une épaisseur va ainsi être déterminée de manière à ce que le spectre EDX simulé par le logiciel soit en accord avec le spectre EDX expérimental. (A noter que le logiciel utilise une correction de type PAP lors des calculs [26].)

Les mesures d'épaisseur obtenues par cette méthode indirecte présentent environ une erreur au maximum de 10 % par rapport aux mesures directes par microscopie électronique sur des coupes transverses.

III.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Pour avoir des informations plus précises sur la structure et la morphologie des dépôts, la caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET) est réalisée sur le FEG-TEM, Jeol 2100F. Il faut au préalable découper une lame mince grâce à un faisceau d'ions focalisés (FIB) couplé à un MEB (microscopie double colonne FIB-MEB). L'élaboration des lames minces est explicitée par la suite. A partir de celles-ci, les outils MET classiques ont été utilisés comme l'imagerie TEM/STEM et les cartographies chimiques EDS -cette fois-ci avec une résolution d'une dizaine de nm- [27] mais aussi des outils avancés tels que la technique ASTAR développée au laboratoire SIMaP [28,29] et détaillée dans cette partie.

III.4.1 *Elaboration de la lame mince par microscopie double colonne FIB-SEM*

Dans le cadre de cette thèse, plusieurs lames minces ont été prélevées sur nos revêtements comme illustré sur la figure 2-14. Pour cela, un microscope double colonne électronique et ionique a été utilisé dans les locaux du CEA Minatec. Dans notre cas, le faisceau d'ion localisé est un faisceau d'ions gallium. Ces deux faisceaux, électronique et ionique, vont permettre de réaliser des

gravures (grâce au faisceau d'ions) et des dépôts assistés sous faisceaux d'ions ou d'électrons, mais aussi de suivre en images les procédures d'abrasion et de préparation de la lame.

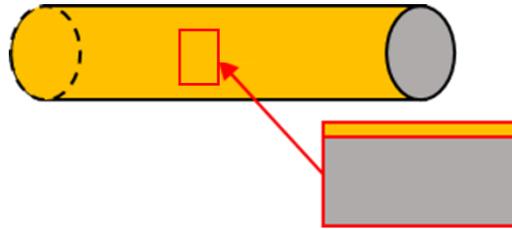


Figure 2-14 : représentation schématique du prélèvement de la lame mince sur un revêtement de nitruure de titane.

Les grandes étapes de la procédure d'élaboration de la lame sont illustrées sur la Figure 2-15.

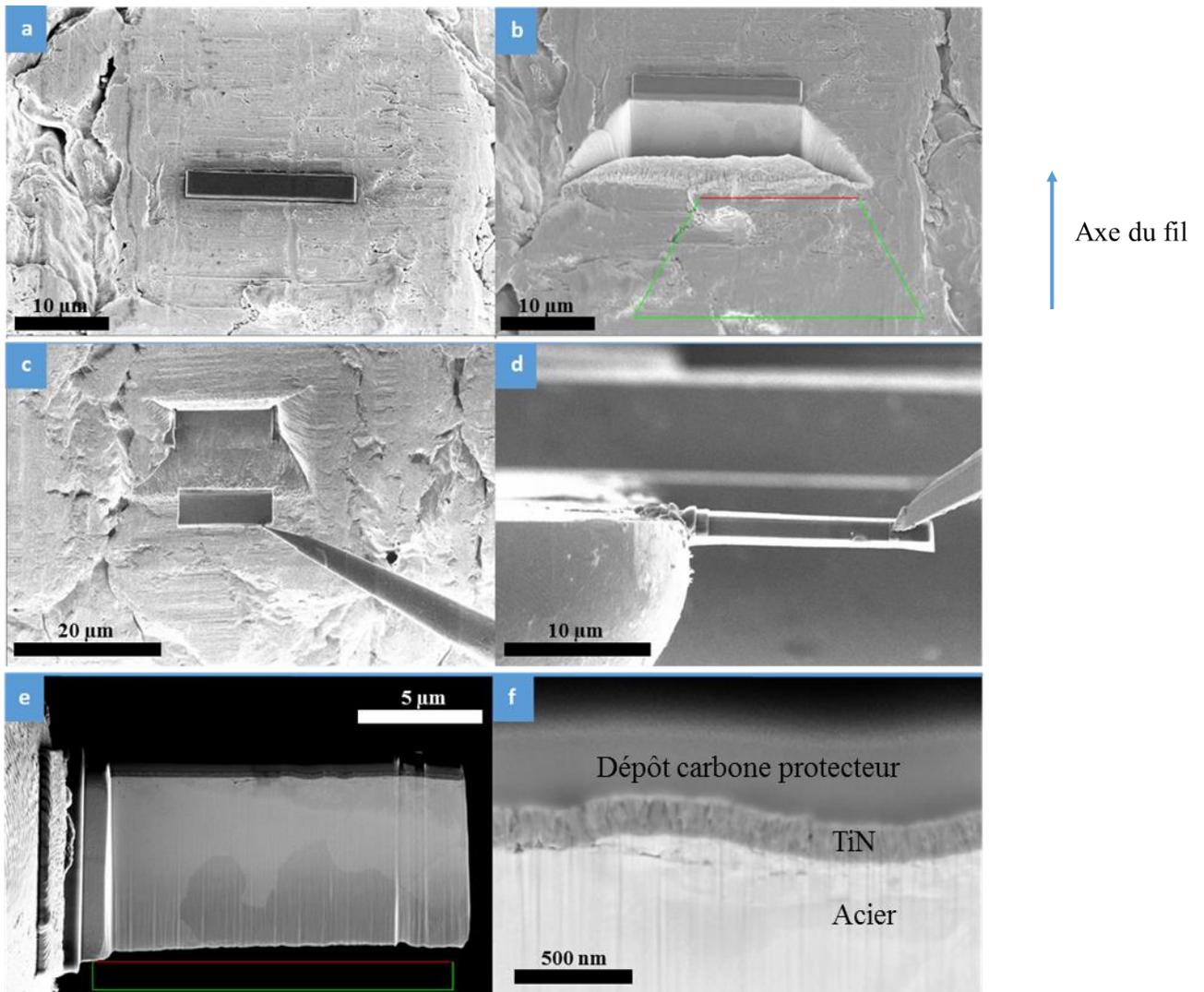


Figure 2-15 : découpe de la lame mince au FIB-MEB [30].

- (a) La zone noire correspond à un dépôt de carbone protecteur. Une première couche est déposée sous faisceau électronique pour éviter d'endommager l'extrême surface de l'échantillon, puis une deuxième couche plus épaisse sous faisceau ionique.
- (b) La lame est découpée par gravure tout autour de la zone.
- (c) Pour retirer la lame de l'échantillon, elle est fixée à un micromanipulateur par un dépôt de carbone.
- (d) La lame est fixée à un support par un nouveau dépôt de carbone, et le micromanipulateur est retiré.
- (e) Ce cliché présente une vue globale de la lame, d'environ 15 μm de longueur et 8 μm de largeur. La lame est ensuite amincie par gravure jusqu'à ce qu'elle devienne transparente pour être observée au microscope électronique à transmission (MET).
- (f) Ce cliché permet de visualiser toutes les couches présentes, dont les épaisseurs sont comprises entre 50 et 200 nm. De bas en haut, nous distinguons le substrat, le dépôt de TiN et les deux couches protectrices de carbone.

III.4.2 La technique de cartographie d'orientation des grains ASTAR

ASTAR [28,29] est un système permettant d'acquérir les clichés de diffraction en chaque point (tous les nm) de la zone d'intérêt (quelques μm^2) et d'effectuer l'indexation de ces clichés de diffraction par comparaison avec une banque de clichés simulés. De surcroît, la précession électronique est utilisée afin d'obtenir des clichés de diffraction très proches des conditions cinématiques en supprimant les effets dynamiques liés par exemple à la variation d'épaisseur. Ainsi, en chaque point la phase présente et son orientation cristallographique respective est déterminée.

De plus, si l'EBSD fonctionne selon la diffraction des électrons rétrodiffusés et détermine l'orientation cristallographique à partir des diagrammes de Kikuchi, ASTAR utilise la diffraction des électrons transmis et donc des diagrammes de diffraction (diagrammes de points) (figure 2-16). Les données ainsi obtenues sont compilées et traitées avec le logiciel ACOM. La technique d'indexation est particulière : elle consiste à calculer au préalable l'ensemble des diagrammes de diffraction associés à chaque orientation possible pour un matériau donné (figure 2-16) et ce avec une résolution angulaire de l'ordre du degré, et à déterminer l'orientation effective associée à un diagramme de diffraction réel par simple corrélation d'images. Les diagrammes de diffraction pré-calculés sont appelés 'Template'.

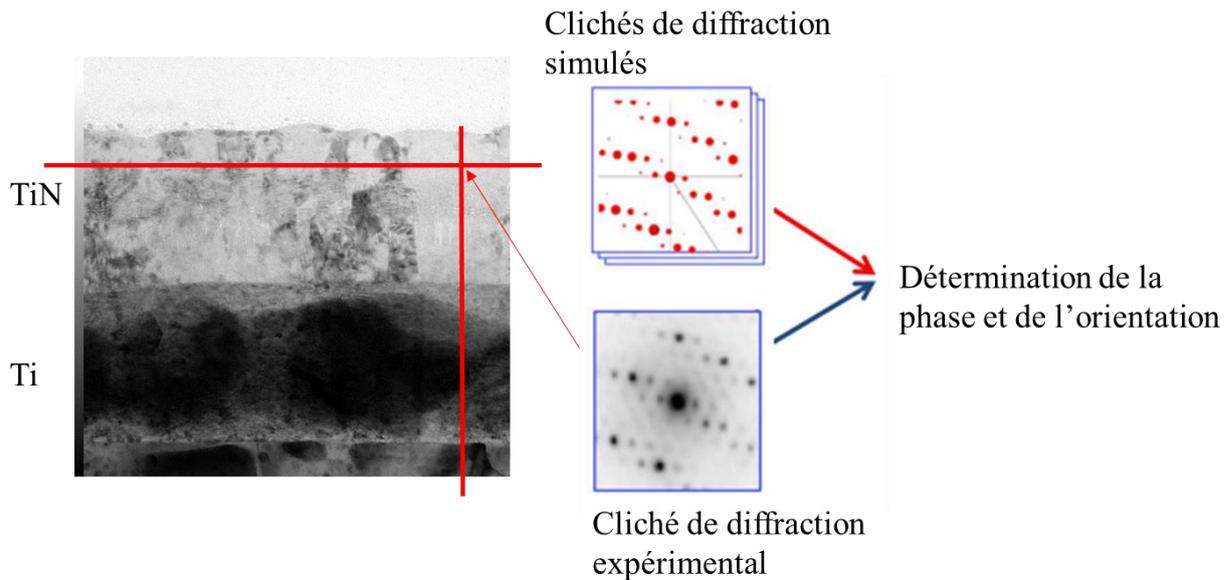


Figure 2-16 : schéma de principe de la détermination de l'orientation cristallographique avec l'outil ASTAR. Le cliché de diffraction est comparé avec des clichés simulés et de cette manière l'orientation la plus probable est choisie.

De cette manière, des cartographies de phase et d'orientation comme celles figure 2-17 peuvent être réalisées.

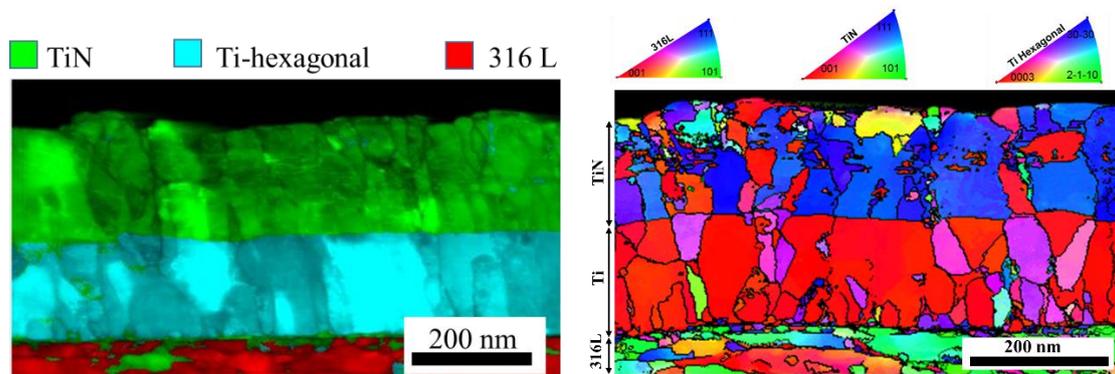


Figure 2-17 : (a) cartographie de phase, l'échelle de gris indique l'indice de corrélation (fiabilité de la phase proposée). (b) Cartographie d'orientation ASTAR d'un revêtement Ti-TiN élaborés avec la cathode Ugi 1. Avec le code couleur d'orientation pour chaque phase.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Il est possible de constater qu'au niveau de petits grains, des erreurs d'indexations de phase peuvent apparaître (interface substrat/titane sur la figure 2-17(a), où des grains de TiN sont indexés). Pour cette raison, il est important de combiner les cartographies de phase et d'orientation à l'indice de corrélation donné par l'équation 2-3 suivante [28] :

$$Q(i) = \frac{\sum P(x, y)T(x, y)}{\sum P^2(x, y) * \sum T^2(x, y)} \quad \text{Équation 2-3}$$

Avec P(x,y) la fonction d'intensité relatif à la figure de diffraction expérimentale et T(x,y) une fonction relative à la figure de diffraction simulée appelée « Template », pour une phase ou une orientation donnée.

Dans le cadre de cette thèse, l'étude des revêtements base titane par microscopie électronique à transmission a été essentielle car elle a permis de déterminer les phases présentes, la microstructure et la texture de nos revêtements, composés de grains de quelques dizaines de nanomètres. Cependant l'élaboration des lames FIB est particulièrement chronophage et coûteuse, et n'a pu être faite que sur certains échantillons bien choisis au cours de cette thèse.

IV. Caractérisation des propriétés d'usage des revêtements

Les propriétés d'usages des revêtements étudiés sont les suivantes :

- La couleur, quantifiée par une étude colorimétrique,
- La résistance à la corrosion, déterminée par l'essai au brouillard salin et par des méthodes électrochimiques,
- Les propriétés mécaniques déterminées par des essais de traction *in-situ* sous MEB.
- La super-hydrophilie de certains revêtements par des essais de mouillabilité.

Les techniques de caractérisation des propriétés d'usage sont décrites ci-dessous.

IV.1. La colorimétrie

La couleur des revêtements a été tout au long de cette thèse la principale propriété d'usage recherchée. Celle-ci a été caractérisée de manière quasi-systématique sur chacun de nos revêtements.

IV.1.1 Principe de la perception de la couleur

Derrière le terme de couleur se cache un phénomène physique, celui de l'interaction de la lumière et de la matière. Pour une surface, l'apparence colorée est due à la réflexion du flux lumineux de la source de lumière par l'objet observé. Cette source de lumière est composée de rayonnements électromagnétiques dont une gamme relativement étroite de longueur d'onde comprise entre 380 et 780 nm, susceptible de stimuler l'œil (domaine du visible).

Lors de l'interaction lumière/matière, différents phénomènes sont mis en jeu (figure 2-18) :

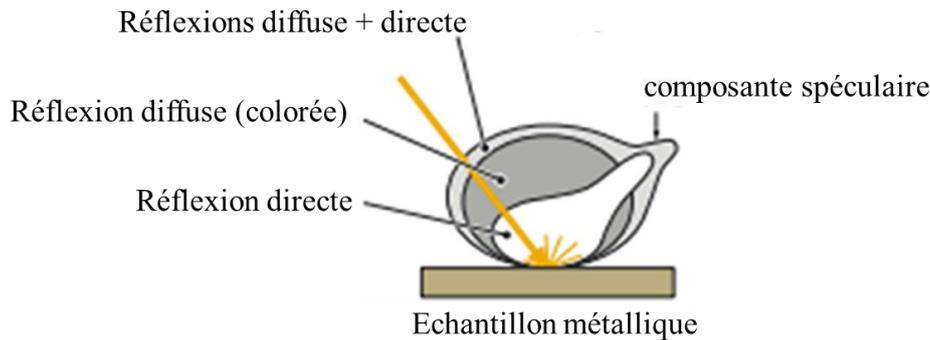


Figure 2-18 : schéma de l'interaction lumière/matière sur une surface brillante [31]

- le rayonnement incident éclaire l'objet. La source lumineuse possède un spectre caractéristique qui correspond à la densité d'énergie en fonction de la longueur d'onde ;
 - le rayonnement absorbé correspond à la part d'énergie absorbée par l'objet et généralement transformée en chaleur ;
 - le rayonnement réémis par l'objet peut se décomposer en deux composantes (figure 2-18) :
- ❖ la composante diffuse : l'énergie est réémise également dans toutes les directions. Cette réflexion contient l'information liée à la couleur de l'objet et c'est en particulier cette composante qui nous intéresse.
 - ❖ la composante spéculaire : lorsque l'objet est brillant, cette composante est principalement renvoyée symétriquement à la surface. Il s'agit du reflet ou encore de la réflexion directe. Si l'objet est mat, cette réflexion se produit dans toutes les directions.

IV.1.2 Technique de caractérisation de la couleur des revêtements

Pour satisfaire de futures applications décoratives, une mesure précise de la couleur des revêtements est nécessaire. Deux types d'observations distinctes ont été faites :

- des photographies d'échantillons ont été prises par un appareil photo numérique placé dans une boîte spécifique blanche produisant une source de lumière diffuse et réduisant la contribution de la composante spéculaire qui peut être vue sur un matériau métallique.
- De plus, les couleurs des échantillons ont été quantifiées par un système utilisant une binoculaire combinée avec des fibres optiques et un spectrophotomètre JAZ-S pour obtenir les spectres lumineux des échantillons. Pour chaque revêtement, plusieurs zones d'environ 1 mm² ont été analysées par échantillon et une mesure globale en a été extraite.

Les spécifications de couleur sont calculées et représentées dans la couleur CIELAB 1976. En particulier, les paramètres de couleur a^* (indiquant une couleur plutôt verte ou rouge) et b^* (couleur plutôt bleu ou jaune) définis ci-dessous sont présentés pour chaque échantillon [32].

$$a^* = 500 \left[f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right] \quad \text{Équation 2-4}$$

$$b^* = 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right] \quad \text{Équation 2-5}$$

$$\text{Avec } f(t) = t^{\frac{1}{3}} \text{ si } t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \text{ sinon } f(t) = 3 \left(\frac{6}{29}\right)^2 \left(t - \frac{4}{29}\right)$$

Ici, X, Y, Z sont les valeurs CIE XYZ de la couleur mesurée. X_n , Y_n et Z_n sont les valeurs CIE XYZ du point blanc de référence.

Dans le cadre de ce travail, l'étude colorimétrique sur les dépôts de nitrure de titane a permis de mettre en évidence la relation entre la composition chimique et la couleur des revêtements.

IV.2. La résistance à la corrosion

Il existe plusieurs tests normalisés dans l'industrie pour caractériser la résistance à la corrosion des matériaux. Ces essais servent généralement à classer des nuances d'acier inoxydable. Dans notre cas, ils ont permis de hiérarchiser nos différents revêtements du point de vue de leur résistance à la corrosion et notamment à la corrosion localisée dite de piqûration. Le brouillard salin est un essai industriel tandis que les études des piqûres stables et métastables sont des méthodes électrochimiques de laboratoire.

IV.2.1 Essai industriel : brouillard salin

Le test du brouillard salin représenté schématiquement sur la figure 2-19 consiste en un environnement corrosif contrôlé, auquel sont soumis des échantillons, ici des fils revêtus d'environ 10 cm de longueur.



Figure 2-19 : Exemple d'enceinte de test du brouillard salin.

Les mécanismes de corrosion sont favorisés par l'utilisation d'un électrolyte concentré en chlorure et une température maintenue à 35°. La solution saline doit être préparée en suivant la concentration en NaCl répondant aux exigences de certaines normes comme l'ASTM D 1193 c'est-à-dire 50 g/l. À l'instant où les échantillons sont placés dans le cabinet, la solution saline doit être pulvérisée à un débit de 1-2 mL/h.

Les échantillons sont généralement placés à 15-30 degrés par rapport à la verticale. Cette orientation permet à la condensation de couler sur l'échantillon afin de minimiser l'accumulation. Dans ce contexte, l'encombrement est déconseillé et l'écoulement de la condensation d'un échantillon à l'autre doit être évité. Excepté pour le suivi quotidien, l'enceinte doit demeurer close pour la durée du test.

Les essais de brouillard salin sont largement utilisés par l'industrie automobile, aérospatiale, de revêtements de surface, des matériaux de construction et plusieurs autres secteurs industriels. Les fils revêtus de dépôts base titane s'adressent plus ou moins aux mêmes secteurs d'activités et dans le cadre de ce travail, l'essai au brouillard salin semble donc incontournable. Cet essai nous a permis de montrer que la très grande majorité de nos surfaces revêtues possèdent une résistance à la corrosion élevée, adaptées à des atmosphères agressives.

IV.2.2 Méthode électrochimique

Lorsqu'un échantillon métallique est plongé dans une solution agressive, une dissolution anodique se produit, ce qui entraîne la corrosion de l'échantillon. Pour étudier ces phénomènes

de corrosion aqueuse, il faut utiliser des méthodes électrochimiques. Dans cette approche, l'échantillon immergé constitue l'électrode de travail. Pour mesurer le potentiel de cet échantillon par rapport à l'électrolyte, il est nécessaire d'utiliser une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel et ce courant peut être mesuré grâce à l'utilisation d'une contre-électrode. Les courbes intensité-potentiel $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Un montage classique à trois électrodes immergées dans un électrolyte est donc nécessaire pour utiliser des méthodes électrochimiques basées sur l'étude de courbe de polarisation. Ce montage est représenté sur la figure 2-20. Les trois électrodes sont :

- un fil revêtu à caractériser qui constitue l'électrode de travail,
- l'électrode de référence (électrode au calomel saturé),
- la contre-électrode (fil en platine de plusieurs cm^2).

Un potentiostat VMP1 Bio-Logic réalise une régulation en courant et permet de modifier ainsi le potentiel de l'électrode de travail.

L'électrolyte utilisé est une solution de chlorure de sodium à 0,035 mol/L, dont le pH est tamponné à une valeur de 6,6 et la température est régulée à 25°C grâce à un thermo-cryostat. L'électrolyte est désaéré par barbotage de diazote pendant l'heure précédant l'essai. La préparation de l'électrolyte se fait dans une cellule annexe reliée à la cellule de travail par un tube en verre.

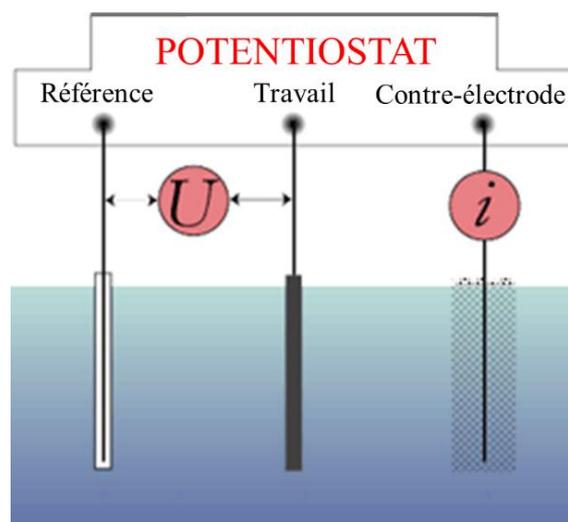


Figure 2-20 : schéma de principe d'un montage à trois électrodes.

La préparation des échantillons (électrodes de travail) est la suivante :

- Un fil revêtu de 5 cm de long est découpé,
- Un dégraissage éthanol/acétone est réalisé suivi d'un rinçage à l'eau et un séchage à l'air sec.
- Afin de placer les fils cylindriques de manière étanche dans l'électrolyte, l'échantillon est collé dans un tube en verre qui est ensuite placé dans l'électrolyte (figure 2-21). De cette manière, 2 cm de l'échantillon sont en contact avec l'électrolyte, soit une surface de 1,25 cm².

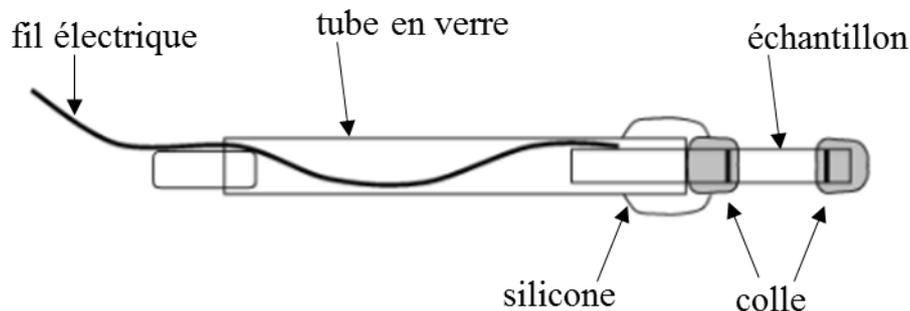


Figure 2-21 : schéma de la préparation de l'électrode de travail, adapté à un fil cylindrique

Lorsque l'on polarise du potentiel d'abandon vers un potentiel plus élevé un matériau comme notre substrat en acier inoxydable, dans un milieu neutre suffisamment chloruré, ce dernier présente successivement trois comportements différents représentés figure 2-22 :

1. à faible potentiel, un état de passivité est observé et le système est traversé par un très faible courant.
2. à partir d'un potentiel intermédiaire, l'apparition de pics de courant est observée. Ces pics, également appelés transitoires électrochimiques, sont caractéristiques de la formation de piqûres métastables (piqûres amorcées qui se repassivent).
3. à partir d'un potentiel plus élevé, appelé potentiel de corrosion par piqûre et souvent noté E_{pit} , des piqûres stables se forment sur l'échantillon. Le courant augmente brutalement et ne retombera plus aux valeurs du palier de passivité sans inversion de la polarisation.

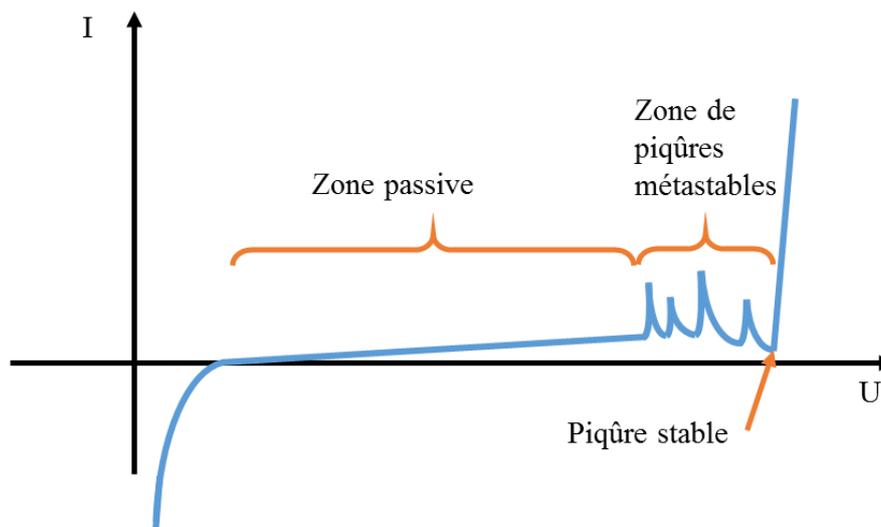


Figure 2-22 : schéma d'une courbe de polarisation typique de nos surfaces (revêtues ou non) en milieu neutre chloruré.

Les méthodes électrochimiques de ce travail de thèse ciblent particulièrement les comportements 2 et 3 décrits précédemment. La méthode des transitoires électrochimiques est utilisée pour qualifier les piqûres métastables d'un échantillon. On réalise également une étude de potentiel de piqûre des surfaces revêtues.

IV.2.2.i Détermination du potentiel de piqûre

On mesure le potentiel d'abandon pendant 30 minutes de l'échantillon placé dans l'électrolyte, puis on polarise linéairement l'échantillon avec une vitesse de balayage de 10 mV/min, à partir du potentiel d'abandon.

La polarisation est interrompue lorsque la valeur du courant traversant l'échantillon atteint une valeur seuil de $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Par convention, le potentiel de piqûre d'un échantillon est pris comme étant le potentiel auquel le courant atteint ce seuil de $50 \mu\text{A}$. Dans les cas où le courant seuil n'est pas atteint avant le potentiel d'oxydation du solvant, l'échantillon est considéré comme n'ayant pas piqué. En pratique, tous nos échantillons ont présenté une piqûre stable avant le mur d'oxydation du solvant, dans l'électrolyte choisi.

IV.2.2.ii Etude des piqûres métastables

Les phénomènes de transitoires électrochimiques sont abordés dans la littérature pour la caractérisation de la résistance à la corrosion du film passif à l'amorçage de piqûres [33,34].

Un montage classique à trois électrodes est utilisé et l'échantillon est immergé dans un électrolyte identique à celui utilisé pour l'analyse du potentiel de piqûre, c'est-à-dire solution

désaéré de chlorure de sodium à 0,035 mol/L, dont le pH est tamponné à une valeur de 6,6 et la température est régulée à 25°C. Une polarisation de 0,4 V_{ECS} pendant 15 heures est imposée.

Le choix du potentiel imposé, permettant d'atteindre le domaine de piqûres métastables valable pour chaque revêtement n'est pas aisé. En effet, les écarts de comportement entre différents revêtements font qu'un jeu de paramètres permettant la piqûre métastable sur un échantillon peut ne pas être suffisamment sévère ou l'être trop pour un autre échantillon.

Cette valeur de polarisation de 0,4 V_{ECS} a été déterminée lors d'une étude préliminaire et correspond à un potentiel où l'on voit apparaître des piqûres métastables sur un maximum de nos échantillons, c'est-à-dire l'acier inoxydable non revêtu mais aussi les surfaces revêtues de Ti, TiN et TiO_x.

Pour chaque pic détecté des données caractéristiques sont analysées. Lorsque toutes les données ont été analysées, il est possible d'évaluer deux paramètres statistiques :

- le nombre d'évènements détectés pendant l'expérience : ce paramètre reflète la susceptibilité de l'échantillon testé à amorcer des piqûres et donc le nombre de sites d'amorçage à la surface de l'échantillon.
- la charge totale passée par les piqûres : ce paramètre décrit l'ampleur de la dégradation totale subie par la surface pendant l'expérience.

On peut en déduire un troisième paramètre qui est la charge moyenne d'une piqûre, qui signe l'agressivité moyenne d'une piqûre et donc la cavité moyenne formée par celle-ci en surface de l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, les revêtements réalisés au défilé et avec la cathode Ugi 1 ont été systématiquement étudiés d'un point de vue de leur résistance à la corrosion. Ceci a en particulier permis de mettre en évidence l'effet de l'architecture des dépôts sur leur résistance à la corrosion.

IV.3. L'étude la durabilité mécanique par traction *in-situ* sous MEB

Les essais sont réalisés sur la machine de traction *in-situ* disponible au SIMaP-CMTC représentée sur la figure 2-23, conçue pour être utilisée dans le MEB-FEG Gemini SEM 500 et possèdent un capteur de force de 2000 N.

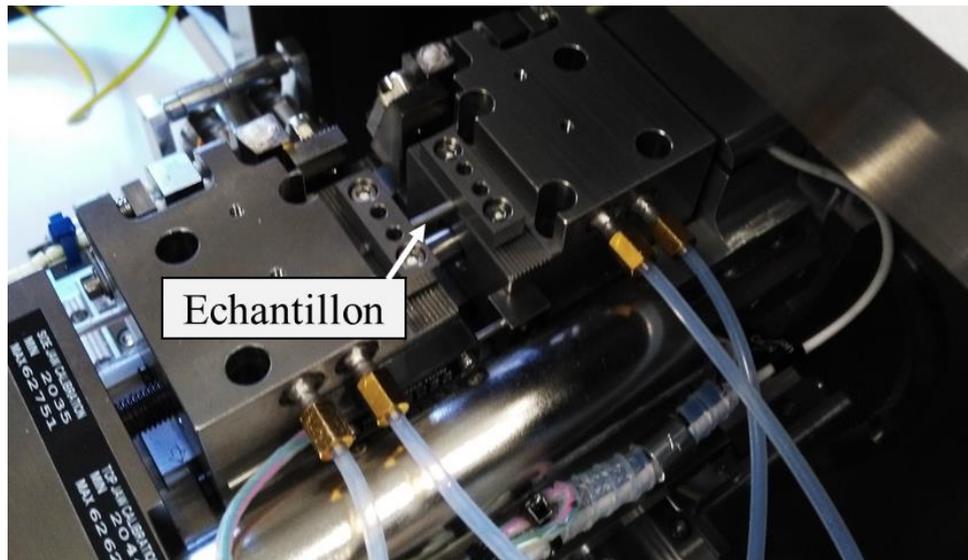


Figure 2-23 : photographie de l'appareil de traction utilisé in-situ sous MEB.

L'essai mécanique est réalisé en déplacement imposé avec une vitesse fixée à $0,5 \mu\text{m}/\text{sec}$. Les éprouvettes sont composées d'un fil revêtu de 3 cm dont un centimètre de chaque côté est placé sous les mors pour empêcher le glissement de l'échantillon. De cette manière, environ 1 cm de l'éprouvette est observable au MEB.

Afin d'observer l'évolution de l'endommagement des revêtements lors de l'essai de traction, ceux-ci sont interrompus à plusieurs niveaux de chargement donnant lieu à des courbes de traction présentant des relaxations comme sur la figure 2-24.

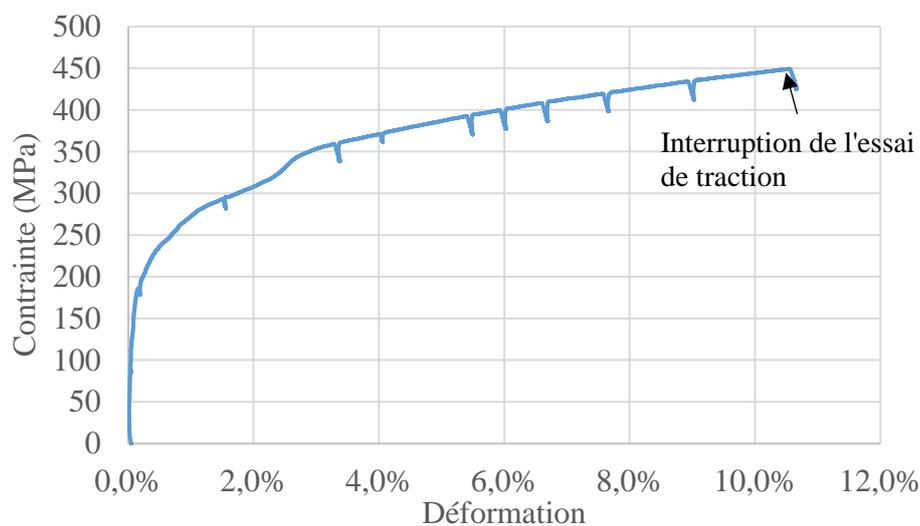


Figure 2-24 : courbe contrainte-déformation d'un essai de traction réalisé in-situ sous MEB.

L'échantillon est un fil revêtu d'un film de 200 nm de titane.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique Ti ; $P_{\text{travail}} = 900 \text{ W}$; $P_{\text{Ar}} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

A chaque interruption, des images à différents grossissements sont réalisées (x 5000, x 10000 et x 20000).

Dans le cadre de cette thèse, ces essais nous ont permis de déterminer la ténacité et l'énergie d'adhérence de nos revêtements monocouches et architecturés, des paramètres cruciaux par rapport à la tenue et la durabilité mécanique des revêtements [35,36] .

IV.4. Mouillabilité

IV.4.1 Dispositif de mesure angulaire

Les angles de contact sont déterminés par la méthode de la goutte posée à l'aide d'un goniomètre KRUSS DSA10-MK2 présenté sur la figure 2-25.

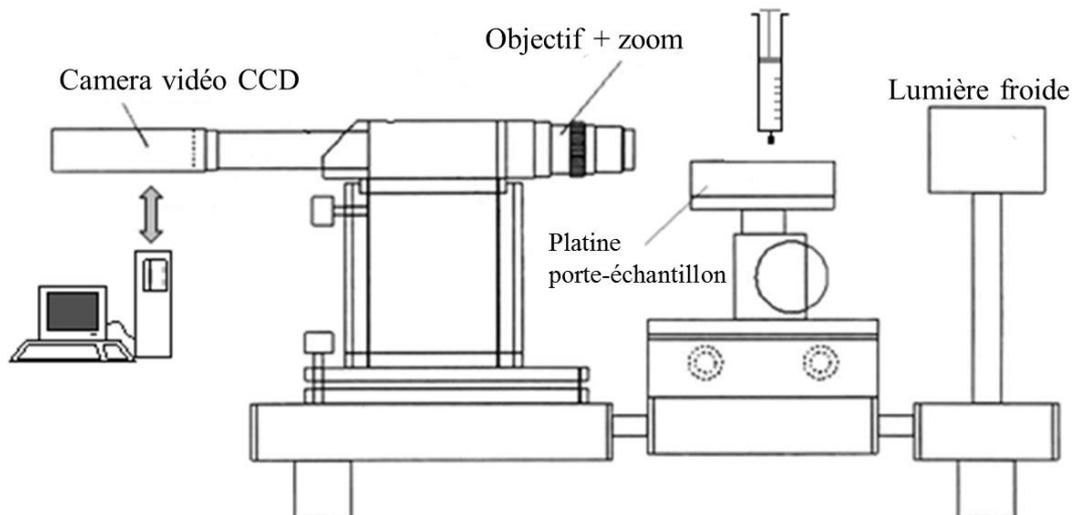


Figure 2-25 : Schéma de principe de l'essai de la goutte posée.

Le goniomètre est composé d'une caméra CCD comportant un zoom optique. L'acquisition monochrome se lit sur un ordinateur qui permet de procéder à la détermination des angles de contact.

L'échantillon est posé sur un porte-échantillon avec 3 degrés de translation selon x, y et z qui permet de déposer des gouttes sur différentes parties de la surface de l'échantillon. Ces degrés de translation sont dirigés à l'aide d'une molette de précision et d'une vis sans fin.

Une préparation des échantillons spécifique est réalisée avant l'essai de la goutte posée afin de dégraisser les surfaces de nos revêtements :

- un rinçage dans un bain à ultrason de 5min dans une solution 50% éthanol / 50% acétone placée puis dans l'eau distillée est réalisé, suivi d'un séchage à l'air sec.

- un traitement par plasma argon (50W pendant 10 minutes) est réalisé de manière à enlever la contamination de surface.
- un vieillissement de 5 semaines dans les conditions atmosphériques du laboratoire mais en l'absence de lumière UV est réalisé.
- la surface étudiée est dépoussiérée à l'aide d'un aérosol de gaz pur juste avant l'essai de goutte posée.

Le volume de chaque goutte est fixé à 0,2 μL . Avec ce volume, le substrat cylindrique peut être approximé comme étant plan au niveau de la goutte. Pour chaque échantillon, une dizaine de gouttes sont réalisées pour assurer une fiabilité statistique de la mesure.

IV.4.2 Détermination de l'angle de contact après irradiation UV

Afin de déterminer si certains de nos revêtements présentent une hydrophilie photo-activée, des essais de goutte posée ont été réalisés sur des échantillons préalablement éclairés par une lampe U.V. d'une puissance de 100 W.

La lampe est placée à environ 10 cm de l'échantillon pendant une durée de 6 heures, puis, directement après, les essais de goutte posée sont réalisés sur l'échantillon.

Dans le cadre de cette thèse, quelques mesures de mouillabilité ont permis de mettre en évidence la photo activité de certains revêtements élaborés par PVD.

V. Conclusion du deuxième chapitre

Le deuxième chapitre a premièrement présenté la technique d'élaboration de revêtements innovante utilisée dans le cadre de cette thèse, qui permet de réaliser des dépôts sur un substrat cylindrique en mouvement.

Au cours de cette thèse, le pilote PVD a été en constante amélioration, avec par exemple la conception de la cathode Ugi 1 dont les performances seront comparées à celles d'Isotflux, la possibilité de réaliser des dépôts architecturés et d'appliquer un skinpass sur les fils revêtus. C'est cet ensemble de paramètres d'élaboration qui sera étudié et en particulier leur effet sur les propriétés physico-chimiques et d'usages des revêtements.

Pour cela, une multitude de techniques de caractérisation ont été nécessaires au cours de cette thèse afin de caractériser entièrement les dépôts. Elles forment deux catégories.

- Les caractérisations physico-chimiques et microstructurales des revêtements ; en particulier, la technique MET-ASTAR et l'analyse XPS sont les caractérisations les plus fines utilisées dans cette étude et sont particulièrement adaptées aux revêtements d'environ 100 nm élaborés dans ce travail. Elles sont complétées par une d'autres techniques : microsonde de Castaing, Raman, MEB, DRX.
- Les caractérisations des nombreuses propriétés d'usage des revêtements. La couleur des échantillons est un paramètre clé de cette étude, et est étudiée de manière qualitative et quantitative en fonction des paramètres d'élaboration. La durabilité chimique est déterminée par plusieurs méthodes, industrielles et électrochimiques. La durabilité mécanique est étudiée grâce à des essais de traction *in-situ* sous MEB. Enfin, les propriétés de mouillabilité et d'hydrophilie photo-activée des revêtements sont aussi caractérisées par la méthode de la goutte posée.

Bibliographie

- [1] U. Helmersson, Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 3 (1985) 308. doi:10.1116/1.573256.
- [2] A. Todoran, Magnetron sputtering in inverted cylindrical configuration : 3D deposition on moving substrate, 2014.
- [3] W.D. Sproul, P.J. Rudnik, M.E. Graham, The effect of N₂ partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings, *Surf. Coatings Technol.* 39–40 (1989) 355–363. doi:10.1016/0257-8972(89)90068-6.
- [4] L.C. Fontana, J.L.R. Muzart, Triode magnetron sputtering TiN film deposition, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 7–12.
- [5] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, J. Pelletier, High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration : concept , design and performance, *Plasma Sources Sci. Technol.* 16 (2007) 7–12. doi:10.1088/0963-0252/16/1/002.
- [6] Kirchoff, Kopte, Sellers, 1996 505/856-7188 (1996) ISSN 0737-5921, in: *Soc. Vac. Coaters 39th Annu. Tech. Conf. Proc.*, 1996: p. ISSN 0737-5921.
- [7] G. Vincent, C. Counhaye, C. Esling, Simulating the temper rolling of galvanized steel, *Solid State Phenom.* 105 (2005) 371–378.
- [8] M. Weiss, W. Ryan, B. Rolfe, C. Yang, The effect of skin passing on the material behavior of metal strip in pure bending and tension, *Deakin Univ. Res. Repos.* (2010).
- [9] A. le bon, P. Hug, *Le livre de l'acier*, 1994.
- [10] D. Briggs, Auger and X-ray photoelectron spectroscopy, *Pract. Surf. Anal.* 1 (1983) Chapter--9.
- [11] N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, 1991.
- [12] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Material dependence of electron inelastic mean free paths at low energies, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 8 (1990) 2213–2216.
- [13] S. Tanuma, J. Powell, D.R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 : Materials, *Surf. Interface Anal.* 11 (2000) 577–589.
- [14] M. Seah, XPS Reference Procedure for the Accurate Intensity Calibration of Electron Spectrometers- Results of a BCR Intercomparison Co-sponsored by the VAIMAS SCA TWA, *Surf. Interface Anal.* 20 (1993) 243–266.
- [15] J.H. Scofield, Hartree-slater subshell photoionisation cross-sections, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 8 (1976) 129–137.
- [16] H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, T. Wolf, Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN, *Phys. Rev. B.* 25 (1982) 7183–7191. doi:10.1103/PhysRevB.25.7183.
- [17] I. Bertóti, M. Mohai, J.L. Sullivan, S.O. Saied, Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 357–371. doi:10.1016/0169-4332(94)00545-1.
- [18] J.L. Pouchou, F. Pichoir, Surface film X-ray microanalysis, *Scanning.* 12 (1990) 212–224. doi:10.1002/sca.4950120407.
- [19] R.E. Lee, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, PTR Prentice Hall, 1993.
- [20] J.L. Martin, A. GEORGE, *Traité des Matériaux Vol. 3: Caractérisation expérimentale des matériaux II; analyse par rayons X, électrons et neutrons*, Press. Polytech. Univ. Rom. (1998).
- [21] L.D. Whittig, W.R. Allardice, *X-ray diffraction techniques*, Soil Science Society of America,

- American Society of Agronomy, 1986.
- [22] F.A. Cotton, Applications de la Théorie des Groupes à la Chimie, Dunod, 1968.
- [23] J. Barbillat, D. Bougeard, M. Delhaye, F. Fillaux, Spectrométrie Raman, Tech. l'Ingenieur. 33 (2017).
- [24] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds, Academic press, 2012.
- [25] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, Tech. l'Ingenieur. 33 (2017).
- [26] J.L. Pouchou, F. Pichoir, $\Phi(\rho Z)$ procedure for improved quantitative micro-analysis. Microbeam Analysis, Rech. Aerosp. 104 (1985) 160.
- [27] J.-P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, Dunod, 1989.
- [28] E.F. Rauch, M. Véron, Automated crystal orientation and phase mapping in TEM, Mater. Charact. 98 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.matchar.2014.08.010.
- [29] D. Viladot, M. Véron, M. Gemmi, F. Peiro, J. Portillo, S. Estradé, J. Mendoza, N. Llorca-Isern, S. Nicolopoulos, Orientation and phase mapping in the transmission electron microscope using precession-assisted diffraction spot recognition: State-of-the-art results, J. Microsc. 252 (2013) 23–34. doi:10.1111/jmi.12065.
- [30] E. Gardin, Caractérisations physico-chimiques de films minces de TiN déposés sur des fils en acier inoxydable, Stage Fin D'étude. 33 (2014).
- [31] D. Dupont, D. Steen, D. Dupont, D. Steen, Colorimétrie - Éléments théoriques Éléments théoriques, Tech. l'Ingenieur. 33 (2015).
- [32] R.S. Hunter, R.W. Harold, The Measurement of Appearance, John Wiley & Sons, 1975. doi:10.1111/j.1365-246X.1971.tb03378.x.
- [33] C.A. Olsson, D. Landolt, Passive films on stainless steels - chemistry , structure and growth, Electrochim. Acta. 48 (2003) 1093–1104. doi:10.1016/S0013-4686(02)00841-1.
- [34] C. Boulleret, Roles respectifs du film passif et des inclusions non métalliques sur la résistance à la corrosion localisée d'alliages Fe-17%Cr de synthèse, 1997. <http://www.theses.fr/1997PA112416>.
- [35] F. Toscan, Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables, 2004. <http://www.theses.fr/2004INPG0098>.
- [36] S. Chandra-Ambhorn, F. Roussel-Dherbey, F. Toscan, Y. Wouters, A. Galerie, M. Dupeux, Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test, Mater. Sci. Technol. 23 (2007) 497–501. doi:10.1179/174328407x168964.

Chapitre 3 : Etude préliminaire -
hétérogénéité des conditions de plasma
dans la chambre de dépôt PVD d'un
magnétron à géométrie inversée

I. Dépôts statiques de titane : effet des paramètres d'élaboration sur l'hétérogénéité de la vitesse de dépôt dans la cathode.

Rappelons que l'objectif de ce travail est d'élaborer des dépôts de titane, de nitrure de titane et d'oxyde de titane sur un substrat cylindrique en mouvement puis de les caractériser. Nous appellerons ici, ces dépôts, des dépôts « dynamiques ». Pour les réaliser, le substrat est en mouvement rectiligne uniforme dans le pilote. De cette manière, chaque élément de surface du fil est revêtu de manière identique après être passé dans l'intégralité du réacteur. Ceci a l'avantage d'homogénéiser les dépôts obtenus, ainsi l'épaisseur, la couleur et les propriétés physico-chimiques sont constantes sur la longueur du fil.

Cependant, en étudiant seulement de tels échantillons élaborés au défilé, il est impossible d'obtenir des informations sur la qualité du dépôt dans différentes zones de la cathode.

Afin de déterminer les conditions de plasma le long de la chambre de dépôt, des dépôts de titane ont été élaborés pendant un temps fixé sur un substrat immobile. Ces dépôts sont appelés dépôts « statiques » dans ce manuscrit.

La vitesse de dépôt dans la chambre est un paramètre clé du procédé puisqu'elle donne une mesure de l'efficacité du dépôt. Une étude paramétrique de la vitesse de dépôt dans la chambre a été réalisée, en fonction des trois paramètres suivants :

- la pression totale dans la chambre de dépôt
- la puissance électrique délivrée par le générateur sur la cathode
- la polarisation des anodes auxiliaires.

Les épaisseurs des dépôts de films de titane ont été mesurées par des pointés EDX réalisés tous les centimètres et par l'utilisation conjointe du logiciel Stratagem (voir chapitre II). La vitesse de dépôt a été déterminée en divisant l'épaisseur par le temps de dépôt, le long des cathodes Isoflux et Ugi1 en fonction des différents paramètres d'élaboration.

I.1. Effet de la pression de travail

La pression de travail est un paramètre d'élaboration important dans l'élaboration de dépôt PVD. Il a un effet sur la morphologie des dépôts comme le montre les modèles de zone de structure [1] et affecte également la texture des dépôts [2]. Dans cette étude, des dépôts de titane sont élaborés à différentes pressions sans utilisation de gaz réactif. On supposera par la suite que dans le cas de dépôt réactif comme le TiN l'effet de la pression totale (P_{Ar+PN_2}) soit similaire.

L'influence de la pression de travail sur la vitesse de dépôt est représentée en fonction de la position dans la cathode (figure 3-1). Les échantillons étudiés sont des dépôts statiques réalisés avec la cathode Ugi1 pour un temps de dépôt de 5 minutes et une intensité électrique constante 1 A. Comme le générateur est asservi en courant, la puissance électrique diminue avec l'augmentation de la pressions (280 W à 3mTorr et 250 W à 20 mTorr) . Nous verrons ensuite que l'effet de la puissance sur le dépôt est majeure. La tension d'anode auxiliaire utilisée est de 30 V. Cette valeur de 30 V minimise la température de substrat [3] et est souvent utilisée de manière standard pour cette raison. L'effet de la polarisation des anodes sur la vitesse de dépôt et sur les propriétés physico-chimiques du dépôt est traité dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

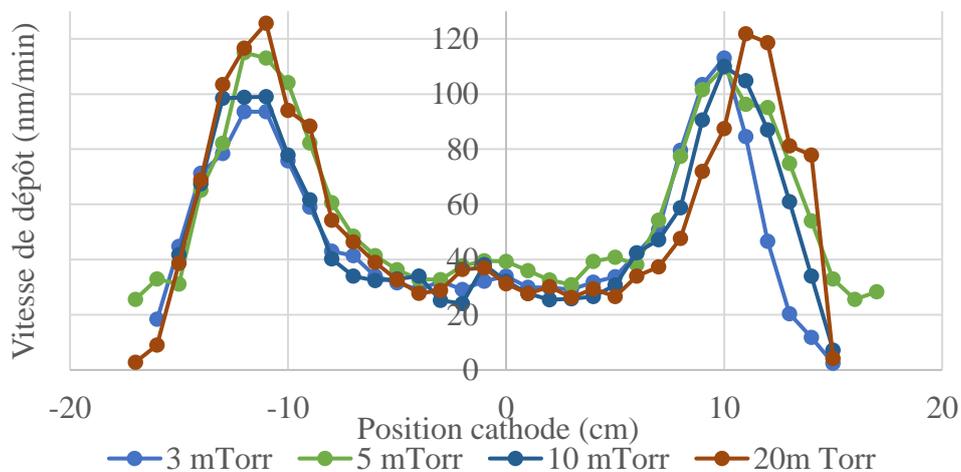


Figure 3-1 : évolution de la vitesse de dépôt dans la cathode Ugi 1 pour 4 pressions de travail : 3, 5, 10, 20 mTorr.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique Ti 5 min; $I_{travail} = 1 A$; $V_a = 30 V$)

Pour chaque échantillon, la vitesse de dépôt chute au voisinage des extrémités de la cathode d'environ 30 cm de longueur. Les profils de vitesse de dépôt sont composés de deux pics larges dont les maxima sont situés au premier quart et au troisième quart de la cathode Ugi 1 (-11 cm et 11 cm sur la figure 3-1). Le profil de la vitesse de dépôt le long de la cathode est inchangé en faisant varier la pression de travail de 3 mTorr à 20 mTorr, et on observe une faible augmentation de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression d'argon. Compte-tenu de la baisse de la puissance de travail pour des pressions élevées, il est probable que l'augmentation de la pression de travail résulte bel et bien en une légère augmentation la vitesse de dépôt moyenne. Ceci sera étudié de manière plus précise dans le chapitre 4.

Pour des pressions de travail faibles (autour de 5 mTorr), le libre parcours moyen des espèces du plasma est environ égal à la distance cathode-substrat [4]. Pour des pressions supérieures, l'énergie cinétique des atomes de titane diminue (par collision avec les espèces présentes dans

le plasma) ce qui va contribuer à diminuer l'adhérence du dépôt et augmenter sa porosité. Pour optimiser la microstructure des dépôts (et non pas la vitesse de dépôt), il est donc préférable de travailler à basse pression [5]. En dessous d'une pression de travail de 3 mTorr, le plasma ne se forme pas ou est très instable (phénomène d'arcs). Pour éviter ces instabilités et optimiser la microstructure, une pression de travail de 5 mTorr a été choisie comme référence dans la majorité de cette étude.

I.2. Effet de la puissance de travail

La puissance de travail est le produit de la tension cathodique et de l'intensité. Pour une puissance constante, plusieurs couples tension-intensité peuvent exister. Par conséquent, pour des considérations de reproductibilité, la régulation en courant délivré à la cathode par le générateur de puissance est utilisée. Dans ce cas, la tension cathodique est ajustée automatiquement par le générateur afin de maintenir la décharge que produit le courant imposé. Dans la pratique, la tension cathodique varie faiblement dans la gamme de courant étudié.

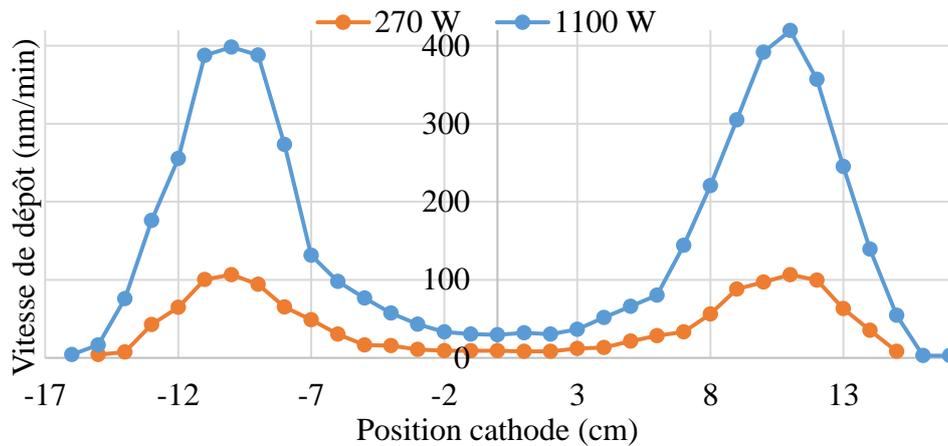


Figure 3-2 : évolution de la vitesse de dépôt dans la cathode Ugi 1 pour 2 puissances de travail : 267 W et 1100 W.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique Ti 5 min; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $V_a = 30$ V)

La figure 3-2 met en évidence la vitesse de dépôt en fonction de la position dans la cathode Ugi 1 pour 2 puissances de travail, 267 W et 1100 W. La vitesse de dépôt moyenne (calculée suivant une moyenne arithmétique des points expérimentaux) passe de 42 nm/min à 270W à 149 nm/min à 1100 W, c'est-à-dire une augmentation pratiquement proportionnelle de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance. En effet, la tension cathodique étant pratiquement constante, une augmentation de la puissance influe directement sur l'intensité cathodique et donc sur le taux de

pulvérisation ionique. Le profil de vitesse de dépôt (ie. deux maxima au premier et au troisième quart et un minimum au centre) demeure inchangé toutefois avec la puissance.

En plus de l'effet sur la vitesse de dépôt, la puissance influe significativement sur la température du substrat comme montré dans la figure 3-3 pour des dépôts statiques de 5 min avec 4 puissances différentes évoluant de 270 à 1100 W.

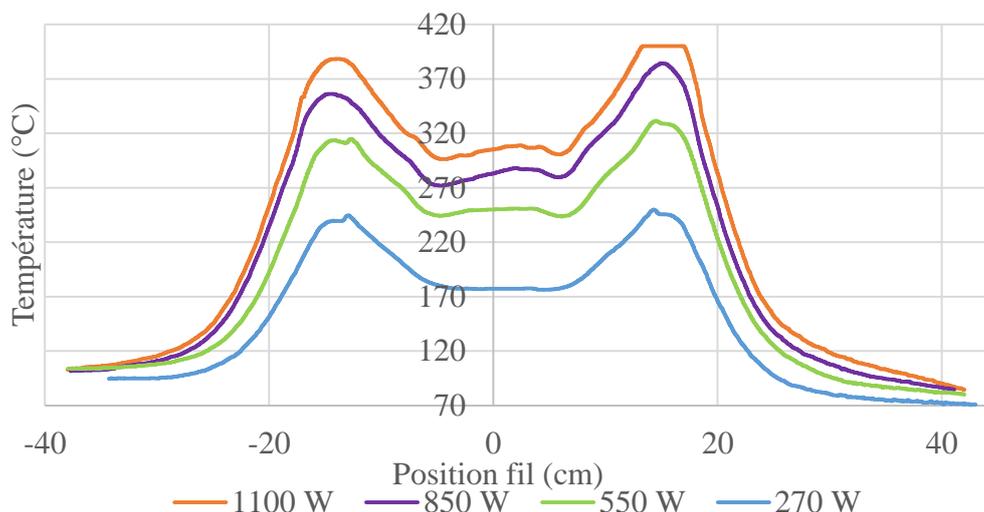


Figure 3-3 : évolution de la température du substrat dans la cathode Ugi 1 pour 4 puissances de travail : 270, 550, 850, 1100 W. Le temps de dépôt est de 5 min. La température est mesurée à l'aide d'un pyromètre tous les millimètres.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique Ti 5min ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $V_a = 30$ V)

Malgré la polarisation des anodes à 30 V, la température du substrat augmente fortement, d'environ 220 à 350 °C lorsque la puissance augmente de 270 à 1100 W. Cette augmentation de la température est dû à l'augmentation du nombre d'électrons thermalisés, dont une partie échappe aux anodes auxiliaires, ainsi que la contribution thermique des autres espèces dans le plasma comme les ions et les atomes métalliques allant sur le fil [3]. Cette augmentation de température peut amener à des effets positifs, comme la densification du dépôt [1], mais aussi à des effets néfastes comme la modification du substrat par diffusion ou la rupture par fluage du fil [4].

Finalement, la puissance a un effet considérable sur la vitesse de dépôt : augmenter la puissance de travail est un moyen efficace d'augmenter la rentabilité du pilote. En pratique, compte-tenu de l'élévation rapide de la température du substrat, une puissance maximale de 1000 W a été utilisée dans ce travail de thèse.

I.3. Effet de la tension d'anode

Avec le fil métallique, les anodes constituent le chemin de retour pour le courant électronique. La surface totale (fil et anodes) en contact avec le plasma est d'environ 20 cm^2 , la surface du fil représentant environ 66 %. Le flux d'électrons vers le fil provoque l'échauffement thermique de ce dernier, ce qui peut amener à sa rupture [4], il est donc nécessaire de contrôler la température du substrat. La polarisation négative du substrat est un moyen efficace de diminuer sa température d'équilibre, mais cela est inenvisageable sur l'ICM car il faudrait polariser le fil d'acier inoxydable, ce qui poserait des risques d'électrisations. C'est pour cette raison que des anodes auxiliaires polarisées positivement sont placées aux extrémités de la chambre de dépôt de manière à collecter les électrons qui autrement iraient sur le fil et le chaufferaient par effet Joule. La modification du chemin des électrons influe directement sur le plasma dans la chambre de dépôt et donc sur la vitesse de dépôt.

L'influence de la tension de polarisation des anodes auxiliaires a été étudiée sur la cathode Isoflux. La vitesse de dépôt en fonction de la position dans la cathode est représentée sur la figure 3-4 pour quatre tensions de polarisation d'anode de 0 V à 45 V.

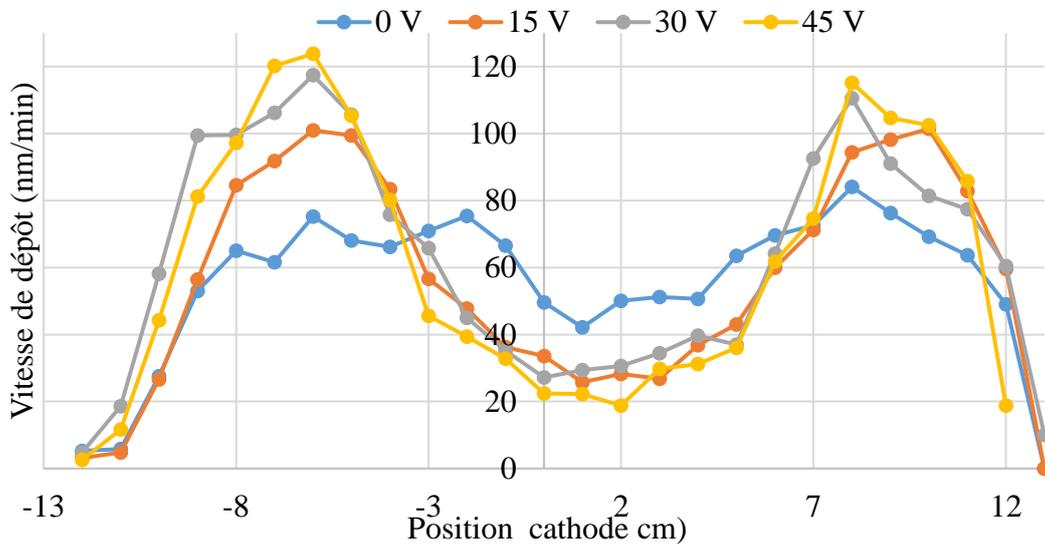


Figure 3-4 : évolution de la vitesse de dépôt dans la cathode Isoflux pour 4 polarisations d'anodes auxiliaires : 0, 15, 30, 45 V.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt statique Ti 5 min ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$)

Chacune des courbes possède deux pics larges, dont les maxima sont situés au premier et au troisième quart de la cathode Isoflux. La position de ces maxima est inchangée avec la tension de polarisation des anodes.

Pour une polarisation de 0 V (courbe bleue), la vitesse de dépôt est relativement homogène le long du fil avec un minimum de 42 nm/min et un maximum de 84 nm/min. En augmentant la polarisation des anodes auxiliaires, la vitesse de dépôt devient plus hétérogène : pour une polarisation de 45V (courbe jaune), un minimum de 19 nm/min est obtenu au centre de la cathode tandis que le maximum de vitesse de dépôt est de 124 nm/min. L'augmentation de la tension d'anode a donc pour effet d'augmenter l'intensité du plasma aux extrémités de la cathode.

Les profils de vitesse de dépôt sont en première approche assez similaires à ceux déterminés par Todoran et al. [4] (voir figure 3-5). Toutefois, le confinement du plasma au centre de la cathode en fonction de la polarisation des anodes n'a pas été constaté, aussi bien sur Isoflux que sur Ugi 1.

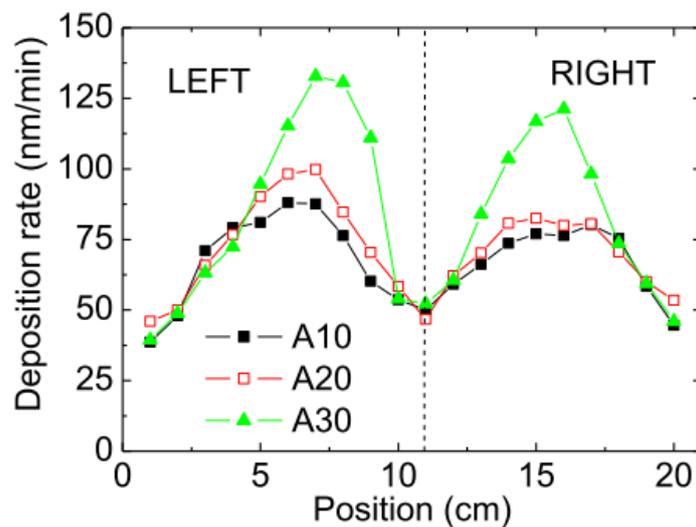


Figure 3-5 : évolution de la vitesse de dépôt dans la cathode Isoflux pour 3 polarisations d'anodes auxiliaires : 10, 20, 30 V, obtenue par Todoran [4].

Cette même étude a été réalisée sur la cathode Ugi 1 et présentée sur la figure 3-6. La cathode Ugi1 est légèrement plus grande que la cathode Isoflux, donnant lieu à des échantillons d'environ 35 cm. Nous retrouvons des courbes très similaires à celles observées sur la cathode Isoflux (figure 3-4), possédant deux larges bosses et un minimum au milieu.

Contrairement à la cathode Isoflux, la cathode Ugi1 n'est pas constituée de demi-cathodes, ce qui montre que ce découpage en demi cathode ne cause pas l'hétérogénéité de la vitesse de dépôt le long de l'échantillon et a un effet négligeable sur la vitesse de dépôt.

Ugi 1 a une vitesse de dépôt fortement hétérogène à 0 V, contrairement à la cathode Isoflux possédant une vitesse de dépôt relativement homogène. Finalement, la polarisation des anodes ne fait qu'accroître légèrement l'hétérogénéité déjà présente de la vitesse de dépôt.

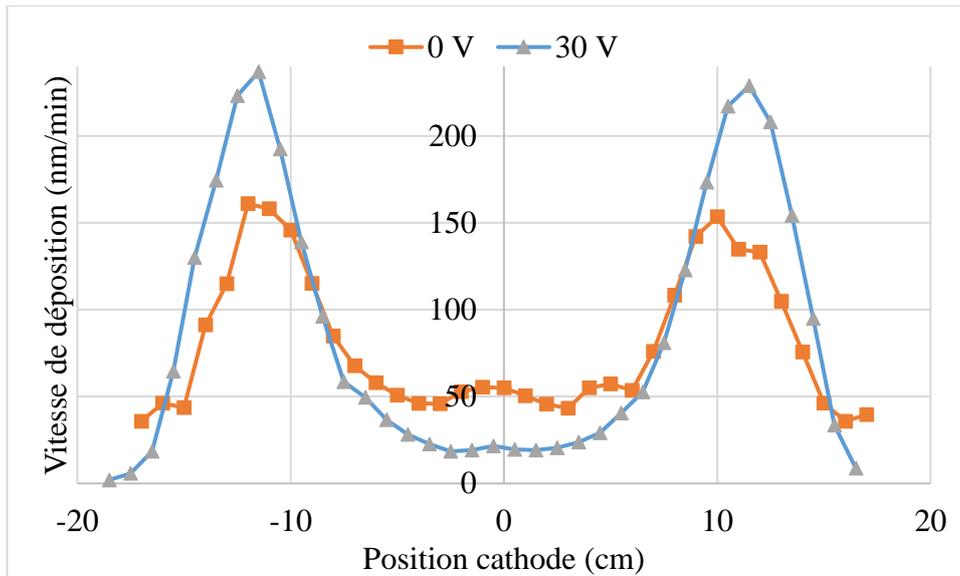


Figure 3-6 : évolution de la vitesse de dépôt dans la cathode Ugi 1 pour deux polarisations d'anodes auxiliaires : 0 et 30 V.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique Ti ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr)

I.4. Discussion sur l'étude des dépôts statiques de titane

La vitesse de dépôt de la cathode Isoflux et la cathode Ugi 1 a été étudiée. Le profil de la vitesse de dépôt dans la chambre est formé de deux larges bosses situées sur les bords de la cathode, tandis que le centre de la cathode a une vitesse de dépôt relativement faible. L'effet de la pression de travail, la puissance cathodique et la polarisation des anodes auxiliaires sur la vitesse de dépôt ont été étudiés dans le but d'homogénéiser les conditions de plasma à l'intérieur de la cathode.

Une pression de travail entre 3 et 20 mTorr a une influence faible sur la vitesse de dépôt moyenne. Ceci sera étudié plus en détail dans le chapitre 4. Afin d'optimiser la microstructure des dépôts, il est préférable de choisir une pression de travail de 5 mTorr afin d'augmenter le libre parcours moyen des atomes pulvérisés [1].

Une augmentation de la puissance de travail entraîne une augmentation proportionnelle de la vitesse de dépôt moyenne, ce qui en fait un paramètre d'élaboration majeur pour améliorer la productivité du pilote. Pour des raisons liés au contrôle de la température du fil et de la dissipation de la chaleur dans les cathodes, une puissance maximale de 1000 W a été choisie. Des solutions techniques ont été explorées dans le cadre de la thèse de Thomas le Coz (2015-2018) [6], en plaçant par exemple une anode auxiliaire au centre de la cathode.

Enfin, la polarisation des anodes auxiliaires fait varier faiblement la vitesse de dépôt moyenne, celle-ci restant autour de 60 nm/min sur la cathode Isoflux pour une puissance de 600 W. Cependant, le profil de la vitesse de dépôt dans la cathode est modifié, en augmentant sensiblement la vitesse de dépôt dans les zones de forte pulvérisation et en diminuant celle-ci dans les zones de faible pulvérisation. L'effet des anodes auxiliaires augmente le confinement du plasma au centre de chaque demi-cathode (celui-ci est présent aussi sans polarisation) en rapprochant les « douches » de pulvérisation comme schématisées dans la figure 3-7.

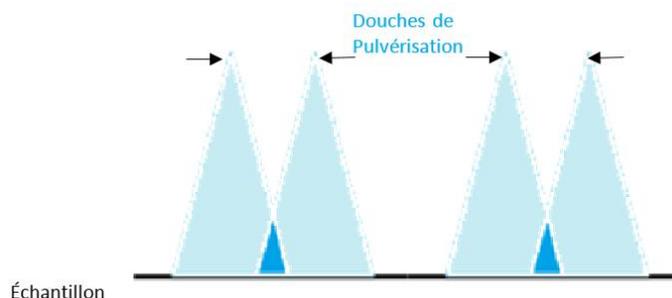


Figure 3-7 : schéma représentant le mouvement des douches de pulvérisations en fonction de la polarisation d'anode.

La polarisation des anodes accentue donc l'hétérogénéité du plasma mais reste indispensable puisqu'elle permet de contrôler la température de substrat. Sur des échantillons élaborés au défilé, avec une vitesse de défilement du fil de 2 mm/s, la température mesurée sur le substrat atteint un maximum de 650 °C avec une polarisation d'anode de 0 V. Au contraire, celle-ci est minimale avec une polarisation d'anode 30V et elle a pour valeur 350°C.

Ce sont ces deux conditions qui seront étudiées, afin de déterminer l'influence de la température du substrat sur la microstructure et la composition du revêtement.

Finalement, cette étude nous a permis de comprendre l'effet de ces 3 paramètres sur la vitesse de dépôt mais aucun d'eux ne modifie significativement le profil de la vitesse de dépôt dans la cathode (2 maxima de pulvérisation et un minimum au centre de la cathode). Comment augmenter la vitesse de dépôt au centre de la cathode et ainsi augmenter drastiquement la vitesse de pulvérisation moyenne ? Quel est donc le paramètre qui est à l'origine de ce profil de vitesse ?

Une piste avait été abordée par Todoran [4], qui a constaté que les zones d'érosion maximales de la cible correspondent aux positions où le champ magnétique axial B_z représenté sur la figure 3-8 est maximal.

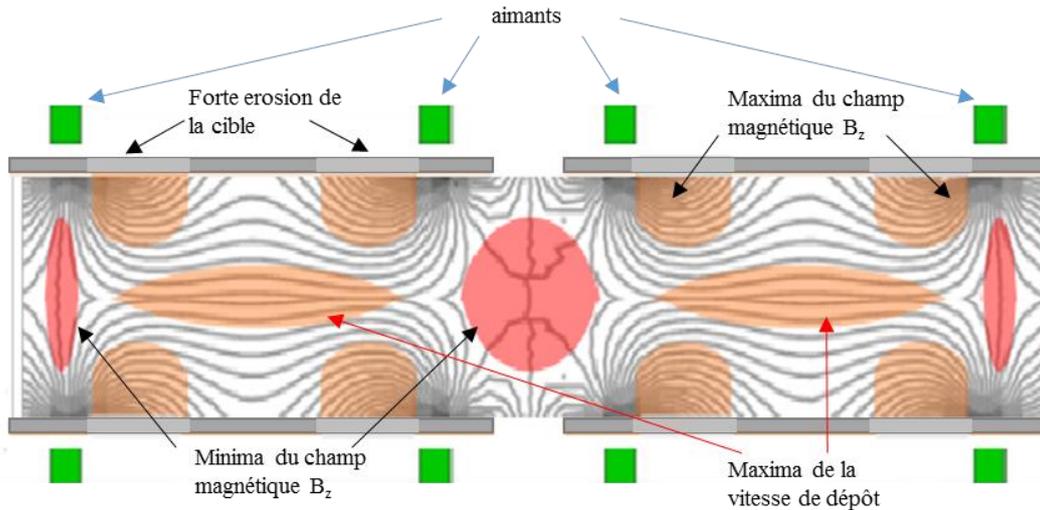


Figure 3-8 : Modélisation du champ magnétique dans la cathode Isoflux, calculé par Todoran [4].

L'utilisation d'un champ magnétique plus intense et plus homogène sur la longueur de la cathode pourrait homogénéiser les conditions de plasma ainsi que le profil de vitesse de dépôt. Dans le cadre de cette thèse, cette solution n'a pas été étudiée, mais elle a été l'objet d'une étude dans le cadre de la thèse de Thomas Le Coz (2015-2018) [6]

I.5. Conclusion

Les dépôts statiques de titane ont été étudiés et la vitesse de dépôt a été déterminée le long de la cathode de manière précise, en fonction des paramètres d'élaboration. Des conditions de plasma hétérogènes ont été mises en évidence, ce qui donne lieu à un profil de la vitesse de dépôt avec 2 maxima au premier et au troisième quart du réacteur PVD ainsi qu'un minimum au centre, et ce quel que soit les paramètres d'élaboration choisis.

Il est probable que seule la modification du champ magnétique puisse influencer significativement l'hétérogénéité de la vitesse de dépôt, ce qui sera étudié dans la thèse de Thomas Le Coz [6].

Bien que cette hétérogénéité de la vitesse de dépôt puisse sembler problématique, en particulier sur l'usure hétérogène de la cathode en titane, il faut garder à l'esprit que ce sont les dépôts dynamiques qui feront l'objet principal de cette thèse. Ainsi, grâce au mouvement rectiligne uniforme du fil dans la cathode, l'épaisseur des dépôts devient constante sur la longueur du fil, et des dépôts dynamiques homogènes et reproductibles ont pu être élaborés au cours de ce travail.

Pour aller plus loin, la composition chimique des dépôts statiques de nitrure de titane sont étudiés dans la partie suivante

II. Etude des dépôts statiques de nitrure de titane : effet de la polarisation des anodes auxiliaires sur la couleur et la composition chimique des dépôts

Les conditions de plasma sont hétérogènes dans la cathode lors d'un dépôt métallique de titane, ce qui a pour conséquence principale une vitesse de dépôt hétérogène le long de la chambre. En insérant un gaz réactif comme le diazote dans la cathode, le dépôt réalisé est alors du nitrure de titane. Les conditions de plasma sont connues pour être très différentes entre un dépôt métallique et un dépôt réactif, avec par exemple le phénomène d'empoisonnement de la cible [7,8]. De nouvelles problématiques peuvent être observées, comme l'asymétrie dans la répartition des gaz (insérés de chaque côté de la cathode) qui peut conduire à un empoisonnement partiel de la cathode [4] à gauche ou à droite et donc à un dépôt statique asymétrique. Les dépôts présentés dans cette partie (par exemple le dépôt statique de la figure 3-10) sont symétriques droite-gauche, ce qui témoigne d'une bonne répartition des gaz le long de la cathode.

La mesure des épaisseurs de films par pointés EDX couplés au logiciel Stratagem n'est pas adapté au dépôt de nitrure de titane à cause de la proximité de la raie $N\ \alpha$ (392 eV) et $Ti\ L1$ (452 eV) et de la résolution énergétique insuffisante des détecteurs EDX (environ 130 eV). Des mesures d'épaisseurs directes sur des coupes transverses ont mis en évidence un profil de vitesse de dépôt similaire aux dépôts de Ti (i.e. deux maxima, un minimum), mais avec une vitesse de dépôt plus faible. Nous pouvons donc considérer que les profils de vitesse des dépôts de Ti et de TiN sont similaires.

Un dépôt de nitrure de titane statique d'un temps de dépôt de 5 min, avec une polarisation des anodes de 30 V est présenté dans la figure 3-9, ainsi que le profil de vitesse de dépôt obtenu sur un dépôt de titane.

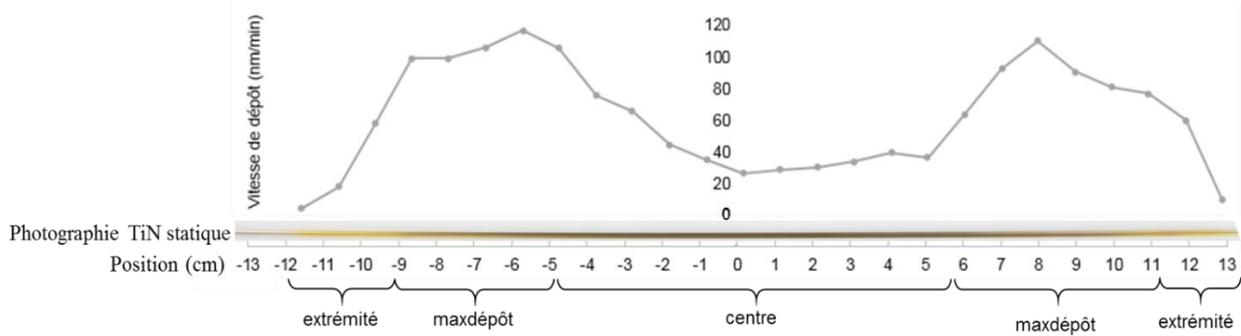


Figure 3-9 : photographie d'un dépôt de nitrure de titane statique et profil de la vitesse de dépôt de titane (déterminé précédemment), en fonction de la position. 3 zones sont délimitées : « extrémité », « max dépôt » et « centre ».

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 4 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

La couleur du dépôt n'est pas homogène le long de la chambre de dépôt. Les bords du dépôt statique possèdent une couleur jaune doré tandis que le fil au centre de la cathode est plutôt brunâtre. L'augmentation de la teneur en azote dans les films permet de modifier la couleur du nitrure de titane [9], allant du gris au doré puis au brunâtre ce qui laisse penser que la composition des dépôts statiques de nitrure de titane est hétérogène le long de la chambre de dépôt. L'objectif de cette partie est d'étudier la composition chimique des dépôts statiques, en particulier en fonction de la polarisation des anodes auxiliaires.

II.1. Effet du flux de diazote sur la couleur des dépôts statiques

Le flux de diazote a un impact majeur sur la couleur des dépôts de nitrure de titane élaborés par PVD. La figure 3-10 représente la moitié gauche des dépôts statiques élaborés avec un flux de diazote croissant, une polarisation des anodes de 30 V et une puissance de 600 W. Les échantillons (a) et (b) sont élaborés dans le mode métallique tandis les échantillons (c) et (d) sont élaborés dans le mode empoisonné.

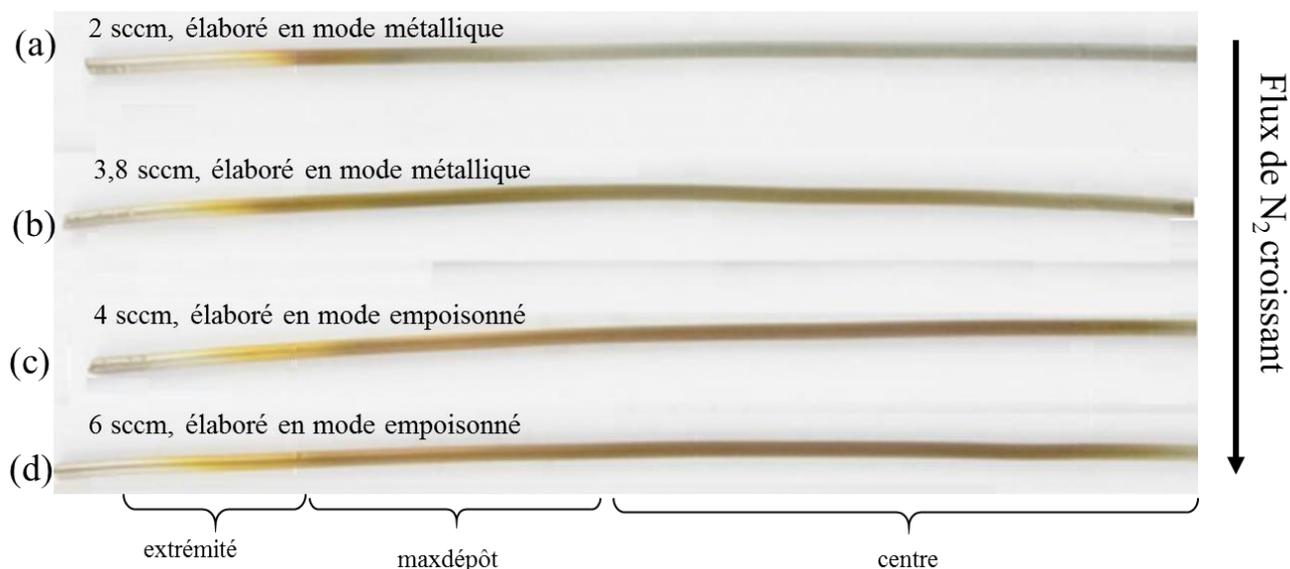


Figure 3-10 : photographies de la moitié gauche de dépôts statiques de nitrure de titane élaborés pour des flux de diazote croissants (a) 2 sccm, (b) 3,8 sccm, (c) 4 sccm, (d) 6 sccm.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

La partie du fil en dehors de la cathode présente une couleur gris clair métallique provenant du substrat. A l'extrémité du dépôt statique, la couleur du nitrure de titane est jaune doré quel que soit le flux de diazote utilisé. Au niveau de la zone de pulvérisation maximale située à droite de la partie jaune doré, et au centre de l'échantillon, la couleur varie fortement avec le flux de diazote, passant du gris au brunâtre. Sur les dépôts statiques, la couleur dorée n'a jamais été obtenue ailleurs que sur les extrémités des échantillons. De plus les extrémités dorées sont obtenues seulement avec une polarisation non nulle des anodes auxiliaires.

Nous verrons par la suite que sur les dépôts réalisés au défilé, la couleur dorée est obtenue sur la totalité de la longueur des dépôts lorsque le flux de diazote est d'environ 4 sccm (cathode Isoflux), c'est-à-dire le début du mode empoisonné, ce qui correspond à l'échantillon statique (c) présenté dans la figure 3-10. Pour cette raison, dans cette partie, nous nous intéresserons particulièrement à cet échantillon.

II.2. Différences entre Isoflux et Ugi 1 sur la composition chimique et la couleur des dépôts statiques de nitrure de titane

La figure 3-11 présente une photographie de deux dépôts statiques de nitrure de titane réalisés avec la cathode Isoflux (a) et avec la cathode Ugi 1 (b). L'échantillon (a) correspond à l'échantillon (c) de la figure 3-10.



Figure 3-11 : photographie de deux dépôts statiques de nitrure de titane élaborés (a) avec Isoflux et (b) avec Ugi 1.

(Conditions d'élaboration : dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 4$ sccm pour Isoflux et $\phi_{N_2} = 1,2$ sccm pour Ugi 1 ; $V_a = 30$ V)

Le dépôt statique (b) est élaboré avec la cathode Ugi 1 pour un flux de diazote de 1,2 sccm (début du mode empoisonné) et une polarisation des anodes de 30 V. L'échantillon (b) présente de nouvelles couleurs de dépôt par rapport à celles rencontrées avec la cathode Isoflux. Au centre du dépôt en particulier, des couleurs bleues et vertes sont visibles. De telles couleurs ne sont pas rencontrées dans les nitrures de titane mais plutôt sur les oxynitrides de titane ou les oxydes de titane qui présentent des couleurs d'interférences [10]. Enfin les extrémités du dépôt sont dorées comme pour Isoflux, tandis que la partie brunâtre correspond à la zone de forte pulvérisation « maxdépôt ».

Compte-tenu de leur longueur, seulement 3 zones caractéristiques des dépôts statiques sont étudiées. Ces zones ont été présentées dans la figure 3-9 et sont :

- l'extrémité du dépôt, notée « extrémité »
- la position où la vitesse de dépôt sur les dépôts statiques de titane sur les cathodes isoflux et Ugi1 est maximale, notée « maxdépôt »
- le centre des dépôts statiques, noté « centre ».

La composition chimique des dépôts (a) Isoflux et (b) Ugi 1 a été caractérisée par microsonde Castaing (méthode décrite dans le chapitre II) et présentée dans la figure 3-12.

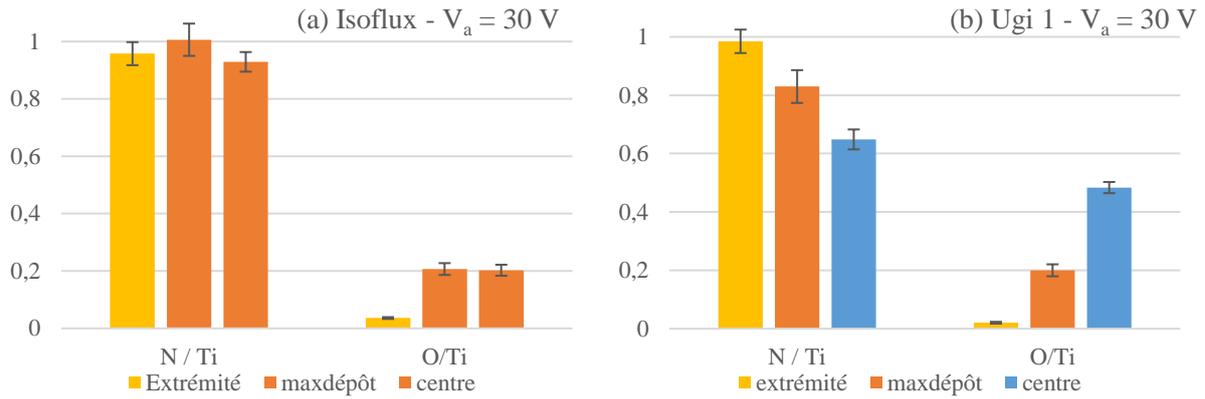


Figure 3-12 : composition déterminée par microsonde Castaing de 3 positions caractéristiques (a) d'un dépôt statique Isoflux. (b) d'un dépôt statique Ugi 1. La couleur de chaque colonne verticale correspond qualitativement à la couleur du dépôt à la position donnée.

(Conditions d'élaboration : dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 4$ sccm pour Isoflux et $\phi_{N_2} = 1,2$ sccm pour Ugi 1 ; $V_a = 30$ V)

Les rapports N/Ti et O/Ti, c'est à dire les rapports de la contribution de dépôts élaborés avec Isoflux et Ugi 1 ont été déterminés pour chacune des positions caractéristiques du dépôt. La détermination de la teneur en azote et en titane dans les revêtements est réalisée grâce au logiciel Stratagem. Ceci est explicité dans le chapitre 2. La couleur de chaque colonne verticale correspond qualitativement à la couleur du dépôt à la zone étudiée.

Sur la cathode Isoflux, les zones « maxdépôt » et « centre », de couleur brunâtre, ont des rapports N/Ti proche de l'unité et des rapports O/Ti élevés de 0,20. L'«extrémité» des dépôts de couleur dorée présente un rapport N/Ti proche de l'unité et un rapport O/Ti très faible de 0,04.

Contrairement à certaines références bibliographiques mettant en avant seulement l'effet de l'azote sur le changement de couleur de gris à doré et à brunâtre [11–14], ces échantillons montrent l'effet majeur de la teneur en oxygène sur la couleur du dépôt, passant du jaune au brunâtre, comme cela est mentionné dans certaines études [13,15,16]

A l'instar de l'échantillon précédent, le dépôt Ugi 1 a une couleur jaune doré à l'extrémité du dépôt, correspondant à un rapport N/Ti proche de l'unité et un rapport O/Ti d'environ 0,04. La zone « maxdépôt » de couleur brunâtre a un rapport N/Ti de 0,83, ce qui est plus faible que sur la cathode Isoflux, et un rapport O/Ti de 0,20. En revanche, la zone « centre » de couleur bleue possède un rapport N/Ti de 0.65 et un rapport O/Ti de 0.48 : Le dépôt élaboré au niveau du « centre » est un oxy-nitride de titane de formule $TiN_{0,65}O_{0,48}$.

Le spectre Raman de la partie « centre » du dépôt statique Ugi 1 30 V (de couleur bleue) est comparé aux spectres de référence TiN, TiO₂ anatase et rutile dans la figure 3-13. La spectre de ce dépôt est très similaire à la courbe du TiN de référence, ce qui laisse penser que nous sommes bien en présence d'une phase oxynitride Ti(N,O) sans dioxyde de titane TiO₂ cristallisé. D'après la thèse de Guillot et al. [17], l'oxygène dans ce type d'oxynitride de titane est sous forme de TiO_x (inactif en spectroscopie Raman) pour des teneurs en oxygène faible et sous forme de TiO₂ amorphe pour des teneurs en oxygène élevées.

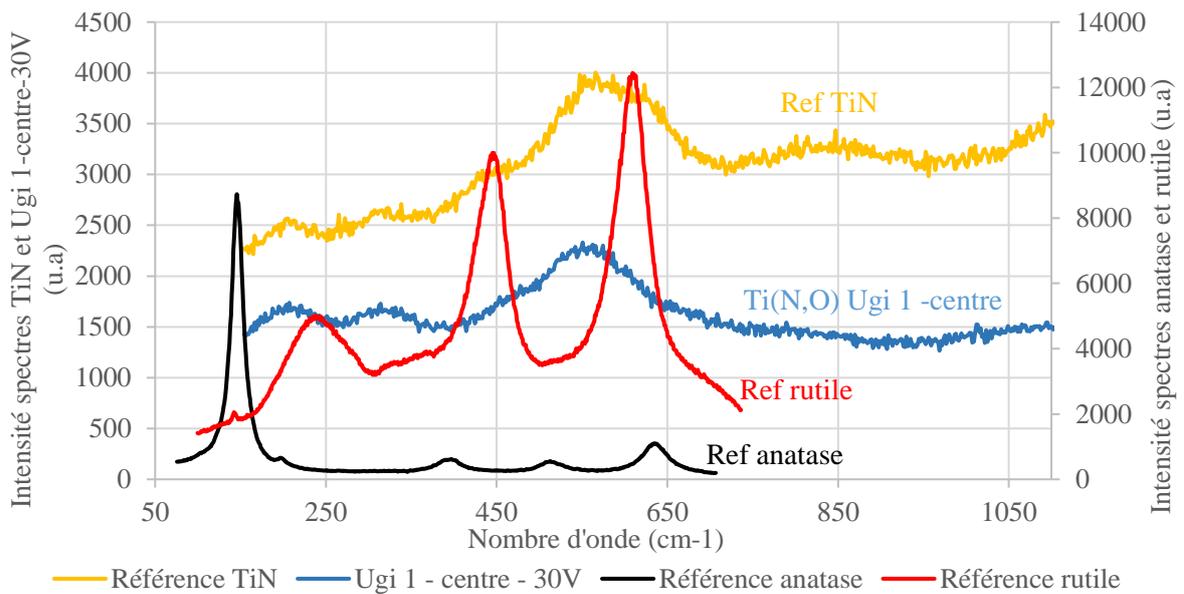


Figure 3-13 : spectres Raman du dépôt statique Ugi 1 "centre" en bleu, et de 3 spectres de références : TiN (jaune), rutile (rouge) et anatase (noir).

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 1,2 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

II.3. Effet de la polarisation des anodes sur la composition chimique de dépôts statiques de nitrure de titane sur la cathode Ugi 1

Les échantillons 0 V et 30 V élaborés sur la cathode Ugi 1 sont présentés au niveau de la figure 3-14.

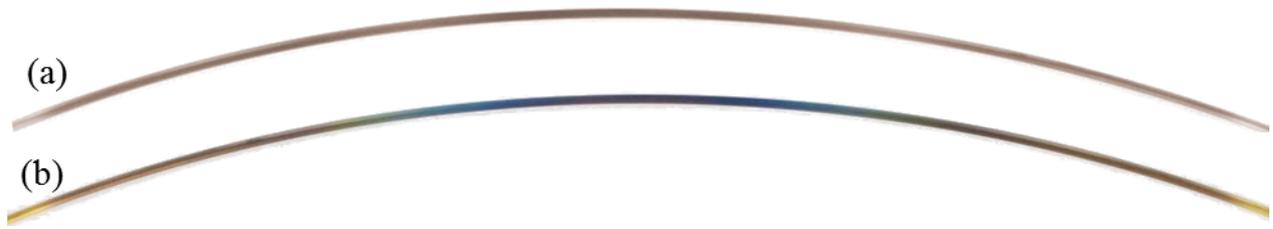


Figure 3-14 : photographies de dépôts statiques de nitrure de titane pour deux tensions de polarisation d'anode (a) 0 V et (b) 30 V.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 1,2$ sccm)

Le dépôt 0 V est brunâtre sur toute la longueur, tandis que le dépôt 30 V présente des extrémités jaune doré et un centre bleu. En plus de l'effet sur la température du substrat et la vitesse de dépôt, la polarisation des anodes joue aussi un rôle important sur la couleur des dépôts statiques. La composition chimique des dépôts Ugi 1 (encore obtenue par microsonde de Castaing) est présentée sur la figure 3-15.

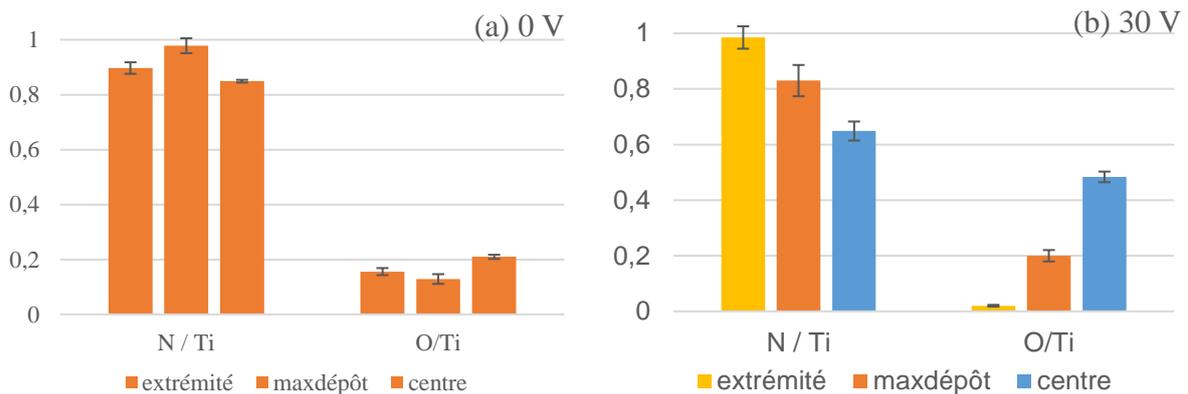


Figure 3-15 : composition déterminée par microsonde de 3 positions caractéristiques de dépôt Ugi1 pour une polarisation de (a) 0 V et (b) 30 V. La couleur de chaque colonne verticale correspond qualitativement à la couleur du dépôt à la position donnée.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt statique TiN 5 min ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 1,2$ sccm)

Pour le dépôt 0 V, quelle que soit la position, le rapport N/Ti est environ égal à 0,95 et le rapport O/Ti à environ 0,15, donnant ainsi une couleur brunâtre au dépôt. Ces dépôts mettent en évidence l'effet de l'oxygène sur la couleur : malgré un rapport N/Ti < 1, les dépôts sont brunâtres à cause de la teneur élevée en oxygène.

Le dépôt 30 V a été précédemment étudié. Il possède une couleur jaune doré à l'extrémité du dépôt, correspondant à un rapport N/Ti proche de l'unité et un rapport O/Ti d'environ 0,04. La

zone « maxdépôt » du dépôt Ugi 1 30 V a un rapport N/Ti de 0.83 et un rapport O/Ti de 0.20. La zone « centre » de couleur bleue possède un rapport N/Ti de 0.65 et un rapport O/Ti de 0.48 correspondant à la composition d'un oxynitride de titane de formule $Ti(N,O)$.

Encore une fois, la teneur en oxygène semble piloter le changement de couleur du doré, au brunâtre puis au bleu.

II.4. Discussion sur l'influence de la polarisation des anodes sur la composition des dépôts statiques

Dans le cadre de ce travail, la polarisation d'anode auxiliaire est un paramètre d'élaboration indispensable pour contrôler la température du substrat [4], car il influence directement la microstructure du substrat et du dépôt (cet aspect est particulièrement étudié dans le chapitre 4), mais aussi la vitesse de dépôt dans la cathode (partie II). Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'effet de la polarisation des anodes sur la couleur et la composition chimique des dépôts statiques.

Pour une tension de 0 V, les dépôts sont de couleur brunâtre sur toute la longueur du fil, ce qui est attribué à une forte teneur en oxygène dans le nitrure de titane, d'environ 10 at.%.

Pour une tension de polarisation des anodes de 30 V, la couleur des dépôts statiques varie le long du dépôt, et des couleurs comme le jaune doré, le brunâtre et le bleu sont observées. La couleur jaune doré est obtenue pour une faible teneur en oxygène (quelques pourcents) alors que les dépôts brunâtre et bleu possèdent respectivement 10 et 25 at.% d'oxygène environ. Les sources résiduelles d'oxygène dans la chambre sont nombreuses : la contamination par l'air (notamment due au processus continu), les impuretés de la cible de titane (99,9% de Ti pur), des gaz et enfin l'eau adsorbée. En raison de la forte affinité entre l'oxygène et le titane, une teneur relativement élevée en oxygène dans le film est inévitable avec un procédé continu ICM.

La couleur du TiN est connue pour être principalement dirigé par le rapport N/Ti [9]. En particulier, la couleur évolue du gris au jaune doré quand N/Ti augmente de 0 à 1. Sur les dépôts statiques de nitrure de titane, le rapport N/Ti est souvent égal à 1, sauf pour les dépôts riches en oxygène respectivement brunâtres et bleus de la cathode Ugi 1, où des rapports de 0,83 et 0,65 ont été déterminés. Sur ces échantillons, la forte teneur en oxygène semble compenser la faible teneur en azote ce qui est en accord avec certains auteurs attribuant des effets similaires à l'oxygène et à l'azote sur la couleur du TiN [13], tous deux diminuant la quantité d'électrons libres du métal de transition Ti.

Malgré de telles teneurs en oxygène, la présence de dioxyde de titane n'a pas été mise en évidence en spectroscopie Raman, et nous laisse penser que l'oxygène est présent sous la forme de TiO_x ou de TiO_2 amorphe au sein même de l'oxynitride de titane [17].

Comme en attestent les photographies présentées dans cette partie, l'élaboration de dépôt de nitrure de titane avec une polarisation des anodes auxiliaires non nulle confère systématiquement des extrémités dorées au dépôt de TiN statiques.

La figure 3-16 ci-dessous met en évidence la position des anodes auxiliaires par rapport au dépôt statique situé dans la cathode. Le TiN jaune doré est obtenu à proximité des anodes auxiliaires tandis que les parties brunâtres (et bleus sur la cathode Ugi 1) correspondent aux positions éloignées des anodes.



Figure 3-16 : photographie d'un dépôt statique TiN Isoflux avec une polarisation d'anode de 30 V. Le schéma à l'échelle de la cathode met en évidence la position des anodes par rapport au fil.

Les anodes auxiliaires semblent donc diminuer localement la teneur en oxygène du dépôt élaboré à proximité et modifient ainsi sa couleur. Deux explications sont possibles :

- la polarisation positive des anodes auxiliaires forme un champ électrique qui pourrait repousser les ions oxygène ce qui diminue localement la pression partielle en oxygène dans la chambre de dépôt et donc sa pulvérisation sur le film.
- la différence de potentiel entre le fil et les anodes auxiliaires forme localement un plasma qui pulvérise légèrement la surface du fil par des ions argon. L'oxygène, peu lié à la structure TiN, est alors expulsé du revêtement [18].

Dans l'objectif d'obtenir une couleur dorée pour des applications décoratives, la diminution d'oxygène sur les extrémités du dépôt statique est prometteuse. Cependant, celle-ci s'accompagne d'une augmentation de la teneur en oxygène sur le reste de la cathode. Par

exemple sur la cathode Ugi 1, le rapport O/Ti passe d'environ 0,20 à 0,48 au centre du dépôt, en changeant la polarisation de 0 V à 30 V.

II.5. Conclusion sur l'étude de la composition chimique des dépôts statiques de TiN

La composition chimique des dépôts statiques de nitrure de titane élaborés avec la cathode Ugi 1 et Isoflux a été étudiée.

A l'instar de la vitesse de dépôt dans la cathode, la composition chimique des dépôts statique est hétérogène le long de la cathode et est fonction des paramètres d'élaboration.

Il a été démontré que la polarisation des anodes auxiliaires a un effet majeur sur la couleur et la composition des dépôts. En particulier, elle permet de modifier la teneur en oxygène en fonction de la position de la cathode. De cette manière, un revêtement TiN jaune doré avec une teneur faible en oxygène est observé à proximité des anodes polarisées positivement et situées aux extrémités du réacteur PVD. Au contraire, les positions éloignées des anodes présentent des teneurs en oxygène plus élevées. Ainsi, afin de mieux contrôler cette teneur en oxygène, une amélioration significative pourrait être obtenue en implantant une anode auxiliaire au centre de la cathode. En effet on ne peut pas polariser directement le fil car ce dernier est forcément à la terre dans un montage en continu avec des bobines pour dévider et enrouler le fil.

Enfin, il est important de noter que sur les dépôts réalisés en continu avec une polarisation des anodes de 30 V (étudiés dans les chapitres 4 et 5), des nitrures de titane dorés, faibles en oxygène, sont élaborés avec succès de manière reproductible. Ceci montre l'importance du rebombardement au niveau des anodes auxiliaires placées aux extrémités de la cathode, qui sur un fil en mouvement, agit sur toute la longueur du fil.

III. Conclusion du troisième chapitre

Ce chapitre 3 présente l'étude des dépôts statiques de titane et de nitrure de titane. Contrairement aux revêtements dynamiques monocouches (chapitre 4) et architecturés (chapitre 5) présentés par la suite, ces revêtements statiques ne sont pas des dépôts industrialisables : une telle méthode de dépôt ne permettrait pas des cadences et des rendements suffisants.

Cette étude a permis la mise en évidence et la compréhension des hétérogénéités du plasma au sein de la chambre. L'étude de la vitesse de pulvérisation et de la composition chimique des

dépôts de Ti et de TiN a permis de cartographier les conditions de plasma dans la cathode Isoflux et Ugi 1 et de comprendre l'effet des paramètres d'élaboration sur le plasma. Les hétérogénéités de la vitesse de dépôt semblent être contrôlées principalement par le champ magnétique appliqué au niveau de la cathode tandis que la composition chimique des dépôts de TiN peut être contrôlée via la polarisation des anodes auxiliaires : modifier ces paramètres pourrait permettre l'amélioration du pilote PVD.

Enfin, il est important de comprendre que malgré les hétérogénéités du plasma dans la chambre de dépôt, des dépôts dynamiques homogènes en épaisseur et couleur peuvent être élaborés de manière reproductible et seront étudiés dans la suite de ce travail de thèse. En effet, le mouvement rectiligne uniforme du fil dans le réacteur PVD permet non seulement d'améliorer la cadence du procédé mais aussi d'homogénéiser les propriétés du dépôt le long du fil.

Bibliographie

- [1] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann Rev Mat Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [2] M. Naoe, S. Ono, T. Hirata, Crystal orientation in titanium thin films deposited by the sputtering method without plasma damage, *Mater. Sci. Eng. A.* 134 (1991) 1292–1295.
- [3] A. Todoran, M. Mantel, A. Bés, C. Vachey, A. Lacoste, Control of particle flux and energy on substrate in an inverted cylindrical magnetron for plasma PVD, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 1–7. doi:10.1088/0963-0252/23/6/065039.
- [4] A. Todoran, Magnetron sputtering in inverted cylindrical configuration : 3D deposition on moving substrate, 2014.
- [5] J. Musil, Low-pressure magnetron sputtering, *Vacuum.* 50 (1998) 363–372. doi:10.1016/S0042-207X(98)00068-2.
- [6] T. Le Coz, Dépôts de films minces sur un acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron (3D deposition on stainless steel wire using magnetron sputtering), 2018.
- [7] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais, Chemical reactions of N₂⁺ ion beams with group IV elements and their oxides, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 13 (1978) 435–444. doi:10.1016/0368-2048(78)85047-6.
- [8] Lemperiere G. ; Poitevin J.M., G. Lemperère, J.M. Poitevin, Influence of the nitrogen partial pressure on the properties of DC sputtered titanium and titanium nitride films, *Thin Solid Films.* 111 (1984) 339–349.
- [9] A. Mumtaz, W.H. Class, Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982) 345–348. doi:10.1116/1.571461.
- [10] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J. Rivière, K. Pischow, J. de Rijk, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films, *Thin Solid Films.* 447–448 (2004) 449–454. doi:10.1016/S0040-6090(03)01123-4.
- [11] P. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne, Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 278–283. doi:10.1016/S0257-8972(99)00076-6.
- [12] R. Manory, Effects Of Deposition Parameters On Structure And Composition Of Reactively Sputtered TiN_x Films, *Surf. Eng.* 3 (1987) 233–238. doi:10.1179/sur.1987.3.3.233.
- [13] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, B. Mishra, Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films, *Thin Solid Films.* 415 (2002) 187–194. doi:10.1016/S0040-6090(02)00530-8.
- [14] S. Logothetidis, E.I. Meletis, G. Kourouklis, New approach in the monitoring and characterization of titanium nitride thin films, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 436–441. doi:10.1557/JMR.1999.0062.
- [15] M. Nose, M. Zhou, E. Honbo, M. Yokota, S. Saji, Colorimetric properties of ZrN and TiN coatings prepared by DC reactive sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 211–217. doi:10.1016/S0257-8972(01)01196-3.
- [16] M.-H. Chan, F.-H. Lu, Preparation of titanium oxynitride thin films by reactive sputtering using air/Ar mixtures, *Surf. Coatings Technol.* 203 (2008) 614–618. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.04.094.
- [17] J. Guillot, Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico - chimique, 2002.
- [18] P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis, The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 335–340. doi:10.1016/S0257-8972(99)00606-4.

Chapitre 4 : Etude de dépôts dynamiques
monocouches base titane élaborés par
PVD sur des fils d'acier inoxydable

I. Dépôts dynamiques de Ti et TiN, élaborés au défilé : étude microstructurale, chimique et morphologique

Les dépôts dits « dynamiques » dans le cadre de cette thèse, sont élaborés sur le substrat en mouvement rectiligne uniforme dans la chambre de dépôt. Ainsi, malgré l'hétérogénéité des conditions de plasma (Chapitre 3), l'épaisseur et la couleur du dépôt sont constantes quelle que soit la position le long du fil.

Ce procédé en continu pourrait permettre de revêtir des bobines de fil à des vitesses compatibles avec un procédé industriel, mais il est très peu étudié dans la littérature en particulier avec un magnétron cylindrique.

Dans cette partie, le substrat utilisé est toujours le fil en acier inoxydable 316L présenté précédemment. Sa vitesse de défilement dans la chambre de dépôt est de 2 mm/s, ce qui correspond à un temps total dans la cathode Isoflux d'environ 100 secondes et de 120 secondes dans la cathode Ugi1. Les propriétés physico-chimiques et microstructurales des dépôts élaborés sont étudiées en fonction des paramètres d'élaboration suivants : la pression de travail, la puissance de travail, le flux de diazote et la polarisation des anodes. Nous nous intéresserons à ces deux derniers paramètres, et en particulier à leur effet sur la microstructure.

I.1. Analyse morphologique

L'analyse morphologique des dépôts a été faite par microscopie électronique à balayage. Deux angles d'observation complémentaires ont été réalisés sur les dépôts :

- la vue de dessus révélant la topographie de la surface du substrat et la morphologie des dépôts
- la vue en coupe permettant d'apprécier l'épaisseur des dépôts, leur microstructure ainsi que leur compacité (présence de porosité).

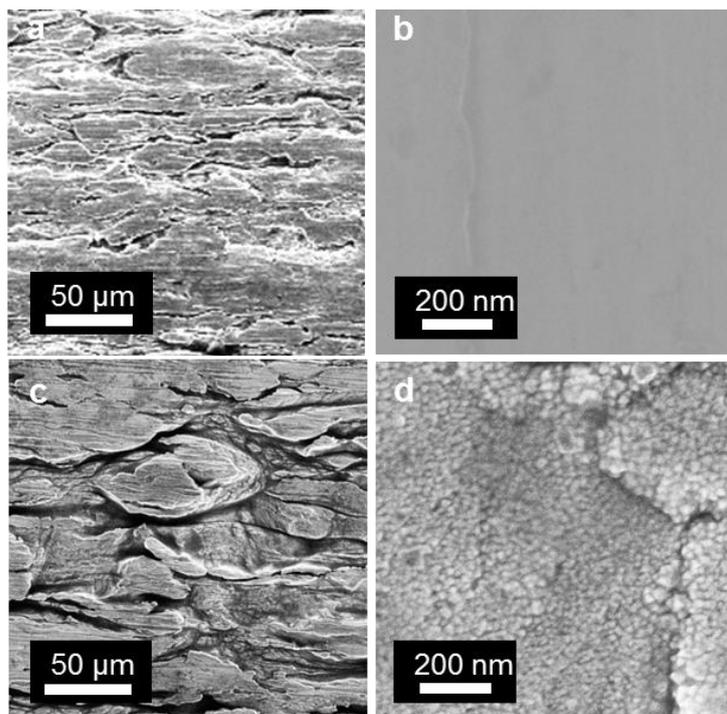


Figure 4-1 : images MEB-SE en vue du dessus du substrat non revêtu (a et b) et revêtu de nitrure de titane (c et d) :

(a) à faible grandissement, la rugosité du substrat peut être appréciée.

(b) à fort grandissement, la morphologie de surface du substrat est plutôt lisse.

(c) à faible grandissement, le revêtement n'est pas visible sur les clichés et seul la rugosité du substrat est visible.

(d) à fort grandissement, la morphologie d'apparence globulaire du revêtement est visible.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 4$ sccm ; $V_a = 30$ V)

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la surface industrielle de l'acier inoxydable est relativement rugueuse ($R_a = 1$ μm) et peut être observée à faible grandissement au MEB sur une surface non revêtue et revêtue (figure 4-1 (a) et (c)). La morphologie du film mince est révélée à un grandissement élevé (figure 4-1 (d)) où l'on observe de petits grains globulaires d'environ 20 nm contrairement au substrat non revêtu figure 4-1 (b)). Cette morphologie demeure identique quels que soient les paramètres d'élaboration présentés par la suite.

1.1.1 Morphologie en coupe des dépôts et du substrat

1. Effet de la pression de travail

Les micrographies en coupe des dépôts dynamiques élaborés à 3 ; 5 ; 10 et 20 mTorr avec la cathode Ugi1 et avec une intensité de travail de 2,42 A sont représentées dans la figure 4-2. En raison de cette régulation en courant, la puissance de travail diminue avec l'augmentation de la pression de travail. Ceci est détaillé dans le tableau 4-1 suivant :

Tableau 4-1 : évolution de la tension cathodique et donc de la puissance de travail pour une pression et un courant imposés.

P_{ar} (mTorr)	Intensité (A)	Tension (V)	Puissance (W)
3	2,42	337	816
5	2,42	333	806
10	2,42	322	779
20	2,42	303	733

La vitesse de dépôt est inchangée de 3 à 10 mTorr et a pour valeur 100 nm/min environ tandis qu'elle légèrement supérieure à 20 mTorr avec 110 nm/min environ. Compte-tenu de l'effet majeur de la puissance de travail sur la vitesse de dépôt (détaillé dans la partie I.2 de ce chapitre), il convient de diviser ces vitesses de dépôts par la puissance de travail. Le tableau présente ces vitesses de dépôts normalisées :

Tableau 4-2 : Vitesse de dépôt et vitesse de dépôts normalisées en fonction de la pression de travail utilisée.

P_{ar} (mTorr)	Puissance (W)	vitesse de dépôt (nm/min)	Vitesses de dépôt normalisées (nm/min/W)
3	816	100	0,12
5	806	100	0,12
10	779	100	0,13
20	733	110	0,15

Il est alors possible de constater que l'augmentation de la pression de travail conduit bel et bien à une augmentation de la vitesse de dépôt normalisée, et donc de la vitesse de dépôt « classique », à condition de travailler à puissance constante (et non pas à intensité constante).

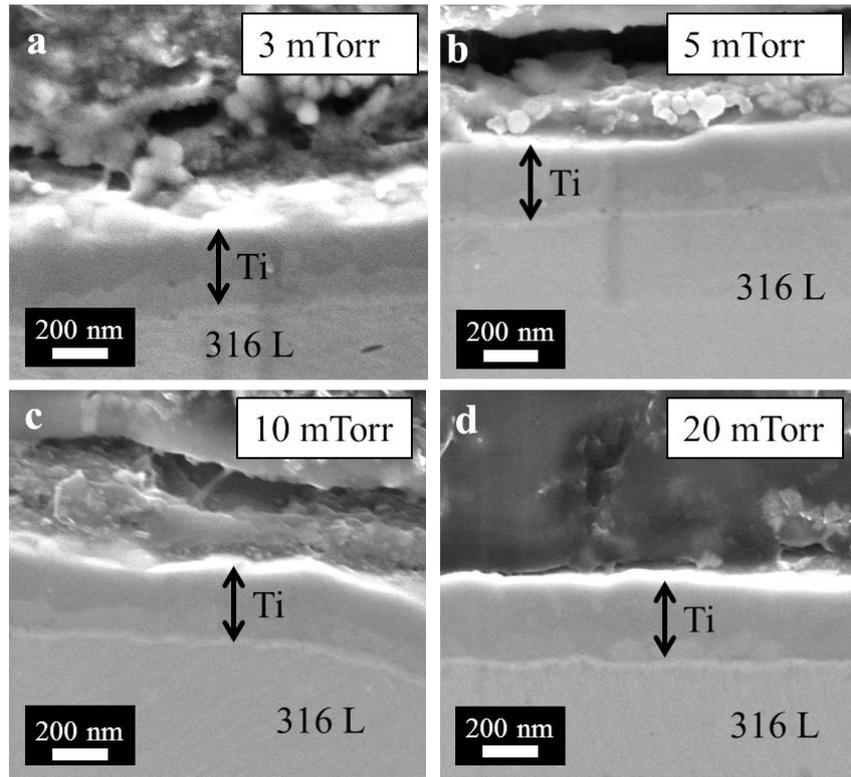


Figure 4-2 : images MEB – SE inlens - de coupes transverses de revêtements TiN élaborés pour 4 pressions de travail (a) 3 mTorr (b) 5 mTorr, (c) 10 mTorr et (d) 20 mTorr.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique Ti ; $I_{travail} = 2,42 \text{ A}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

La morphologie du revêtement est particulièrement dense et semble inchangée à cette échelle d'observation en cas de modification de la pression de travail, ce qui peut sembler en contradiction avec le diagramme de Thornton [1]. En réalité, il semblerait que l'intervalle de pression choisi (de 3 mTorr à 20 mTorr) soit trop faible pour constater de réel changement de microstructure et de morphologie, en particulier sur des dépôts de faible épaisseur (< 200 nm). Une pression de travail faible de 5 mTorr est choisie dans le reste de ce travail afin d'optimiser la microstructure des dépôts.

2. Effet de la puissance de travail

Les vues en coupe de la figure 4-3 mettent en évidence l'effet de la puissance de travail sur la morphologie de dépôts dynamiques de titane élaborés dans la cathode Ugi 1. La puissance varie entre 270 W et 1100 W. Plus la puissance augmente, plus la vitesse de dépôt est importante, passant de 55 nm/min à 220 nm/min : l'augmentation de l'épaisseur est directement proportionnelle à l'augmentation de la puissance, ce qui est en accord avec l'étude des dépôts statiques chapitre 3.

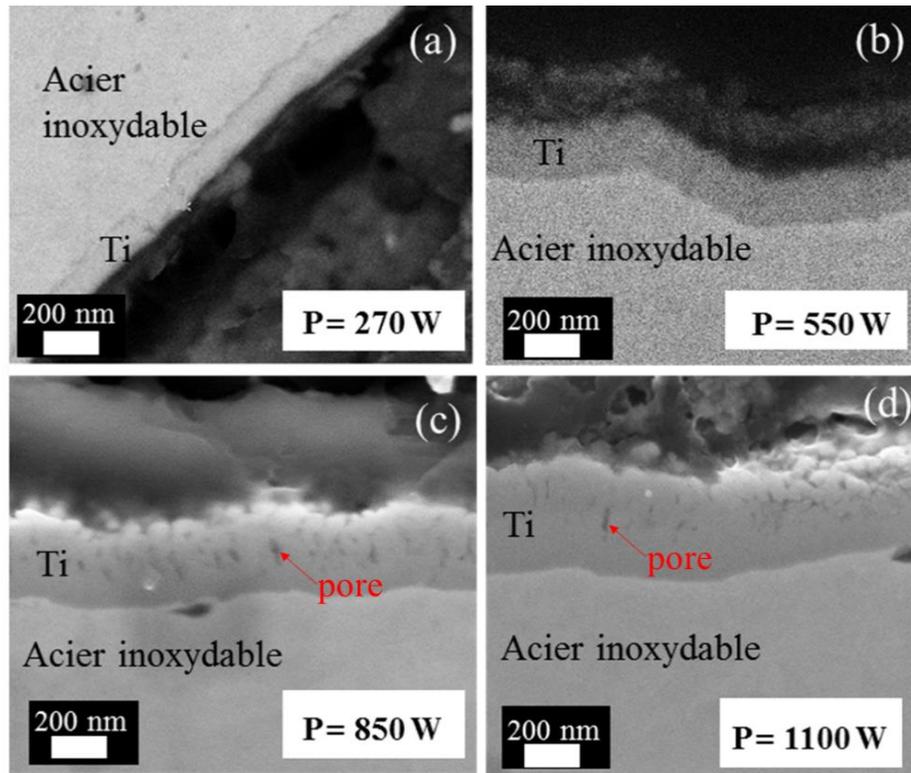


Figure 4-3 : images MEB ((a) (c) et (d) : SE in-lens ; (b) : BSE) de coupes transverses de revêtements TiN élaborés pour 4 puissances de travail (a) 267 W, (b) 550 W, (c) 850 W et (d) 1100 W.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi1 ; dépôt dynamique Ti ; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Les dépôts élaborés pour des puissances élevées paraissent plus poreux (cf espaces intergranulaires images (c) et (d)). Les espaces inter-granulaires qui sont des pores sont visibles à partir d'une épaisseur de Ti d'environ 250 nm. On peut supposer que ces espaces intergranulaires s'accroissent lorsque l'épaisseur du dépôt augmente (bien que la température augmente avec la puissance, mais pas suffisamment pour densifier le dépôt), ce qui tendrait à expliquer pourquoi ceux-ci sont observés pour des puissances élevées où la vitesse de croissance est plus forte.

Pour une température de substrat de 400 °C ou inférieure, d'après le diagramme de Thornton, une structure de type « zone T » composée de grains fibreux ou colonnaires est attendue pour des dépôts de titane. A cette température, la mobilité latérale des atomes adsorbés est faible, et la morphologie à tendance colonnaire crée des effets d'ombrage, ce qui forme des pores autour des colonnes [2].

La proposition d'un modèle d'édification de la couche Ti dans les conditions d'élaboration utilisée dans ce travail – i.e. à basse température – est schématisé dans la figure 4-4.

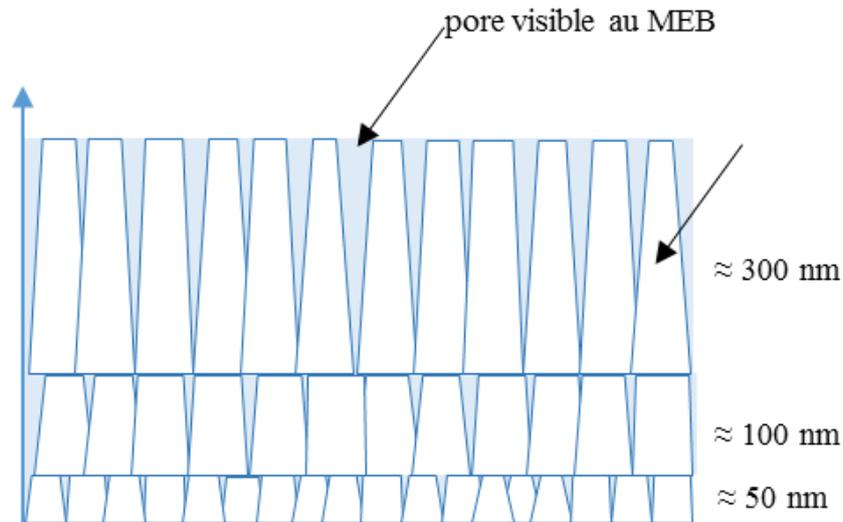


Figure 4-4 : schéma de principe de la croissance du dépôt de Ti, expliquant les porosités intergranulaires révélée à haute température.

Notons aussi que l'augmentation de l'épaisseur peut provoquer une augmentation des contraintes résiduelles dans les dépôts, qui peuvent être relaxées par la fissuration du film.

Les dépôts de titane élaborés semblent moins denses à partir d'environ 250 nm d'épaisseur ce qui est dû à la température relativement basse utilisée autour de 350°C. L'augmentation de la température de substrat est un moyen utilisé pour densifier les dépôts, à condition que celle-ci ne dégrade pas la qualité du substrat et du film, ce qui sera étudié par la suite.

3. Effet de la polarisation des anodes

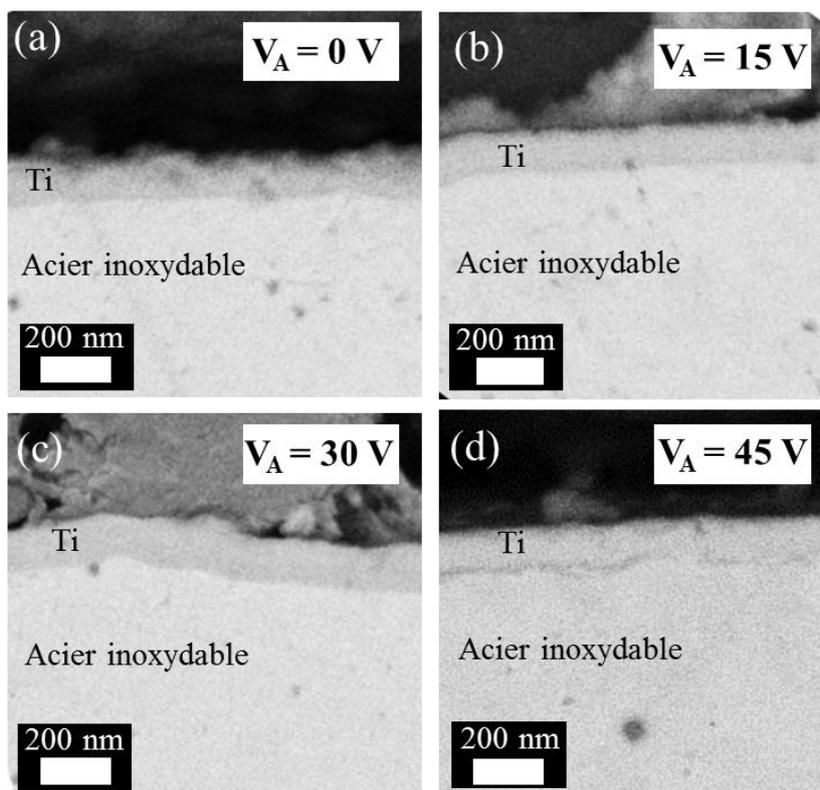


Figure 4-5 : images MEB BSE de coupes transverses de revêtements Ti élaborés pour 4 tensions de polarisation d'anodes : (a) 0 V, (b) 15 V, (c) 30 V et (d) 45 V.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique Ti ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$)

Les dépôts dynamiques de titane élaborés avec la cathode Isoflux pour des tensions d'anode de 0 à 45 V sont représentés en vue de coupe sur la figure 4-5. L'épaisseur de chacun des dépôts est d'environ 150 nm, ce qui équivaut à une vitesse de dépôt de 90 nm/min inchangée avec la polarisation des anodes. La morphologie des dépôts est dense, sans porosité apparente à cette échelle d'observation et après un polissage mécano-chimique utilisé pour préparer les coupes transverses.

La température du substrat pour une polarisation de 0 V est d'environ de 650 °C quand pour 30 V, elle est de 350 °C. Pourtant, celle-ci n'amène pas à une différence notable de morphologie à cette échelle, ce qui met en évidence l'effet de l'épaisseur sur la morphologie de ces films : les dépôts de 150 nm sont suffisamment fins pour rester denses à basse température de substrat et avec la faible vitesse de dépôt choisie ($P_{travail} = 600 \text{ W}$).

4. Effet du flux de diazote

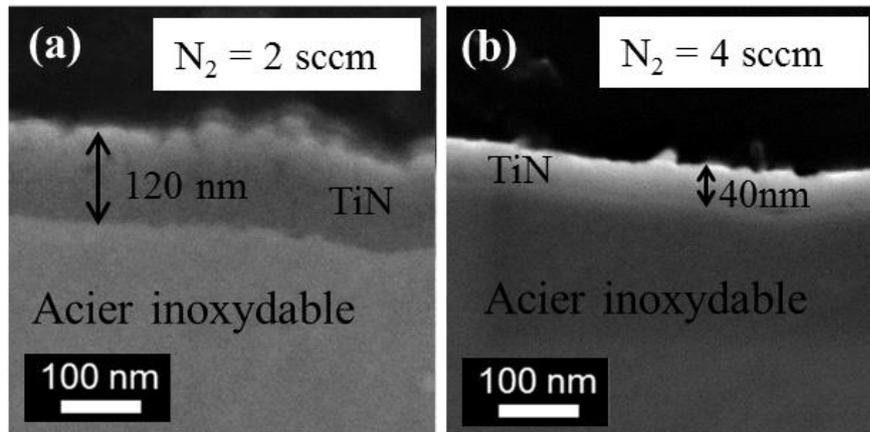


Figure 4-6 : images MEB-SE de coupes transversales de revêtements TiN élaborés pour 2 flux de diazotes : (a) 2 sccm, (b) 4 sccm.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Les vues en coupe transversale MEB (figure 4-6 (a) et (b)) présentent des revêtements élaborés pour deux débits d'azote différents, 2 et 4 sccm. Les revêtements TiN sont denses et leur épaisseur varie respectivement de 40 nm à 120 nm, soit une vitesse de dépôt de 24 nm/min à 72 nm/min. L'évolution de l'épaisseur en fonction du flux de diazote sera étudiée en détail par la suite.

1.1.2 Conclusion partielle sur l'étude morphologique

L'effet des paramètres d'élaboration sur la morphologie des dépôts dynamiques a été étudié. Les dépôts de titane inférieurs à une épaisseur d'environ 200 nm présentent une morphologie dense et sans porosité.

La proposition d'un modèle d'édification de la couche Ti élaborée à basse température a été schématisée dans la figure 4-4 et explique les porosités inter-colonnaires révélées sur les dépôts épais.

Ainsi, le contrôle de l'épaisseur des dépôts est crucial pour s'assurer de la qualité des dépôts et la vitesse de dépôt en fonction des paramètres d'élaboration a été étudiée.

1.2. Mesure d'épaisseur

La polarisation des anodes étudiée a un effet négligeable sur la vitesse de dépôt (figure 4-3). Au contraire, La pression de travail a un effet visible sur la vitesse de déposition normalisée, passant

d'environ 0,12 à 0,15 nm/min/W pour une augmentation significative de la pression de travail, de 3 mTorr à 20 mTorr. Ceci est représenté dans la figure 4-7 :

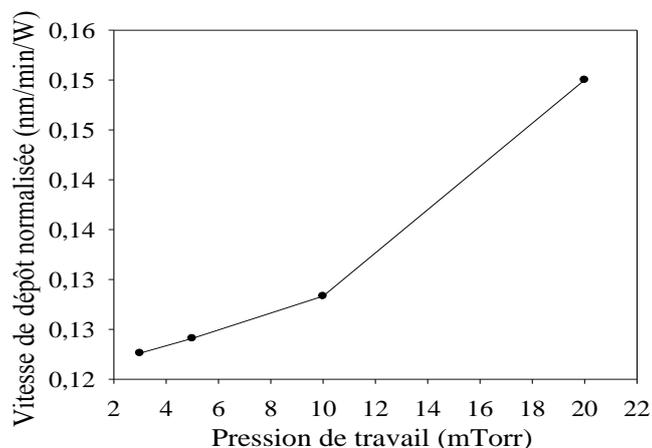


Figure 4-7 : évolution de la vitesse de dépôt normalisée en fonction de la pression de travail

C'est la puissance de travail qui a un effet majeur sur la vitesse de dépôt. Celle-ci évolue de manière proportionnelle avec la puissance de travail (figure 4-8), ce qui est en accord avec l'étude des dépôts statiques réalisée dans le chapitre 3. Cependant, à cause de l'élévation de la température de substrat et de la température du réacteur, la puissance utilisée dans la majorité de ce travail est limitée à 1000 W.

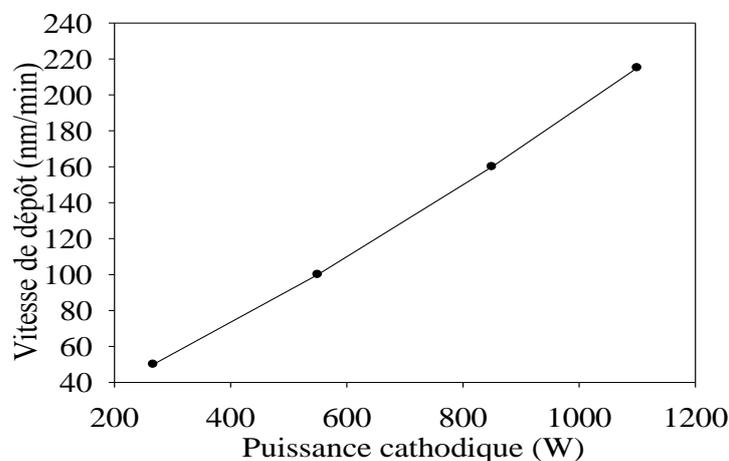


Figure 4-8 : évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance cathodique.

1.2.1 Effet du flux de diazote

L'épaisseur des revêtements a été mesurée sur des coupes transversales en MEB (voir figure 4-6), et les vitesses de dépôt obtenues (en nm/min) sont présentées dans la figure 4-9 en fonction des débits d'azote.

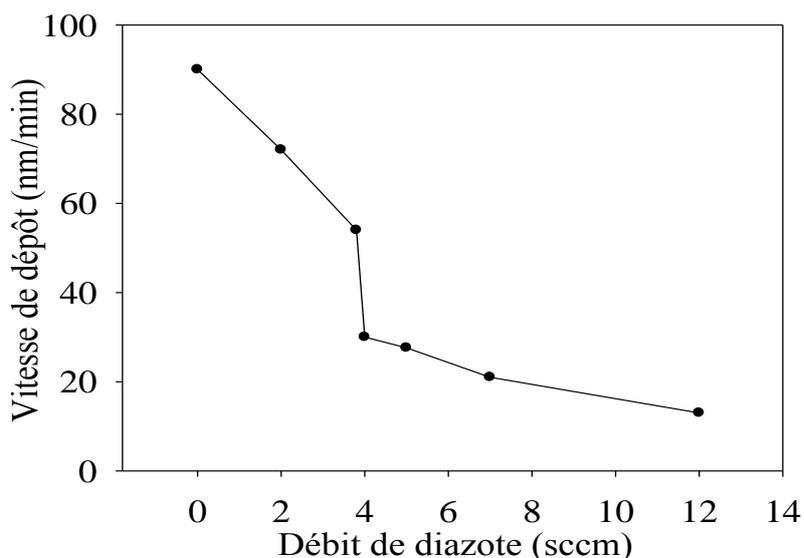


Figure 4-9 : évolution de la vitesse de dépôt en fonction du flux de diazote.

Les deux modes de dépôt, métallique ou empoisonné, sont identifiés sur la figure 4-9.

Pour un débit de diazote inférieur à 3,8 sccm, la vitesse de dépôt diminue linéairement de 90 à 55 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et correspond au mode métallique.

Entre 3,8 et 4 sccm, la vitesse de dépôt diminue brusquement de 55 à 30 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et met en évidence l'empoisonnement de la cible.

En mode empoisonné, la vitesse de dépôt diminue linéairement et atteint une valeur de 13 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ pour un débit de diazote de 12 sccm.

Par conséquent, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif suit un comportement bien connu de la pulvérisation réactive [3]. Il convient de souligner que l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de diazote est inchangée pour les deux températures de substrat étudiées par la suite, c'est-à-dire 350 °C ($V_A = 30$ V) et 650 °C ($V_A = 0$ V).

I.3. Études colorimétriques

Une série de revêtements préparée sous un flux d'argon de 17 sccm et une température de substrat de 350 °C ($V_A = 30$ V), avec des débits de diazote variant entre 0 et 7 sccm sont présentés sur la figure 4-10 (a).

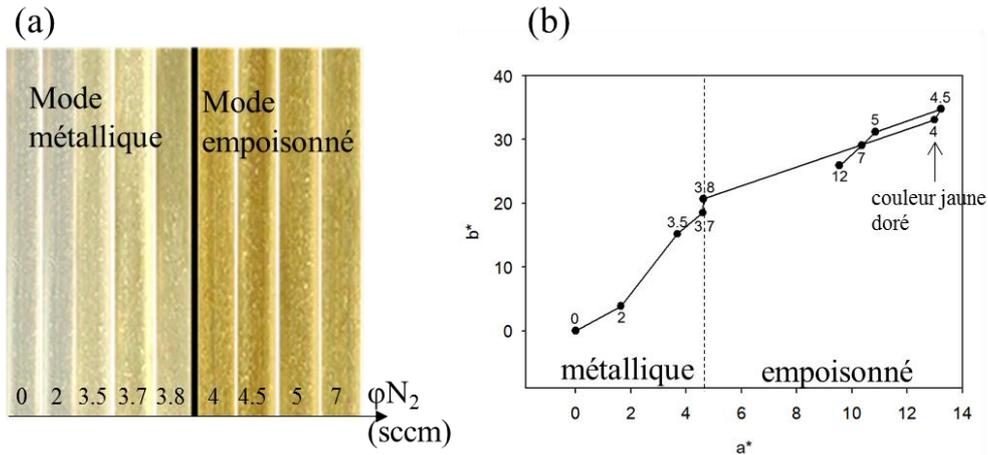


Figure 4-10 : (a) photographies et (b) diagramme chromatique de dépôts élaborés pour des flux de diazote de 0 à 7 sccm, à 350 °C.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $V_a = 30$ V)

Comme prévu [4], la couleur du revêtement dépend fortement du débit d'azote. Au fur et à mesure que le débit d'azote augmente, les revêtements de TiN passent de la couleur grise au jaune doré et enfin deviennent brunâtres. En particulier lorsque le mode de pulvérisation passe du mode métallique au mode empoisonné, le revêtement de nitrure de titane passe du gris au jaune doré.

Avec un débit d'argon fixe de 17 sccm, une couleur jaune doré est obtenue pour un flux de diazote de 4 sccm, ce qui correspond au début du mode empoisonné. La figure 4-10 (b) représente les paramètres de chromaticité a^* et b^* (figure 4-10(b)) des revêtements TiN en fonction du débit de diazote. Les valeurs de a^* et b^* dépendent fortement du mode de dépôt de la pulvérisation cathodique : métallique ou empoisonné. Les revêtements élaborés en mode métallique ont des valeurs de (a^* , b^*) autour de (5, 10), alors que les revêtements en mode empoisonné présentent des valeurs de (a^* , b^*) autour de (12, 30). Pour un débit de diazote supérieur à 7 sccm, des décharges instables se produisent pendant l'élaboration des revêtements.

I.4. Caractérisations chimiques XPS et WDS

Le lien entre la chimie et la couleur du revêtement a été déterminée dans un premier temps par des mesures XPS.

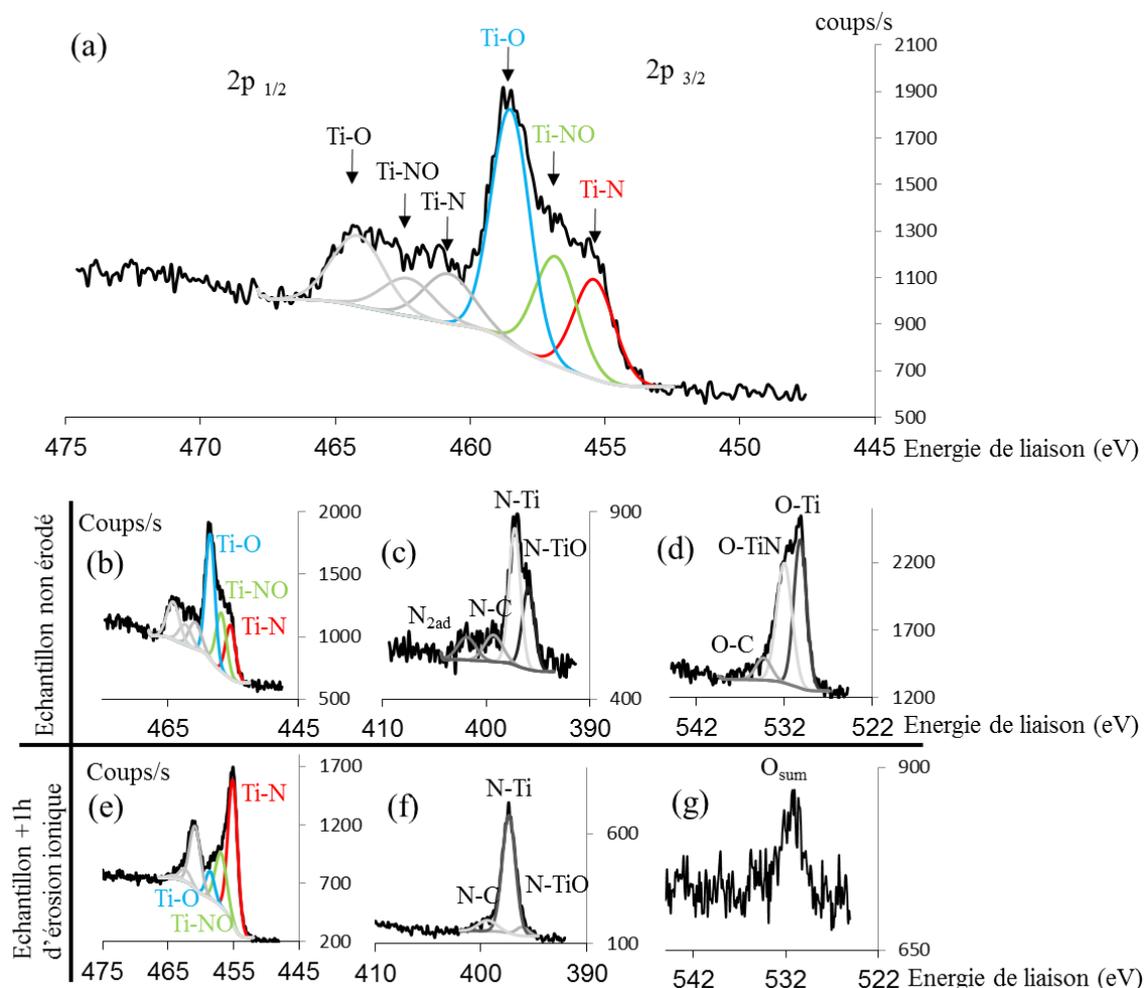


Figure 4-11 : exemple de spectres XPS d'un échantillon TiN.

- Avant érosion ionique: Spectre titane Ti2p (a) – fort grandissement- et (b) – faible grandissement-; azote N 1s (c) et oxygène O1s (d).
- Après 1h d'érosion ionique in-situ: titane Ti2p (e); azote N1s (f) et oxygène O1s (g).

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 3,8 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Les spectres de haute résolution XPS des pics Ti2p, O1s et N1s sont représentés sur la figure 4-11. Cette figure compare les pics d'un fil revêtu TiN sans érosion ionique ((a), (b), (c), (d)) et après érosion réalisée *in-situ* pendant 1 heure ((e), (f), (g)).

L'échantillon sans érosion possède en extrême surface une couche native de TiO_2 . Par conséquent, le spectre $Ti2p$ présente une composante Ti-O importante, le spectre $N1s$ a une composante N-TiO et le spectre $O1s$ présente la composante O-Ti.

De plus, des contaminants sont adsorbés sur l'extrême surface comme le N_2 et la contamination carbone. Les spectres $N1s$ et $O1s$ présentent donc les composantes N-N, N-C et O-C.

Enfin, on peut voir que la composante Ti-N est mineure par rapport aux autres composantes du spectre $Ti2p$, en raison de la faible profondeur d'analyse de l'XPS, d'environ 10 nm. Le composé TiN est donc masqué par la couche native de TiO_2 , ce qui le rend impossible à caractériser sans érosion ionique.

Afin de pouvoir déterminer efficacement le rapport atomique N/Ti (Ce rapport N/Ti ne prend en compte que les atomes d'azote et de titane engagés dans une liaison Ti-N), une érosion à l'aide d'ions argon d'une heure a été réalisée *in-situ* dans la chambre XPS [5]. De cette façon, la couche native de TiO_2 et les contaminants de surface sont en partie éliminés. Après érosion, la composante Ti-N est plus intense sur les spectres $Ti2p$ comme indiqué sur la figure 4-11, ainsi que sur la composante N-Ti du spectre $N1s$. Par cette méthode, une quantification de la stœchiométrie du TiN_x peut être réalisée.

En supprimant la couche native, l'intensité du spectre $O1s$ en est fortement réduite. Par conséquent, la décomposition du spectre $O1s$ sur les échantillons érodés n'a pu être réalisée et l'évolution de l'aire totale du spectre $O1s$ a été étudiée, pour estimer qualitativement la teneur en oxygène. Il convient de noter que l'érosion ionique conduit inévitablement à une légère modification chimique par mélange ionique [6].

Les rapports atomiques dans les films TiN qui contiennent de l'oxygène ont été estimés de la manière suivante :

$$N/Ti = \frac{I_{N-Ti}}{S_N} \times \frac{S_{Ti}}{I_{Ti-N}} \quad \text{Équation 4-1}$$

$$(O + N)/Ti = \frac{I_{O-Ti}}{S_O} \times \frac{S_{Ti}}{I_{Ti-O}} + \frac{I_{N-Ti}}{S_N} \times \frac{S_{Ti}}{I_{Ti-N}} \quad \text{Équation 4-2}$$

Ici S et I sont respectivement les facteurs de sensibilité [7] et l'intensité correspondant à chaque élément chimique.

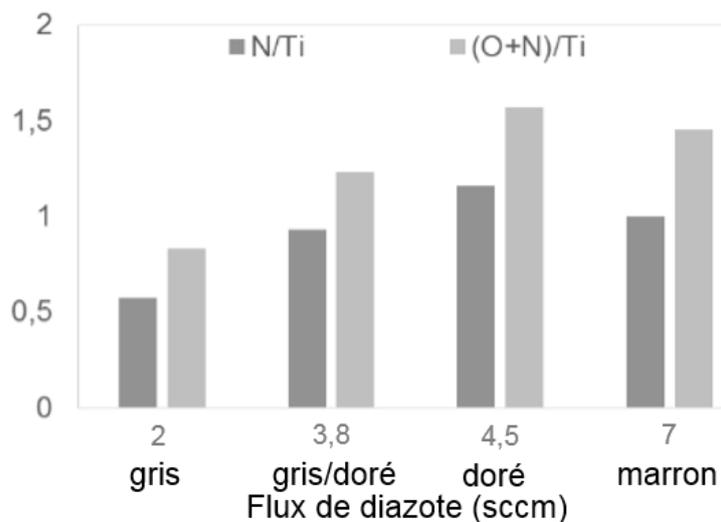


Figure 4-12 : composition chimique (rapports N/Ti et (O+N)/Ti) des dépôts en fonction du flux de diazote.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

La composition chimique mesurée par XPS en fonction du débit d'azote est présentée sur la figure 4-12. La stœchiométrie du revêtement est fortement liée au débit d'azote utilisé pendant l'élaboration du dépôt. Des revêtements sous-stœchiométriques et stœchiométriques sont obtenus en mode métallique (2 sccm) alors que les revêtements en mode empoisonné sont légèrement sur-stœchiométriques ($N / Ti = 1,15$). Pour un débit d'azote, supérieur à 7 sccm, le rapport N/Ti a plutôt diminué par rapport à la stœchiométrie mesurée avec un débit d'azote de 4,5 sccm (de 1,15 à 1). Le rapport (O + N) / Ti a également été étudié et a un comportement similaire au rapport N/Ti. La teneur en oxygène estimée dans le film est importante et la teneur en oxygène semble augmenter avec le débit d'azote : (O + N) / Ti augmente de 0,8 à 1,5 lorsque le débit d'azote passe de 2 à 4,5 sccm - correspondant à un changement de mode de dépôt ; du mode métallique au mode empoisonné. Enfin, lorsque le débit d'azote passe de 4,5 à 7 sccm, le rapport (O+N)/Ti diminue légèrement.

Tableau 4-3 : composition chimique des dépôts en fonction du débit de diazote ; déterminée par microsonde.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

	Ti (% at.)	O (% at.)	N (% at.)	N/Ti	(O+N) / Ti
2 sccm - TiN gris	59	5	36	0.6	0.7
4,5 sccm- TiN doré	46	5	50	1.1	1.2
7 sccm – TiN marron	46	8	46	1.0	1.2

La composition chimique du revêtement mesurée par microsonde de Castaing est présentée dans le tableau 4-3. Ceci permet de compléter la caractérisation chimique à plus grande échelle, la profondeur d'analyse étant de l'ordre du micron en microsonde de Castaing. Les résultats obtenus sont en accord avec les caractérisations XPS, et ils confirment que les revêtements en mode métallique sont plutôt sous-stœchiométriques alors que les dépôts en mode empoisonné sont légèrement sur-stœchiométriques. Ils confirment également les résultats XPS concernant la teneur en oxygène: on constate que le rapport (O + N) / Ti varie de 0,7 à 1,2 lorsque le débit d'azote augmente de 2 à 4,5 sccm. La stœchiométrie (N/Ti = 1) est atteinte lors du passage du mode métallique au mode empoisonnée.

1.5. Caractérisation microstructurale et chimique par microscope électronique à transmission

L'influence du débit d'azote et de la température du substrat sur la microstructure a été étudiée par MET-ASTAR.

1.5.1 Influence du débit d'azote

La figure 4-13 représente les cartographies d'orientation ASTAR dans la direction y, c'est-à-dire en indiquant l'orientation des grains perpendiculairement à l'interface acier / film mince.

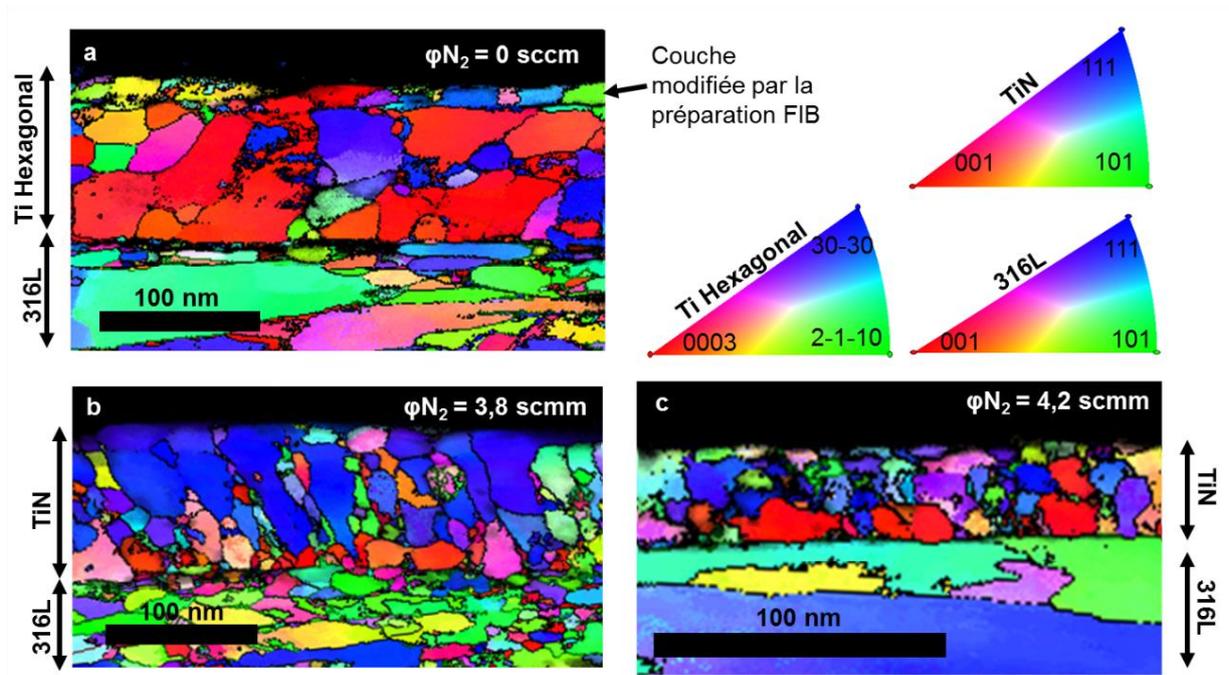


Figure 4-13 : cartographies d'orientation ASTAR combinées à la cartographie d'indexation d'orientation (en échelle de gris) pour différents revêtements élaborés à 350 °C. En haut à droite, le code couleur d'orientation correspondant aux phases Ti hexagonal, TiN et l'acier austénitique 316 L.

(a) : revêtement de titane,

(b) : revêtement de nitrure de titane obtenu en mode métallique avec un débit N_2 de 3,8 sccm,

(c) : revêtement de nitrure de titane obtenu en mode empoisonné à un débit N_2 de 4,2 sccm.

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $V_a = 30$ V)

Une taille de grain hétérogène est observée dans le substrat en acier inoxydable 316L, avec des grains nanométriques sur la cartographie (b) et des grains plus gros (≈ 100 nm) sur la cartographie (c).

Cette dispersion de la taille des grains est particulièrement visible sur la figure 4-14. Il est possible de constater que les grains nanométriques sont particulièrement présents à l'extrême surface de l'acier inoxydable, cependant nous n'avons pas pu mettre en évidence si ces grains se forment lors du dépôt PVD, par l'apport d'énergie du bombardement des particules ; ou bien si ils sont déjà présents sur le substrat non revêtu, avant dépôt.

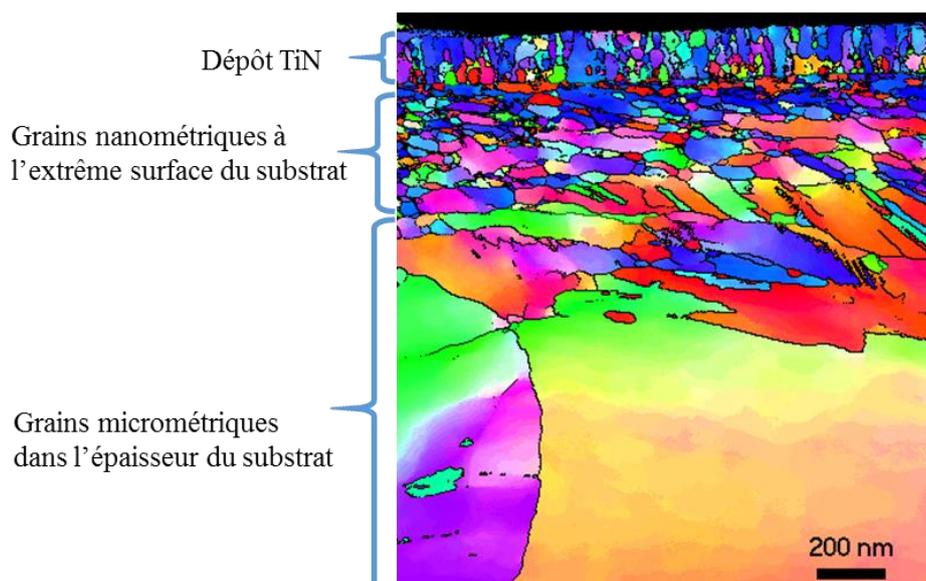


Figure 4-14 : cartographies d'orientation ASTAR mettant en évidence la dispersion de la taille de grain en extrême surface du substrat, où des grains nanométriques et des grains d'environ 100 nm de diamètre peuvent être observés.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 0 \text{ V}$)

Les revêtements présentés au niveau de la figure 4-13 ont été élaborés à une température de substrat d'environ 350 °C et avec différents débits d'azote : 0 sccm pour le dépôt de Ti, 3,8 sccm pour le TiN sous-stœchiométrique et 4,2 sccm pour le revêtement de TiN sur-stœchiométrique

La cartographie (a) représente un revêtement de titane de 110 nm avec des grains de 50 nm polycristallins équiaxes. Les grains de Ti sont majoritairement orientés $\langle 0001 \rangle$ (orientation de couleur rouge des grains de Ti sur la figure 4-13 (a)).

La cartographie d'orientation (b) révèle un revêtement TiN_x polycristallin élaboré en mode métallique d'une épaisseur de 90 nm. Les grains présentent différentes directions cristallines dont certaines sont majoritaires. À l'interface acier / revêtement, des grains nanométriques principalement orientés $\langle 001 \rangle$ (rouge) sont visibles, tandis que dans la majeure partie du revêtement, des grains colonnaires $\langle 111 \rangle$ plus grands sont présents : à partir des cartographies ASTAR, on peut déduire qu'environ 54 % des grains sont orientés $\langle 111 \rangle$.

Enfin, un revêtement TiN de 40 nm d'épaisseur et élaboré dans le mode empoisonné est présenté dans la cartographie (c). Les grains sont équiaxes et mesurent environ 20 nm de diamètre. La texture du dépôt est très similaire à celle du revêtement TiN élaboré dans le mode métallique présenté dans la cartographie (b): des grains orientés majoritairement $\langle 001 \rangle$ se trouvent près de

l'interface interne et environ 30% des grains sont orientés $\langle 111 \rangle$, principalement situés dans la partie supérieure de la couche.

1.5.2 Influence de la température du substrat sur la composition

Les cartographies EDX de Ti (a) et (b), TiN_x (c) et (d), élaborés avec deux températures de substrat, 350 °C ($V_a = 30V$) et 650 °C ($V_a = 0V$), sont présentées sur la figure 4-15. Les éléments analysés ici sont le titane (rouge), le fer (bleu), le chrome (jaune) et le nickel (vert).

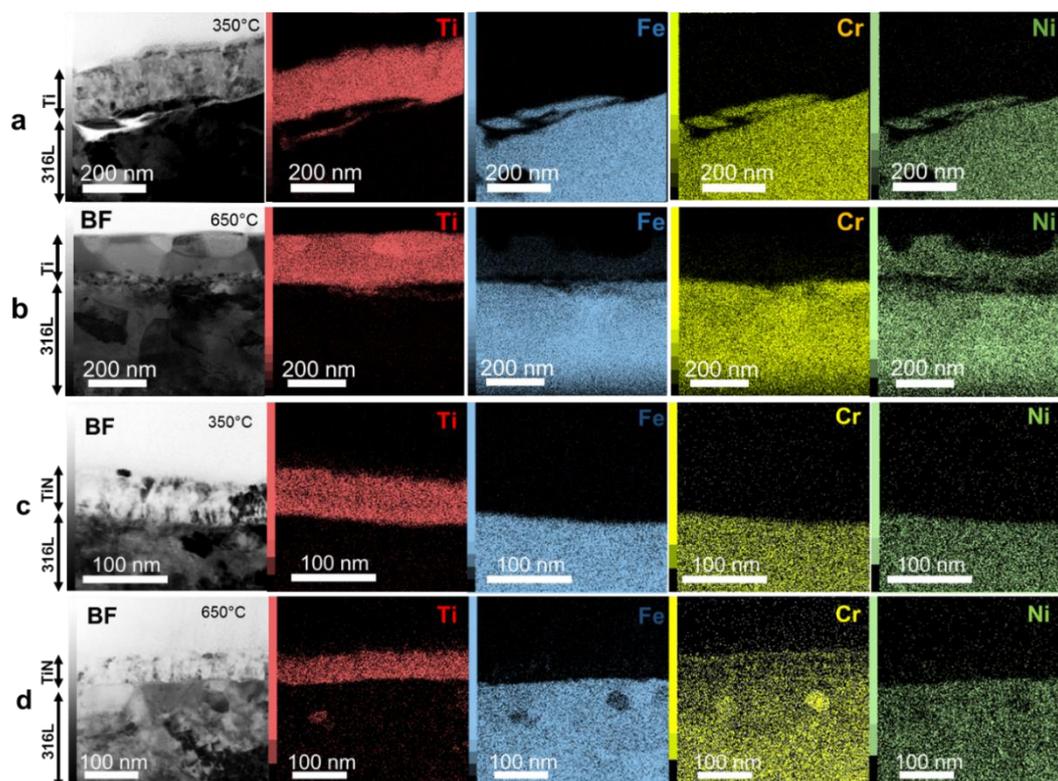


Figure 4-15 : cartographies STEM / EDX de coupes transversales acquises à partir de la zone représentée en champ clair à gauche.

(a) revêtement de Ti élaboré à 350 °C ($\phi_{N_2} = 0$ sccm et $V_a = 30V$), (b) revêtement riche en Ti élaboré à 650 °C ($\phi_{N_2} = 0$ sccm et $V_a = 0V$),

(c) TiN revêtement élaboré à 350 °C ($\phi_{N_2} = 4,2$ sccm et $V_a = 30V$), (d) revêtement TiN élaboré à 650 °C ($\phi_{N_2} = 4,2$ sccm et $V_a = 30V$).

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique Ti et TiN ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr)

La température de substrat a un effet considérable sur la diffusion de ses éléments dans les couches minces : à 350 °C, aucune diffusion des éléments chimiques du substrat dans le film n'a été observée, alors qu'à 650 °C, certains éléments du substrat ont diffusé dans les revêtements.

La cartographie (b) montre que le Ni (en vert) et le Fe (en bleu) ont diffusé dans les revêtements riches en titane. La diffusion du nickel et du fer est présente dans la majorité des grains ; mais certains grains sont composés seulement de Ti pur.

La cartographie (d) montre seulement l'incorporation de Cr dans le revêtement TiN élaborés à haute température. La diffusion du chrome dans le revêtement TiN est homogène et semble indépendante de l'orientation du grain.

1.5.3 Influence de la température du substrat sur la microstructure

La figure 4-16 représente les cartographies d'orientation ASTAR pour les revêtements de titane et de nitrure de titane synthétisés pour deux températures de substrat : 350 °C et 650 °C. Les cartographies (a) et (d), correspondant aux revêtements élaborés à 350 °C, ont déjà été présentées sur la figure 4-13(cartographies (a) et (c)).

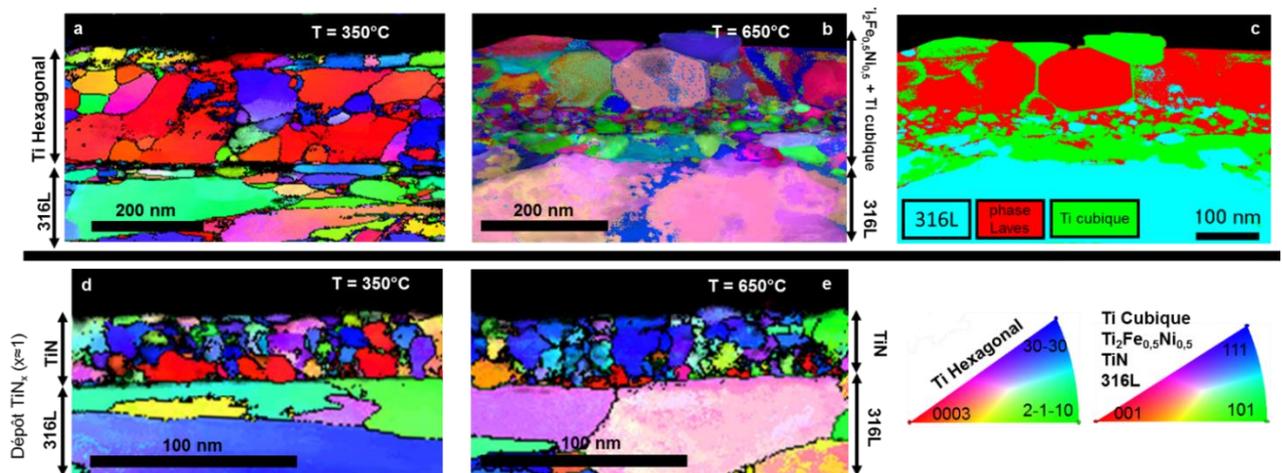


Figure 4-16 : cartographies d'orientation ASTAR combinées à la cartographie d'indexation d'orientation (en échelle de gris) de revêtements Ti et TiN élaborés pour deux températures :

(a) dépôts riches en titane élaborés à 350 °C ($\phi_{N_2} = 0$ sccm et $V_a = 30V$), (b) dépôts riches en titane élaborés à 650 °C ($\phi_{N_2} = 0$ sccm et $V_a = 0V$), (d) dépôts TiN élaborés en mode empoisonné à 350 °C ($\phi_{N_2} = 4,2$ sccm et $V_a = 30V$) et (e) dépôts TiN élaborés en mode empoisonné à 650 °C ($\phi_{N_2} = 4,2$ sccm et $V_a = 0V$).

La cartographie ASTAR de phase du dépôt riche en titane élaboré à 650 °C est présentée en (c).

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique Ti et TiN ; $P_{travail} = 600$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr)

Le revêtement de Ti élaboré à 350 °C (figure 4-16(a)) est polycristallin avec une orientation préférentielle <0001> des grains. La taille de grain est homogène et mesure environ 50 nm dans toute l'épaisseur du revêtement.

On peut noter que l'épaisseur a changé, passant de 110 nm (à 350 °C) à 140 nm (à 650 °C). Cela s'explique par la préparation de la lame FIB qui a modifié l'extrême surface (les 20 derniers nm) comme on peut le voir sur la cartographie figure 4-16 (a) où une morphologie "en bambou" est visible.

La comparaison des revêtements de titane élaborés à 350 °C et 650 °C révèle que l'augmentation de la température du substrat modifie radicalement la microstructure du film.

Les cartographies d'orientation et de phase figure 4-16 (b) et (c) montrent que le revêtement riche en Ti et élaboré à 650 °C n'est pas composé de Ti hexagonal, comme à 350 °C.

A 650 °C, deux phases coexistent à l'intérieur du revêtement : la phase de Laves $Ti_2Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ et le Ti cubique (Ti- β). L'apparition de ces deux phases a été confirmé par DRX dont les résultats sont présentés figure 4-17. Les cartographies EDS ont déjà montré que le Ni et le Fe ont été incorporés dans le Ti à haute température (figure 4-15). La majorité des grains sont des phases de Laves, mais certains d'entre eux sont des grains de Ti purs ayant la forme cubique métastable.

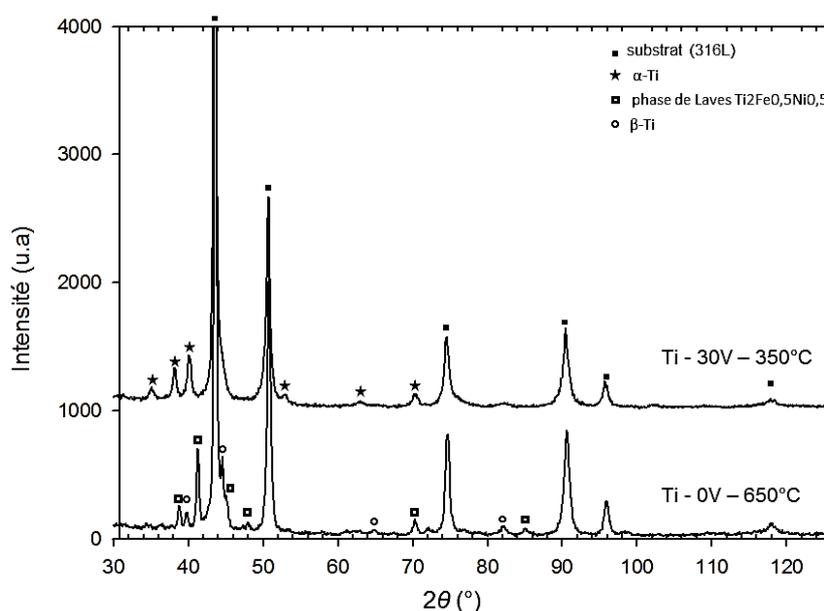


Figure 4-17 : diffractogramme (acquis à faible incidence $\theta_i \approx 3^\circ$) des dépôts riches en Ti élaborés à 350°C ($V_a = 30V$) et 650°C ($V_a = 0V$).

(Conditions d'élaboration : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique Ti; $P_{travail} = 600 W$; $P_{Ar} = 5 mTorr$)

Ce revêtement présente une microstructure complexe : à l'interface substrat/film, des grains nanométriques de Ti cubique et de phase de Laves sont visibles, alors que dans l'épaisseur du revêtement, de grands grains de 100 nm tant de phase de Laves que de Ti- β se sont développés. Quelle que soit la nature de la phase et la taille de grain, aucune orientation préférentielle n'a été observée dans cette région cartographiée.

La structure TiN reste identique pour la température de substrat étudiée : à 650 ° C, on obtient toujours un TiN avec une structure de type NaCl (les diffractogrammes de revêtements TiN élaborés à 350 °C et 650 °C sont identiques et ne sont pas représentés ici). Les microstructures sont également pratiquement inchangées avec la température (figure 4-16 (d) et (e)). En effet, pour chacune des températures, des grains nanométriques <001> (rouge) sont observés près de l'interface interne, alors que des grains plutôt colonnaires orientés <111> (bleu) sont présents dans la partie supérieure de la couche.

Enfin, l'augmentation de la température de substrat entraîne une réduction de la taille des grains <001> de 20 nm (à 350 ° C) à 5 nm (650 ° C) à l'interface substrat/dépôt. De même, la croissance des grains orientés <111> survient plus tôt dans l'épaisseur du film mince élaboré à haute température et une augmentation de la proportion des grains orientés <111> est observée (30 % à 350 °C et 50 % à 650 °C) pour une épaisseur du revêtement similaire.

I.6. Discussion

Les films minces de Ti et de TiN élaborés dans cette étude sont particulièrement denses dans le cas de revêtement de faible épaisseur (200 nm) et deviennent moins denses au-delà. Des porosités inter-colonnaires sont alors observées et une proposition d'un modèle d'édification des dépôts à basse température a été proposée (figure 4-4) expliquant l'apparition de ces pores pour des épaisseurs élevées. L'influence de la puissance électrique appliquée à la cathode sur la compacité des dépôts est donc importante comme l'atteste la figure 4-3, car elle fait varier significativement l'épaisseur des revêtements.

La puissance de travail a un effet directement proportionnel sur la vitesse de dépôt de Ti (figure 4-8), ce qui en fait un paramètre industriel majeur. Cependant, le contrôle de la température du substrat et du réacteur donne des limites quant à la puissance électrique imposée au système.

Pour les dépôts de faible épaisseur (<200 nm), peu d'effet de la polarisation des anodes, de la température de substrat (figure 4-5) et de la pression de travail (figure 4-2) sur la compacité et la vitesse de dépôt n'a été observé dans les gammes étudiées de ces paramètres d'élaborations majeurs [1].

La vitesse de dépôt de film mince TiN est fortement influencée par le flux de diazote (figure 4-9). En particulier, selon le mode de pulvérisation (métallique ou empoisonné), la vitesse de dépôt est radicalement modifiée (90 à 12 nm.min⁻¹), ce qui est un comportement bien connu de la pulvérisation réactive [3].

Comme attendu [4], le flux d'azote permet d'ajuster la composition du revêtement TiN_x et en conséquence la couleur du film mince (figure 4-10).

Sur la base des données XPS et WDS (figure 4-11, tableau 4-3), le changement de la couleur des dépôts du gris vers le jaune doré est principalement attribué à une augmentation de la teneur en azote dans le film passant de 0 %at. (titane pur) à 50 %at. (nitrure de titane stœchiométrique) [8]. Des revêtements jaunes dorés sont obtenus pour un débit d'azote de 4,5 sccm au début du mode empoisonné du pilote PVD.

Pour un débit d'azote plus élevé, on pourrait s'attendre à une teneur plus élevée en azote dans le revêtement, mais il a été montré qu'une augmentation de la teneur en oxygène dans le film variant d'environ 5 at.% jusqu'à environ 10 at.% est observée à la place, ce qui modifie la couleur du film de jaune doré à brunâtre. Ce résultat est en accord avec les analyses chimiques des dépôts statiques de TiN du chapitre 3.

Les sources d'oxygène dans la chambre sont nombreuses : la contamination par l'air (notamment due au processus continu), les impuretés de la cible de titane (99,9% de Ti pur), des gaz et enfin l'eau adsorbée. En raison de la forte affinité entre l'oxygène et le titane, la teneur élevée en oxygène dans le film est inévitable avec un procédé continu ICM et des revêtements TiN_x fortement sur-stœchiométriques ne peuvent être synthétisés. A la place, des revêtements TiN_xO_y avec incorporation d'oxygène sont élaborés.

Lorsque la teneur en azote atteint environ 50 %at. dans le film TiN_x , l'insertion par substitution de l'oxygène est favorisée par rapport à l'incorporation de N, ce qui explique que l'oxygène résiduel est incorporé dans des films minces à flux de N_2 élevé. Même si l'incorporation d'oxygène est un effet indésirable, ces revêtements ne dépassent pas 10%at. d'oxygène et des couleurs interférométriques n'ont pas été observées dans les différents revêtements étudiés : différentes épaisseurs d'une même composition de revêtement ont la même couleur. Pour contrôler la couleur du revêtement et sa composition chimique, le contrôle de la teneur en oxygène dans le film est crucial. Rappelons que la solution consistant à polariser négativement le substrat afin d'éliminer l'oxygène et la porosité dans le film [9,10] ne peut être utilisée sur l'ICM pour des raisons liées à la configuration de la ligne en continu.

Les études à haute résolution MET-ASTAR et STEM / EDX permettent d'identifier les phases cristallographiques, leurs morphologies et leur orientation cristalline dans un volume d'environ $10 \mu m \times 3 \mu m \times 100 nm$.

Nous pouvons nous demander combien de lames FIB doivent être préparées pour donner une description complète de l'échantillon. Quoi qu'il en soit, chaque cartographie est représentative d'au moins quelques micromètres de longueur (3 à 4 cartographies d'orientation ASTAR et EDX sont réalisées pour chaque échantillon). L'étude de la microstructure en fonction du flux d'azote a également été étudiée et des différences de cristallographie, de taille et de texture des grains sont observées entre les revêtements Ti et TiN.

Dans ce travail de thèse, les résultats MET-ASTAR permettent une détermination complète de la morphologie, de la structure et de l'orientation de chaque grain du revêtement et fournissent des connaissances supplémentaires par rapport à la DRX utilisée fréquemment lors des études rencontrées dans la littérature.

Les revêtements de Ti sont polycristallins et sont composés de grains de 50 nm équiaxes de structure hexagonale avec une orientation préférentielle $\langle 0001 \rangle$, tandis que les revêtements polycristallins TiN_x de structure NaCl ont tendance à croître de manière colonnaire avec une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$.

Les cartographies d'orientation ont révélé que la croissance des films minces TiN_x se fait en deux étapes:

- à l'interface interne, dans les premiers nanomètres des revêtements TiN_x , des grains nanométriques équiaxes sont observés aussi bien en mode métallique qu'en mode empoisonné, favorisant l'orientation $\langle 001 \rangle$, malgré l'absence d'une relation d'épitaxie.
- dans l'épaisseur du revêtement, des grains colonnaires présentent une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$.

Il convient d'ajouter qu'il s'agit de plans denses, les plans $\{001\}$ étant plus denses que les plans $\{111\}$ dans la structure NaCl.

Ces observations données par les cartographies d'orientation MET-ASTAR sont en bon accord avec les travaux antérieurs [2,11,12] et permettent de donner une vue complète et précise du revêtement, en comparaison à la caractérisation structurale du revêtement principalement menée par des techniques DRX (ou avec des observations MET standard) fréquemment réalisées dans la littérature [2,11,13,14].

Il a été largement rapporté que TiN tend à présenter une structure colonnaire classique avec une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$ [12], ce qui correspond à nos caractérisations (voir la cartographie d'orientation ASTAR sur la figure 4-13(b)).

Les mécanismes de l'orientation préférentielle des revêtements TiN polycristallins sont bien établis [2,12,15]. Certains auteurs [16] suggèrent que la modification de l'orientation préférentielle de $\langle 001 \rangle$ à $\langle 111 \rangle$ observée avec l'augmentation de l'épaisseur est due à la minimisation de l'énergie de contrainte (modèle global), tandis que d'autres études [2,17] rapportent un mécanisme cinétique. Il a été démontré par Mahieu et al. [15] que le modèle global de minimisation de l'énergie n'était pas correct pour expliquer les différentes orientations cristallographiques. Par exemple Greene et al. [17] ont clairement montré que l'orientation préférentielle des films TiN polycristallins peut être modifiée de $\langle 111 \rangle$ à $\langle 001 \rangle$, en ne contrôlant que le rapport N_2^+/Ti . L'influence de la température du substrat, contrôlée par la polarisation des anodes auxiliaires sur la microstructure a également été étudiée. Il faut rappeler que dans cette étude, la température du substrat est modifiée en polarisant les anodes, ce qui influence également les conditions de plasma (chapitre 3). La polarisation de l'anode diminue essentiellement le flux d'électrons sur le substrat [18] et c'est un moyen efficace de contrôler la température du fil. Dans le reste de la discussion, pour être rigoureux, on mentionne la température du substrat avec l'anode de polarisation correspondante.

Il a été démontré que la vitesse de dépôt n'est pas influencée par la température du substrat, alors que sa microstructure et sa composition peuvent varier. Les revêtements riches en titane élaborés à haute température du substrat (650 °C, soit une polarisation de l'anode à 0 V) présentent une nouvelle microstructure avec une phase intermétallique $Ti_2Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ ainsi que du titane cubique. La présence de ces grains de Ti cubiques métastables démontre que localement, la température atteint au moins 885 °C nécessaire à la transformation allotropique du Ti-hexagonal en Ti-cubique. La présence de grains de Ti cubiques métastables s'explique par un effet de trempe à température ambiante après l'élaboration du dépôt PVD à haute température.

À proximité de l'interface interne, des grains nanométriques de Ti- β et $Ti_2Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ sont observés. Cela s'explique par la densité plus élevée de sites de germination à haute température. La densité de germes est en effet fonction de la température ; si la germination est contrôlée par la cinétique, une augmentation de la température entraîne une augmentation du nombre de sites de germination alors que si la germination est contrôlée par la thermodynamique, une augmentation de température entraîne une diminution du taux de germination. Dans notre cas, la germination est contrôlée par la cinétique.

Toutefois, les plus gros grains dont la taille augmente avec l'épaisseur du film sont dus à la croissance de grain induite par une température plus élevée et à la minimisation de l'énergie du système.

Le Ni et le Fe sont fortement incorporés dans le dépôt de Ti à haute température, ce qui conduit à la formation de la phase de Laves ; cette incorporation préférentielle de nickel et de fer peut être liée aux coefficients relativement élevés de diffusion du Ni et du Fe dans le Ti- α (tous deux égaux à environ $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [19]), comparativement au Cr dans le Ti (égal à environ $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [19]). Il convient de souligner que la diffusion est hétérogène et que certains grains du revêtement ne contiennent que du Ti pur avec une forme cubique métastable.

En ce qui concerne les revêtements de TiN, la microstructure et la texture se comportent de la même manière quelle que soit la polarisation de l'anode (30 V ou 0 V), c'est-à-dire pour une température de substrat de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ou de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ce qui est gage d'une meilleure stabilité thermique du TiN que les revêtements Ti grâce au point de fusion plus élevé du nitrure de titane.

Seule la taille des grains $\langle 001 \rangle$ à l'interface du substrat diminue de 20 nm à 5 nm lorsque la température change de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et les grains $\langle 111 \rangle$ sont formés plus rapidement dans le film, ce qui montre une texturation $\langle 111 \rangle$ induite cinétiquement. Pour une polarisation des anodes de 0 V, soit une température de substrat de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, seul le Cr diffuse dans le TiN ; l'incorporation préférentielle et élevée du Cr peut être due à une solubilité relativement élevée et à une diffusion rapide dans le TiN. Cependant, d'après nos connaissances, les coefficients de diffusion du Cr, du Ni et du Fe dans le TiN n'ont pas été mesurés dans la littérature.

En appliquant la relation d'Einstein-Smoluchowski ($l = \sqrt{2Dt}$ avec l la longueur de diffusion, D le coefficient de diffusion et t le temps), le coefficient de diffusion de Cr dans le TiN peut être estimé au moins supérieur à $10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$. En outre, l'écart par rapport à la stœchiométrie du TiN peut jouer un rôle majeur dans l'incorporation d'élément du substrat [20].

Pour les revêtements de Ti ou de TiN, la diffusion importante des éléments du substrat peut être nocive pour ce dernier, en modifiant sa composition et sa résistance à la corrosion. Pour cette raison, la croissance des revêtements sur un substrat en acier inoxydable à basse température, c'est-à-dire avec la polarisation des anodes auxiliaires, est conseillée dans le futur.

I.7. Conclusion

Des films minces de titane et de nitrure de titane ayant une épaisseur d'environ 100 nm ont été élaborés avec succès sur un fil cylindrique en acier inoxydable 316L en mouvement rectiligne uniforme, à l'aide d'un magnétron à géométrie inversée conçu pour de futurs besoins industriels.

Les mesures colorimétriques ont mises en évidence que la couleur des revêtements passe de gris à doré alors que le mode de pulvérisation change de métallique à empoisonné, modifiant ainsi la

composition chimique. Le changement de couleur du gris au doré est lié au rapport N/Ti, qui est égal à 1 pour un revêtement doré alors qu'une couleur brune est dans notre cas due à une augmentation de la teneur en oxygène. Un flux de diazote de 4 sccm permet d'obtenir la couleur jaune doré recherchée pour des applications décoratives.

Les cartographies d'orientation ASTAR réalisées à haute résolution permettent d'accéder à l'orientation et la morphologie de chaque grain dans les films minces. Les revêtements de Ti présentent des grains équiaxes principalement $\langle 0001 \rangle$ alors que les revêtements de TiN ont tendance à présenter une microstructure colonnaire $\langle 111 \rangle$ dans l'épaisseur et des grains équiaxes $\langle 001 \rangle$ à l'interface interne substrat / revêtement.

Enfin, il a été démontré qu'une température de substrat supérieure à 350 °C doit être évitée, pour ne pas conduire à la diffusion d'éléments chimiques du substrat vers le revêtement et altérer leurs propriétés.

Cette étude a permis d'optimiser l'élaboration des dépôts monocouches de titane et nitrure de titane, en particulier de déterminer le flux de diazote (4 sccm) et la température de substrat (350 °C, $V_A = 30$ V) optimales pour de futures applications et le reste de cette étude. En particulier, ce sont les propriétés d'usage (résistance mécanique, à la corrosion et mouillabilité) de ces revêtements qui seront étudiées dans les parties III, IV et V de chapitre.

II. Dépôts dynamiques d'oxyde de titane élaborés au défilé : étude microstructurale, chimique et morphologique

Les dépôts d'oxyde de titane présentent des propriétés attractives telles que la biocompatibilité [21], la super-hydrophilie [22], la photo-catalyse [23] ainsi que la coloration des surfaces par interférométrie [24]. D'un point de vue procédé, ils sont faciles à élaborer sur notre configuration PVD puisqu'il suffit de changer de gaz réactif et d'utiliser du dioxygène plutôt que du diazote. Certaines problématiques sont évitées comme la contamination par l'oxygène des dépôts, rencontrée sur les nitrures de titane, les rendant brunâtres.

Dans cette partie, la morphologie, la couleur et la microstructure des dépôts d'oxyde de titane élaborés au défilé sont étudiés.

II.1. Morphologie et couleur des dépôts d'oxyde de titane en fonction de l'épaisseur des dépôts

Les dépôts dynamiques d'oxyde de titane sont élaborés dans la cathode Ugi1, avec une polarisation de 30 V et une puissance de 900 W. Comme tout dépôt réactif, il existe deux modes de pulvérisation : métallique et empoisonné, en fonction du débit de gaz réactif utilisé, ici le dioxygène. Les dépôts présentés sont élaborés dans le mode de pulvérisation métallique, juste avant l'empoisonnement de la cible. Pour faire varier l'épaisseur des dépôts, la vitesse de défilement du fil standard de 2 mm/s a été ajustée. Des vitesses supérieures sont obtenues en augmentant la consigne sur la tréfileuse tandis que des vitesses inférieures à 2 mm/s (jusqu'à 0,5 mm/s) nécessitent un système de mouflage mis en place au cours de cette thèse et présenté dans le chapitre 2.

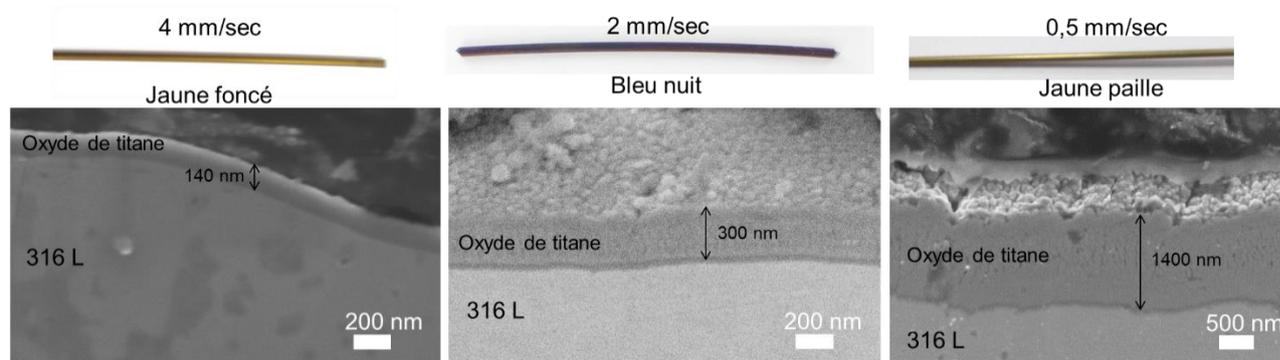


Figure 4-18 : photographies et images MEB-BSE de coupes transversales, de dépôts d'oxyde de titane élaborés pour 3 vitesses de défilement (a) 4 mm/s (b) 2 mm/s et (c) 0,5 mm/s.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{O_2} = 2$ sccm ; $V_a = 30$ V).

La figure 4-18 ci-dessus présente 3 dépôts d'oxyde de titane élaborés avec 3 vitesses de défilement du fil : 4 mm/s, 2 mm/s et 0,5 mm/s respectivement de couleur jaune foncé, bleu foncé et jaune paille. La couleur du revêtement est directement liée au temps de dépôt et donc à l'épaisseur du film, ce qui indique une coloration de la surface obtenue par interférométrie, généralement rencontrée dans le cadre des films d'oxyde de titane. Les images MEB des dépôts en coupe transverse permettent d'apprécier les épaisseurs : 140 nm pour le dépôt jaune foncé, 300 nm pour le dépôt bleu et 1400 nm pour le dépôt jaune paille.

Ces épaisseurs sont directement proportionnelles à la vitesse de défilement du fil et donc au temps de dépôt. Dans la gamme de température d'élaboration des dépôts relativement faible (environ 400 °C), la mobilité latérale insuffisante des adatoms donne lieu à la présence de

porosités intergranulaires. Celle-ci sont provoquées par des effets d'ombrages dû à la croissance de la microstructure, comme expliqué dans la figure 4-4 et qui est particulièrement visible au MEB sur le dépôt de 1400 nm.

II.2. Etude microstructurale des dépôts d'oxydes de titane

L'analyse de la microstructure est obtenue par microscope en transmission (images STEM champ clair) tandis que la composition chimique est estimée par spectroscopie EDX (cartographies EDX) représentés sur la figure 4-19 (a) et (b). Rappelons que la composition obtenue par spectroscopie EDX ne devient précise au pourcent près qu'après étalonnage.

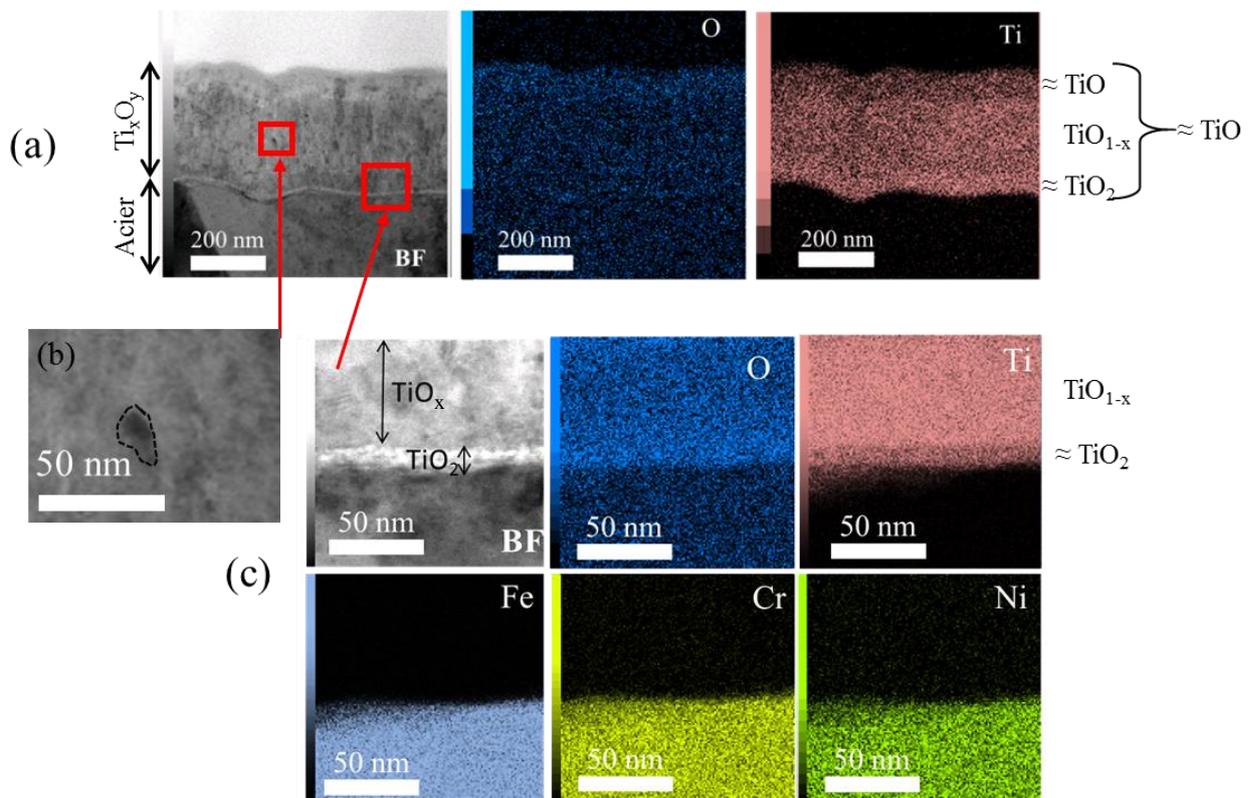


Figure 4-19 : cartographies STEM / EDX de coupes transversales d'un revêtement de TiO_x de 300 nm, (a) à faible grandissement,

(b) à fort grandissement sur une zone cohérente, où un grain d'environ 10-20 nm de diamètre est visible.

(c) à fort grandissement au niveau de l'interface substrat/revêtement.

Code couleur pour les cartographies EDX : bleu = oxygène ; rouge = titane ; bleu marine = fer ; jaune = chrome ; vert = nickel.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900 W$; $P_{Ar} = 5 mTorr$; $\phi_{O_2} = 2 sccm$; $V_a = 30 V$).

Comme le montre la figure 4-19(a), la couche d'oxyde de titane mesure environ 300 nm d'épaisseur (obtenue avec une vitesse de défilement du fil est de 2 mm/s) et est de structure complexe : les 200 premiers nanomètres situés à l'interface interne possèdent des grains d'environ 10 nm de diamètre (mis en évidence sur la figure 4-19(b)) et sont pauvres en oxygène. En revanche, la partie du dépôt située à la surface externe possède une teneur en oxygène élevée d'environ 50% at. mettant en évidence une stoechiométrie de type TiO_x avec des grains plus gros d'environ 30 nm. La présence de la phase TiO_x est confirmée par DRX où seule une structure cubique NaCl de paramètre de maille égale à celui du TiO est détectée (figure 4-20) et en accord avec les mesures EDX (figure 4-19).

Enfin, la figure 4-19(b) met en évidence une couche interfaciale particulièrement visible à fort grandissement, d'environ 10 nm d'épaisseur, riche en oxygène et appauvri en titane, ce qui laisse penser que la phase en présence est du dioxyde de titane TiO_2 , cependant celle-ci ne peut pas être détectée par les mesures DRX. En dehors de cette couche interfaciale, nous pouvons en déduire que la couche TiO_x possède une stœchiométrie proche du monoxyde de titane TiO.

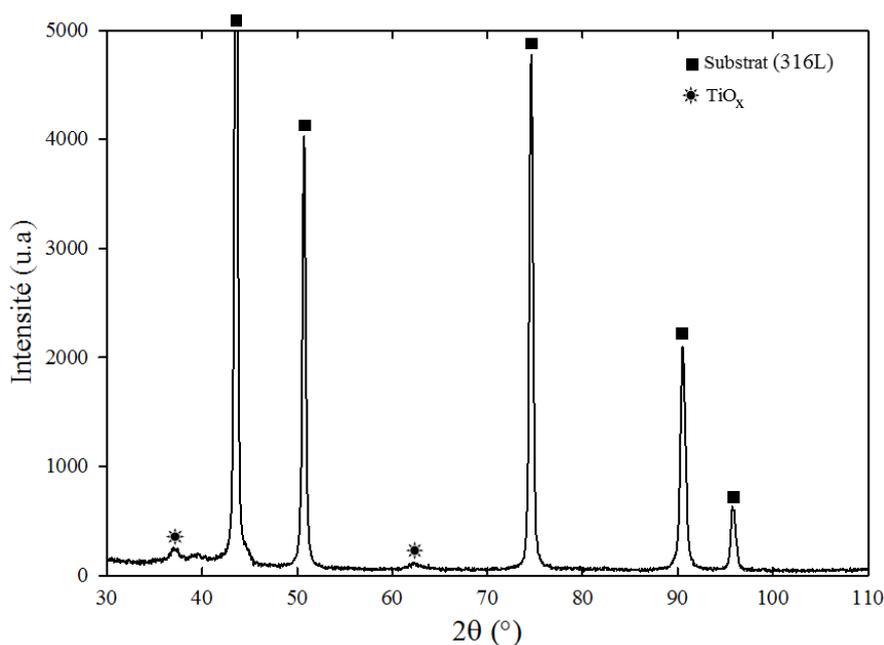


Figure 4-20 : diffractogramme (acquis à faible incidence $\theta_i \approx 3^\circ$) du dépôt TiO_x .

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900 W$; $P_{Ar} = 5 mTorr$; $V_a = 30 V$).

Il n'est pas étonnant de retrouver une teneur en oxygène relativement faible dans l'épaisseur du film (50 at. % ou moins) car le dépôt a été réalisé dans le mode de pulvérisation métallique, c'est-à-dire avant un changement brusque de la tension cathodique mettant en évidence

l'empoisonnement de la cible. Nous avons vu dans le cas des revêtements de TiN que des dépôts sous-stœchiométriques sont obtenus dans le mode pulvérisation métallique.

Deux hypothèses peuvent expliquer la nature complexe de ce dépôt :

1. Une hétérogénéité du flux de dioxygène et du champ magnétique dans la cathode donne lieu à un gradient en oxygène dans l'épaisseur du dépôt.
2. La remise à l'air du fil revêtu TiO_x à environ 400 °C provoque la diffusion de l'oxygène dans le dépôt TiO_x dont la teneur en oxygène atteint les 50% at. en surface externe, ce qui est supérieure à la teneur dans le reste du dépôt.

La présence d'une paroi transparente sur le pilote PVD située après la chambre de dépôt permet d'observer à l'œil nu les dépôts avant le passage à l'atmosphère ambiante. Qualitativement, la couleur du dépôt avant et après la remise à l'air est inchangée, ce qui semble contradictoire avec une très forte oxydation du dépôt supposée dans l'hypothèse 2, qui aurait entraîné un changement des propriétés optiques. Ceci nous laisse penser que malgré les soins apportés dans l'injection des gaz une hétérogénéité du flux de dioxygène dans la cathode a eu lieu lors de l'élaboration de dépôt d'oxyde de titane.

Enfin, à l'instar des dépôts de TiN et de Ti, l'utilisation d'une polarisation des anodes auxiliaires de 30 V permet de ne pas avoir de diffusion des éléments du substrat vers le dépôt comme vu sur les cartographies EDX figure 4-19(b). De plus ces dépôts dynamiques, hétérogènes en composition dans leur épaisseur, possèdent une coloration bleue homogène sur toute la surface du fil, ce qui répond à nos attentes.

II.3. Conclusion sur l'étude des dépôts d'oxyde de titane

Des revêtements d'oxyde de titane ont été élaborés au défilé sur des fils d'acier inoxydable 316L avec succès. Comme attendu, une coloration par interférométrie est observée et des couleurs variées ont été obtenues. Il a été mis en évidence que le revêtement de 300 nm d'épaisseur est constitué de grains nanométriques de 10 à 30 nm de diamètre de monoxyde de titane ainsi que d'une couche de TiO_2 de 10 nm d'épaisseur à l'interface substrat/revêtement. Il sera intéressant de déterminer si cette couche de TiO_2 semble améliorer ou détériorer la durabilité mécanique du dépôt.

La présence d'un gradient de la teneur en oxygène est observée dans le revêtement et laisse penser que les conditions d'élaboration peuvent être optimisées, en particulier l'injection du dioxygène dans la chambre de dépôt.

Dans les parties I et II, l'élaboration au défilé de revêtements de Ti, TiN et TiO_x a été réalisée avec succès. Ces revêtements ont pour objectif principal la coloration de la surface des fils d'acier inoxydable. Un large panel de couleurs a été obtenu, en fonction de la composition des revêtements (dans le cas du TiN) et de leur épaisseur (dans le cas du TiO_x). Une étude fine de la microstructure et de la composition des revêtements met en évidence des morphologies, structures et microstructures qui pourraient influencer certaines propriétés d'usages : la résistance à la corrosion et la durabilité mécanique. Ces propriétés seront étudiées pour chacun des revêtements puis comparées dans la suite de ce chapitre.

III. Résistance à la corrosion des revêtements

L'étude de la résistance à la corrosion des revêtements a été faite par le biais des trois techniques suivantes, présentées dans le chapitre II :

- un test au brouillard salin de 1500 heures,
- la détermination du potentiel de piqûre stable,
- l'analyse de la piqûration métastable à potentiel statique.

Le brouillard salin est un essai très utilisé par l'industrie automobile pour qualifier la durabilité des différents revêtements anti-corrosion déposés sur des tôles d'acier, avec des cabines d'essai cycliques pour se placer dans des conditions proches de la réalité.

L'étude des piqûres stables permet de caractériser le site d'amorçage à la piqûration le plus faible de l'échantillon à partir d'une valeur de potentiel prédéfinie, valeur qui permet de faire des comparaisons sur la nature du substrat ou bien l'agressivité du milieu pour un matériau donné.

L'étude des piqûres métastables permet de réaliser une étude plus statistique sur un ensemble de sites d'amorçage à la corrosion localisée.

Les échantillons étudiés sont des dépôts dynamiques monocouche présentés dans les parties I et II de ce chapitre :

- le fil d'acier 316 L,
- le fil revêtu TiN,
- le fil revêtu Ti,
- le fil revêtu TiO_x.

Ces dépôts ont été élaborés avec la cathode Ugi 1, avec une polarisation des anodes de 30 V et une puissance de 900 W et dans le mode de pulvérisation métallique pour les dépôts de TiN et

TiO_x. Les vitesses de dépôts (et les épaisseurs) sont de cette manière équivalentes pour les dépôts de Ti, de TiN et de TiO_x entre 120 et 140 nm/min (et d'épaisseurs entre 240 et 280 nm).

III.1. Essai préliminaire : le brouillard salin

L'essai du brouillard salin décrit dans le chapitre II a été réalisé sur les revêtements de Ti, TiN et TiO_x et pour l'acier non revêtu.

Dans le cadre des aciers inoxydables, une durée de 1000 heures dans le brouillard salin est nécessaire pour observer la corrosion d'un acier inoxydable 304. Compte-tenu de l'aspect statistique de la corrosion par piqûre dans un milieu salin, cette durée ne peut être qu'indicative et une forte dispersion peut être observée sur ce type d'essai.

Les échantillons utilisés ici mesurent environ 10 cm de longueur, une longueur standard utilisée par Ugitech, ce qui équivaut à une surface revêtue d'environ 6 cm² exposée au brouillard salin. Les échantillons sont préparés dans les mêmes conditions pour chaque type de revêtement.

Dans le cadre des dépôts monocouches de Ti, TiN et TiO_x ainsi que du 316L non revêtu, aucune corrosion n'a été observée au terme de l'essai au brouillard salin d'une durée de 1500 heures comme le montre la figure 4-21.



Figure 4-21 : photographies de fil non revêtu et revêtus de Ti, de TiN et de TiO_x après 1500 heures d'essai au le brouillard salin.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique; P_{travail} = 900 W ; P_{Ar} = 5 mTorr ; Va = 30 V).

Cette étude préliminaire laisse penser que les fils revêtus présentent un comportement à la corrosion au moins comparable à un acier inoxydable de type 304. Les revêtements monocouches de Ti, TiN et TiO_x présentent visiblement une très bonne résistance à la corrosion sur cet essai de référence très souvent employé dans l'industrie automobile. Pour aller plus loin

dans l'étude de la résistance à la corrosion des revêtements, il est nécessaire d'utiliser des méthodes électrochimiques plus fines, permettant de mieux caractériser la tenue à la corrosion.

III.2. Étude du potentiel de piqûre

III.2.1 Description de la courbe intensité-potentiel

Un montage trois électrodes est réalisé dans un électrolyte à 27 °C avec une concentration en NaCl de 0,035mol/L et un pH de 6,6.

Ce choix a été fait après une étude préliminaire entre cet électrolyte peu agressif et un électrolyte plus agressif (35°C, 0,875 mol/L de NaCl, pH 6,6). Il a été constaté qu'en utilisant l'électrolyte le plus agressif, cela peut provoquer des piqûres stables au cours de l'abandon de 30 minutes précédant la polarisation sur certains revêtements.

L'échantillon est laissé 30 minutes dans l'électrolyte sans polarisation et le potentiel d'abandon est mesuré. Une voltampérométrie linéaire (avec une rampe de polarisation de 10mV/min) est ensuite réalisée pour les différents échantillons, à partir du potentiel d'abandon jusqu'à un potentiel de 0,9 V_{ECS}. De cette manière, la courbe intensité-potentiel peut-être tracée. Pour chaque type d'échantillon, trois voltampérométries linéaires ont été réalisées. La figure 4-22 représente trois courbes intensité-potentiel pour l'échantillon 316 L.

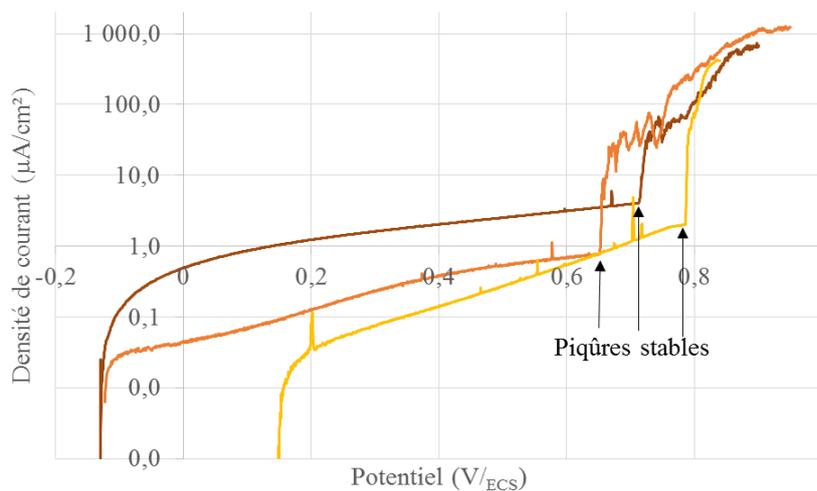


Figure 4-22 : courbes intensité-potentiel de trois voltampérométries linéaires (10 mV/min) réalisées sur le substrat non revêtu. L'électrolyte utilisé est une solution à 27 °C, 0,035 mol/L de NaCl et pH 6,6.

Il est possible de constater une dispersion importante du potentiel d'abandon des échantillons 316L provoquée par la rugosité de surface élevée, la présence de défauts structuraux et la composition du film passif non optimale, induits par l'état de surface industriel utilisé dans le

cadre de cette thèse. Le potentiel de piqûre peut être déterminé sur chacune des courbes à l'intersection du régime passif et du régime correspondant à la propagation de la piqûre. Le potentiel de piqûre varie entre $0,65V_{ECS}$ et $0,78V_{ECS}$. Cette dispersion plus faible que celle du potentiel d'abandon, peut être provoquée par l'état de surface mais aussi par l'aspect aléatoire de la piqûration stable [25]; la variabilité de ce potentiel de piqûre est inévitable. Pour s'affranchir au maximum de cette variabilité, trois essais sont réalisés pour chaque type de revêtement ainsi que pour l'acier 316 L, de manière à obtenir une valeur de potentiel de piqûre caractéristique de la résistance à la corrosion du matériau. Par exemple, la figure 4-22 permet de déterminer un potentiel de piqûre de $0,71 \pm 0,07 V_{ECS}$, en accord avec la littérature [26].

III.2.2 Potentiels de piqûre stable des revêtements

Les potentiels de piqûre sont déterminés par trois essais indépendants sur chaque échantillon - le substrat 316 L et les revêtements de Ti, de TiN et de TiO_x - et sont représentés sur la figure 4-23.

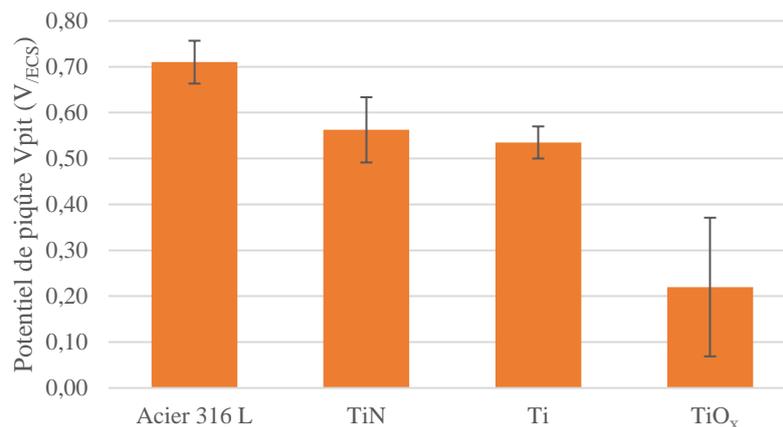


Figure 4-23 : potentiel de piqûre stable pour le fil non revêtu et le fil revêtu TiN, Ti ou TiO_x . voltampérométrie linéaire (10 mV/min) dans une solution NaCl 0.035 mol/L, 25 °C, pH 6,6. (Conditions d'élaboration dépôts : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique; $P_{travail} = 900 W$; $P_{Ar} = 5 mTorr$; $V_a = 30 V$).

Le fil non revêtu présente un potentiel de piqûre d'environ $0,70 V_{ECS}$.

Les dépôts de Ti et de TiN présentent un potentiel de piqûre d'environ $0,55 V_{ECS}$, donc un comportement très proche mais ce potentiel de piqûre est inférieur à celui du substrat nu.

Enfin, le dépôt de TiO_x présente une résistance à la corrosion localisée moindre dans ce milieu avec un potentiel de piqûre d'environ $0,22 V_{ECS}$.

En comparant ces potentiels de piqûre un premier classement de l'efficacité des dépôts en termes de résistance à la corrosion par piqûre stable peut être établi :

TiO_x << Ti ≈ TiN < 316L

La piqûration stable est un phénomène très localisé et caractérise particulièrement le site d'amorçage le plus faible d'un point de vue résistance à la corrosion sur l'ensemble de l'échantillon [25]. Pour obtenir une caractérisation plus globale et plus statistique, sur un ensemble de sites d'amorçage à la corrosion, une seconde méthode électrochimique est utilisée : l'étude des piqûres métastables.

III.3. Étude des piqûres métastables

III.3.1 Description de la courbe intensité-temps

Un montage trois électrodes est réalisé dans un électrolyte à 27 °C avec une concentration en NaCl de 0,035mol/L et un pH de 6,6. Une voltampérométrie linéaire est réalisée à partir du potentiel d'abandon jusqu'à un potentiel de 0,4 V_{ECS} puis ce potentiel est imposé pendant une durée de 15 heures.

Le choix de ce potentiel de travail de 0,4 V_{ECS} a été fait au cours d'une étude préliminaire. A 0,35 V_{ECS}, trop peu d'évènements surviennent tandis qu'une polarisation à 0,45 V_{ECS} provoque l'amorçage de piqûration stable sur certains échantillons.

Cette procédure est réalisée pour le substrat 316 L et les revêtements de Ti, TiN et TiO_x. L'intensité est étudiée en fonction du temps et la courbe associée au substrat 316L est représentée sur la figure 4-24.

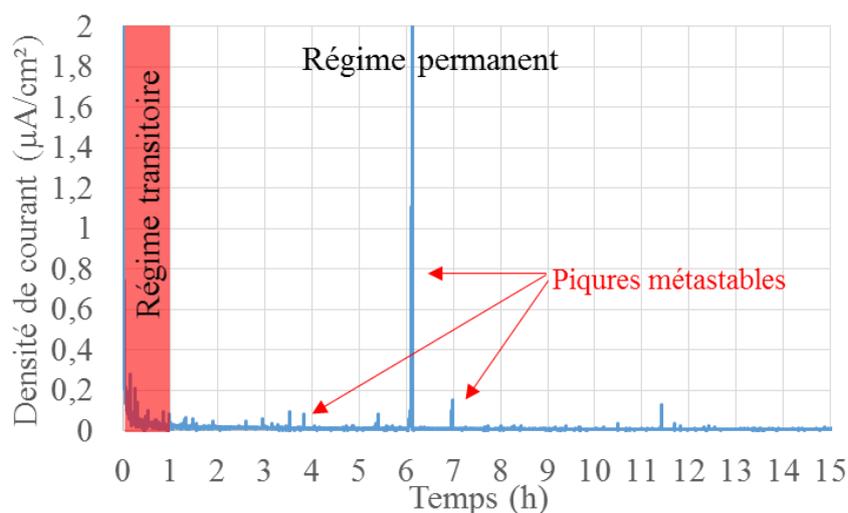


Figure 4-24 : courbes intensité-temps d'un essai en potentiostatique (avec un potentiel imposé de 0,4 V_{ECS}) réalisés sur le substrat non revêtu. L'électrolyte utilisé est une solution à 27 °C, 0,035 mol/L de NaCl et pH 6,6.

Un régime transitoire est constaté pendant la première heure où l'intensité décroît avec le temps : ce phénomène se produit sur tous les échantillons et est dû au changement abrupte à partir du potentiel d'abandon jusqu'au potentiel de polarisation à 0,4 V/ECS [26] imposé par le potentiostat. L'étude de la courbe est réalisée une fois le régime permanent atteint, choisi arbitrairement après la première heure. Au cours de l'essai, des piqûres métastables de l'acier 316L sont mises en évidence par l'observation d'évènements en courant appelés transitoires. Chaque événement constitue un pic de courant, composée d'une augmentation de l'intensité caractéristique de la piqûration, suivie d'une diminution de l'intensité caractéristique de la repassivation de cette piqûre.

La première information extraite est le nombre d'évènements (piqûres métastables) comptabilisé sur la durée de l'expérience en régime permanent. Un seuil en courant de 0,03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ permet de distinguer les évènements et le bruit de la mesure. Pour des conditions expérimentales identiques, le nombre de piqûres métastables survenues pendant l'expérience est directement relié à la résistance à la corrosion du film passif et/ou des dépôts [27]. La charge de chacune de ces piqûres métastables (c'est-à-dire l'aire sous le pic) est mesurée et la charge totale est déterminée. Dans le cas de l'acier 316 L (figure 4-24), 20 piqûres métastables pour une charge totale de 0,1 mC/cm² sont observées. Contrairement à l'étude des piqûres stables où les essais sont reproduits trois fois de manière systématique, l'étude de la piqûration métastable est réalisée une fois pour chaque échantillon, cette méthode étant par essence plus statistique et globale que la détermination du potentiel de piqûre stable. Certains échantillons de références ont cependant été testés plusieurs fois pour bien s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

III.3.2 *Piqûration métastable des revêtements*

La figure 4-25 représente le nombre de piqûre métastable obtenu pour chaque type d'échantillon.

Le revêtement de TiO_x amorce une piqûre stable avec la polarisation à 0,4 V/ECS, et ce sur plusieurs tentatives. L'étude des piqûres métastables ne peut donc pas être réalisée sur le TiO_x.

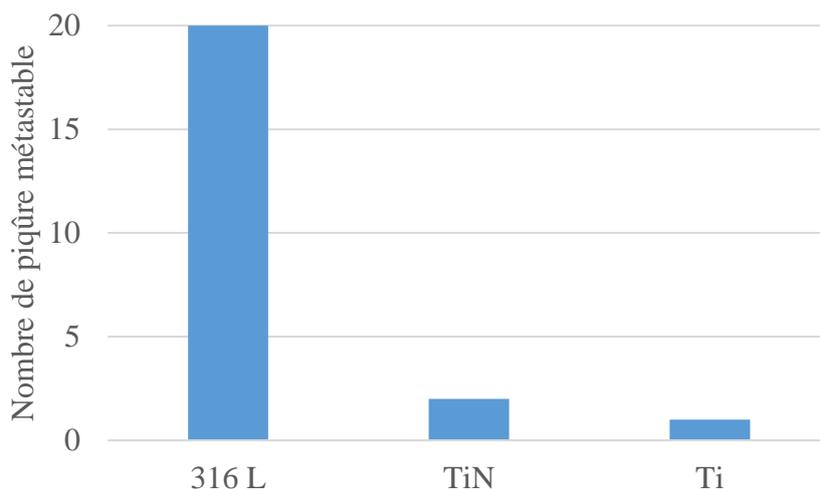


Figure 4-25 : nombre de piqûre métastable ($V_{polarisation} = 0,4 V_{ECS}$) pour le fil non revêtu et le fil revêtu respectivement TiN, Ti dans une solution NaCl 0.035 mol/L, 25 °C, pH 6,6 pendant 14h, avec un potentiel constant de 400 mV_{ECS}.

(Conditions d'élaboration dépôts : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique; $P_{travail} = 900 W$; $P_{Ar} = 5 mTorr$; $V_a = 30 V$).

L'acier non revêtu présente le plus grand nombre de piqûres métastables tandis que les échantillons revêtus TiN et Ti ont subi respectivement 2 et 1 évènements en 14 heures. En termes de nombre de piqûres métastables, le classement suivant peut être établi :

$$316 L < TiN \approx Ti$$

La valeur de la charge totale sur l'ensemble des piqûres métastables a été étudiée pour chaque échantillon. Ces résultats donnent une indication sur la gravité des piqûres métastables qui se sont produites et la qualité de la couche barrière.

La figure 4-26 présente la charge de l'ensemble des piqûres métastables sur les différents échantillons.

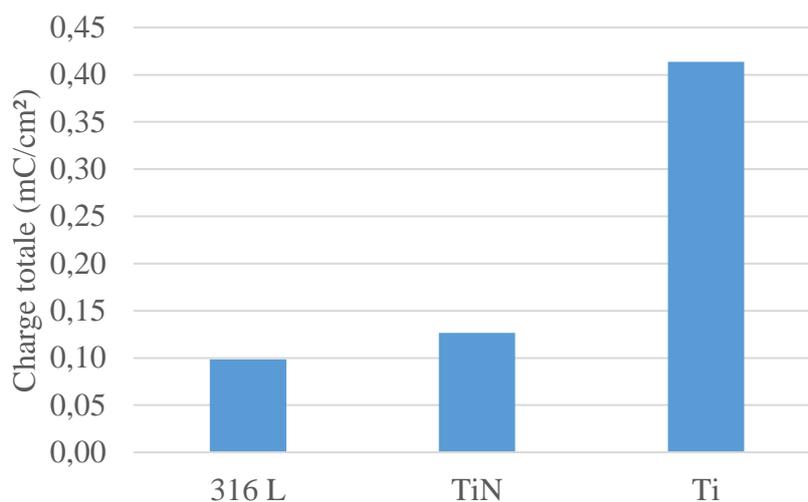


Figure 4-26 : charge totale obtenue lors des piqûres métastables ($V_{polarisation} = 0,4 \text{ V}_{ECS}$), pour le fil non revêtu et le fil revêtu respectivement TiN, Ti ou TiO_x dans une solution NaCl 0.035 mol/L, 25 °C, pH 6,6 pendant 14h, avec un potentiel constant de 400 mV_{ECS}.

(Conditions d'élaboration dépôts : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

La charge totale de l'acier 316L et du fil revêtu TiN est d'environ 0,12 mC/cm² et est significativement plus faible que celle du Ti (0,41 mC/cm²) mettant en évidence des piqûres moins importantes et une repassivation plus rapide pour le 316L et le TiN.

L'acier inoxydable présente un nombre particulièrement important de piqûres métastables, de très faible intensité. Inversement, le revêtement de titane présente une charge de 0.41 mC/cm² sur un évènement unique ce qui montre sa faible capacité à se repassiver ou la présence d'un site d'amorçage très important. Il est alors intéressant de prendre en compte la charge moyenne des piqûres métastables pour chaque revêtement et le classement suivant peut être établi :

$$\mathbf{Ti < TiN \approx 316L}$$

III.4. Discussion

Les tests de résistance à la corrosion utilisés ont permis d'établir des classements des échantillons en fonction de la résistance à la corrosion, résumés dans le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : tableau récapitulatif des classements déterminés par les 2 méthodes électrochimiques

Méthode électrochimique	Critère de résistance à la corrosion	Classement des échantillons
Brouillard salin	Aucune corrosion visible en surface	$TiO_x \approx TiN \approx Ti \approx 316 L$
Piqûration stable	Potentiel de piqûre stable	$TiO_x \ll Ti \approx TiN < 316L$
Piqûration métastable	Nombre de piqûres métastables	$316 L < Ti \approx TiN$
	Charge des piqûres métastables	$Ti < TiN \approx 316L$

L'essai au brouillard salin, un test de référence utilisé par les clients des producteurs d'acier, a montré que l'acier 316L revêtu de TiO_x , de Ti ou de TiN présente une très bonne résistance à la corrosion dans un milieu agressif. Ce premier test qui démontre des propriétés élevées des revêtements, ne permet cependant pas d'étudier finement les mécanismes de résistance à la corrosion. Des méthodes électrochimiques plus discriminantes ont donc été utilisées : la piqûration stable caractérise le site d'amorçage faible d'une surface [25], tandis que l'étude des phénomènes transitoires permet d'avoir un aperçu plus statistique de la résistance à la corrosion de l'échantillon [27].

Une résistance accrue à la corrosion des échantillons revêtus pourrait être envisagée : dans le cadre des films minces de TiN, ces derniers sont connus pour agir comme des couches barrières protectrices vis-à-vis du substrat [28–30]. De même, plusieurs auteurs [31–34] mettent en évidence la passivité des dépôts de titane et d'oxyde de titane élaborés sur des aciers inoxydables 304 ou 316L. Ceci laisse penser que les différents revêtements base titane élaborés sur un substrat en 316 L dans le cadre de cette thèse pourraient permettre d'améliorer la résistance à la corrosion.

En réalité, l'étude de la piqûration stable et métastable indique que les échantillons revêtus (de Ti, de TiN et de TiO_x) sont moins résistants à la corrosion que l'acier 316L non revêtu.

De manière générale, le phénomène de piqûration des matériaux est aggravé en présence de défauts de surface qui deviennent des sites d'amorçage [25] et ce résultat laisse penser que ces défauts sont apportés par les revêtements.

En effet il est souvent rapporté que la formation de défauts est considérée comme inévitable dans les dépôts PVD qui forment par exemple des porosités inter-colonnaires [35]. Elles permettent à l'électrolyte d'aller directement au contact du substrat et malgré un revêtement plus noble que le substrat [36,37], la résistance à la corrosion globale de l'échantillon est réduite. Or de telles structures colonnaires sont particulièrement visibles sur nos dépôts de TiN. Il est néanmoins

difficile de mettre en évidence de manière directe et certaine la présence de ces défauts nanométriques au sein de nos dépôts. La figure 4-27 présente différentes cartographies MEB et STEM des dépôts Ti, TiN et TiO_x mettant en évidence des défauts nanométriques, ressemblant à des porosités ou à des fissures inter-granulaires, qui pourraient être à l'origine de la diminution de la résistance à la corrosion observée sur les surfaces revêtues.

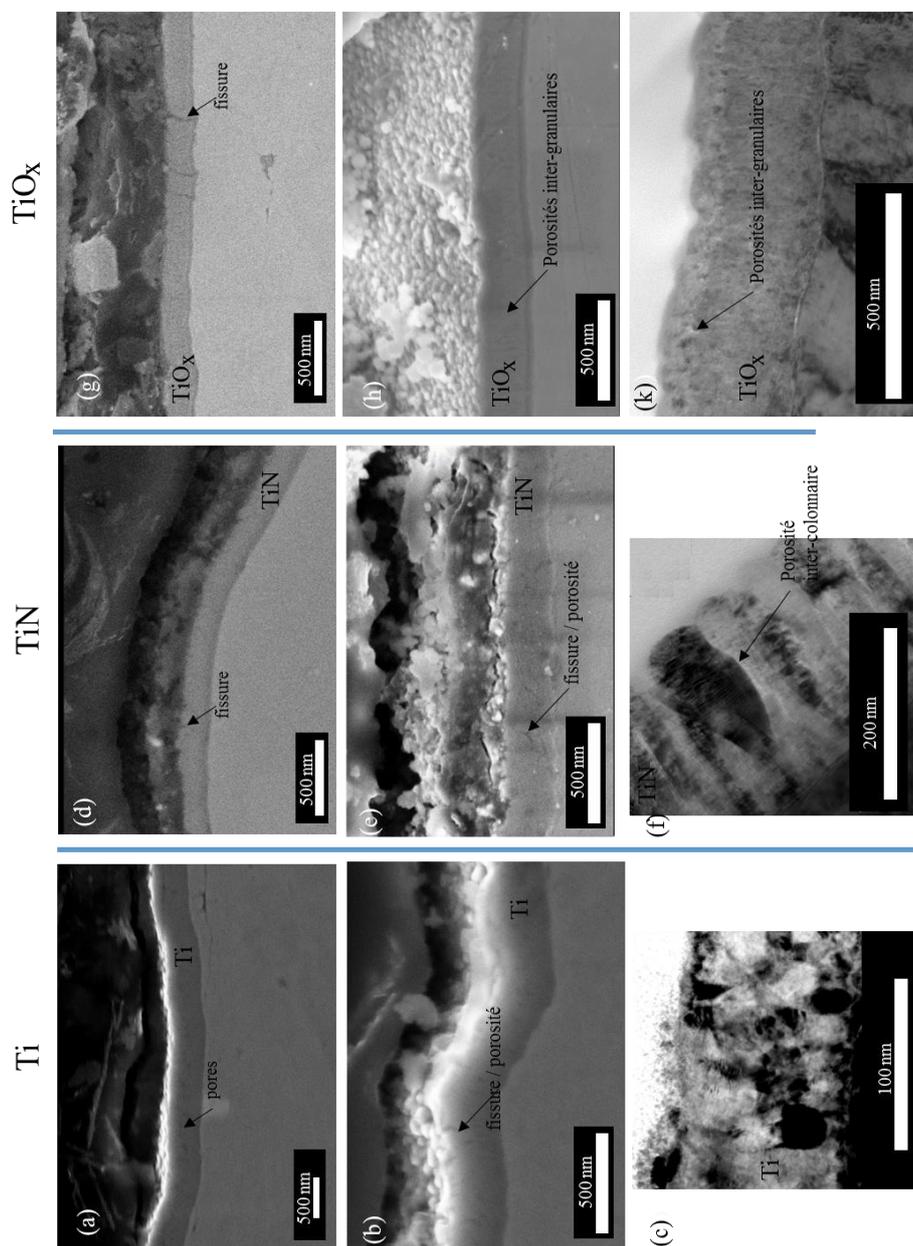


Figure 4-27 : galerie de micrographies MEB (SE et BSE) et STEM des dépôts de Ti (a, b et c), TiN (d, e et f) et TiO_x (g, h et k). La présence de pores et de fissures est mise en évidence sur les différents dépôts. (Conditions d'élaboration pour (a), (b), (d), (e), (g) et (h) : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

(Conditions d'élaboration pour (c) et (f) : cathode : Isoflux ; dépôt dynamique; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

La présence de porosité ouverte (traversante) est confirmée indirectement par l'étude des transitoires en courant où le nombre de piqûres métastables sur une durée de 14h est très supérieur sur l'acier non revêtu (20 évènements) que sur les échantillons revêtus de TiN (2) ou de Ti (1).

Ceci indique que la surface non revêtue de l'acier inoxydable possède, en nombre, plus de sites d'amorçage de piqûration et démontre que les revêtements de TiN et de Ti agissent comme une couche barrière inerte à la corrosion sur la très grande majorité de cette surface. Cependant, les piqûres métastables subsistantes attestent de la présence de porosités ouvertes dans les dépôts de TiN et de Ti, qui permettent le contact entre l'électrolyte et le substrat.

Au niveau de ces porosités ouvertes, l'étude de la charge des transitoires met en évidence des piqûres métastables plus sévères sur les échantillons revêtus de TiN et de Ti ($Q_{\text{moy}}(\text{TiN}) = 0,05 \text{ mC/cm}^2$ et $Q_{\text{moy}}(\text{Ti}) = 0,40 \text{ mC/cm}^2$) que sur l'acier nu ($Q_{\text{moy}}(316\text{L}) = 0,005 \text{ mC/cm}^2$), ce qui montre l'effet néfaste local des porosités ouvertes au sein des dépôts sur leur résistance à la corrosion par rapport à un substrat nu.

La raison suivante permet d'expliquer ce comportement : des phénomènes de micro-cavernes se produisent au niveau des porosités ouvertes, rendant localement l'électrolyte plus agressif et aggravant la corrosion par piqûre [35,38,39]. De plus, peuvent s'ajouter des effets de couplages galvaniques entre le substrat et le revêtement, ce qui diminue aussi la résistance à la corrosion [40,41]. Dans l'état actuel de ce travail, il est difficile de savoir quel est le mécanisme prépondérant, s'il y en a un.

Ces mécanismes peuvent être favorisés ou freinés par le contrôle de la microstructure des revêtements. De nombreux auteurs mettent en évidence une diminution significative de la résistance à la corrosion des substrats revêtus TiN avec une augmentation de la densité de porosités ouvertes dans le dépôt [30,42,43]. Dans notre cas, il a été mis en évidence dans les parties I et II de ce chapitre que les revêtements, d'une épaisseur inférieure à 200 nm, sont visiblement denses. Ceci peut expliquer les bons résultats (bien que légèrement inférieurs au substrat nu) des échantillons revêtus de Ti et TiN caractérisés ici et laisse penser qu'en réduisant encore le nombre de porosités, la résistance à la corrosion peut encore être améliorée.

De surcroît, la morphologie de ces porosités pourrait être considérable, en accentuant particulièrement le phénomène de micro-caverne [29,44,45].

Afin d'être exhaustif, deux types de morphologies de porosités ouvertes peuvent être envisagées dans le cadre de nos revêtements: les porosités inter-granulaires nanométriques

discutées jusqu'ici et les porosités qui peuvent être provoquées par les effets d'ombrages de la rugosité du substrat [43].

Au cours de cette thèse, il semblerait que la rugosité du substrat amène plutôt à des effets d'ombrages partiels, qui provoquent une diminution de l'épaisseur des dépôts sur certaines zones plutôt que des porosités ouvertes traversantes (et donc l'absence de dépôt).

Quoi qu'il en soit, l'ensemble de ces phénomènes qui se produisent au niveau des porosités ouvertes des revêtements de Ti et de TiN permettent d'expliquer la diminution de la résistance à la corrosion par rapport à l'acier nu.

Enfin, le dépôt de TiO_x présente des performances de résistance à la corrosion très fortement réduites, avec un potentiel de piqûre nettement inférieur aux dépôts de TiN et de Ti. Outre l'effet de la composition du film mince, la microstructure de dépôt présente de plus nombreuses fissures par rapport aux dépôts Ti et TiN (figure 4-27) ainsi qu'une couche interfaciale qui, comme nous le verrons dans la partie IV, est peu adhérente au substrat, ce qui pourrait provoquer des porosités ouvertes et donc une diminution importante de la résistance à la corrosion comme constatée.

III.5. Conclusion

Pour conclure, l'étude réalisée dans l'enceinte de brouillard salin montre que la résistance à la corrosion de surfaces revêtues est suffisante pour des applications industrielles, cependant cet essai ne permet pas de différencier les différents revêtements.

Les méthodes électrochimiques mettent en évidence que la résistance à la corrosion des dépôts de TiO_x est nettement inférieure à celles du 316 L et des revêtements de TiN et de Ti. Notons que les dépôts de Ti, TiN et TiO_x ont été élaborés dans le mode de pulvérisation métallique et sont d'épaisseurs équivalentes d'environ 250 nm. Les études des piqûres stables et métastables mettent en évidence un rôle de couche barrière pour les revêtements de TiN et de Ti, dont l'efficacité est entravée par la présence de porosités ouvertes.

Toutefois, le dépôt de TiN présente des résultats proches de l'acier 316 L non revêtu sur les trois caractérisations étudiées. Finalement, le classement suivant a été établi :

$TiO_x < Ti < TiN \approx 316 L$

Pour améliorer les performances des revêtements, en particulier pour les dépôts de TiO_x , il faut améliorer la résistance à la corrosion qui a été corrélée avec la présence de porosités ouvertes dans les revêtements. Plusieurs pistes d'améliorations sont possibles :

- diminuer la densité de porosités ouvertes au sein des dépôts [30,43]
- modifier la composition à l'interface substrat/revêtement [46]
- modifier la morphologie des porosités ouvertes [45]

Pour satisfaire ces trois conditions, l'utilisation de dépôt monocouche n'est pas suffisante et c'est pour cette raison que nous nous intéresserons dans le chapitre 5 aux dépôts architecturés multicouches TiN, Ti-TiN et Ti-TiO_x ainsi qu'aux dépôts skinpassés (procédé expliqué dans le chapitre 2).

IV. Durabilité mécanique des dépôts dynamiques base titane

La tenue mécanique des films minces élaborés par PVD constitue un paramètre primordial vis-à-vis de la durabilité mécanique pour de futures applications. Celle-ci peut être caractérisée par différents tests dont l'indentation voire des essais de type scratch test [47]. Cependant, ces essais sont difficiles à adapter aux géométries cylindriques de nos échantillons.

Dans le cadre de cette thèse, le comportement mécanique des dépôts a été caractérisé grâce à l'utilisation d'essais de tractions in-situ sous MEB. Cette méthode a été présentée dans le chapitre II. L'objectif premier est de déterminer le comportement à la fissuration et d'évaluer l'adhérence des dépôts.

Les essais de traction sont réalisés sur des revêtements d'environ 200 nm d'épaisseur. Une telle épaisseur a été choisie car elle permet d'observer l'évolution des revêtements au microscope électronique à balayage au cours de l'essai de traction, où des grossissements intermédiaires (x5000) sont utilisés. Pour obtenir une telle épaisseur sur l'ensemble des échantillons, la technique du mouflage a été utilisée (présenté dans le chapitre 2).

La morphologie des revêtements au cours de l'essai de traction est étudiée qualitativement puis une détermination quantitative de la ténacité et de l'énergie d'adhérence des différents revêtements a été réalisée.

IV.1. La courbe contrainte-déformation de l'essai de traction in-situ

Une courbe contrainte-déformation d'un fil revêtu de 200 nm de titane est représentée au niveau de la figure 4-28.

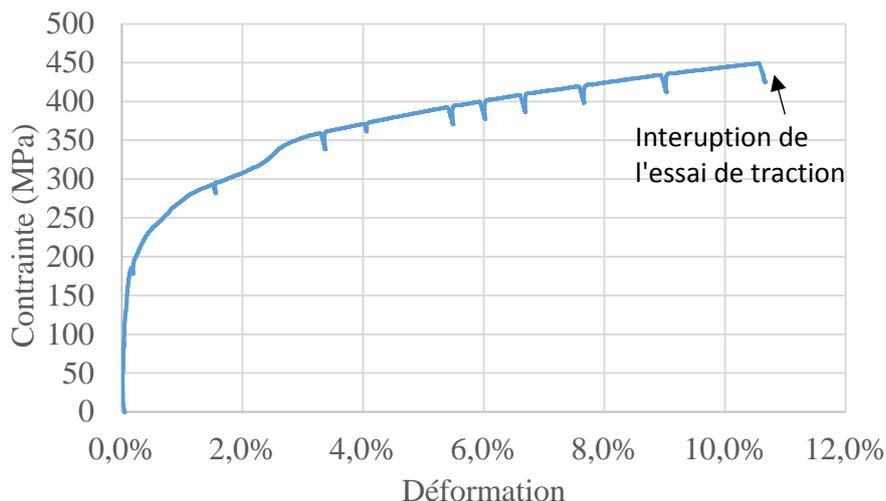


Figure 4-28 : courbe contrainte-déformation d'un essai de traction réalisé in-situ sous MEB. La déformation de la platine de traction est prise en compte et corrigée. L'échantillon est un fil revêtu d'un film de titane.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique Ti ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

Les essais de traction sont directement réalisés sur les fils revêtus, maintenus par des mors métalliques de part et d'autre de l'appareil de traction. Pour tous les échantillons, aucun glissement dans les mors n'a été observé, ce qui indique la bonne faisabilité de cet essai sur des fils cylindriques (habituellement, des éprouvettes de traction spécifiques sont utilisées).

La déformation de l'échantillon est mesurée sur la platine de traction ; une correction prenant en compte l'élasticité de la platine est réalisée afin d'obtenir la déformation réelle de l'échantillon.

Les chutes de contrainte au cours de l'essai sont caractéristiques de la relaxation de l'échantillon lors des arrêts réalisés pour acquérir les images MEB au cours de l'essai. La déformation varie de 0 % à 11 % tandis que la contrainte évolue de 0 à 450 MPa. L'objectif étant d'étudier la fissuration du film mince et non la rupture du fil d'acier inoxydable, l'essai de traction est interrompu avant la rupture de l'éprouvette (Cela permet aussi de ne pas dépasser la force maximale conseillée de la machine de traction de 2000 N). Cette courbe est classique d'un essai de traction sur un acier inoxydable austénitique 316L. En effet, les revêtements utilisés d'une épaisseur de 200 nm sont de dimension très inférieure au diamètre du fil de 2,1 mm ($\text{épaisseur}_{\text{film}}/\text{diamètre}_{\text{fil}} = 0,01\%$) et ne modifient pas cette courbe.

IV.2. Étude morphologique des revêtements au cours des essais de traction in-situ

IV.2.1 Revêtement de titane

La figure 4-29 représente les images MEB réalisées au cours de l'essai de traction in-situ sur l'échantillon revêtu Ti pour une déformation globale variant de 0 % à 14,3 %. Le film de Ti en vue de dessus présente une structure fine, avec des grains d'environ 20 nm. Sur la zone étudiée, le matériau se comporte de manière ductile et aucune propagation de fissure n'est observée, même au niveau du défaut le plus important d'environ 15 μm de longueur observé sur la zone d'étude. De même, aucun écaillage du revêtement n'est observé au cours de l'essai.

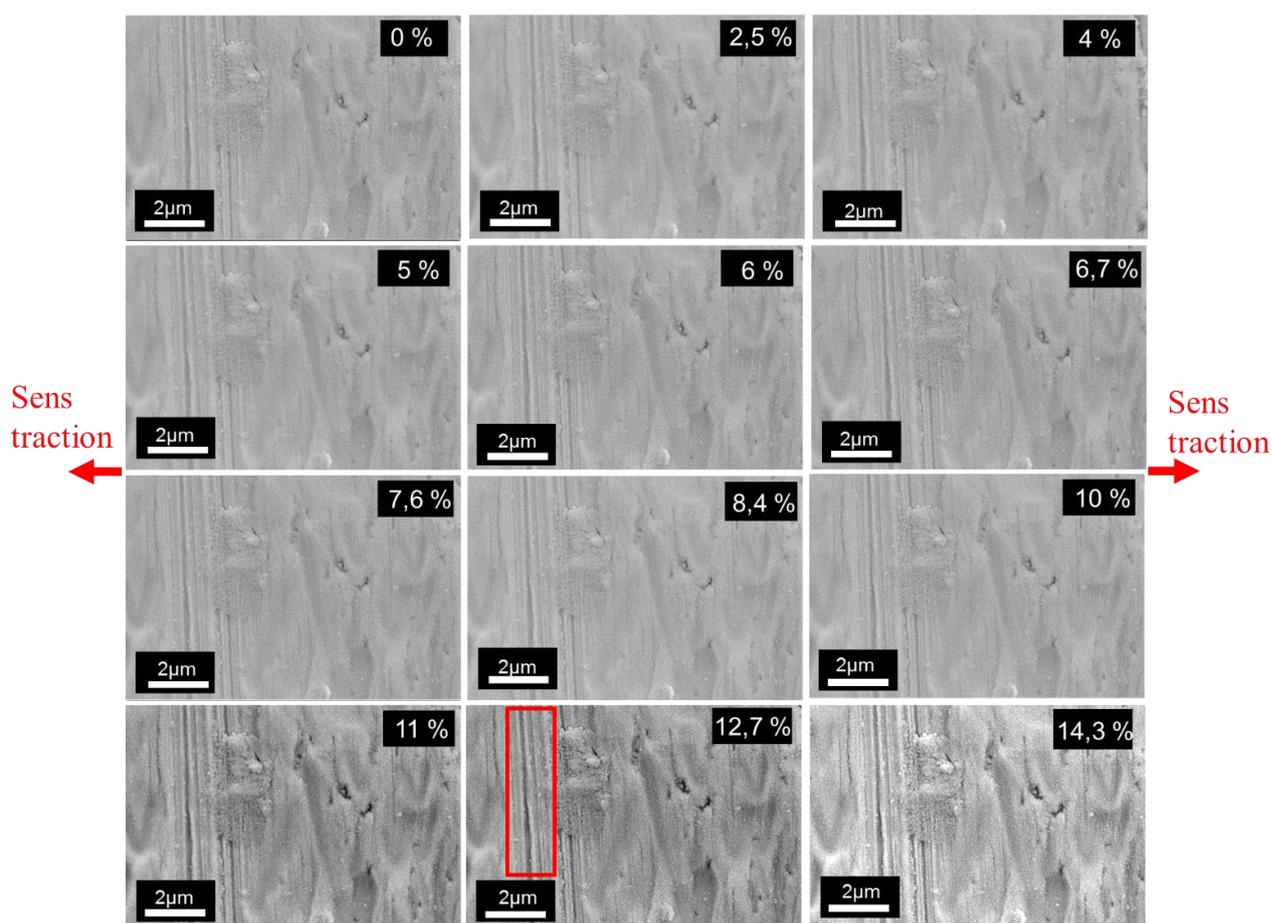


Figure 4-29 : images MEB-SE pour différentes déformations au cours de l'essai de traction in-situ sur un fil revêtu Ti d'épaisseur 200 nm. Les flèches rouges indiquent la direction de traction.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique Ti ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

IV.2.2 Revêtement de nitrure de titane

La figure 4-30 représente les images MEB réalisées au cours de l'essai de traction in situ sur l'échantillon revêtu TiN. Pour des raisons de lisibilité, seulement quatre taux de déformation sont présentés par la suite.

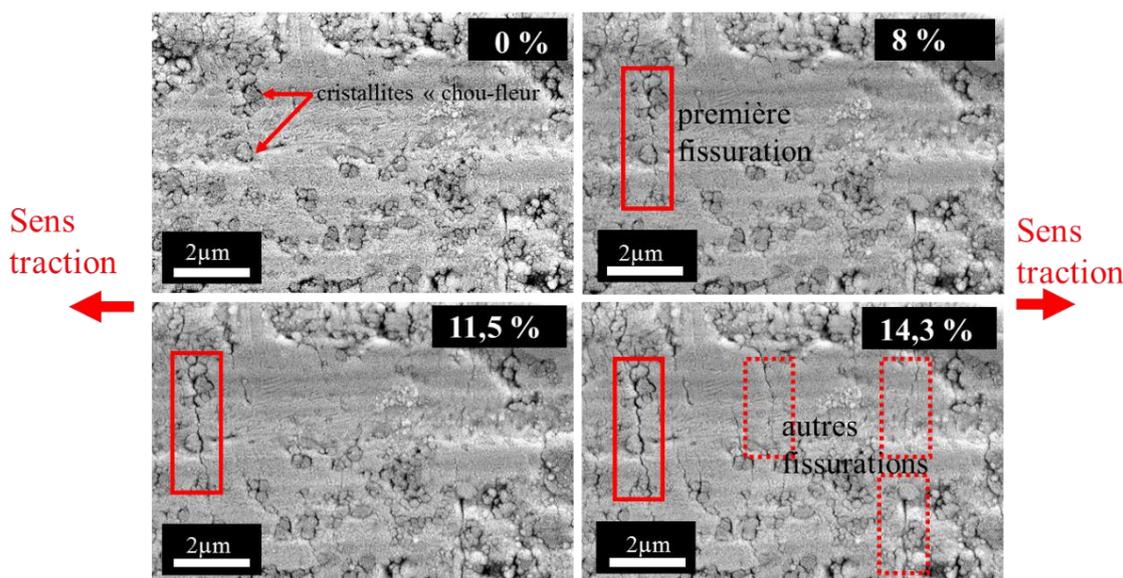


Figure 4-30 : images MEB-SE pour différentes déformations au cours de l'essai de traction in-situ sur un fil revêtu TiN d'épaisseur 200 nm. Les flèches rouges indiquent la direction de traction. Pour une déformation globale de l'éprouvette de 8%, la première fissuration du film a lieu dans la zone encadrée en rouge. D'autres fissurations apparaissent au cours de l'essai et sont encadrées en pointillés rouge. (Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 4 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

La déformation globale de l'échantillon est indiquée, variant de 0 % à 14,3 %. Le film de TiN présente des cristallites en forme de chou-fleur d'environ 500 nm, particulièrement visibles sur les images ci-dessus obtenues avec le détecteur secondaire situé hors de la colonne du MEB et indiqués sur l'image à 0%. La première fissuration du film sur la zone étudiée se produit pour une déformation globale de 8%. Cette valeur de déformation à rupture est particulièrement élevée pour un film de nitrure de titane, un matériau fragile. Nous verrons par la suite que la déformation locale de la zone étudiée est très inférieure à la déformation globale de l'échantillon ; par exemple, une déformation globale de 8 % (correspondant à la déformation de fissuration du film TiN), équivaut à une déformation locale d'environ 1,2 % au niveau de la zone d'étude. Cette différence est due au champ de déformation hétérogène.

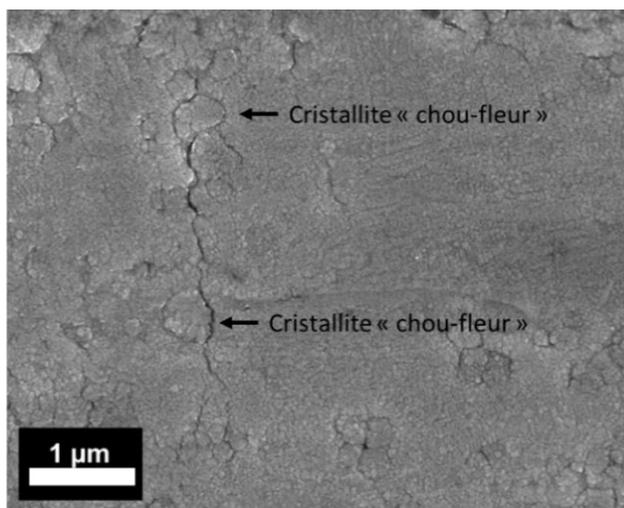


Figure 4-31 : images MEB-SE inlens à fort grandissement de la fissuration du film de TiN formée pour une déformation globale de 8 %.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 900$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 4$ sccm ; $V_a = 30$ V).

La fissure se forme entre deux cristallites « chou-fleur », de dimension d'environ 500 nm. La microstructure du TiN ne se déforme pas plastiquement et la fissure contourne les joints des grains de TiN (figure 4-31) mettant en évidence une rupture de type intergranulaire. Il a été mis en évidence sur des coupes FIB observées au MEB et présentées au niveau de la figure 4-32 que la fissuration des dépôts se fait dans toute l'épaisseur et ne se propage dans le substrat.

Enfin, aucun écaillage du revêtement n'est observé au cours de l'essai de traction.

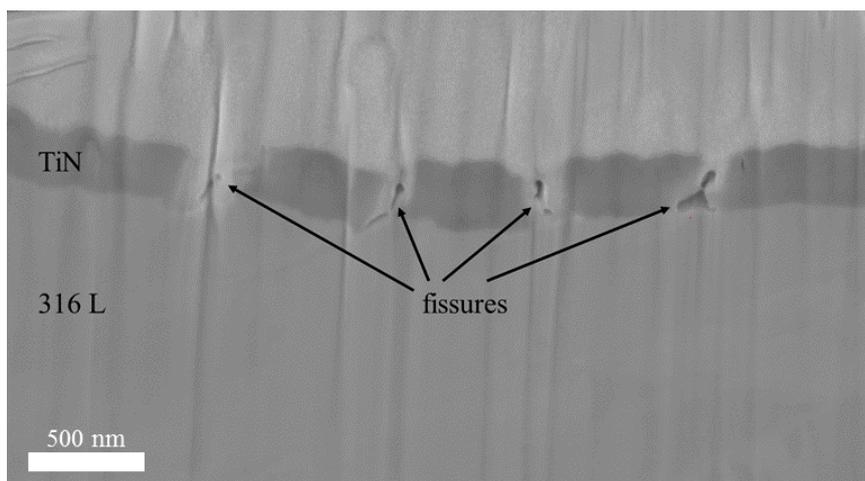


Figure 4-32 : micrographie MEB-BSE d'une coupe FIB réalisée au niveau de fissures d'un dépôt de TiN, après un essai de traction.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiN ; $P_{travail} = 900$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{N_2} = 4$ sccm ; $V_a = 30$ V).

IV.2.3 Revêtement d'oxyde de titane

La figure 4-33 représente les images MEB réalisées au cours de l'essai de traction in-situ sur l'échantillon revêtu d'oxyde de titane pour une déformation globale variant de 0 % à 14,3%.

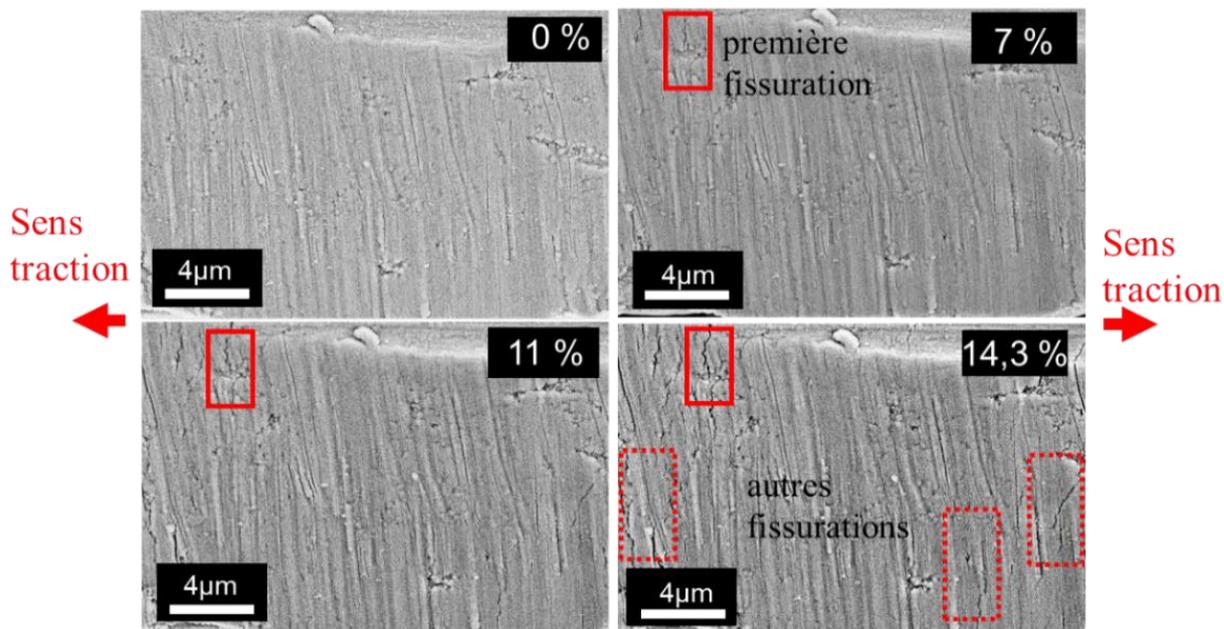


Figure 4-33 : images MEB-SE pour différentes déformations au cours de l'essai de traction In-situ sur un fil revêtu TiO_x d'épaisseur 200 nm. Les flèches rouges indiquent la direction de traction. Pour une déformation globale de l'éprouvette de 7%, la fissuration du film a lieu dans la zone encadré en rouge. (Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{O_2} = 2$ sccm ; $V_a = 30$ V).

Le film d'oxyde de titane a une nanostructure fine (taille de grain d'environ 10 nm) et une morphologie de surface lisse à l'échelle d'observation utilisée. La fissuration du film sur la zone étudiée se produit pour une déformation globale de 7 % dans la zone encadrée en rouge (la déformation locale est inférieure (égale à environ 1%), comme nous le montrons par la suite).

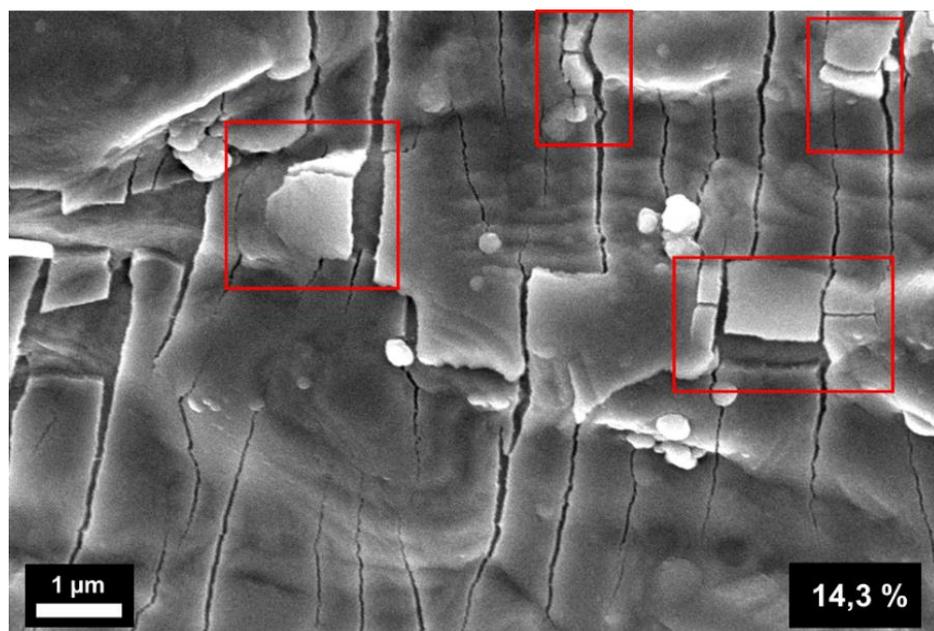


Figure 4-34 : image MEB-SE inlens des écaillages, encadrés en rouge, survenus sur le film d'oxyde de titane au cours de l'essai de traction in-situ pour une déformation globale de 14,3 %.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900$ W ; $P_{Ar} = 5$ mTorr ; $\phi_{O_2} = 2$ sccm ; $V_a = 30$ V).

Enfin, comme le montre la figure 4-34, des écaillages (encadrés en rouge) sont visibles à proximité de la zone étudiée et sont survenus pour une déformation globale de 14,3 %.

IV.2.4 Conclusion de l'étude morphologique des revêtements au cours de l'essai de traction In-situ

L'analyse qualitative des revêtements de Ti, de TiN et de TiO_x met en évidence des comportements différents pour chacun de ces échantillons, provenant de la nature intrinsèque des dépôts (métallique pour le Ti et céramique pour TiN et TiO_x). Le revêtement de titane présente un comportement ductile et aucune propagation de fissure ni écaillage n'a été observée. Au contraire, les revêtements céramiques de TiN et de TiO_x ont un comportement fragile, particulièrement mis en évidence par la fissuration du dépôt et dans le cas de TiO_x , de son écaillage.

Qualitativement, en supposant des taux de déformation équivalents sur les différents revêtements, nous pouvons en déduire que le Ti a une ténacité et une adhérence au substrat élevées, le TiN est fragile et adhérent tandis que le TiO_x est fragile et peu adhérent. Cependant, les taux de déformation très élevés associés à la formation des fissures et de l'écaillage sur les dépôts de TiN et de TiO_x laissent penser que la déformation globale diffère de la déformation locale de la zone d'étude.

Pour confirmer ces observations qualitatives, il est indispensable de déterminer la déformation locale de la zone de travail. De cette manière, la détermination quantitative de la ténacité et de l'adhérence pourra être réalisée.

IV.3. Détermination de la déformation locale du film par traitement d'image

Compte-tenu de l'épaisseur négligeable du revêtement par rapport au diamètre du fil, la géométrie cylindrique du fil n'est pas prise en compte et des coordonnées cartésiennes sont utilisées pour déterminer les contraintes et déformations dans le revêtement par les calculs ci-dessous [48].

Considérons un système film/substrat soumis à une traction uni-axiale dans la direction x , subissant une déformation ε . Les déformations dans le substrat sont les suivantes :

$$\text{Déformation élastique : } \begin{cases} \varepsilon_{xx}^{substrat,el} = \varepsilon^{el} \\ \varepsilon_{yy}^{substrat,el} = -\nu_s \varepsilon \\ \varepsilon_{zz}^{substrat,el} = -\nu_s \varepsilon \end{cases} \quad \text{Équation 4-3}$$

Avec $\varepsilon_{xx}^{substrat,el}$, $\varepsilon_{yy}^{substrat,el}$, $\varepsilon_{zz}^{substrat,el}$ sont les déformations élastiques dans le substrat respectivement selon l'axe x , y et z ; ν_s est le coefficient de poisson du substrat.

$$\text{Déformation plastique : } \varepsilon = \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl} \quad \text{Équation 4-4}$$

$\varepsilon_{xx}^{substrat,pl}$ est la déformation plastique selon l'axe x du substrat.

Par conservation du volume en plasticité [49] on a :

$$(1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl})(1 + \varepsilon_{yy}^{substrat,pl})(1 + \varepsilon_{zz}^{substrat,pl}) = 1 \quad \text{Équation 4-5}$$

Dans le cas d'un système film/substrat soumis à une traction uni-axiale, il est courant de considérer que les déformations du film sont imposées par le substrat :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx}^{film} = \varepsilon_{xx}^{substrat} \\ \varepsilon_{yy}^{film} = \varepsilon_{yy}^{substrat} \end{cases} \quad \text{Équation 4-6}$$

Avec ε_{xx}^{film} et ε_{yy}^{film} respectivement les déformations selon l'axe x et y du film

Finalement, nous obtenons les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{xx}^{film} = \varepsilon_{xx}^{substrat} \\ \varepsilon_{yy}^{film} = -\nu_s \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl}}} - 1 \end{array} \right. \quad \text{Équation 4-7}$$

Littéralement, la connaissance de la déformation ε dans l'axe de traction appliquée sur le substrat permet de déterminer la déformation selon x et y appliquée dans le revêtement.

Cependant, en considérant une déformation globale variant de 0% à 14% donnée par la platine de traction, l'utilisation de ces formules nous amène à des déformations à la rupture du film irréalistes. Ceci est dû à l'hypothèse forte de considérer un champ de déformation homogène dans l'épaisseur de l'échantillon qui supposerait des géométries parfaites. Compte-tenu de l'état de surface industriel du substrat, la déformation en surface dans le film ne peut être égale à la déformation globale de l'échantillon. De plus, au lieu d'utiliser des éprouvettes de traction normalisées permettant d'homogénéiser la contrainte sur une longueur définie, les échantillons étudiés consistent simplement en un fil placé entre les mors de la machine de traction, ce qui peut amener à un champ de déformation variable dans la longueur.

Pour s'affranchir de cette spécificité géométrique, la déformation locale du film a été déterminée par analyse d'image. La figure 4-35(a) représente une image MEB au début de l'essai de traction sur un revêtement TiN, avec un grandissement de x10.000 sur la zone étudiée. Pour estimer la déformation locale, les distances représentées par les flèches rouges numérotées de 1 à 3 sont suivies au cours de l'essai de traction. Ces distances sont parallèles à la direction de traction et sont délimitées par des éléments caractéristiques de la zone étudiée, ici des cristallites de type « chou-fleur » rencontrées sur les dépôts de nitrure de titane. Ceci nous permet de connaître la déformation $\varepsilon_{xx}^{film} = (d - d_0)/d_0$ au niveau de la zone d'étude, avec d_0 la longueur de la distance considérée à l'état initiale, et d sa longueur au cours de l'essai de traction.

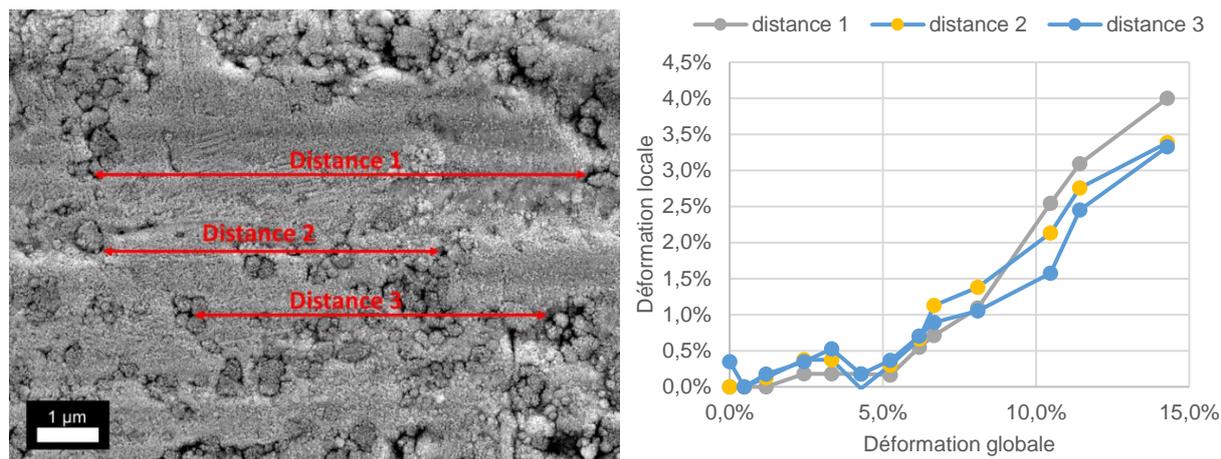


Figure 4-35 : (a) image MEB-SE de la zone étudiée lors de la traction in-situ du fil revêtu TiN. Les distances indiquées en rouge permettent de calculer la déformation locale lors de l'essai de traction. (b) La déformation locale de la zone étudiée pour les distance 1, 2, 3 en fonction de la déformation globale de l'éprouvette.

L'évolution de la déformation locale en fonction de la déformation globale de l'échantillon de TiN est présentée sur la figure 4-35 (b). Cette déformation est déterminée pour chacune des distances caractéristiques suivies (figure 4-35 (a)) par la formule suivante : $\varepsilon_{locale} = \varepsilon_{xx}^{film} = \frac{d-d_0}{d_0}$ (Équation 4-8) avec d_0 la longueur de la distance à l'état initial, et d sa longueur au cours de l'essai de traction.

La déformation locale du film est très inférieure à la déformation globale de l'échantillon : pour une déformation globale de 14,3%, la déformation locale est d'environ 3,7%, ce qui met en évidence l'hétérogénéité du champ de déformation dans l'échantillon.

La fissuration du dépôt est observée pour une déformation globale de 8%, ce qui équivaut à une déformation locale d'environ $1,2\% \pm 0,2\%$ dans le cas du revêtement de TiN.

Aucune délamination ou décohésion du film n'a été observée sur la zone étudiée, même pour une déformation globale de l'échantillon de 14,3% : le dépôt de nitrure de titane est particulièrement adhérent au substrat. Compte-tenu de cette forte adhérence et si la déformation du substrat reste homogène, la déformation locale peut être suivie malgré la fissuration du dépôt. Ainsi, une déformation locale de $3,5\% \pm 0,3\%$ est obtenue, pour une déformation globale de 14,3%.

De la même manière, les déformations locales ont été déterminées sur les échantillons revêtus de titane et d'oxyde de titane et présentées figure 4-36. Malgré une déformation globale maximale identique sur les 3 échantillons d'environ 14%, la déformation locale maximale varie :

3,5% ± 0,3%, 2% ± 0,4% et 1,3% ± 0,2% respectivement pour les dépôts TiN, Ti et TiO_x. Malgré les ressemblances macroscopiques des zones étudiées pour les 3 échantillons, le champ de déformation est significativement différent et il est indispensable de réaliser sur chaque échantillon la détermination de la déformation locale.

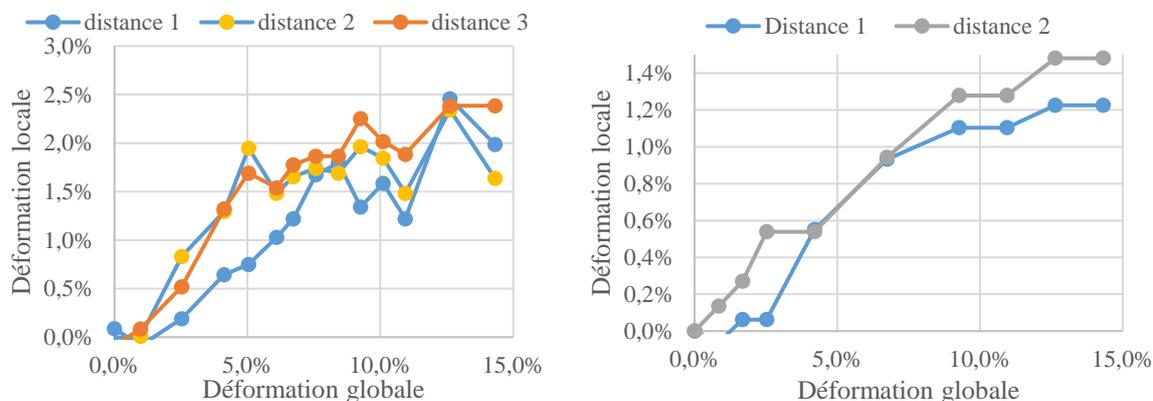


Figure 4-36 : la déformation locale de la zone étudiée pour chacune des distances caractéristiques en fonction de la déformation globale des revêtements (a) de Ti et (b) de TiO_x.

IV.4. Calcul de la contrainte dans le film

Pour aller plus loin et quantifier la ténacité et l'énergie d'adhérence des revêtements, il est nécessaire de connaître la contrainte selon x et y appliquée dans le film au cours de l'essai de traction.

Supposons une hypothèse de contrainte plane ($\sigma_{zz} = 0$)

Dans le cas purement élastique, on utilise les relations de Young :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{ij} - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad \text{Équation 4-9}$$

En appliquant ces formules à ε_{xx}^{film} , $\varepsilon_{xx}^{substrat}$, ε_{yy}^{film} , $\varepsilon_{yy}^{substrat}$ on obtient :

$$\begin{cases} \frac{1}{E_f} (\sigma_{xx}^f - \nu_f \sigma_{yy}^f) = \varepsilon \\ \frac{1}{E_f} (\sigma_{yy}^f - \nu_f \sigma_{xx}^f) = -\nu_s \varepsilon \end{cases} \quad \text{Équation 4-10}$$

Ce qui est équivalent à :

$$\begin{cases} \sigma_{xx}^f = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} (1 - \nu_f \nu_s) \varepsilon \\ \sigma_{yy}^f = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} (\nu_f - \nu_s) \varepsilon \end{cases} \quad \text{Équation 4-11}$$

Avec ε la déformation imposée par l'essai de traction ; σ_{xx}^f et σ_{yy}^f les contraintes dans le film respectivement selon l'axe x et y ; E_f le module de Young du film ; ν_f et ν_s les coefficients de Poissons respectivement dans le film et le substrat.

On superpose la solution dans le cas où le substrat se déforme plastiquement. Ainsi nous obtenons :

$$\begin{cases} \sigma_{xx}^f = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} \left((1 - \nu_f \nu_s) \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl} + \nu_f \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl}}} - 1 \right) \right) \\ \sigma_{yy}^f = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} \left((\nu_f - \nu_s) \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl}}} - 1 \right) + \nu_f \varepsilon_{xx}^{substrat,pl} \right) \end{cases} \quad \text{Équation 4-12}$$

Avec $\varepsilon_{xx}^{substrat,el}$ et $\varepsilon_{yy}^{substrat,el}$ les déformations élastiques respectivement selon l'axe x et y du substrat ; $\varepsilon_{xx}^{substrat,pl}$ et $\varepsilon_{yy}^{substrat,pl}$ les déformations plastiques respectivement selon l'axe x et y du substrat ; σ_{xx}^f et σ_{yy}^f les contraintes dans le film respectivement selon l'axe x et y ; E_f le module de Young du film ; ν_f et ν_s les coefficients de Poissons respectivement dans le film et le substrat.

En toute rigueur, les contraintes internes $\sigma_{0,xx}$ et $\sigma_{0,yy}$ selon l'axe x et y, devraient être ajoutées aux termes de l'équation 13. Dans le cadre de cette thèse, la détermination des contraintes internes par DRX ne peut être utilisée de manière satisfaisante en raison de la géométrie des échantillons mais aussi à cause des effets de composition qui modifie aussi le paramètre de maille. Pour les calculs de ténacité et d'énergie d'adhérence suivants, nous ferons l'hypothèse que les contraintes internes sont nulles.

IV.5. Calcul de la ténacité du film

La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure. La ténacité est définie équivalent à la quantité d'énergie qu'un matériau peut absorber avant de rompre. Sa détermination permet de quantifier la durabilité et la résistance à l'endommagement du film.

La fissuration des revêtements étant perpendiculaire à l'axe de traction, seulement la contrainte σ_{xx} est prise en compte, donnée par la formule suivante :

$$\sigma_{xx}^f = \frac{E_f}{1-\nu_f^2} \left((1 - \nu_f \nu_s) \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl} + \nu_f \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl}}} - 1 \right) \right) \quad \text{Équation 4-13}$$

Des valeurs classiques obtenues dans la littérature sont utilisées pour le module de Young et le coefficient de Poisson des revêtements et du substrat présentés dans le tableau 4-5 ci-dessous.

Tableau 4-5 : modules de Young et coefficient de poisson du substrat en acier inoxydable 316L et des différents revêtements, obtenus dans la littérature.

	316L	Ti [50]	TiN [51]	TiO [52,53]
E (Pa)	2,00E+11	1,14E+11	3,00E+11	2,60E+11
v	0,3	0,191	0,3	0,232

La déformation élastique du substrat selon l'axe x $\varepsilon_{xx}^{substrat,el}$ est d'environ 0,2%. La déformation plastique du substrat selon l'axe x $\varepsilon_{xx}^{substrat,pl}$ est déterminée grâce à l'essai traction in situ, et en utilisant la déformation locale déterminée dans la partie IV.3.

Puis la ténacité du film est obtenue par la formule suivante [54] :

$$K_{IC} = \sigma_{xx}^f \sqrt{\pi * a} \quad \text{Équation 4-14}$$

Dans le cadre de la fissuration des films minces, a correspond à la longueur caractéristique du défaut où se forme la fissure [55]. Par exemple, dans le cas du revêtement de nitrure de titane présenté sur la figure 4-31, a est égal à 500 nm, la fissure se formant à proximité d'une cristallite de 500 nm, la circonférence de cette cristallite faisant office de défaut. Le tableau 4-6 présente la déformation de fissuration ε_f , la contrainte σ_{xx}^f associée, et la valeur de a estimée pour chaque échantillon. Dans le cas du dépôt de titane, le dépôt ne s'étant pas fissuré, une borne inférieure est estimée à la place.

Tableau 4-6 : valeurs de déformation et de contrainte lors de la fissuration du film, ainsi que la dimension caractéristique du défaut où se forme la fissure

	Dépôt Ti	Dépôt TiN	Dépôt TiO _x
ε_f	>2%	1,2% ± 0,2%	1% ± 0,1%
$\sigma_{xx,f}$ (MPa)	>2,15.10 ³	3,41.10 ³	2,46.10 ³
a (μm)	15	0,5	0,5

Les ténacités suivantes obtenues pour les dépôts de Ti, TiN et TiO_x sont relevées dans le tableau 4-7 ; et des valeurs proches de celles retrouvées dans la littérature, déterminées par d'autres méthodes, sont retrouvées.

Tableau 4-7 : valeurs de ténacités obtenues grâce à l'essai de traction in-situ pour les revêtements de Ti, de TiN et de TiO.

	Dépôt Ti	Dépôt TiN	Dépôt TiO _x
Ténacité K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	>15	4 ± 1	3 ± 0,5
K _{IC} littérature (MPa.m ^{1/2})[56,57]	50	3	2

IV.6. Détermination de l'énergie d'adhérence

Il est généralement admis [58] que la déformation élastique dans le film est imposée par la déformation du métal, ce qui conduit à un stockage de l'énergie élastique jusqu'à ce que l'énergie stockée totale par volume unitaire W_{total} soit libérée par la fissuration interfaciale film-métal, générant un écaillage. Ainsi :

$$W_{total} = \int \sigma d\varepsilon \quad \text{Équation 4-15}$$

Si e représente l'épaisseur du revêtement, alors l'énergie d'adhérence G_i est donnée par

$$G_i = W_{total} * e \quad \text{Équation 4-16}$$

Il est donc nécessaire de déterminer exactement l'énergie élastique totale stockée dans le film en fonction de l'évolution de la contrainte et de la déformation au cours de l'essai dans les directions x et y parallèles à l'interface (x étant l'axe de traction et y l'axe transverse, dans le plan du revêtement). La contrainte sur l'axe z (perpendiculaire à l'interface) est supposée nulle tout comme les contraintes internes dans le film. L'équation 4-7 et l'équation 4-12 sont réutilisées, en utilisant la déformation locale ε imposée par l'essai de traction sur la zone étudiée.

Au cours de l'essai de traction, la fissuration et l'écaillage du dépôt peuvent se produire. Une attention particulière doit être accordée à l'ordre de formation des fissures et de l'écaillage pendant l'essai. Deux situations :

- aucun écaillage n'a été observé au cours de l'essai de traction et l'échantillon présente seulement des fissurations perpendiculaires à l'axe de traction ; aucune énergie

d'adhérence ne peut être calculée d'un tel essai mais il est possible d'en déduire une borne inférieure, dont l'énergie d'adhérence du revêtement est forcément supérieure.

- la fissuration du dépôt est survenue avant le premier écaillage ; le calcul de l'énergie d'adhérence est donc possible. Cependant, l'énergie élastique selon l'axe x est relaxée par les fissurations transverses. Ainsi, seulement la contrainte et la déformation selon l'axe y sont utilisées dans le calcul de l'énergie élastique stockée dans le dépôt.

L'écaillage n'est jamais observé avant les fissurations transverses, ce qui montre que les 3 dépôts sont relativement adhérents [59].

Pour les revêtements Ti et TiN, aucun écaillage n'a été observé au cours des essais de traction respectifs : nous pouvons en déduire que la « déformation d'écaillage » $\varepsilon_{xx,ec}$ est respectivement strictement supérieure à 2% pour Ti et 3,5 % pour TiN. Pour le fil revêtu TiO_x , un écaillage est observé pour $\varepsilon_{xx,ec}^{TiO} = 1,3\%$. Enfin, l'épaisseur des 3 revêtements est d'environ 200 nm. En calculant l'intégrale suivante $G_i = \int \sigma d\varepsilon * e$, les énergies d'adhérence des trois revêtements ont été estimées et présentées dans le tableau 4-8 ci-dessous :

Tableau 4-8 : énergie d'adhérence pour les revêtements Ti, TiN et TiO_x

	Dépôt Ti	Dépôt TiN	Dépôt TiO_x
Déformation écaillage	> 2%±0,4%	> 3,5%±0,2%,	1,3%±0,2%
Energie d'adhérence G_i (J/m²)	> 10 ± 5	> 80 ± 20	5 ± 2

IV.7. Discussion

La durabilité mécanique des revêtements de Ti, de TiN et de TiO_x déposés sur des fils d'acier inoxydable 316 a été étudiée. Pour cela, la traction in-situ sous MEB a été utilisée. Cette méthode est relativement originale car il est plutôt courant de voir des essais de micro ou nano-indentation [60] ou des méthodes de scratch test [47] afin de caractériser la durabilité mécaniques de dépôts PVD sur des fils.

Les essais de tractions ont donc été directement réalisés sur les fils d'aciers inoxydables revêtus et aucun glissement entre les mors n'a été observé. Cependant, de tels échantillons amènent à un champ de déformation hétérogène, ce qui se traduit par une différence significative entre la déformation globale de l'échantillon et la déformation locale de la zone de travail. Pour résoudre

ce problème, la déformation locale est déterminée par traitement d'images locales pour chaque revêtement.

Tout d'abord, des observations qualitatives des revêtements au cours de l'essai de traction ont été présentées révélant un comportement fragile pour le TiN et le TiO_x et un comportement ductile du film de titane, ce qui est attendu pour ces dépôts respectivement céramique et métallique [61–63]. La fissuration transverse du revêtement est observée sur les dépôts de TiN et TiO_x mais pas sur le dépôt de Ti. Ces fissures traversent toute l'épaisseur du revêtement et ne se propagent pas dans le substrat. Enfin, l'écaillage du dépôt est visible seulement sur TiO_x.

Qualitativement, nous pouvons en déduire que l'adhérence des dépôts TiN et Ti est plus élevée que celle du dépôt de TiO_x. Pour aller plus loin, la détermination quantitative de la ténacité et de l'énergie d'adhérence des dépôts a été réalisée et présentée dans les tableau 4-7 et tableau 4-8.

La ténacité des dépôts de TiN est de 4,3 MPa.m^{1/2} et de 3,1 MPa.m^{1/2} pour les dépôts de TiO_x, ce qui est en accord avec des valeurs obtenues dans la littérature (autour de 3 MPa.m^{1/2} pour TiN [56] et environ 2 MPa.m^{1/2} pour TiO_x) ; ces valeurs sont caractéristiques du comportement fragile des revêtements céramiques en particulier dans le cas de grain colonnaire comme pour le TiN. La ténacité mesurée du revêtement de titane est supérieure à 15 MPa.m^{1/2} ce qui est en accord avec les valeurs obtenues dans la littérature, autour de 50 MPa.m^{1/2} [57].

La ténacité des revêtements semble principalement pilotée par la nature des liaisons entre les éléments chimiques. Une ténacité plus élevée est ainsi obtenue pour le Ti- α présentant des liaisons métalliques, alors qu'une ténacité faible est observée pour TiO_x et TiN qui présentent des liaisons iono-covalentes.

L'énergie d'adhérence du dépôt de Ti est estimée supérieure à 8,7 J/m². Il est probable que cette borne inférieure soit très en deçà de la valeur de l'énergie d'adhérence de Ti sur le substrat. Cependant, la déformation locale de la zone d'étude est trop faible au cours de l'essai de traction et ne permet pas d'atteindre des valeurs supérieures. L'énergie d'adhérence du dépôt de TiN est estimée supérieure à 82 J/m², ce qui est en accord avec la littérature où une énergie d'adhérence d'environ 46 J/m² est rapportée [47]. Ces valeurs correspondent aussi aux énergies d'adhérence retrouvées sur des oxydes de faible épaisseur (environ 100 nm) particulièrement adhérents, obtenus par croissance thermique (≈ 100 J/m²) [64], ce qui correspond à nos observations qualitatives : sur l'ensemble des échantillons étudiés au cours de ce travail, les dépôts de TiN sont toujours adhérents.

Cependant, l'effet de la stœchiométrie et de la composition chimique du nitrure de titane n'a pas été étudié et il est possible que celui-ci ait un rôle majeur sur l'adhérence. Enfin, la présence d'écaillage sur le dépôt de TiO_x permet une détermination directe de l'énergie d'adhérence estimée à $7,1 \text{ J/m}^2$. Cette valeur, plus faible que celle du TiN et Ti est en accord avec le comportement macroscopique du revêtement qui présente souvent des zones délaminiées visibles à l'œil nu.

La différence d'adhérence entre les revêtements de TiN et de TiO_x (pourtant de même structure cristallographique de type NaCl) peut être expliquée par la présence d'une couche interfaciale nanométrique à l'interface substrat/revêtement TiO_2 qui a été mise en évidence sur la figure 4-18. En effet, la microstructure et la composition à l'interface substrat/dépôt joue un rôle primordial sur l'adhérence des revêtements [65].

IV.8. Conclusion

La traction in-situ sous MEB est une méthode adaptée pour étudier la durabilité mécanique de revêtements élaborés par PVD : elle permet d'obtenir des caractéristiques mécaniques importantes du revêtement telles que la ténacité et l'énergie d'adhérence. L'adhérence des dépôts de TiN est élevée, tandis que l'adhérence du dépôt de TiO_x , inférieure à 10 J/m^2 , indique une mauvaise adhérence de ce revêtement sur l'acier inoxydable [59] qui le rend inapte à l'industrialisation. Cette faible adhérence de TiO_x sur le substrat est probablement attribuée à la présence de TiO_2 à l'interface substrat/revêtement. Pour pallier à ce problème, des revêtements architecturés seront élaborés et étudiés dans le chapitre 5. Par exemple, ajouter une couche intermédiaire de titane peut augmenter significativement l'adhérence des films minces ainsi que leur durabilité mécanique [66]. Ce sont ces dépôts architecturés Ti-TiN et Ti- TiO_x qui seront particulièrement étudiés dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

V. Mouillabilité des revêtements

Des essais de gouttes posées ont été réalisés sur le substrat 316L non revêtu et sur les revêtements de Ti, de TiN et de TiO_x . Les échantillons sont au préalable nettoyés selon le protocole présenté dans le chapitre 2 (dégraissage et nettoyage plasma, suivi d'un vieillissement de 5 semaines).

Un premier lot d'échantillons composé du fil de 316L ainsi que des fils revêtus de Ti, de TiN et de TiO_x sont étudiés sans irradiation UV. Un volume de $0,2 \mu\text{L}$ d'eau désionisée est posé sur la génératrice supérieure du fil. Sur un second lot d'échantillon, Les essais de gouttes posées sont

réalisés après une irradiation UV préalable. Les échantillons sont éclairés par une lampe UV pendant 6 heures. Après ces 6 heures, les essais de gouttes posées sont rapidement réalisés.

Pour chaque échantillon, dix gouttes sont posées et un angle moyen de mouillabilité est déterminé. Les angles moyens de mouillabilité de chaque échantillon sont présentés dans la figure 4-37 où la super-hydrophilie photo-activée du revêtement de TiO_x est mise en évidence.

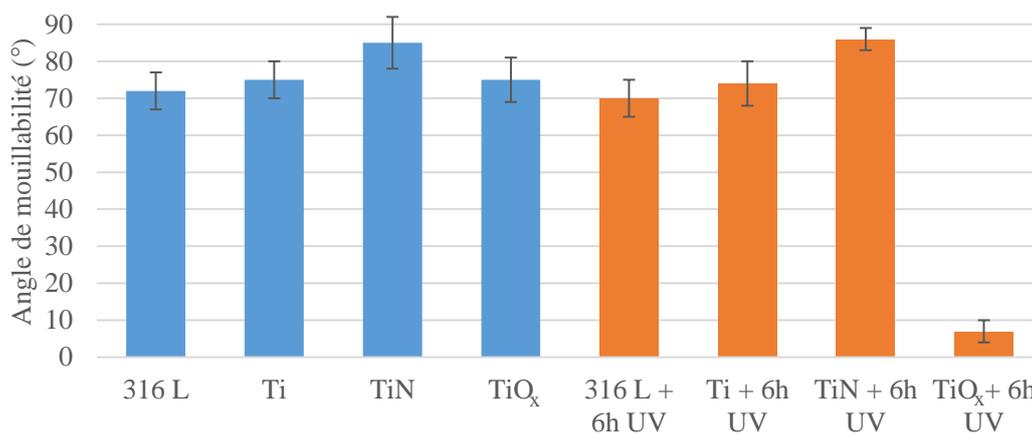


Figure 4-37 : angles de mouillabilité pour le substrat 316L non revêtu, le revêtement de Ti, TiN et TiO_x . En bleu, les angles ont été mesurés sur des échantillons sans irradiation UV préalable. En orange, les angles de mouillabilité sont mesurés sur des échantillons ayant été soumis à des UV.

Il est important de noter que l'effet super-hydrophile s'estompe au bout de 4-5 minutes sur ces revêtements.

La figure 4-38 représente les angles de mouillabilité avec et sans irradiation UV pour la surface revêtue de TiO_x , où la super-hydrophilie photo induite est particulièrement visible.

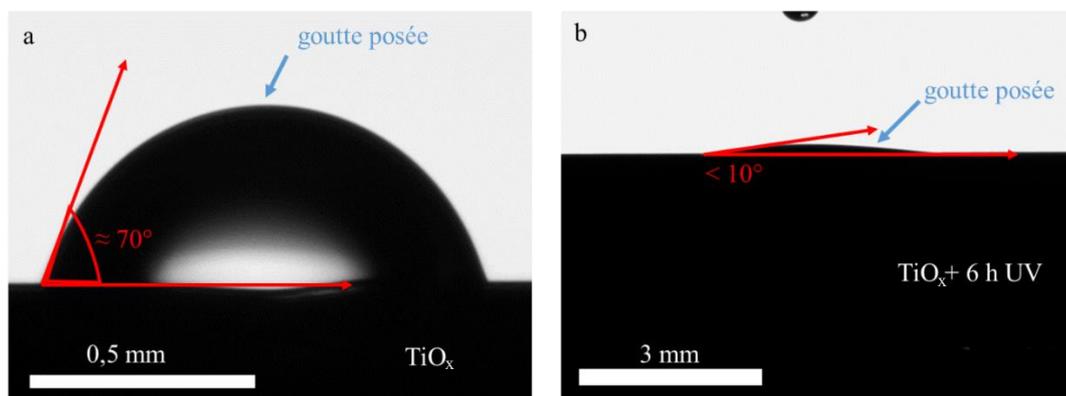


Figure 4-38 : goutte posée sur le fil revêtu de TiO_x (a) sans irradiation UV, un angle d'environ 70° est mesuré et (b) après 6 heures d'irradiation UV, un angle inférieur à 10° est mesuré.

(Conditions d'élaboration dépôt : cathode : Ugi 1 ; dépôt dynamique TiO_x ; $P_{travail} = 900\text{ W}$; $P_{Ar} = 5\text{ mTorr}$; $\phi_{O_2} = 2\text{ sccm}$; $V_a = 30\text{ V}$).

V.1. Discussion et conclusion sur l'étude de mouillabilité

Cette rapide étude met en évidence des valeurs autour de 70° pour les angles de mouillabilité pour le substrat 316L et les revêtements de Ti, TiN et TiO_x sans irradiation UV préalable. Tandis que la surface du substrat et des revêtements de Ti et de TiN n'est pas photo-active, les revêtements de TiO_x présentent une super-hydrophilie photo-induite avec des angles de mouillabilité inférieure à 5° , après une irradiation préalable aux UV de 6 heures. La super-hydrophilie photo-activée est une propriété particulièrement connue du dioxyde de titane TiO_2 , qui est un matériau semi-conducteur avec une énergie de gap E_g égale à 3,0 ou 3,2 eV selon sa nature cristallographique anatase ou rutile [23]. Sa semi-conduction est à l'origine des phénomènes de photo-catalyses et d'hydrophilie photo-induite [67]. D'autres matériaux semi-conducteurs (ZnO , SrTiO_3 ...) [68] présentent des propriétés d'hydrophilie photo-induite, mais grâce à son rendement quantique élevé, c'est le dioxyde de titane sous sa forme anatase (voir un mélange anatase/rutile) qui est aujourd'hui le plus utilisé [69].

Or dans le cadre de ce travail, il a été montré par DRX que le dépôt d'oxyde de titane d'environ 250 nm élaboré par PVD est proche du monoxyde de type TiO_x , avec une structure NaCl. Les propriétés photo-induites du monoxyde de titane sont particulièrement pas connues et seules des informations sur le caractère semi-conducteur de ce matériau sont rapportées : en 1996, Bocquet et al. [70] ont calculé que la valeur du gap pour un TiO_x sans défaut ($x = 1$) est environ égal à 2,0 eV, ce qui a été expérimentalement vérifié par Barman et al.. D'autre part, Schoen et Denker [71] ont quant à eux montré que l'énergie de gap du TiO_x augmente avec x . Et en 2003, Gusev et Valeeva [72] ont montré que l'augmentation de la concentration en oxygène dans TiO_x ($0,920 < x < 1,262$) conduit à une transition métal - semi-conducteur, avec la formation d'un faible gap entre les bandes de valence et de conduction pour des monoxydes pour $x \geq 1,087$ [100].

Compte-tenu de ces références bibliographiques, deux hypothèses sont possibles :

1. Le monoxyde titane TiO_x à la surface de nos échantillons, caractérisé par MET-EDX comme étant quasi-stœchiométrique ($x \approx 1$) présente des propriétés semi-conductrices qui conduisent à un comportement super-hydrophile peu durable après irradiation UV constaté sur nos surfaces.
2. A l'extrême surface de nos échantillons se trouve une très fine couche cristallisée de dioxyde de titane (rutile ou anatase), qui n'a pas été mise en évidence par les différentes techniques de caractérisations utilisées jusque-là (MET-ASTAR, DRX). En effet une couche d'extrême surface est difficilement détectable par ces techniques.

Les analyses XPS semblent montrer qu'une couche relativement épaisse de TiO_2 (≈ 10 nm) en surface du dépôt est présente, ce qui est en terme d'épaisseur supérieur à un simple oxyde natif. Comme le montre la figure 4-39, seulement du TiO_2 est détectée en extrême surface avant l'érosion ionique. Après une érosion ionique de 10 minutes, la composante liée au TiO apparaît mais celle liée au TiO_2 est toujours largement visible. A noter que l'élargissement global du spectre $\text{Ti}2p$ est probablement dû à l'altération de la surface par l'érosion ionique. Ceci laisse penser qu'une fine couche de plus de 10 nm est présente en extrême surface, qui n'avait pas été décelée par l'étude MET et DRX, et qui pourrait être à l'origine des effets photo-induits. Cependant nous ne savons pas si le TiO_2 est cristallisé, en particulier sous sa forme anatase.

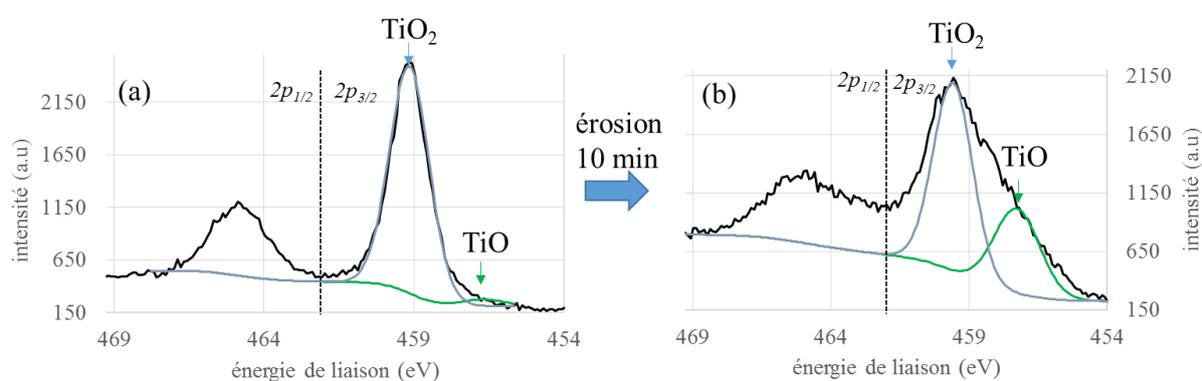


Figure 4-39 : Spectres XPS du titane $\text{Ti}2p$ (a) avant érosion ionique et (b) après une érosion ionique de 10 minutes du revêtement TiO_x .

Il est important de noter que l'effet photo-induit par l'une ou l'autre de ces hypothèse est particulièrement court, d'environ 5 minutes (contre plusieurs jours pour dans le cadre du TiO_2 anatase [69]). Dans une perspective d'optimisation des dépôts élaborés, il semble intéressant d'élaborer plutôt du dioxyde de titane que du monoxyde de titane sur nos aciers, pour avoir une durée de vie plus importante des effets photo-induits.

Quoi qu'il en soit, cette étude a mis en évidence un effet photo-induit du dépôt de cet oxyde de TiO_x élaboré par PVD, ce qui pourrait avoir une valeur ajoutée par rapport aux autres revêtements. En effet, la super-hydrophilie photo activée (souvent couplée à de la photo catalyse [22]) est une propriété recherchée dans les applications architecturales où des surfaces autonettoyantes assurent l'esthétisme au cours du temps et réduisent les coûts d'entretien.

En toute logique, cette propriété ne sera pas détériorée par l'ajout d'une intercouche entre substrat et le revêtement de TiO_x . Une telle architecturation du dépôt pourrait permettre l'amélioration de la durabilité mécanique et chimique qui font défauts au dépôt de TiO_x , tout en

conservant les propriétés colorimétriques et d'hydrophilie du dépôt de TiO_x et en faire un dépôt attractif pour de nombreuses applications.

VI. Conclusion du quatrième chapitre

Dans ce chapitre, une étude approfondie des dépôts monocouches de revêtement base titane a été réalisée. Des dépôts dynamiques de revêtement de titane, de nitrure de titane et d'oxyde de titane ont été élaborés avec succès à l'aide des magnétrons à géométrie inversée Isoflux et Ugi 1. Des caractérisations colorimétriques, chimiques et microstructurales ont été effectués ainsi que l'étude de leur propriété d'usage comme la résistance à la corrosion et la durabilité mécanique des revêtements. De cette manière, des liens entre l'étude microstructurale et chimique et les propriétés d'usage ont pu être établis.

L'étude microstructurale et chimique des dépôts de Ti et de TiN a mis en évidence qu'une température de substrat supérieure ou égale à 350 °C doit être évitée si l'on souhaite empêcher la diffusion des éléments du substrat dans les revêtements.

Il a été démontré que la couleur des revêtements de TiN est dirigée par leur composition chimique. La couleur passe de gris à jaune doré alors que le rapport N/Ti passe de 0 à 1 et est donc dirigé principalement par la teneur en azote dans le film. La couleur passe de jaune doré à brunâtre avec une augmentation de la teneur en oxygène. La maîtrise de la teneur en azote et en oxygène dans les dépôts est cruciale pour contrôler précisément la couleur du TiN. Dans le cadre des revêtements de TiO_x , une coloration par interférométrie est observée et différentes couleurs de revêtements sont obtenues pour différentes épaisseurs.

L'étude morphologique des dépôts de Ti, de TiN et de TiO_x met en évidence la présence de porosité intercolonnaire, particulièrement visible sur des dépôts épais de plus de 200 nm. La présence de ces porosités ouvertes sur les revêtements de Ti et de TiN est directement reliée à une détérioration de la résistance à la corrosion des fils revêtus, comparé au fil non revêtu. Cependant, les surfaces revêtues de TiN sont de résistances à la corrosion légèrement inférieures mais comparable au substrat. Enfin les revêtements de TiO_x présentent une résistance à la corrosion localisée significativement abaissée.

Tandis que les interfaces substrat/Ti et substrat/TiN sont bien délimitées, l'interface substrat/ TiO_x est plus complexe avec la présence d'une couche interfaciale de TiO_2 d'environ 10 nm d'épaisseur. Il est probable que la présence de cette couche ait un effet majeur sur l'adhérence

du revêtement. En effet, l'adhérence des revêtements de Ti et de TiN est élevée tandis que l'adhérence de TiO_x est très faible.

Grâce à une étude fine de la microstructure et de l'orientation cristalline de chaque grain en fonction des paramètres d'élaboration utilisés dans le cadre de ce travail, il a été démontré que :

- les revêtements de Ti présentent des grains équiaxes de 50 nm de diamètre et plutôt orientés <0001>
- les revêtements de TiN ont tendance à présenter une microstructure colonnaire orientée <111>
- les revêtements de TiO_x sont composés de grains nanométriques d'environ 10 nm de diamètre.

Enfin, la super hydrophilie photo activée des revêtements de TiO_x a été mise en évidence, une propriété particulièrement connue du dioxyde de titane. Cette propriété constitue une forte valeur ajoutée pour les applications potentielles de nos revêtements.

Finalement, les revêtements de TiN sont très prometteurs pour de futures applications industrielles : ils sont particulièrement adhérents au substrat 316L, de la couleur jaune doré recherchée, et conservent une résistance à la corrosion élevée. A contrario, malgré des propriétés telles que la coloration interférométrique ou la super-hydrophilie, le champ d'application de l'oxyde de titane TiO_x est limité par sa faible adhérence au substrat et une résistance à la corrosion très faible. L'étude des dépôts de titane a été conduite car ils seront particulièrement importants dans les dépôts architecturés étudiés dans le chapitre 5. Les dépôts de titane présentent une adhérence et une résistance à la corrosion élevée mais ne présente pas une propriété d'usage essentielle de ce travail : la coloration.

A partir de ce constat, l'élaboration de dépôt architecturé semble prometteuse, en particulier dans le cas des revêtements de TiO_x. Par exemple, un revêtement de Ti-TiO_x pourrait assurer la durabilité chimique et mécanique tout en ayant des propriétés de coloration et de super hydrophilie.

Dans cette optique, des dépôts architecturés ont été élaborés et étudiés, et sont présentés dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Bibliographie

- [1] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann Rev Mat Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [2] G. Abadias, Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2223–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.029.
- [3] K. Yukimura, T. Muraho, M. Kumagai, H. Saito, M. Kohata, T. Maruyama, Effects of pressure on the structure of titanium nitride film in the preparation using metallic plasma-based ion implantation and deposition, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 206 (2003) 745–748. doi:10.1016/S0168-583X(03)00834-6.
- [4] A. Mumtaz, W.H. Class, Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (1982) 345–348. doi:10.1116/1.571461.
- [5] I. Bertóti, M. Mohai, J.L. Sullivan, S.O. Saied, Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 84 (1995) 357–371. doi:10.1016/0169-4332(94)00545-1.
- [6] N.S. McIntyre, D. Briggs, M. Seah, *Practical Surface Analysis in Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley Sons, New York. 1 (1983) 397–427. doi:10.1016/S0039-9140(97)80038-0.
- [7] Phi, *Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy*, 1990.
- [8] P. Roquiny, F. Bodart, G. Terwagne, Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 °C, *Surf. Coatings Technol.* 116–119 (1999) 278–283. doi:10.1016/S0257-8972(99)00076-6.
- [9] J.M. Poitevin, D. Maheo, G. Lemperiere, Thermal stability of TiN films deposited onto silicon substrates, *Thin Solid Films.* 176 (1989) 7–11. doi:10.1016/0040-6090(89)90358-1.
- [10] N. Kumar, J.T. McGinn, K. Pourrezaieb, B. Lee, E.C. Douglas, Transmission electron microscopy studies of brown and golden titanium nitride thin films as diffusion barriers in very large scale integrated circuits, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 6 (1988) 1602–1608. doi:10.1116/1.575335.
- [11] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates, *Surf. Coatings Technol.* 149 (2002) 7–13. doi:10.1016/S0257-8972(01)01382-2.
- [12] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 21 (2003) S117–S128. doi:10.1116/1.1601610.
- [13] S. Groudeva-Zotova, R. Kaltfen, T. Sebald, DC reactive magnetron sputter deposition of (111) textured TiN films — influence of nitrogen flow and discharge power on the texture formation, *Surf. Coatings Technol.* 127 (2000) 144–154. doi:10.1016/S0257-8972(00)00569-7.
- [14] P. Saikia, A. Joseph, R. Rane, B.K. Saikia, S. Mukherjee, Role of substrate and deposition conditions on the texture evolution of titanium nitride thin film on bare and plasma-nitrided high-speed steel, *J. Theor. Appl. Phys.* 7 (2013) 1–12. doi:10.1186/2251-7235-7-66.
- [15] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 1–16. doi:10.1088/0022-3727/42/5/053002.
- [16] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, N. Croitoru, Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates, *Thin Solid Films.* 197 (1991) 117–128. doi:10.1016/0040-6090(91)90225-M.
- [17] J.E. Greene, J.E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, D.B. Bergstrom, J.E. Greene, J. Sundgren, L. Hultman, Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2928–2930.

- doi:10.1063/1.114845.
- [18] A. Todoran, M. Mantel, A. Bés, C. Vachey, A. Lacoste, Control of particle flux and energy on substrate in an inverted cylindrical magnetron for plasma PVD, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 1–7. doi:10.1088/0963-0252/23/6/065039.
- [19] G. Neumann, C. Tuijn, Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data, Elsevier, 2011.
- [20] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum.* 57 (2000) 1–30. doi:10.1016/S0042-207X(00)00143-3.
- [21] Y.X. Leng, N. Huang, P. Yang, J.Y. Chen, H. Sun, J. Wang, G.J. Wan, X.B. Tian, R.K.Y. Fu, L.P. Wang, P.K. Chu, Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition, *Surf. Coatings Technol.* 156 (2002) 295–300. doi:10.1016/S0257-8972(02)00092-0.
- [22] M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthomé, E. Pernot, J.C. Joud, Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 181 (2006) 203–214. doi:10.1016/j.jphotochem.2005.11.026.
- [23] S. Permpoon, M. Fallet, G. Bertho, B. Baroux, J.C. Joud, M. Langlet, Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Films Deposited on Stainless Steel via Sol-Gel Technique, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 35 (2005) 127–136.
- [24] M. Mantel, E. Chauveau, C. Vachey, Obtention et caractérisations de couches d'oxydes interférométriques à la surface d'aciers inoxydables, *Matériaux.* (2006) 13–17. http://www.researchgate.net/profile/Marc_Mantel/publication/268348967_Obtention_et_caractrisations_de_couches_d'oxydes_interfromtriques_la_surface_d'aciers_inoxydables/links/55099fb20cf26ff55f8674ce.pdf.
- [25] B. Baroux, La corrosion des métaux, Dunod, Grenoble, 2014.
- [26] I. Guillotte, Films passifs formés par voie industrielle sur aciers inoxydables : relations entre propriétés physico- chimiques et électroniques et résistance à la corrosion localisée, 2014. <http://www.theses.fr/2014GRENI042>.
- [27] C. Boulleret, Roles respectifs du film passif et des inclusions non métalliques sur la résistance à la corrosion localisée d'alliages Fe-17%Cr de synthèse, 1997. <http://www.theses.fr/1997PA112416>.
- [28] B. Elsener, a. Rota, H. Böhni, Impedance Study on the Corrosion of PVD and CVD Titanium Nitride Coatings, *Mater. Sci. Forum.* 44–45 (1989) 29–38. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.44-45.29.
- [29] J. Creus, H. Mazille, H. Idrissi, Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques, *Surf. Coat. Technol.* 130 (2000) 224–232.
- [30] W. Tato, D. Landolt, Electrochemical Determination of the Porosity of Single and Duplex PVD Coatings of Titanium and Titanium Nitride on Brass, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 4173–4181.
- [31] Y. Khelifaoui, M. Kerkar, A. Bali, F. Dalard, Electrochemical characterisation of a PVD film of titanium on AISI 316L stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 4523–4529. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.03.043.
- [32] T. Valente, F.P. Galliano, Corrosion resistance properties of reactive plasma-sprayed titanium composite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 127 (2000) 86–92.
- [33] J. Pan, C. Leygraf, D. Thierry, A.M. Ektessabi, Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering, *J. Biomed. Mater. Res.* 35 (1997) 309–318.
- [34] P. Furman, J. Gluszek, J. Masalski, Titanium dioxide film obtained using the MOCVD method on 316L steel, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1997) 471–472.
- [35] M.J. Park, A. Leyland, A. Matthews, Corrosion performance of layered coatings produced by

- physical vapour deposition, *Surf. Coatings Technol.* 43–44 (1990) 481–492. doi:10.1016/0257-8972(90)90099-X.
- [36] J. Creus, Comportement électrochimique en milieu salin de revêtements métalliques sur acier, élaborés par PVD à arc cathodique : étude du phénomène de corrosion galvanique, 1997. <http://www.theses.fr/1997ISAL0081>.
- [37] A.D. Bauer, M. Herranen, Corrosion behaviour of monocrystalline titanium nitride, *Surf. Coatings Technol.* 8972 (1997). <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297000030>.
- [38] T.A. Mantyla, P.J. Helevirta., T.T. Lepist, P.T. Siitonen, Corrosion behaviour and protective quality of TiN coatings, *Thin Solid Films.* 126 (1985) 275–281.
- [39] L.L. Shreir, *Corrosion*, vol. 1, Newnes, Butterworths, London, 1976.
- [40] H.A. Jehn, Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems, *Surf. Coatings Technol.* 125 (2000) 212–217. doi:10.1016/S0257-8972(99)00551-4.
- [41] M. Li, S. Luo, C. Zeng, Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments, *Corros. Sci.* 46 (2004) 1369–1380. doi:10.1016/S0010-938X(03)00187-2.
- [42] a Erdemir, W.B. Carter, R.F. Hochman, E.I. Meletis, A study of corrosion behavior of TiN films, *Mater. Sci. Eng.* 69 (1985) 89–93. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90377-5](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5416(85)90377-5).
- [43] J. Munemasa, T. Kumakiri, Effect of the surface roughness of substrates on the corrosion properties of films coated by physical vapour deposition, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 496–499. doi:10.1016/0257-8972(91)90106-7.
- [44] F. Mansfeld, Area relationships in galvanic corrosion, *Corrosion.* 27 (1971) 436–442.
- [45] M. Carradot, B. Ter-Ovanessian, B. Normand, Galvanic coupling criticality of passive stainless steel coated by noble materials: Role of porosity morphology and distribution, in: *Eurocorr*, 2016.
- [46] Y. Massiani, A. Medjahed, J.P. Crousier, P. Gravier, I. Rebatel, Corrosion of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 45 (1991) 115–120. doi:10.1016/0257-8972(91)90213-G.
- [47] M.T. Laugier, Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2269–2272.
- [48] M. Braccini, M. Dupeux, *Mechanics of solid interfaces*, John Wiley & Sons, 2013.
- [49] F. Toscan, Optimisation conjointe de l'adhérence des couches d'oxydes et des cinétiques d'oxydation thermique sur aciers inoxydables, 2004. <http://www.theses.fr/2004INPG0098>.
- [50] T. Gloriant, Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales Titane et alliages Des matériaux de choix pour les applications médicales, *Tech. l'Ingenieur.* 33 (2014).
- [51] J.-A. Montes de Oca, élaboration du carbure de du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure, 2002.
- [52] C. Lu, X. Kuang, S. Wang, Y.O. Ciftci, Ü. Yasemin, K. Colakoglu, E. Deligoz, The structural , thermodynamical and elastic properties of TiO, *Phys. Scr.* 80 (2009) 1–6. doi:10.1088/0031-8949/80/02/025601.
- [53] D.A. Andersson, P.A. Korzhavyi, Thermodynamics of structural vacancies in titanium monoxide from first-principles calculations, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 1–12. doi:10.1103/PhysRevB.71.144101.
- [54] A.A. Griffith, The phenomena of flow and rupture in solids, *Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A.* 221 (1920) 163–198.
- [55] J.. Hutchinson, Z. Suo, Mixed mode cracking, *Adv. Appl. Mech.* 29 (1992) 64–163.
- [56] Y. Hu, J.-H. Huang, J.-M. Zuo, In situ characterization of fracture toughness and dynamics of nanocrystalline titanium nitride films, *J. Mater. Res.* 31 (2016) 370–379. doi:10.1557/jmr.2016.4.
- [57] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 243 (1998)

- 231–236.
- [58] H.E. Evans, Stress effects in high temperature oxidation of metals, *Int. Mater. Rev.* 40 (1995) 1–40. doi:10.1179/imr.1995.40.1.1.
- [59] M. Ignat, Mechanical stability and adhesion of ceramic coatings deposited on steels, *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991) 514–518.
- [60] S. Yong, A study of TiN - and TiCN - based coatings on Ti and Ti6Al4V alloys, university of wollongong, 2014.
- [61] B.D.E. Gélas, M. Armand, R. Tricot, Titane et alliages de titane, *Tech. l'Ingenieur.* 33 (2017).
- [62] Y.Y. Guu, J.F. Lin, C.-F. Ai, Correlation between three-body wear and tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings, *Wear.* 208 (1997) 147–154. doi:10.1016/S0043-1648(96)07401-7.
- [63] F.U. Lapostolle, A. Billard, J. Von Stebut, Structure/mechanical properties relationship of titanium oxygen coatings reactively sputter-deposited, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2000) 1–7.
- [64] S. Chandra-Ambhorn, F. Roussel-Dherbey, F. Toscan, Y. Wouters, A. Galerie, M. Dupeux, Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test, *Mater. Sci. Technol.* 23 (2007) 497–501. doi:10.1179/174328407x168964.
- [65] A. Pan, J.E. Greene, interfacial chemistry effects on the adhesion of sputter-deposited TiC films to steel substrates, *Thin Solid Films.* 97 (1982) 79–89.
- [66] J. Gerth, U. Wiklund, The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel, *Wear.* 264 (2008) 885–892. doi:10.1016/j.wear.2006.11.053.
- [67] M. Houmard, Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue, 2009. <http://www.theses.fr/2009INPG0019>.
- [68] C. Guillard, B. Kartheuser, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, *Tech. l'Ingenieur.* 33 (2011).
- [69] K. Hashimoto, Hiroshi Irie, A. Fujishima, TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269–8285. doi:10.1143/JJAP.44.8269.
- [70] A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S.R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura, M. Onoda, Electronic structure of early 3d -transition-metal oxides by analysis of the 2p core-level photoemission spectra, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 1161–1170.
- [71] J.M. Schoen, S.P. Denker, Band Structure, Physical Properties, and Stability of TiO by the Augmented-Plane-Wave Virtual-Crystal Approximation, *Phys. Rev.* 184 (1969).
- [72] A.I. Gusev, A.A. Valeeva, The Influence of Imperfection of the Crystal Lattice on the Electrokinetic and Magnetic Properties of Disordered Titanium Monoxide, *Physic of the Solid State.* 45 (2003) 1242–1250.

Chapitre 5 : Etude des dépôts multi-
architecturés base titane élaborés par PVD
sur des fils d'acier inoxydable

I. Dépôts dynamiques multi architecturés de Ti, TiN et TiO_x : étude microstructurale, chimique et morphologique

Les dépôts architecturés suivants ont été élaborés dans le cadre de cette thèse :

- des dépôts multicouches TiN de 2, 4 et 8 couches
- des dépôts bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x
- des dépôts monocouches ou bicouches skinpassés, indiqués « SP » par la suite (procédé explicité dans le chapitre 2)

Les dépôts bicouches et multicouches sont obtenus grâce à des dépôts dynamiques consécutifs : un premier dépôt est réalisé, puis le fil est « rembobiné » dans le pilote éteint et une fois le fil à la bonne position, la cathode est rallumée et le fil est de nouveau mis en mouvement à une vitesse de défilement de 2 mm/s. A noter qu'entre deux dépôts successifs, la température et l'atmosphère du fil ne sont pas contrôlées.

Dans le chapitre 4 les dépôts étudiés sont principalement élaborés dans la cathode Isoflux avec une puissance de travail de 600 W, la cathode Ugi 1 utilisée dans ce dernier chapitre de résultats permet une puissance de travail d'environ 900 W. La vitesse du fil étant inchangée et la cathode Ugi1 plus longue, le temps de dépôt est de 120 secondes et les épaisseurs des revêtements sont plus élevées, ce qui pourrait avoir par exemple une influence positive sur la résistance à la corrosion des dépôts [1].

La couleur des dépôts est inchangée avec l'architecturation des dépôts TiN : par exemple, une couleur jaune doré est retrouvée comme sur les dépôts TiN monocouche, ainsi que pour les dépôts Ti-TiN et TiN multicouche. Compte-tenu de la nature interférométrique de la couleur des revêtements TiO_x, l'architecturation peut modifier la couleur des revêtements. En pratique, la couleur du dépôt Ti-TiO_x est identique à celle de TiO_x. Enfin, le skinpass, réduisant la rugosité du substrat, modifie principalement la brillance des surfaces. Globalement, les propriétés colorimétriques sont peu affectées et ne feront pas l'objet principal de l'étude présentée dans ce chapitre.

Les dépôts architecturés étudiés ici ont pour objectif d'améliorer la résistance à la corrosion et la durabilité mécanique par différentes méthodes :

- les dépôts multicouches limitent les structures colonnaires dans les dépôts [2,3] et sont plus épais que les dépôts monocouches. Ces deux effets peuvent diminuer la densité de porosités ouvertes et améliorer la résistance à la corrosion.
- l'ajout d'une intercouche métallique de titane entre le substrat et le revêtement externe permet de réduire la densité de porosité ouverte et donc d'améliorer la résistance à la corrosion [4]. Elle permet aussi l'augmentation de l'adhérence du dépôt [5].
- le skinpass (procédé expliqué dans le chapitre 2) est une méthode originale dont le but est de densifier les dépôts grâce aux contraintes appliquées lors du procédé. Cette idée se base sur des résultats positifs datant de 2007, rencontrés sur des oxydes thermiques, où une amélioration considérable de la résistance à la corrosion est observée, et qui a donné lieu au dépôt d'un brevet par Ugitech (référence EP 1 865 081 A1).

Dans cette partie, les propriétés morphologiques, microstructurales et chimiques des dépôts architecturés sont étudiées.

I.1. Morphologie en coupe des dépôts architecturés

I.1.1 Dépôts multicouches TiN

Les vues en coupe (figure 5-1) mettent en évidence la morphologie de dépôts TiN 1, 2, 4 et 8 couches élaborés dans la cathode Ugi 1. La puissance utilisée est d'environ 900 W et chacune des couches est d'une épaisseur de 200 nm : les dépôts 2, 4 et 8 couches sont d'épaisseurs respectives de 400, 800 et 1600 nm environ.

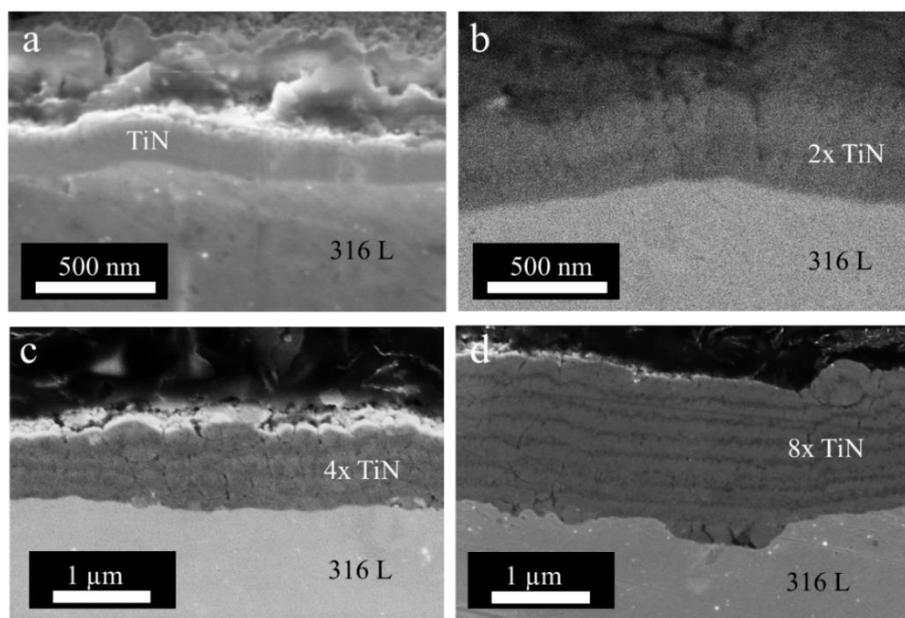


Figure 5-1 : images MEB ((a), (c), (d) en SE-inlens et (b) en BSE) de coupes transverses de revêtements multicouches TiN : (a) 1 couche, (b) 2 couches, (c) 4 couches et (d) 8 couches.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique TiN ; $P_{\text{travail}} = 900 \text{ W}$; $P_{\text{Ar}} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{\text{N}_2} = 1,2 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

Comme vu dans le chapitre 4, le dépôt monocouche TiN est dense sur toute l'épaisseur, malgré le changement de cathode et la puissance de travail de 900 W.

Au contraire, les dépôts multicouches présentent de nombreuses porosités/fissures présentes dans toute l'épaisseur du dépôt.

Deux hypothèses peuvent expliquer ces porosités/fissures :

- ce sont des porosités intercolonnaires qui sont formées par la croissance de structures colonnaires à faible température lors de l'élaboration de nos dépôts. Ce type de porosité a été rencontré dans le chapitre 4 et sont particulièrement visibles au MEB sur les dépôts monocouche supérieurs à 200 nm.
- ces porosités peuvent être attribuées à la formation de fissures engendrées par l'augmentation des contraintes internes, proportionnelles à l'épaisseur du revêtement.

1.1.2 Dépôts bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x

La figure 5-2 met en évidence la morphologie de dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x élaborés dans la cathode Ugi 1. La puissance utilisée est d'environ 900 W. Les épaisseurs observées sont d'environ 200 nm, ce qui équivaut à une vitesse de dépôt de 100 nm/min pour chacune des couches : les dépôts bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x ont une épaisseur d'environ 400 nm.

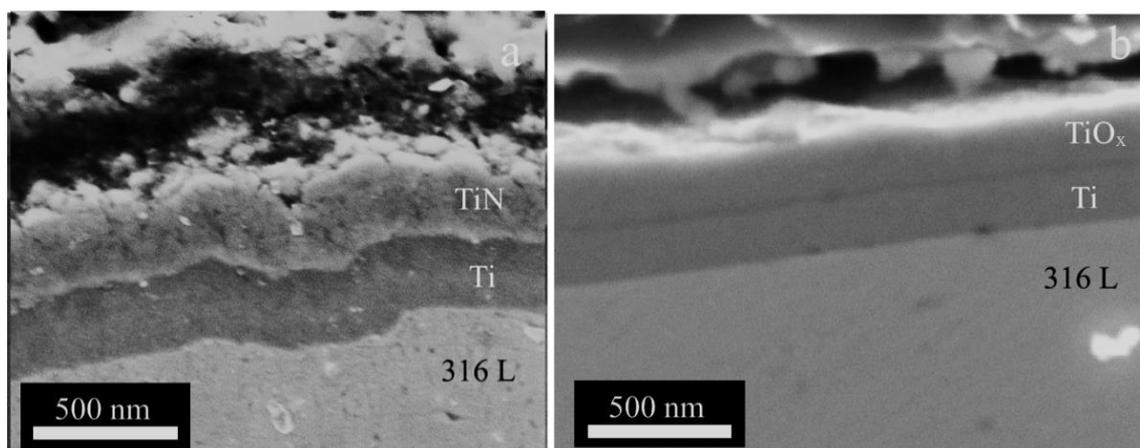


Figure 5-2 : images MEB-SE inlens de coupes transverses de revêtements bicouches : (a) Ti-TiN et (b) Ti-TiO_x.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

L'intercouche de Ti est visiblement dense pour chaque échantillon, et possède une interface qui semble adhérente aussi bien à l'interface Ti/316L qu'à l'interface Ti/TiN et Ti/TiO_x (pas de décohésion visible à cette échelle). La couche TiN du dépôt Ti-TiN présente de nombreuses porosités tandis que la couche TiO_x du dépôt Ti-TiO_x paraît dense. Il est possible que la croissance colonnaire des dépôts TiN favorise la formation de ces porosités contrairement au dépôt TiO_x qui, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, est plutôt constitué de grains équiaxes nanométriques.

1.1.3 Dépôts skinpassés

Les vues en coupe de la figure 5-3 mettent en évidence la morphologie de dépôts TiN SP (SkinPassé) et TiO_x SP élaborés avec la cathode Ugi 1. La puissance utilisée est d'environ 900 W et des épaisseurs d'environ 200 nm sont mesurées.

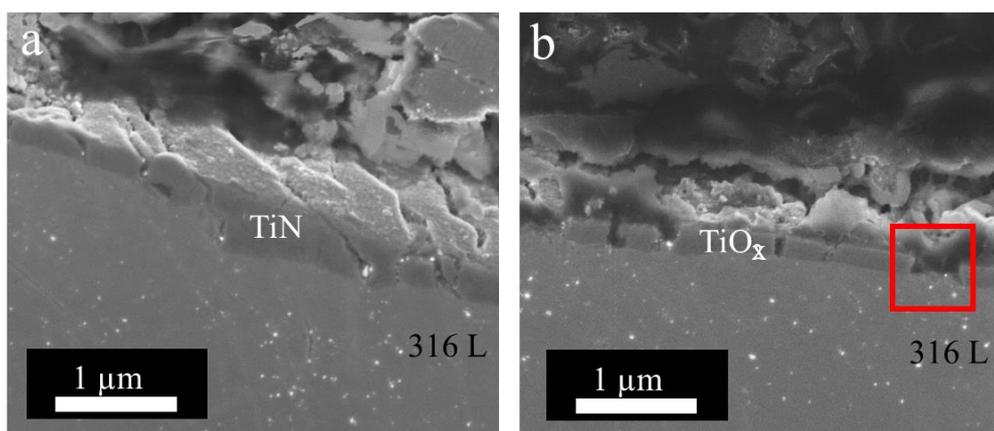


Figure 5-3 : images MEB-SE inlens de coupes transverses de revêtements skinpassés : (a) TiN SP et (b) TiO_x SP. Des fissurations sont présentes sur les deux revêtements, et de l'écaillage est visible sur le revêtement TiO SP (encadré en rouge).

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 1,2 \text{ sccm}$ ou $\phi_{O_2} = 2 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Les dépôts TiN SP et TiO_x SP présentent de nombreuses fissurations, provoquées par la contrainte de compression induite par le skinpass qui endommage fortement les revêtements. Ces fissurations sont aussi visibles sur les dépôts Ti-TiN SP et Ti-TiO_x SP (non représentés ici).

L'écaillage du dépôt TiN SP n'a pas été observé, contrairement au dépôt TiO_x SP (figure 5-2.b. zone encadrée en rouge). Il est probable que la forte adhérence du TiN, déterminée dans le chapitre 4, empêche l'écaillage du revêtement.

L'objectif premier du skinpass était de densifier les revêtements et de « colmater » les porosités ouvertes grâce aux contraintes générées dans le revêtement. Cependant, la fragilité des revêtements de cette étude semble plutôt conduire à leur fissuration.

1.1.4 Discussion

L'objectif de l'architecture des dépôts est d'améliorer la durabilité chimique et mécanique en modifiant la morphologie, la composition et la densité des porosités ouvertes présentes dans les revêtements, paramètres cruciaux par rapport à la résistance à la corrosion.

Trois architecturations différentes sont étudiées pour les dépôts TiN et TiO_x : les dépôts multicouches TiN, les dépôts bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x et les dépôts skinpassés.

La cathode Ugi 1 délivrant une puissance de 900 W est utilisée pour élaborer ces revêtements ce qui conduit premièrement à une hausse de la température du substrat d'environ 50 °C lors de l'élaboration.

Ceci conduit aussi à une épaisseur des dépôts d'environ 200 nm (contre une épaisseur de 120 nm obtenue sur la cathode Isoflux, avec une puissance de 600 W cf. chapitre 4). Cette augmentation d'épaisseur pourrait améliorer la résistance à la corrosion des dépôts, en diminuant la densité de porosité ouverte dans les dépôts [1].

Comme sur les dépôts monocouches, l'épaisseur totale du revêtement influe fortement sur la morphologie des films minces architecturés. A partir de 2 couches (soit 400 nm d'épaisseur), un nombre important de porosités est retrouvé sur les dépôts Ti-TiN et TiN multicouches. La présence de ces porosités peut être due soit aux effets d'ombrage inter-colonnaire résultants des conditions d'élaboration à basse température qui empêchent la mobilité latérale des atomes adsorbés [6], soit à l'augmentation des contraintes internes avec l'épaisseur, qui sont relaxées par la formation de fissures [7].

L'augmentation de l'épaisseur du revêtement est un paramètre connu pour améliorer la résistance à la corrosion [1]. De plus, l'architecturation des dépôts est aussi un moyen efficace pour limiter la croissance colonnaire et donc améliorer la résistance à la corrosion [8]. Cependant, compte tenu de la présence de porosités dans les dépôts architecturés, il convient de se demander si les propriétés d'usage comme la résistance à la corrosion et la résistance mécanique seront améliorées, particulièrement dans le cas des dépôts nobles comme ceux de TiN, où la corrosion survient au niveau des porosités ouvertes du revêtement.

Enfin les dépôts monocouches et bicouches sont endommagés lors d'un skinpass (SP). La contrainte de compression en extrême surface est importante et entraîne la fissuration des revêtements, contraire à l'effet initial voulu.

Les revêtements TiN SP, Ti-TiN SP et Ti-TiO_x SP ne présentent pas d'écaillage et les propriétés optiques du revêtement ne sont pas altérées malgré les fissures. En revanche, l'écaillage du dépôt TiO_x SP dû à sa mauvaise adhérence (chapitre 4) entraîne une dégradation des propriétés colorimétriques du revêtement.

1.1.5 Conclusion

Les dépôts du chapitre 5 sont élaborés avec la cathode Ugi 1, avec une puissance de travail de 900 W, ce qui permet une augmentation significative de l'épaisseur des couches et une augmentation de la température de travail de 50 °C.

Divers dépôts architecturés ont été élaborés avec succès et l'étude morphologique met en évidence certains avantages et inconvénients de l'architecturation des dépôts. L'augmentation

du nombre de couche des dépôts architecturés accroît l'épaisseur globale et le nombre de porosités tout en limitant la croissance colonnaire.

Ces effets antagonistes par rapport à la résistance à la corrosion des revêtements ne permettent pas de conclure sur les bienfaits de l'architecture de nos dépôts. Il est donc nécessaire d'aller plus loin et d'étudier plus finement la microstructure et les propriétés d'usage de ces revêtements.

I.2. Caractérisation microstructurale et chimique par MET des dépôts architecturés

La caractérisation par MET de la microstructure et de la composition chimique des dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x a été réalisée.

I.2.1 Architecturation Ti-TiN

Composition chimique

Les cartographies EDX des revêtements monocouches TiN (a), Ti (b), élaborés à 600 W sur la cathode Isoflux et du revêtement architecturé Ti-TiN (c), élaboré à 900 W sur la cathode Ugi 1 sont présentées dans la figure 5-4. Les éléments analysés ici sont le titane (rouge), le fer (bleu), le chrome (jaune) et le nickel (vert).

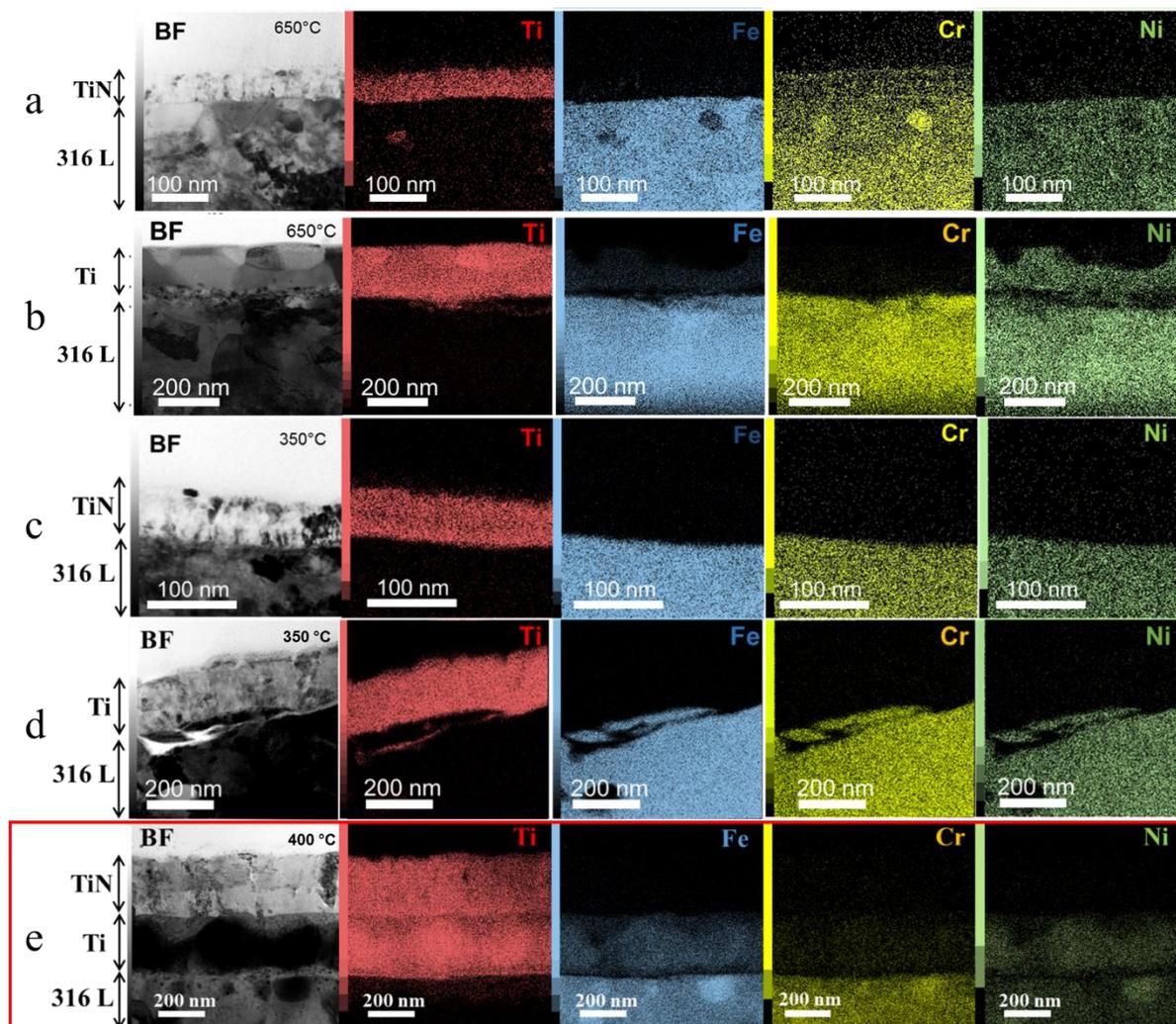


Figure 5-4 : cartographies STEM/EDX de coupes transversales acquises à partir de la zone représentée en champ clair à gauche. (a), (b), (c), (d) sont des rappels du chapitre 4. (a) revêtement monocouche de TiN élaboré à 650 °C, (b) revêtement monocouche de Ti élaboré à 650 °C, (c) revêtement monocouche de TiN élaboré à 350 °C, (d) revêtement monocouche de Ti élaboré à 350 °C et (e) revêtement architecturé Ti-TiN élaboré à 400 °C.

(Conditions d'élaboration pour (a), (b), (c), (d): cathode : Isoflux ; dépôt dynamique Ti et TiN ; $P_{travail} = 600 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$ et conditions d'élaboration pour (e) : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

La cartographie (e) montre que le Ni (en vert) et le Fe (en bleu) ont diffusé dans la couche riche en titane du dépôt Ti-TiN. La diffusion du nickel et du fer est présente dans la totalité de la couche de Ti, bien que de manière de manière préférentielle dans certains grains tandis que le chrome n'a pas diffusé, avec une teneur dans la couche de Ti de 13 % at. pour Fe et 6 %at. pour Ni. Ces résultats sont similaires à ceux observés sur le dépôt monocouche de titane élaboré à 650 °C (25 %at. pour Fe et 10 %at. pour Ni) (figure 5-4 (b)) présenté dans le chapitre 4 et ce qui

laisse à penser qu'il est absolument indispensable de ne pas dépasser une température de 350 °C pour empêcher la diffusion des éléments du substrat.

Dans le chapitre 4, on a observée du Cr dans le TiN élaboré à haute température. Ici, la couche de TiN ne présente aucun des éléments du substrat.

Microstructure

La figure 5-5 représente les cartographies d'orientation ASTAR pour les revêtements de TiN (a) et de Ti (b) monocouches, élaborés avec la cathode Isoflux avec une puissance de travail de 600 W (voir chapitre 4). La figure 5-5(c) présente le revêtement architecturé Ti-TiN élaboré avec la cathode Ugi 1 avec une puissance de travail de 900 W. La même échelle est utilisée sur les 3 cartographies d'orientations.

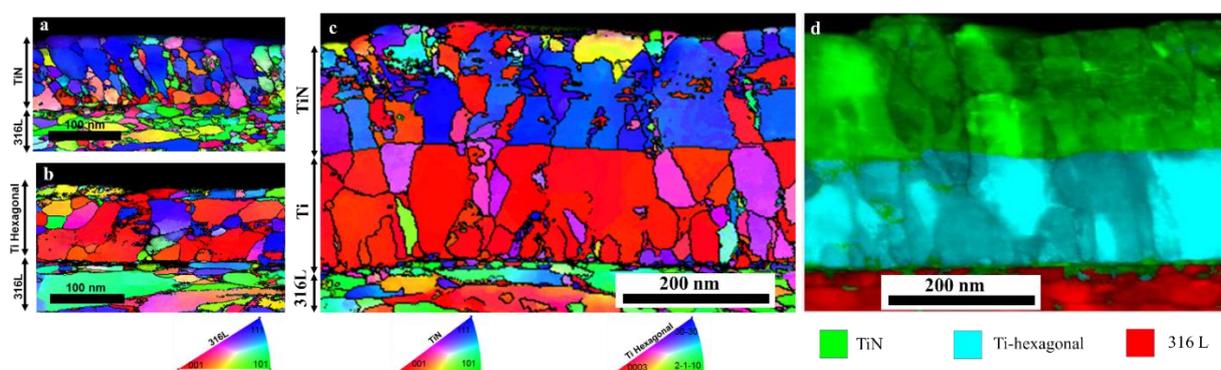


Figure 5-5 : cartographies d'orientation ASTAR de différents revêtements élaborés avec la cathode Isoflux et la cathode Ugi 1. En bas de la figure, le code couleur d'orientation.

(a) : revêtement de TiN obtenu en mode métallique avec la cathode Isoflux,

(b) : revêtement de Ti obtenu avec la cathode Isoflux,

(c) : revêtement architecturé Ti-TiN obtenu sur la cathode Ugi 1,

et (d) : cartographie de phase du revêtement architecturé Ti-TiN obtenu sur la cathode Ugi 1.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$).

L'épaisseur de chaque couche du dépôt Ti-TiN est de 160 nm (vitesse de dépôt d'environ 80 nm/min), significativement supérieure à l'épaisseur des dépôts monocouches d'environ 100 nm (vitesse de dépôt d'environ 60 nm/min).

Concernant le dépôt Ti-TiN, la couche riche en titane à l'interface métal/revêtement est du titane hexagonal. Cette phase Ti- α est polycristalline avec une orientation préférentielle des grains suivant la direction $\langle 0001 \rangle$, de morphologie plutôt colonnaires. La couche de TiN du dépôt Ti-TiN est polycristalline avec des grains colonnaires et une orientation préférentielle $\langle 111 \rangle$. Il peut être noté que l'orientation du TiN à l'interface Ti/TiN est la suivante : les grains Ti orientés

<0001> (rouges) amènent à des grains TiN orientés <111> (bleus) tandis que les grains Ti orientés <30-35> (violet) conduisant à des grains TiN orientés <001>. Enfin, on pourra noter qu'à l'interface substrat/titane des erreurs d'indexations se produisent, qui sont dues à la très petite taille de ces grains et à une épaisseur de lame mince légèrement trop importante dans ce cas-là.

Discussion Ti-TiN

L'augmentation de la température de substrat de 350 °C à environ 400 °C due au changement de la puissance de travail de 600 W à 900 W, a un effet considérable sur la diffusion des éléments du substrat dans les couches minces. De plus, le passage de la cathode Isoflux à la cathode Ugi 1 accroît aussi le temps de dépôt de 20 s (120 s avec Ugi 1 contre 100 s sur Isoflux). Ces deux facteurs contribuent à la diffusion des éléments du substrat dans le revêtement. En particulier, des éléments Ni et Fe observés dans la couche de Ti du dépôt Ti-TiN. Cette incorporation préférentielle de nickel et de fer peut être liée aux coefficients relativement élevés de diffusion du Ni et du Fe dans le Ti- α , contrairement à celui du chrome Cr (environ 10^{-14} m².s⁻¹ pour Ni et Fe et 10^{-18} m².s⁻¹ pour Cr à 400 °C [9]). Aucun élément du substrat n'est observé dans la couche TiN du dépôt Ti-TiN : il est possible que l'intercouche de titane joue le rôle de barrière de diffusion du Cr entre le substrat et le nitrure de titane ou bien que le temps de diffusion ait été trop court.

La diffusion des éléments du substrat dans le dépôt de Ti rappelle le dépôt de Ti élaboré à 650°C (figure 5-4(b)), présenté dans le chapitre 4, où des phases de Laves avaient été mises en évidence. Ici, la diffusion de Ni et de Fe dans la couche à 400 °C n'engendre pas la formation de phase de Laves et la couche est bien composée de titane hexagonal. Nous sommes donc en présence d'une solution solide sursaturée dans le cas de la phase Ti- α du revêtement Ti-TiN.

La figure 5-5 permet de comparer la couche Ti du revêtement Ti-TiN (c) au dépôt monocouche de Ti élaboré à 350 °C avec la cathode Isoflux (b). La texturation <0001> du film paraît plus importante sur la couche Ti du dépôt architecturé. De plus, la morphologie des grains devient davantage colonnaire. Ces changements peuvent être attribués à l'augmentation de la puissance de travail de 600 W à 900 W, qui a pour conséquence d'augmenter la température de substrat de 350 °C à 400 °C et l'épaisseur de 100 nm à 160 nm. Ceci modifie la microstructure [10] et l'orientation cristalline des grains [6].

Concernant la couche TiN du dépôt Ti-TiN, sa microstructure semble similaire au revêtement monocouche de TiN élaboré à 350°C avec la cathode Isoflux (a), ce qui peut être expliquée par une forte stabilité thermique du TiN par rapport au titane [11] : l'effet de l'augmentation de la

température de substrat de 350 °C à 400 °C est faible. Quelques changements peuvent cependant être notés. Dans le chapitre 4, il a été montré que le TiN élaboré sur le 316L présente une orientation préférentielle $\langle 001 \rangle$ à l'interface substrat/revêtement, comme l'atteste la figure 5-5.a (grains rouges à l'interface), indépendamment de l'orientation des grains du substrat. Sur le dépôt Ti-TiN, une hétéro-épitaxie entre le Ti et le TiN est mise en évidence puisque l'orientation cristalline de la couche de titane agit directement sur l'orientation du TiN : les grains Ti orientés $\langle 0001 \rangle$ (rouges) amènent à des grains TiN orientés $\langle 111 \rangle$ (bleus), tandis que les grains Ti orientés $\langle 30-35 \rangle$ (violet) conduisent à des grains TiN orientés $\langle 001 \rangle$. La figure 5-6 présente de manière schématique l'épitaxie ayant lieu entre le Ti hexagonal orienté $\langle 0001 \rangle$ et le TiN (de structure NaCl) orienté $\langle 111 \rangle$.

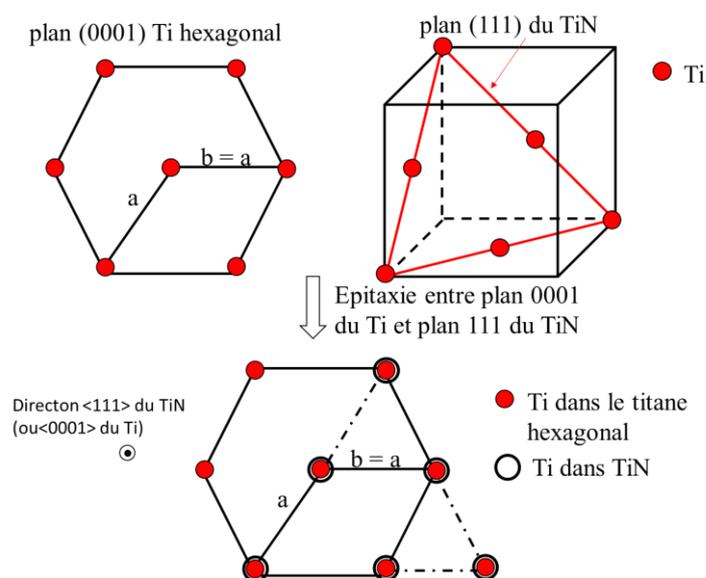


Figure 5-6 : représentation schématique de l'épitaxie entre le titane orienté dans la direction (0001) et le TiN orienté dans la direction (111).

En considérant les différents paramètres de maille ($a_{Ti} = 0,295$ nm, $c_{Ti} = 0,468$ nm, $a_{TiN} = 0,424$ nm), nous avons $2a_{Ti} = 0,59$ nm et $\sqrt{2}a_{TiN} = 0,599$ nm, ainsi $2a_{Ti} \approx \sqrt{2}a_{TiN}$. Le désaccord de réseau est donc très faible (1,5 %), ce qui semble confirmer la relation d'épitaxie entre Ti et TiN. Le tableau 5-1 suivant fait un bilan à l'issue des caractérisations (MET-ASTAR, EDX, DRX) des dépôts de Ti, TiN et Ti-TiN.

Tableau 5-1 : tableau récapitulatif des observations réalisés par MET-ASTAR sur les dépôts monocouches et multicouche de Ti, TiN et Ti-TiN.

Dépôt	Température (°C)	Cathode	Temps de dépôt (s)	Observations
Ti	350	Isoflux	100	Ti hexagonal, pas de diffusion
TiN	350	Isoflux	100	TiN, pas de diffusion
Ti	650	Isoflux	100	Phase de Laves + Ti cubique, diffusion des éléments Ni (25 %at.) Fe (10% at.) de manière préférentielle dans la phase de Laves
TiN	650	Isoflux	100	TiN, diffusion homogène du chrome dans le dépôt
Ti-TiN	400	Ugi 1	120	Ti hexagonal avec diffusion des éléments Ni (13 %at.) et Fe (6 %at.) (pas de phase de Laves) TiN, pas de diffusion

1.2.2 Etude microstructurale et chimique de l'architecture Ti-TiO_x

Comme dans le cas des revêtements de TiO_x monocouche, l'acquisition ASTAR est impossible à cause des grains nanométriques d'environ 10 nm qui nécessiteraient une lame FIB d'une épaisseur d'environ 30 nm (environ 3 fois la taille de grains) afin de déterminer précisément leur orientation cristalline. Celle-ci n'a pu être élaborée dans le cadre de cette thèse. L'analyse de la microstructure est donc réalisée par des images MET ou STEM en champ clair tandis que la composition chimique est obtenue à l'aide de cartographies EDX. La figure 5-7 présente une image en champ clair à fort grandissement du dépôt architecturé Ti-TiO_x et les cartographies EDX des éléments Ti, O, Fe, Cr et Ni.

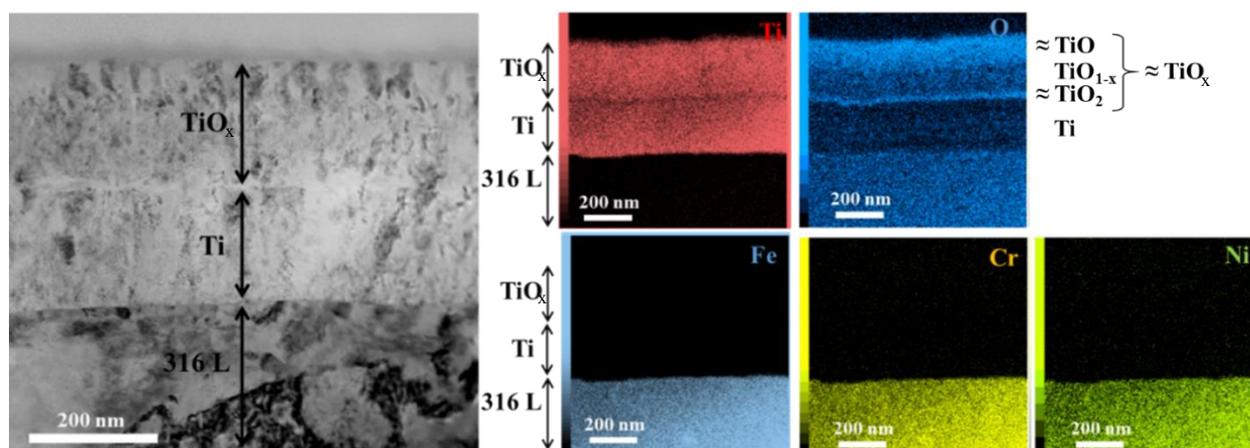


Figure 5-7 : à gauche, une image STEM acquise en champ clair à fort grandissement du revêtement architecturé Ti-Ti_xO. À droite, les cartographies EDX des éléments Ti, O, Fe, Cr et Ni du revêtement. (Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; P_{travail} = 900 W ; P_{Ar} = 5 mTorr ; φ_{O₂} = 2 sccm pour TiO_x ; V_a = 30 V)

Les couches de Ti et de TiO_x mesurent environ 200 nm d'épaisseur chacune. La couche Ti à l'interface métal/revêtement ne présente pas de diffusion des éléments du substrat malgré l'augmentation de la puissance de travail de 600 W à 900 W et l'augmentation de la température de travail de 350 °C à 400 °C, ce point est discuté par la suite.

Comme dans le cas du dépôt monocouche de TiO_x , une hétérogénéité du flux de dioxygène dans la cathode durant l'élaboration a donné lieu à un gradient de la teneur en oxygène dans l'épaisseur de la couche de TiO_x .

A l'interface Ti/ TiO_x , une couche interfaciale d'environ 10 nm riche en oxygène et appauvrie en titane semble être du TiO_2 . Le reste de la couche TiO_x est de structure complexe : les 100 premiers nanomètres situés à l'interface interne possèdent des grains d'environ 10 nm de diamètre et sont pauvres en oxygène. Le reste du dépôt situé à la surface externe possède une teneur en oxygène élevée (voir cartographie EDX de l'oxygène en bleu), d'environ 50% at. mettant en évidence une phase de type TiO_x avec des grains plus gros d'environ 30 nm de diamètre. Il n'est pas étonnant de retrouver une teneur en oxygène relativement faible (50% at. ou moins) car le dépôt a été réalisé dans le mode de pulvérisation métallique. Ces remarques sont donc similaires à celle réalisées dans le chapitre 4 sur le TiO_x monocouche.

Le dépôt dynamique architecturé Ti- TiO_x répond tout de même à nos attentes avec une coloration violette homogène, identique à celle du dépôt de TiO_x monocouche élaboré dans les mêmes conditions. Nous verrons par la suite les propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion de ces dépôts.

1.2.3 Etude microstructurale et chimique des revêtements skinpassés

Le procédé skinpass appliqué aux fils revêtus monocouches amène à un endommagement important des revêtements : fissuration des dépôts voire écaillage pour le revêtement de TiO_x .

Nous verrons par la suite que cet endommagement dégrade significativement la résistance à la corrosion des dépôts Ti et TiN, mais améliore celle des dépôts de TiO_x et Ti- TiO_x .

Pour cette raison nous nous intéressons particulièrement au dépôt Ti- TiO_x skinpassé et une étude microstructurale par MET a été réalisée. La figure 5-8 représente les images en champ clair d'un dépôt architecturé Ti- TiO_x skinpassé à faible grandissement (a) et à fort grandissement (b) et (c).

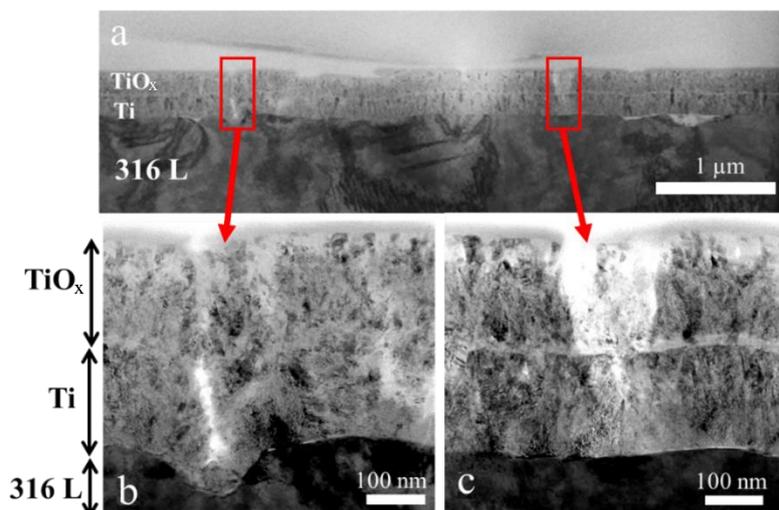


Figure 5-8 : images STEM en champ clair d'un dépôt architecturé Ti-TiO_x skinpassé (a) à faible grandissement et (b) à fort grandissement. L'image (b) met en évidence la fissuration des couches Ti et TiO_x et l'image (c) la fissuration de TiO_x seulement.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{O_2} = 2 \text{ sccm}$ pour TiO_x ; $V_a = 30 \text{ V}$)

Sur l'image (a), le dépôt est homogène et semble adhérent au substrat et aucun écaillage n'a été observé. La fissuration du revêtement est clairement visible sur les images à fort grandissement (b) et (c). Les fissures peuvent traverser seulement la couche TiO_x (c) ou bien les deux couches du revêtement (b). Dans tous les cas, les fissures ne se propagent pas dans le substrat en 316L. La microstructure du revêtement est identique à celle du dépôt Ti-TiO_x (non skinpassé), avec la présence de grains d'environ 30 nm de diamètre à l'extrême surface du dépôt TiO_x et des grains nanométriques dans l'épaisseur de la couche de TiO_x.

Les cartographies EDX du dépôt Ti-TiO_x skinpassé sont identiques à celle du dépôt Ti-TiO_x (non représentées) montrant que le skinpass n'affecte évidemment pas la composition chimique.

1.2.4 Résumé

La conception et l'utilisation de la cathode Ugi 1 a permis d'augmenter la puissance de travail de 600 W à 900 W et la vitesse de dépôt d'environ 60 nm/min à 80-100 nm/min, offrant un meilleur rendement du pilote PVD.

Ce sont ces conditions d'élaboration qui sont utilisées dans le chapitre 5, elles ne sont donc pas strictement identiques à celles du chapitre 4. En particulier, l'augmentation de la puissance de travail amène à une hausse de la température d'environ 50 °C malgré la polarisation des anodes à 30 V : l'augmentation du flux ionique et électronique sur le substrat amène inéluctablement à

une température accrue [12] qui atteint alors 400 °C. De plus, le temps de dépôt est plus long avec la cathode Ugi1 (120 secondes, contre 100 secondes avec Isoflux), en particulier dans le cadre des dépôts multicouches où il y a au moins deux passages à haute température.

Ce changement de température de 350 °C à 400 °C a un effet considérable sur le dépôt architecturé Ti-TiN avec la diffusion des éléments du substrat Ni et Fe, sans formation de phase intermétallique.

La diffusion des éléments Fe et Ni est favorisée dans le Ti- α du fait des coefficients de diffusion élevés contrairement au Cr qui diffuse peu dans Ti- α . De cette manière, la couche de Ti assure le rôle de barrière de diffusion du chrome entre le substrat et TiN. Ceci empêche la diffusion du chrome dans le TiN, malgré un coefficient de diffusion élevé du Cr dans TiN. De surcroît, le temps de dépôt est certainement également insuffisant pour permettre aux éléments de diffuser dans la seconde couche à 400 °C.

Le dépôt architecturé Ti-TiO_x n'est pas affecté par ce changement de température et aucune diffusion des éléments du substrat n'a été observée. Ce résultat est étonnant car la couche de Ti ayant servi à faire les dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x est identique. Ce résultat laisse penser que les conditions d'élaboration dans la chambre de dépôt ont dû être différentes. Deux hypothèses peuvent expliquer cela :

- malgré des puissances de travail identiques, le couple intensité-tension a pu être différent, amenant à des conditions de plasma légèrement différentes.
- la température du fil entre les dépôts successifs n'est pas contrôlée, et il est possible que les conditions d'élaboration, à ce niveau, aient été différentes entre les dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x, malgré nos précautions.
- enfin, la température mesurée par le pyromètre a pu être faussée par un coefficient de réflexion différent sur TiN et TiO_x.

Quoi qu'il en soit, il existe dans un procédé industriel tel que celui-ci une grande versatilité pour élaborer des films minces. En conséquence, ne pas dépasser la température de travail de 350 °C pour les dépôts de titane est indispensable si l'on souhaite empêcher la diffusion des éléments du substrat (l'effet de celle-ci sur les propriétés d'usages des surfaces revêtues n'ayant pas été étudié). Cela met en évidence que le contrôle de la température de substrat avec seulement deux anodes auxiliaires est insuffisant avec une puissance de travail de 900 W et une vitesse de défilement du fil de 2 mm/s.

Les résultats MET-ASTAR permettent une détermination complète de la structure et de l'orientation de chaque grain du revêtement architecturé lorsque la taille de grains mesure environ un tiers de l'épaisseur de lame mince.

L'augmentation de l'épaisseur des couches de 100 nm à environ 180 nm favorise la croissance colonnaire des dépôts, retrouvée sur les couches de Ti et de TiN. Comme souvent rapporté dans la littérature [13], les grains dans l'épaisseur du dépôt TiN sont colonnaires et orientés préférentiellement selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Cependant, des changements importants à l'interface interne de la couche TiN sont observés : dans le chapitre 4, le dépôt monocouche TiN déposé directement sur l'acier inoxydable présente une orientation préférentielle des grains $\langle 001 \rangle$ à l'interface substrat/TiN, pour des raisons cinétiques [14].

Dans le cadre des dépôts architecturés Ti-TiN, l'orientation préférentielle de la couche de TiN élaboré sur la couche de Ti est dirigée par l'hétéro-épitaxie présente entre ces deux couches. Ainsi, comme le montre la figure 5-5, le TiN élaboré sur un grain Ti orienté $\langle 0001 \rangle$ présente une orientation $\langle 111 \rangle$ tandis que les grains de Ti orientés $\langle 30-35 \rangle$ donnent lieu à des grains TiN $\langle 001 \rangle$. L'orientation des grains de TiN à l'interface interne est significativement modifiée.

L'acquisition ASTAR n'a pu être réalisée sur les dépôts architecturés Ti-TiO_x, du fait de la taille des grains d'environ 10 nm de diamètre, significativement inférieure à l'épaisseur de la lame FIB. De ce fait, l'étude de la microstructure du dépôt architecturé Ti-TiO_x a été faite à l'aide de micrographie MET en champ clair et des cartographies EDX obtenues par caractérisation MET.

Une couche inter faciale de TiO₂ est présente à l'interface Ti/TiO_x. A ce stade, il est difficile de savoir si la présence de TiO₂ à l'interface Ti/TiO_x est bénéfique ou néfaste d'un point de vue de la durabilité chimique et mécanique du revêtement, ce qui sera étudié par la suite. Quoiqu'il en soit, aucun écaillage n'a été observé sur les différentes micrographies MEB et MET réalisées au cours de cette étude.

Comme pour le dépôt TiO_x monocouche étudié dans le chapitre 4, la couche d'oxyde de titane est de nature complexe et peut être décrite selon deux sous-couches : les 100 premiers nanomètres à l'interface interne présentent une teneur en oxygène très faible (inférieure à 50% at.) tandis que les 100 nm à l'interface externe possèdent une teneur en oxygène d'environ 50% atomique.

Cette couche complexe d'oxyde de titane peut être expliquée par les conditions d'élaboration, en particulier par une injection des gaz asymétrique dans la cathode Ugi 1. Le cœur du travail de

cette thèse est l'élaboration et la caractérisation des dépôts de type nitrure de titane et nous voyons ici que l'élaboration des dépôts de TiO_x est encore à améliorer, en particulier en homogénéisant l'injection des gaz et les conditions de plasma le long de la cathode.

Enfin l'étude des dépôts architecturés Ti- TiO_x skinpassés a montré que la composition chimique et la microstructure du revêtement sont inchangées après skinpass. Cependant, celui-ci endommage le film et de nombreuses fissures sont observées dans les couches de Ti et de TiO_x .

1.2.5 Conclusion

Des films minces architecturés ont été élaborés sur un fil cylindrique en acier inoxydable 316L en mouvement à l'aide du magnétron à géométrie inversée Ugi 1. Les caractérisations microstructurales réalisées dans cette partie mettent en évidence que ces dépôts architecturés ne sont pas simplement l'empilement des dépôts monocouches étudiés dans le chapitre 4.

L'utilisation d'une puissance de travail plus élevée permet l'élaboration de couches d'environ 200 nm. A 900 W, une augmentation de la température de travail de 350 °C à 400 °C est constatée ce qui peut provoquer la diffusion d'éléments du substrat dans les dépôts titane, malgré une polarisation des anodes auxiliaires à 30 V. Malgré la diffusion des éléments du substrat vers les revêtements, aucune phase de type intermétallique n'a été observée.

Il a été démontré sur les dépôts Ti-TiN que l'intercouche de Ti influence fortement l'orientation de la couche TiN au niveau de l'interface Ti/TiN. En particulier, une relation d'hétéro-épitaxie est mise en évidence entre le TiN et le Ti sur les cartographies ASTAR, ce qui peut amener à de nouvelles propriétés physico-chimiques, comme une adhérence accrue.

Dans la partie I.1, il a été montré que l'architecture des dépôts a un effet important sur leur morphologie (épaisseur, porosité, fissure). Cependant, l'architecture favorise aussi des changements plus fins, en particulier de la microstructure, de l'orientation cristalline et de la composition chimique des revêtements. Ce sont l'ensemble de ces propriétés qui vont alors influencer les propriétés d'usage des revêtements, en particulier la résistance à la corrosion.

II. Résistance à la corrosion des revêtements.

Comme dans le chapitre 4, une étude préliminaire a été réalisée avec l'essai du brouillard salin suivie par une étude plus fine de la résistance à la corrosion utilisant deux méthodes électrochimiques distinctes : la détermination du potentiel de piqûre et l'analyse des piqûres métastables à potentiel statique. Rappelons que l'architecture des dépôts a pour objectif

principal d'améliorer la résistance à la corrosion des revêtements, en particulier en diminuant la densité de porosité.

Les échantillons étudiés sont ceux présentés dans la partie I de ce chapitre :

- les dépôts multicouches TiN, de 2, 4 et 8 couches indiqués « 2x TiN », « 4x TiN » et « 8x TiN »
- les dépôts bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x
- les dépôts monocouches et bicouches skin passés, indiqués « SP »

Ces dépôts sont toujours élaborés avec la cathode Ugi 1 avec une puissance de 900 W et une polarisation des anodes auxiliaires de 30 V.

II.1. Etude préliminaire : essai « brouillard salin »

L'essai du brouillard salin a été réalisé sur les revêtements architecturés pour une durée de 1500 heures. Les échantillons utilisés dans cet essai mesurent environ 10 cm de longueur, ce qui équivaut à une surface revêtue d'environ 6 cm² au brouillard salin. Il a été mis en évidence, sur l'ensemble des revêtements monocouches et architecturés étudié dans ce travail de thèse que seul le revêtement TiN 8 couches (8x TiN) présente des produits de corrosion, visibles sur la figure 5-9, après 24 heures dans le brouillard salin.



Figure 5-9 : photographies des revêtements TiN 1, 2, 4 après 1500 heures dans le brouillard salin et TiN 8 couches après 24h. Des produits de corrosion sont visibles dans la zone encadrée en rouge. (Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique TiN ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $\phi_{N_2} = 1,2 \text{ sccm}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Tous les autres revêtements ne présentent aucune corrosion après 1500 heures dans le brouillard salin, ce qui atteste une bonne résistance à la corrosion dans ce test.

Il convient de se demander si le résultat du dépôt 8 couches est reproductible et représentatif de la résistance à la corrosion du dépôt. L'essai du brouillard salin n'étant fait qu'une seule fois, ce résultat sera appuyé par la suite avec les tests électrochimiques.

Pour aller plus loin, il est nécessaire d'utiliser des méthodes électrochimiques plus discriminantes sur les dépôts de TiN et de TiO_x architecturés.

II.2. Essais électrochimiques des dépôts TiN architecturés

Cette première partie est consacrée au résultat sur les dépôts TiN architecturés, puis dans une seconde partie les dépôts TiO_x architecturés seront étudiés.

II.2.1 Détermination du potentiel de piqûre

Chaque potentiel de piqûre est déterminé en réalisant 3 essais identiques pour un même type d'échantillon.

La résistance à la corrosion évaluée au travers du potentiel de piqûre est présentée au niveau de la figure 5-10 pour les échantillons TiN architecturés, c'est-à-dire les dépôts TiN multicouches, les dépôts Ti-TiN et les dépôts skinpassés.

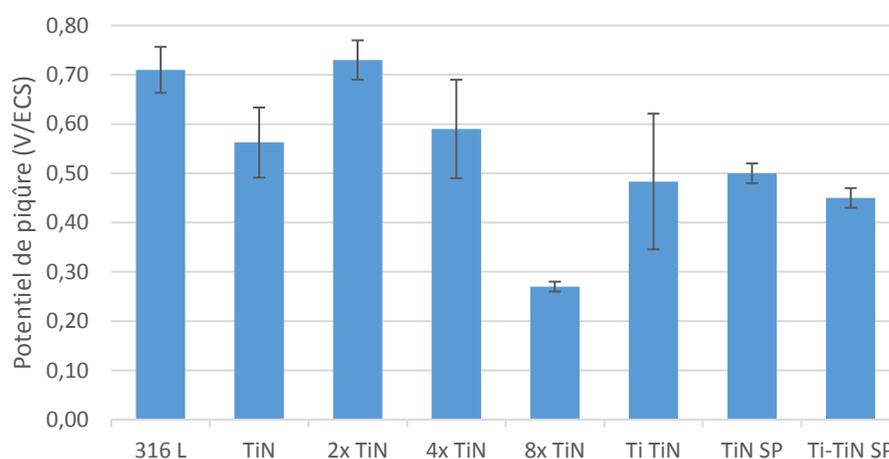


Figure 5-10 : potentiels de piqûre des revêtements architecturés de TiN déterminés dans une solution NaCl 0,035 mol/L, 25 °C, pH 6,6.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Comme dans le chapitre 4, le fil non revêtu possède un potentiel de piqûre d'environ 0,70 V/ECS tandis que le dépôt TiN monocouche a un potentiel de piqûre de 0,55 V/ECS.

Le dépôt TiN 8 couches (8x TiN) a des performances significativement inférieures aux autres échantillons avec un potentiel de piqûre d'environ $0,27 V_{ECS}$. Ce résultat est en accord avec l'essai du brouillard salin où l'échantillon 8x TiN présente une forte oxydation après 24h d'exposition au brouillard salin.

Les dépôts multicouches 2x TiN et 4x TiN ont des performances proches du dépôt monocouche TiN et du substrat 316L non revêtu. Compte-tenu de la dispersion des résultats, il est difficile de déterminer une réelle tendance entre ces différents échantillons ; mais l'augmentation du nombre de couches ne semble pas augmenter la résistance à la corrosion.

L'architecture Ti-TiN a des performances significativement inférieures au substrat non revêtu et au dépôt TiN monocouche, avec un potentiel de piqûre d'environ $0,48 V_{ECS}$. De même, les dépôts TiN et Ti-TiN skinpassés présentent des potentiels de piqûre plus faibles que leur équivalent sans skinpass, avec des potentiels de piqûres respectifs de $0,50 V_{ECS}$ et $0,45 V_{ECS}$. Ces différentes architectures tendent donc globalement à diminuer la résistance à la corrosion des dépôts TiN.

Un classement de l'efficacité des dépôts architecturés TiN en termes de résistance à la corrosion par piqûre stable peut être déterminé :

8x TiN << **Ti-TiN** \approx **TiN SP** \approx **Ti-TiN SP** < **TiN** \approx **4x TiN** < **2x TiN** \approx **316L**

II.2.2 Etude des piqûres métastables

L'étude des piqûres métastables a aussi été utilisée pour caractériser les échantillons TiN architecturés. Le nombre d'évènements transitoires pendant 14 h ainsi que la charge totale associée à l'ensemble de ces piqûres métastables sont déterminés pour chaque échantillon.

La figure 5-11 représente le nombre de piqûres métastables et la charge totale pour les échantillons TiN architecturés. Les échantillons 8x TiN et Ti-TiN subissent un phénomène de piqûration stable au cours de l'essai et ne sont donc pas représentés sur la figure 5-11.

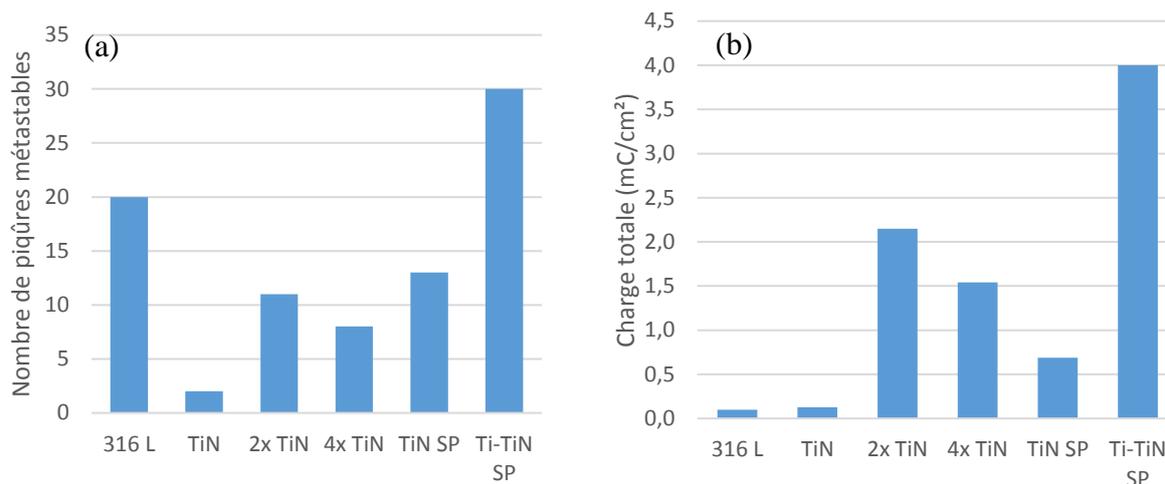


Figure 5-11 : (a) nombre de piqûres métastables et (b) la charge totale des revêtements architecturés de TiN, dans une solution NaCl 0,035 mol/L, 25 °C, pH 6,6 pendant 14h, avec un potentiel constant de 400 mV/ECS.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

L'acier non revêtu et les échantillons skinpassés TiN SP et Ti-TiN SP présentent le plus grand nombre de piqûres métastables avec 13 évènements ou plus. Les échantillons TiN multicouches 2x TiN et 4x TiN ont subi un nombre intermédiaire d'évènements avec respectivement 11 et 8 piqûres métastables tandis que le dépôt TiN monocouche n'en compte que 2.

La charge totale sur l'ensemble des piqûres métastable des échantillons 316L et TiN monocouche est particulièrement faible, d'environ 0,15 mC. Une charge totale de 0,69 mC/cm² est mesurée sur l'échantillon de TiN SP. Les échantillons architecturés 2x TiN, 4x TiN et Ti-TiN SP présentent une charge élevée supérieure à 1,5 mC/cm².

Sur l'échantillon 316 L, un nombre d'évènements supérieurs par rapport aux échantillons 2x TiN et 4x TiN est observé. Cependant la charge totale est significativement supérieure sur ces revêtements architecturés, ce qui indique beaucoup de sites d'amorçage, mais peu nocif.

Finalement en considérant ces deux paramètres - i.e. le nombre d'évènement et la charge totale - le classement suivant peut être réalisé :

$$8x \text{ TiN} - \text{Ti-TiN} \ll 2x \text{ TiN} \approx 4x \text{ TiN} \approx \text{Ti-TiN SP} < \text{TiN SP} < \text{TiN} \approx 316L$$

II.3. Essais électrochimiques des dépôts TiO_x architecturés

II.3.1 Détermination du potentiel de piqûre

Les potentiels de piqûres des revêtements de Ti-TiO_x , de TiO_x SP (skinpassé) et de Ti-TiO_x SP sont représentés dans la figure 5-12 et sont comparés à ceux du 316L de $0,70\text{V}_{\text{ECS}}$ et du TiO_x d'environ $0,2\text{V}_{\text{ECS}}$.

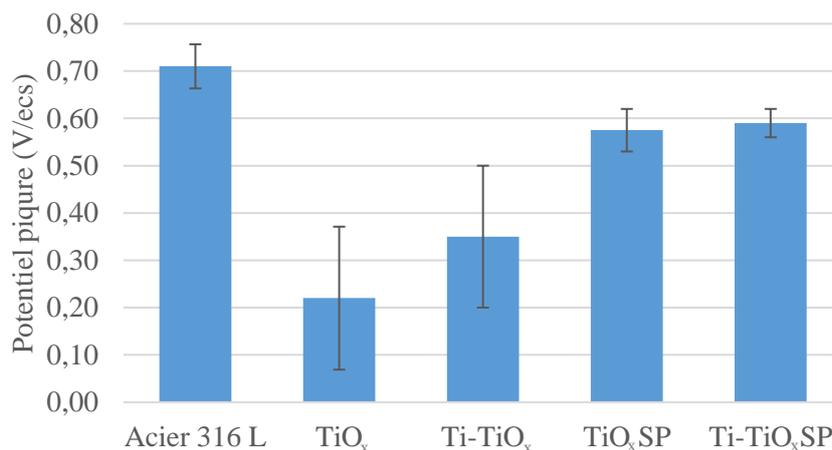


Figure 5-12 : potentiels de piqûres stables des revêtements architecturés de TiO_x déterminés dans une solution NaCl $0,035 \text{ mol/L}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 6,6.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{\text{travail}} = 900 \text{ W}$; $P_{\text{Ar}} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Le revêtement architecturé Ti-TiO_x , présente un potentiel de piqûre d'environ $0,35 \text{ V}_{\text{ECS}}$, ce qui induit des performances significativement supérieures au dépôt de TiO_x monocouche vis-à-vis de la corrosion. De même, le potentiel de piqûre des dépôts architecturés skinpassés TiO_x SP et Ti-TiO_x SP (environ $0,58\text{V}_{\text{ECS}}$) est significativement amélioré et proche (bien qu'inférieur) aux valeurs obtenues pour le 316L. Ce résultat peut sembler étonnant par rapport à ceux obtenus sur les dépôts skin passés TiN , où une diminution des performances est constatée. Comme nous en discuterons par la suite, la fissuration du revêtement avec le skinpass peut diminuer les effets néfastes de couplages galvaniques et de micro-cavernes moins importants, ce qui modifie la résistance à la corrosion.

Finalement, l'architecturation et le skinpass des dépôts TiO_x donne des meilleurs résultats en termes de résistance à la corrosion. Le classement suivant est obtenu :



II.3.2 Etude des piqûres métastables

La figure 5-13 représente le nombre de piqûres métastables et la charge totale associée des revêtements TiO_x SP et Ti-TiO_x SP. Les revêtements de TiO_x et de Ti-TiO_x subissent de la piqûration stable au cours de l'essai et ne sont donc pas représentés.

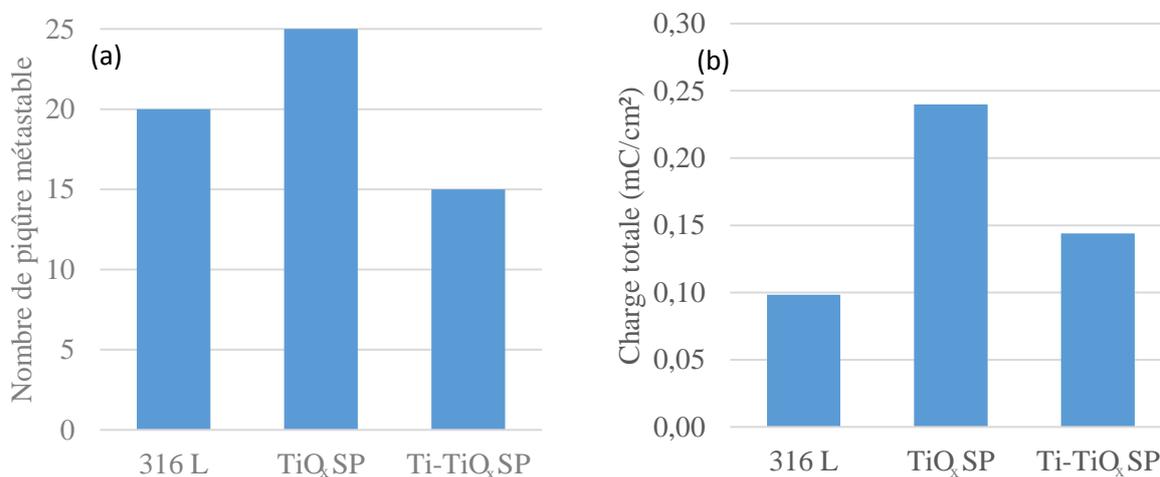


Figure 5-13 : (a) nombre de piqûre métastable ainsi que (b) la charge totale associée des revêtements architecturés de TiO_x , dans une solution NaCl 0,035 mol/L, 25 °C, pH 6,6 pendant 14h, avec un potentiel constant de 400 mV/ECS.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{\text{travail}} = 900$ W ; $P_{\text{Ar}} = 5$ mTorr ; $V_a = 30$ V)

Le nombre de piqûres métastables de l'échantillon architecturé TiO_x SP est de 25. 15 évènements sont observés sur le revêtement Ti-TiO_x SP, c'est-à-dire un nombre d'évènements similaire au substrat non revêtu.

La charge totale mesurée sur l'ensemble des piqûres métastable de l'échantillon TiO_x SP et Ti-TiO_x SP est comparable à celle de l'acier non revêtu avec une charge totale pour ces trois échantillons d'environ 0,20 mC/cm².

Aussi bien sur le nombre d'évènements que sur leur charge totale, ces revêtements architecturés ont des performances très similaires au substrat non revêtu et très supérieur au dépôt TiO_x non skinpassé. Le classement suivant peut être réalisé :

$$\text{TiO}_x \text{ et } \text{Ti-TiO}_x \ll \text{Ti-TiO}_x \text{ SP} \approx \text{TiO}_x \text{ SP} \approx \text{316L}$$

II.4. Discussion

L'essai au brouillard salin a montré que les revêtements architecturés TiN et TiO_x présentent une très bonne résistance à la corrosion dans un milieu agressif proche des conditions réelles d'utilisation, à l'exception du revêtement 8x TiN où une importante corrosion a été observée.

Pour étudier plus finement la résistance à la corrosion de chacun de ces revêtements, l'étude des piqûres stables et métastables a été réalisée sur les dépôts architecturés TiN et TiO_x. L'effet de l'architecture sur les dépôts de TiN et de TiO_x est très différent et ces dépôts sont discutés séparément.

La détermination des potentiels de piqûre des échantillons TiN architecturés montrent que leur résistance à la corrosion est soit équivalente à un dépôt TiN monocouche (pour les échantillons multicouches 2x TiN, 4x TiN), soit inférieure pour les échantillons Ti-TiN et 8x TiN. En particulier, l'échantillon 8x TiN présente un potentiel de piqûre très inférieur (0,27 V_{ECS}), en accord avec les résultats du test du brouillard salin où seul l'échantillon 8x TiN présente des produits de corrosion.

L'étude de la piqûration métastable des dépôts TiN architecturés confirme les résultats précédents et globalement, l'architecture des dépôts TiN amène à une réduction de la résistance à la corrosion.

Cette dégradation de la résistance à la corrosion avec l'architecture peut sembler surprenante car les dépôts multicouches et bicouches sont rapportés dans la littérature [3,4] comme améliorant celle-ci: la limitation de croissance colonnaire et l'augmentation de l'épaisseur du dépôt sont rapportées pour en effet diminuer la présence de porosités ouvertes, responsables de la corrosion. Une amélioration significative devrait être attendue.

Cependant, dans le cadre de cette étude, les revêtements architecturés présentent des porosités/fissures mises en évidence par microscopie électronique sur les dépôts multicouches et Ti-TiN (figure 5-1 et figure 5-2) et des fissures sur les échantillons skinpassés (figure 5-3) qui peuvent augmenter la densité de porosité ouvertes.

De plus la structure colonnaire des dépôts du chapitre 5 est accentuée à cause de la température de substrat de 400 °C (contre 350 °C pour les dépôts monocouches du chapitre 4). En particulier, nous avons vu sur la figure 5-5 que la couche de Ti du dépôt Ti-TiN possède une structure colonnaire (contre une structure équiaxe à 350 °C). De plus, ces colonnes se prolongent dans la couche TiN en raison de la relation d'hétéro-épitaxie entre ces deux couches. Ceci laisse penser

que des porosités inter colonnaires sont présentes malgré l'augmentation de l'épaisseur des dépôts et leur architecturation bicouche ou multicouche.

Enfin, il a été mis en évidence que la couche de Ti du dépôt Ti-TiN est sujette à la diffusion des éléments Fe et Ni, provenant du substrat. La composition au sein des porosités ouvertes joue un rôle majeur sur la résistance à la corrosion [16] et la modification de la couche de Ti pourrait contribuer à la dégradation des propriétés protectrices de la couche barrière. Il serait intéressant de réaliser un dépôt Ti-TiN à plus basse température, de manière à empêcher la diffusion des éléments du substrat et déterminer l'effet de celle-ci sur la résistance à la corrosion.

La composition [16], la morphologie [17] et la densité de porosités ouvertes [1] sont trois paramètres majeurs en ce qui concerne la résistance à la corrosion des revêtements : dans notre cas, il semblerait que ces paramètres évoluent dans le sens de la dégradation de la durabilité chimique lors de l'architecturation des dépôts de TiN.

Pour aller plus loin, il est intéressant de traiter ces paramètres séparément, en particulier l'effet de la morphologie et de la densité des porosités ouvertes dans les dépôts de TiN.

Les observations microscopiques ont clairement montré les très nombreuses fissures traversantes des dépôts skinpassés, contrairement aux dépôts multicouches et bicouches qui présentent des porosités inter colonnaires nanométriques. Autrement dit, la densité de porosités ouvertes est significativement supérieure dans le cas des dépôts skinpassés, par rapport aux dépôts multicouches non skinpassés.

En comparant le dépôt monocouche non skinpassé et skinpassé, nous observons que le skinpass engendre une baisse de la résistance à la corrosion ($TiN\ SP < TiN$) ; en effet il est constaté :

- une augmentation significative du nombre de piqûres métastables. Par exemple, le dépôt TiN monocouche subit 2 évènements en 14 heures alors que le TiN skinpassé en subit 15. Le nombre d'évènement semble relié au nombre de site d'amorçage et donc à la densité de porosité ouverte.
- une augmentation de la charge totale piqûres métastables
- une diminution de potentiel de piqûre stable

Il est cependant intéressant de constater que la résistance à la corrosion de l'échantillon TiN SP semble supérieure aux échantillons multicouches et bicouches non skinpassés. En effet :

- Le potentiel de piqûre stable de l'échantillon TiN SP est supérieur à ceux de l'échantillon 8x TiN et Ti-TiN.

- L'échantillon TiN SP n'amorce pas de piqûre stable lors l'étude des piqûres métastables contrairement aux échantillons 8x TiN et Ti-TiN.
- Malgré un nombre plus important d'évènements, l'échantillon TiN SP présente une charge totale (et moyenne) nettement inférieure à celles des échantillons multicouches 2x TiN et 4x TiN (les échantillons 8x TiN et Ti-TiN amorcent une piqûre stable).

Nous pouvons en déduire que la gravité des piqûres métastables sur les échantillons multicouches est plus importante que sur l'échantillon skinpassé.

Ceci met en évidence un effet important de la taille des porosités ouvertes, en plus de l'effet de la densité bien connu : les porosités nanométriques rencontrées sur les dépôts bicouches et multicouches semblent plus néfastes que les fissures micrométriques dues au skinpass. Il est probable que les fissures traversantes formées lors du skinpass provoquent des phénomènes de micro-cavernes et des couplages galvaniques moins agressifs que dans les porosités inter colonnaires.

Ceci laisse penser que la fissuration quasi inévitable du film de TiN, très fragile, lors de son utilisation, ne pourrait avoir qu'un effet relativement faible sur la résistance à la corrosion de la surface revêtue, malgré une hausse importante de la densité de porosité. A lui seul, ce dernier paramètre n'est pas suffisant pour déduire la résistance à la corrosion des revêtements de TiN et il est indispensable de prendre en compte la taille des porosités, en particulier la présence ou non de porosités inter colonnaires.

L'architecture des dépôts de TiO_x amènent à des résultats très différents par rapport aux dépôts de TiN. En effet, la résistance à la corrosion est significativement améliorée avec l'architecture des dépôts de TiO_x .

Le potentiel de piqûre du TiO_x monocouche (non architecturé) est de $0,22V_{ECS}$, de $0,35V_{ECS}$ pour un dépôt Ti- TiO_x et d'environ $0,60V_{ECS}$ pour les dépôts TiO_x SP et Ti- TiO_x SP. Ces dernières valeurs sont alors proches de celle du substrat non revêtu où un potentiel de piqûre de $0,70V_{ECS}$ est déterminé.

Cette amélioration de la résistance à la corrosion avec l'architecture des dépôts est confirmée par l'étude des piqûres métastables. Les revêtements TiO_x SP et Ti- TiO_x SP présentent un nombre d'évènements et une charge totale similaire à l'acier inoxydable 316L, c'est-à-dire des performances très nettement supérieures au dépôt de TiO_x monocouche.

Pour les dépôts non skinpassés, l'architecture Ti-TiO_x est composée de 2 couches visiblement denses au MEB, et qui pourrait limiter les porosités inter granulaires nanométriques. De plus, contrairement au dépôt Ti-TiN, l'intercouche de Ti ne présente pas de diffusion de Ni et Fe.

Ces deux différences par rapport au dépôt TiO_x pourrait être à l'origine de la légère hausse de la résistance à la corrosion (augmentation du potentiel de piqûre de 0,22 V_{ECS} pour TiO_x à 0,35V_{ECS} pour Ti-TiO_x).

C'est indéniablement les dépôts TiO_x et Ti-TiO_x skinpassés qui présentent la meilleure résistance à la corrosion. Il a été montré que ces dépôts sont fortement endommagés avec la présence de fissurations transversales et donc de larges porosités ouvertes dans les revêtements. Comme dans le cas des dépôts de TiN, la densité de porosité ouverte, souvent utilisé pour prédire la résistance à la corrosion d'un dépôt, est insuffisante à elle seule et ne peut expliquer ce résultat.

Il est pour l'instant difficile de comprendre l'amélioration significative de la résistance à la corrosion des dépôts de TiO_x après un skinpass mais, à l'instar des dépôts TiN architecturés, il est probable que la taille micrométrique des porosités ouvertes sur les dépôts skinpassés joue un rôle positif sur les effets de micro-caverne et de couplage galvanique (en particulier sur le rapport des surfaces anodiques et cathodiques) par rapport au dépôt non skinpassé.

De toute évidence, ces résultats mettent en évidence des mécanismes de résistance à la corrosion des dépôts de TiN et de TiO_x différents et des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre en détail ces mécanismes.

II.5. Conclusion

L'architecture des dépôts TiN les rend moins résistants à la corrosion qu'un dépôt monocouche non architecturé. En cause, les porosités ouvertes inter colonnaires au sein des dépôts architecturés qui provoquent la formation de micro-cavernes et augmentent localement l'agressivité de l'électrolyte.

Le classement suivant peut être établi concernant les dépôts TiN :

Multicouches et bicouche Ti-TiN < TiN skinpassés < monocouche TiN ≈ 316L

Les dépôts TiO_x architecturés présentent une résistance à la corrosion accrue par rapport au TiO_x monocouche. Compte-tenu du peu de littérature sur les revêtements de TiO_x, il est difficile de déduire les mécanismes de résistance à la corrosion à partir de cette étude. Néanmoins, la présence de fissures traversantes, dans notre cas induites par le skinpass, améliore la résistance

à la corrosion, qui devient équivalente à celle du 316L. Finalement, le classement suivant a pu être établi :



Ces deux classements montrent qu'aussi bien pour les dépôts TiO_x ou TiN , une architecturation optimale a été déterminée cas par cas, de façon séparée pour les dépôts de TiN ou de TiO_x , et de manière à atteindre des performances de résistance à la corrosion élevées, équivalentes à celle du substrat non revêtu en 316 L.

Les revêtements de TiN monocouche, non skinpassé, étudiés de manière approfondie dans le chapitre 4, présentent une meilleure résistance à la corrosion que les dépôts architecturés TiN .

Des dépôts architecturés TiO_x , ce sont les architectures TiO_x SP et Ti-TiO_x SP qui sont les plus durables chimiquement.

Finalement les dépôts optima sont les suivants :



A condition d'une durabilité mécanique suffisante, la fonctionnalisation de surfaces d'acier inoxydable par des films minces de TiN et de TiO_x peut être réalisée sans compromettre la résistance à la corrosion du substrat en 316L. Il est donc crucial de s'intéresser maintenant à la durabilité mécanique de ces échantillons revêtus.

III. Durabilité mécanique des dépôts architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x

Dans le chapitre 4, il a été montré que la traction in-situ sous MEB est une méthode adaptée pour étudier la durabilité mécanique de revêtements élaborés par PVD sur des fils : elle permet d'obtenir des caractéristiques mécaniques importantes des revêtements telles que la ténacité et l'énergie d'adhérence. Il a été démontré que les dépôts de TiN et de TiO_x présentent des valeurs de ténacité relativement faibles, en accord avec un comportement fragile connu de ces matériaux. L'adhérence des dépôts de nitrure de titane est élevée, supérieure à 82 J/m^2 alors que l'adhérence du dépôt de TiO_x est inférieure à 10 J/m^2 , ce qui indique une moins bonne adhérence de ce revêtement sur l'acier inoxydable [18].

Dans l'étude bibliographique, nous avons vu que l'ajout d'une couche intermédiaire de titane peut augmenter significativement l'adhérence des films minces et leur durabilité mécanique [19]. C'est pourquoi l'adhérence et la ténacité des dépôts architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x sont étudiés.

La morphologie des revêtements au cours de l'essai de traction est étudiée qualitativement puis une détermination quantitative de la ténacité et de l'énergie d'adhérence des différents revêtements ont été effectuées.

III.1. Étude morphologique des revêtements au cours des essais de traction in-situ

La figure 5-14 représente les images MEB réalisées au cours de l'essai de traction in-situ sur le fil revêtu Ti-TiN.

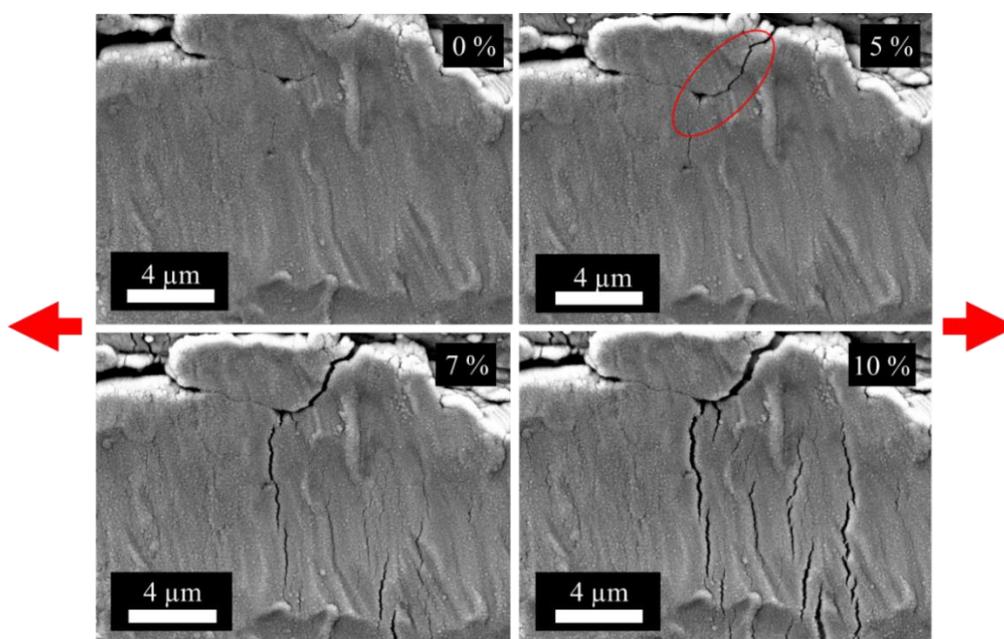


Figure 5-14 : images MEB-SE pour différentes déformations au cours de l'essai de traction in-situ sur un fil revêtu d'un dépôt architecturé Ti-TiN. Les flèches rouges indiquent la direction de traction. Pour une déformation globale de l'éprouvette de 8%, la fissuration du film a lieu dans la zone encadrée en rouge.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

Pour rappel, nos fils rugueux amènent à un champ de déformation hétérogène à leur surface, ce qui se traduit par une différence significative entre la déformation globale de l'échantillon et la déformation locale de la zone de travail. Pour résoudre ce problème, la déformation locale est déterminée par traitement d'images locales.

La déformation globale de l'échantillon est indiquée, variant de 0 % à 10 %. La première fissuration du film sur la zone étudiée se produit pour une déformation globale de 5 %, c'est-à-

dire une déformation locale de 2,5 % comme le montre la figure 5-15. L'essai de traction est interrompu pour une déformation globale de 11 % équivalent à une déformation locale d'environ 4,5 %. Aucun écaillage n'est observé au cours de l'essai de traction.

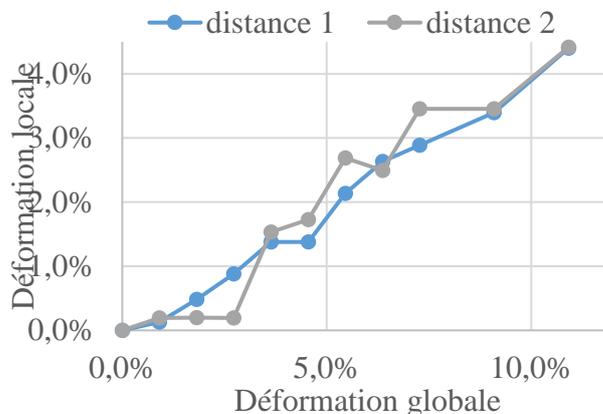


Figure 5-15 : la déformation locale de la zone de travail du revêtement Ti-TiN en fonction de la déformation globale de l'éprouvette pour chacune des distances caractéristiques.

La figure 5-16 représente les images MEB réalisées au cours de l'essai de traction in-situ sur l'échantillon revêtu Ti-TiO_x.

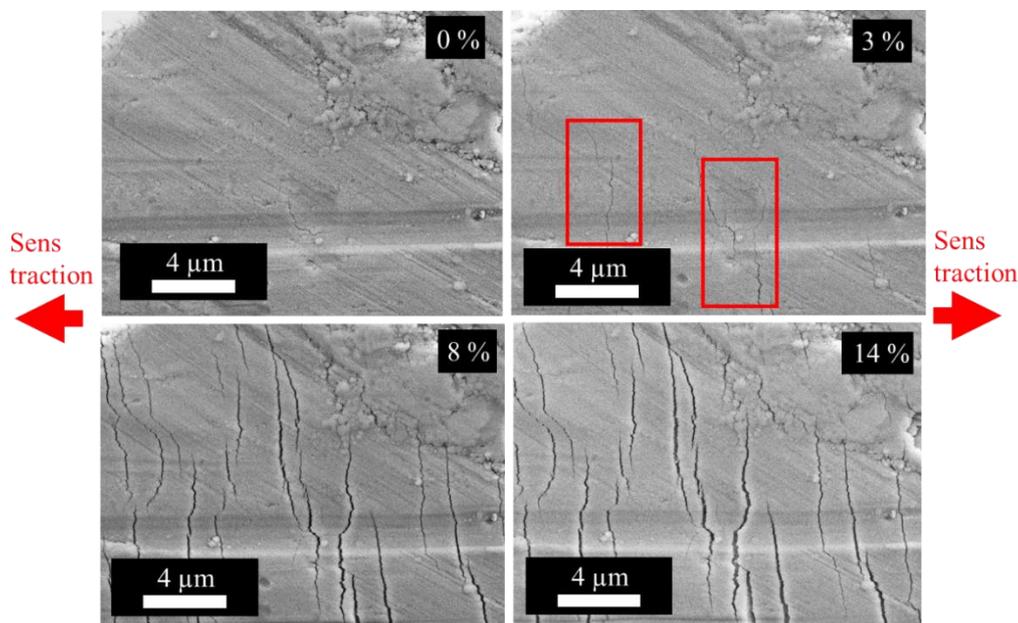


Figure 5-16 : images MEB-SE pour différentes déformations au cours de l'essai de traction In-situ sur un fil revêtu d'un dépôt architectural Ti-TiO_x. Les flèches rouges indiquent la direction de traction. Pour une déformation globale de l'éprouvette de 8%, la fissuration du film a lieu dans la zone encadrée en rouge.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

La déformation globale de l'échantillon varie de 0 % à 17% ce qui fait varier la déformation locale de 0 % à 4,2 % (figure 5-17). La première fissuration du film sur la zone étudiée se produit pour une déformation globale de 3%, c'est-à-dire une déformation locale de 1,5%. L'essai de traction est interrompu pour une déformation globale de 14% équivalent une déformation locale d'environ 4,2%. Pour cette déformation, l'écaillage du revêtement a été observé (figure 5-18).

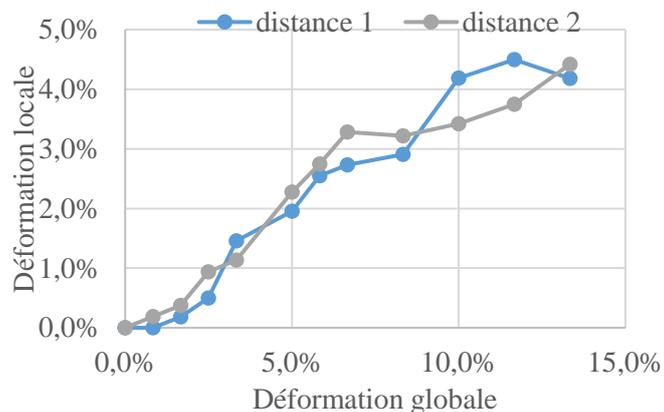


Figure 5-17 : la déformation locale de la zone de travail du revêtement Ti-TiO_x en fonction de la déformation globale de l'éprouvette pour chacune des distances caractéristiques.

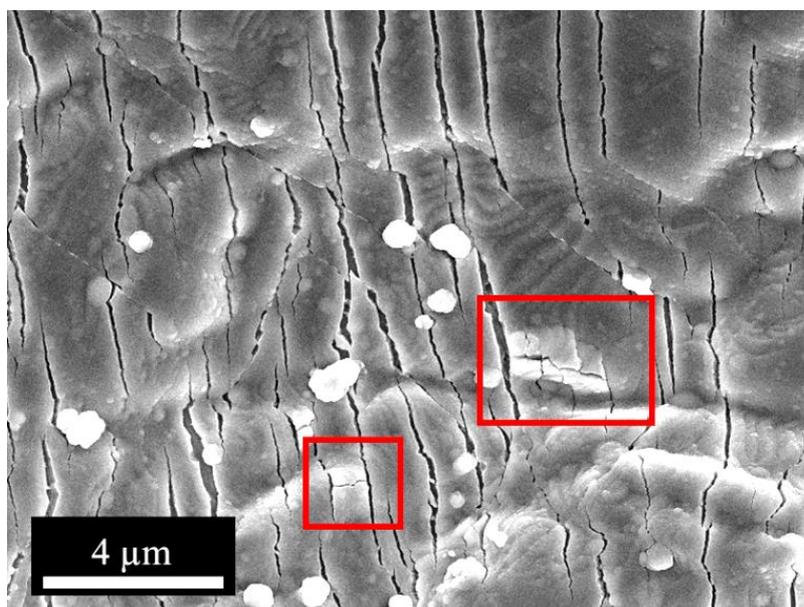


Figure 5-18 : image MEB-SE inlens des écaillages survenus sur le film Ti-TiO_x au cours de l'essai de traction in-situ pour une déformation locale de 4,2%.

(Conditions d'élaboration : cathode : Ugi 1 ; dépôts dynamique ; $P_{travail} = 900 \text{ W}$; $P_{Ar} = 5 \text{ mTorr}$; $V_a = 30 \text{ V}$)

III.2. Calcul de la ténacité des films Ti-TiN et Ti-TiO_x

L'équation 5-1 de la contrainte dans le fil dans l'axe de traction x, déterminée dans le chapitre 4, est réutilisée ici (pour rappel, cette équation fait l'hypothèse d'une déformation élastique du film) :

$$\sigma_{xx}^f = \frac{E_f}{1 - \nu_f^2} \left((1 - \nu_f \nu_s) \varepsilon_{xx}^{substrat,el} + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl} + \nu_f \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \varepsilon_{xx}^{substrat,pl}}} - 1 \right) \right) \quad \text{Équation 5-1}$$

Avec σ_{xx}^f la contrainte dans le film selon l'axe de traction, ν_f et ν_s les coefficients de Poissons dans le revêtement et le substrat, E_f le module d'Young du revêtement et $\varepsilon_{xx}^{substrat,el}$ et $\varepsilon_{xx}^{substrat,pl}$ les déformations dans le substrat selon l'axe de traction, respectivement élastique et plastique.

En utilisant la loi des mélanges, un module de Young et un coefficient de Poisson équivalent dans l'axe de traction sont déterminés pour les revêtements Ti-TiN et Ti-TiO_x. Par exemple, pour le revêtement Ti-TiN :

$$E_{Ti-TiN} = V_{Ti} E_{Ti} + V_{TiN} E_{TiN} \quad \text{Équation 5-2}$$

$$\gamma_{Ti-TiN} = V_{Ti} \gamma_{Ti} + V_{TiN} \gamma_{TiN} \quad \text{Équation 5-3}$$

avec E_{Ti} , E_{TiN} , E_{Ti-TiN} les modules d'Young respectifs des revêtements Ti, TiN et Ti-TiN et γ_{Ti} , γ_{TiN} et γ_{Ti-TiN} leur coefficients de Poissons et V_{Ti} , V_{TiN} et V_{Ti-TiN} leur fraction volumique au sein du revêtement

Les épaisseurs des couches de Ti, de TiN et de TiO_x sont d'environ 200 nm, nous avons $V_{Ti} = V_{TiN} = V_{TiO} = 0,5$. Les modules de Young et coefficient de Poisson équivalent sont présentés dans le

tableau 5-2 :

Tableau 5-2 : modules de Young et coefficients de poisson équivalents pour les revêtements de Ti-TiN et Ti-TiO_x.

	Ti-TiN	Ti-TiO _x
E (GPa)	207	267
v	0,245	0,22

Quel que soit le revêtement, la déformation élastique du substrat 316L est d'environ 0,2 %. La déformation plastique est déterminée grâce à l'essai de traction in-situ couplé à la détermination de la déformation locale par traitement d'images.

Puis la ténacité du film K_{IC} est obtenue par la formule suivante :

$$K_{IC} = \sigma_{xx}^f \sqrt{\pi * a} \quad \text{Équation 5-4}$$

Avec σ_{xx}^f la contraintes dans le film respectivement selon l'axe x de traction et a la dimension caractéristique du défaut.

Dans le cas du revêtement Ti-TiN, la première fissure se forme à proximité d'un défaut d'environ 1 μm , pris comme valeur pour a [20]. Pour le revêtement Ti-TiO_x, a est estimée à environ 500 nm. Le tableau 5-3 présente la déformation de fissuration ε_f , et la longueur caractéristique des défauts a estimée pour chaque échantillon.

Tableau 5-3 : valeurs de déformation et de contrainte lors de la fissuration des films architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x, ainsi que la dimension caractéristique du défaut où se forme la fissure

	Dépôt Ti-TiN	Dépôt Ti-TiO _x
ε, f	2,5%	1,5%
a (μm)	1	0,5

Les ténacités des dépôts de Ti-TiN et Ti-TiO_x sont données dans le tableau 5-4 et ont respectivement pour valeur 8,6 MPa.m^{1/2} et 4,7 MPa.m^{1/2}, c'est-à-dire des ténacités légèrement supérieures aux dépôts monocouches de TiN et de TiO_x (de ténacités respectives 4,3 MPa.m^{1/2} et 3,1 MPa.m^{1/2}).

Tableau 5-4 : valeurs de ténacités obtenues grâce à l'essai de traction in-situ pour les revêtements de Ti-TiN et de Ti-TiO_x.

	Dépôt Ti-TiN	Dépôt Ti-TiO _x
K (MPa.m ^{1/2})	8,6	4,7

III.3. Détermination de l'énergie d'adhérence

Comme nous l'avons fait dans le chapitre 3, l'énergie d'adhérence est déterminée pour les dépôts architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x.

Au cours de l'essai de traction, la fissuration et l'écaillage du dépôt peuvent se produire.

Deux situations :

- Pour le dépôt Ti-TiN, aucun écaillage n'a été observé au cours de l'essai de traction et l'échantillon présente seulement des fissurations perpendiculaires à l'axe de traction (qui permettent la détermination de la ténacité) ; une borne inférieure de l'énergie d'adhérence peut être estimée [21], strictement inférieure à l'énergie d'adhérence réelle du revêtement Ti-TiN.
- Pour le dépôt Ti-TiO_x, la fissuration du dépôt est survenue puis l'écaillage a été observé ; le calcul de l'énergie d'adhérence est donc possible. Cependant, l'énergie élastique selon l'axe x est relaxée par les fissurations transverses. Ainsi, seule la contrainte et la déformation selon l'axe y (axe dans le plan du film, perpendiculaire à l'axe de traction x) sont utilisées dans le calcul de l'énergie élastique stockée dans le dépôt.

Les énergies d'adhérence des revêtements architecturés sont estimées et présentées dans le tableau 5-5. L'énergie d'adhérence du dépôt bicouche Ti-TiN, supérieure à la borne d'une valeur 150 J/m², semble plus élevée que celle du TiN de 80 J/m² (ainsi que des valeurs retrouvées dans la littérature d'environ 50 J/m² [22]). Au contraire, l'énergie d'adhérence du dépôt Ti-TiO_x de 200 J/m² est significativement plus élevée que celle du dépôt TiO_x d'environ 5 J/m².

Tableau 5-5 : énergie d'adhérence pour les revêtements architecturés Ti-TiN et -Ti-TiO_x

	Dépôt Ti-TiN	Dépôt Ti-TiO _x
Déformation écaillage	> 4,5% ± 0,1%	4,2% ± 0,3%
Energie d'adhérence G_i (J/m²)	> 150 ± 10	200 ± 30

III.4. Discussion

La durabilité mécanique des revêtements architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x appliqués sur des fils d'acier inoxydable 316L a été étudiée grâce à l'utilisation de la traction in-situ sous MEB.

Comme dans le chapitre 4, le champ de déformation dans l'éprouvette est hétérogène, à cause de la géométrie et de la rugosité des fils d'acier inoxydable. Ceci se traduit par une différence significative entre la déformation globale de l'éprouvette et la déformation locale de la zone de travail. Pour résoudre ce problème, la déformation locale est déterminée par traitement d'image pour chaque revêtement.

Tout d'abord, des observations qualitatives des revêtements au cours de l'essai de traction ont été présentées, révélant un comportement fragile des revêtements Ti-TiN et Ti-TiO_x, avec la formation de nombreuses fissures transversales et sans déformation ductile visible du revêtement. Ce comportement est donc similaire aux revêtements monocouches TiN et TiO_x et l'ajout d'une intercouche de titane ne semble pas changer drastiquement le comportement du revêtement.

Le calcul quantitatif de la ténacité des dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x a été réalisé et est respectivement de 8,6 MPa.m^{1/2} et 4,7 MPa.m^{1/2}, c'est-à-dire des ténacités légèrement supérieures aux dépôts monocouches de TiN et de TiO_x (de ténacités respectives 4,3 MPa.m^{1/2} et 3,1 MPa.m^{1/2}).

La résistance à la fissuration est donc légèrement augmentée avec l'architecture Ti-TiN et Ti-TiO_x, ce qui semble être en accord avec certaines études sur des dépôts Ti-TiN élaboré par pulvérisation par arc électrique, présentant une meilleure ténacité par rapport au dépôt monocouche TiN [23]. Il convient cependant d'être prudent vis-à-vis de ces résultats qui n'ont été obtenu que sur un essai par échantillon, sur une zone localisée.

L'énergie d'adhérence des dépôts architecturés a aussi été déterminée. L'écaillage du dépôt Ti-TiN n'a pas été observé, contrairement au dépôt Ti-TiO_x où un écaillage se forme pour une déformation locale d'environ 4,2%.

L'énergie d'adhérence du revêtement Ti-TiN est estimée supérieure à 150 J/m², relativement proche de l'énergie d'adhérence du TiN estimée dans le chapitre 4 comme étant supérieure à 80 J/m². Nous pouvons conclure que l'ajout d'une intercouche ne dégrade pas l'adhérence du dépôt TiN, et pourrait même l'améliorer en supposant que l'énergie d'adhérence de TiN soit proche de 80 J/m² (la littérature l'estimant à environ 50 J/m²).

Dans le chapitre 4, nous avons démontré que l'adhérence du dépôt de TiO_x est très faible, avec une énergie d'adhérence inférieure à 10 J/m². Avec l'ajout d'une intercouche de titane d'environ 200 nm, le dépôt architecturé Ti-TiO présente une énergie d'adhérence élevée d'environ 200 J/m², c'est-à-dire très supérieure à celle du TiO_x. Pour donner un ordre de grandeur, cette valeur correspond à l'énergie d'adhérence retrouvée sur des oxydes obtenus par croissance thermique d'environ 100 nm d'épaisseur [21].

Dans le cas des revêtements de TiO_x monocouche, il a été montré qu'une couche de TiO₂ est présente à l'interface substrat/TiO_x, qui pourrait être à l'origine de la mauvaise adhérence du

TiO_x sur le 316L. Une couche de TiO₂ similaire est retrouvée dans les dépôts Ti-TiO_x, à l'interface Ti/TiO_x. Cependant, le TiO₂ est la couche passive du titane et du monoxyde de titane, ce qui pourrait être à l'origine de la bonne adhérence de l'interface Ti/TiO_x, constatée qualitativement sur les micrographies MEB et MET, et quantitativement par les essais de traction in-situ sous MEB.

Enfin, il est connu [24] qu'une intercouche de titane peut jouer aussi le rôle de couche tampon en réduisant significativement les contraintes de cisaillement à l'interface substrat-revêtement, ce qui peut aussi induire une amélioration de l'adhérence.

Ces deux effets permettent d'améliorer significativement l'adhérence des dépôts de TiN et de TiO_x et des valeurs d'énergies d'adhérence plus élevées sont observées. Cependant, dans le cas du dépôt Ti-TiO_x, il est difficile de savoir si une telle amélioration de l'énergie d'adhérence (de 10 à 200 J/m²) par l'ajout d'une intercouche de titane est réaliste compte-tenu du peu de références bibliographiques sur le sujet ; à notre connaissance, aucune détermination quantitative de l'énergie d'adhérence des dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x n'a été réalisée jusqu'à présent.

III.5. Conclusion de l'étude mécanique

La durabilité mécanique des dépôts architecturés Ti-TiN et Ti-TiO_x a été étudiée grâce à l'utilisation de la traction in-situ sous MEB. Cette méthode est particulièrement adaptée à la géométrie de nos échantillons et nous permet de déterminer la ténacité et l'énergie d'adhérence des revêtements.

Il a été démontré que la ténacité des revêtements Ti-TiN et Ti-TiO_x est légèrement supérieure à la ténacité des revêtements monocouches de TiN et de TiO_x appliqués sur le substrat. L'ajout de l'intercouche permet de réduire les contraintes de cisaillement dans le revêtement [8,24], ce qui augmente la résistance à la fissuration.

Dans le chapitre 4, l'énergie d'adhérence du TiO_x avait été estimée comme étant très faible. L'ajout d'une intercouche de Ti modifie radicalement l'adhérence du revêtement TiO_x. Une énergie d'adhérence très élevée d'environ 200 J/m² est déterminée pour les dépôts Ti-TiO_x.

Finalement, les dépôts de TiN (étudiés dans le chapitre 4), Ti-TiN et Ti-TiO_x présentent une durabilité mécanique élevée. En particulier, l'architecture Ti-TiO_x améliore significativement la durabilité mécanique des dépôts de TiO_x, et peut être utilisée afin de

fonctionnaliser les surfaces d'acier inoxydable. En effet, malgré la présence de fissuration pour des faibles taux de déformations, les dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x sont suffisamment adhérents au substrat pour conserver leurs propriétés optiques et colorimétriques.

IV. Conclusion du cinquième chapitre

L'utilisation de la cathode Ugi 1 a permis d'augmenter la puissance de travail disponible de 600 W à 900 W et d'améliorer le rendement du pilote PVD. Ce sont ces conditions d'élaboration qui sont utilisées dans le chapitre 5, elles ne sont donc pas strictement identiques à celles du chapitre 4. Des dépôts architecturés de nitrure de titane et d'oxyde de titane ont été élaborés dans ces nouvelles conditions.

Des caractérisations chimiques et microstructurales ont été réalisées ainsi que l'étude des propriétés d'usage comme la résistance à la corrosion et la durabilité mécanique des revêtements. De cette manière, des liens entre les propriétés microstructurales et chimiques et les propriétés d'usage ont pu être établis.

L'étude microstructurale et chimique des dépôts Ti-TiN et Ti-TiO_x a mis en évidence que l'utilisation d'une puissance de travail de 900 W avec la cathode Ugi 1 amène à une légère augmentation de la température de substrat, et peut conduire à la diffusion des éléments du substrat dans les revêtements. L'augmentation de la puissance de travail amène aussi à une augmentation de l'épaisseur des dépôts. Cette augmentation de l'épaisseur des dépôts favorise la formation des structures colonnaires, qui sont particulièrement observables au MEB sur les couches de Ti et de TiN élaborées dans ce chapitre.

L'étude morphologique et microstructurale des dépôts architecturés TiN et TiO_x met en évidence la présence de porosités inter colonnaires, particulièrement visibles sur des dépôts formés de deux couches ou plus. Enfin, l'utilisation d'un skinpass sur les revêtements provoque de très nombreuses fissures de surface pour les différents revêtements.

Différentes stratégies doivent être mises en œuvre pour optimiser la résistance à la corrosion des dépôts de TiN et des dépôts de TiO_x, qui présentent des mécanismes de résistances à la corrosion différents.

La présence de ces porosités ouvertes (porosités inter colonnaires et fissures dues au skinpass) sur les revêtements architecturés de TiN conduit directement à la détérioration de leur résistance à la corrosion. Il a ainsi été montré que les dépôts de TiN monocouche, non architecturé, non

skin passé présentent une résistance à la corrosion supérieure aux dépôts TiN multicouches et comparable à celle du substrat.

La ténacité et l'adhérence des dépôts Ti-TiN sont supérieures à celles du dépôt de TiN monocouche. L'ajout d'une intercouche de Ti est connu pour dissoudre les oxydes peu adhérents et diminuer les contraintes de cisaillement à l'interface substrat/revêtement ce qui peut amener à l'amélioration de la durabilité mécanique des revêtements. De plus, dans le cadre de ce travail, une relation d'hétéro-épitaxie entre les couches de Ti et de TiN a été mise en évidence, ce qui semble aussi contribuer à l'augmentation de l'adhérence et de la résistance à la fissuration du revêtement.

L'architecture des dépôts de TiO_x conduit quant à elle à une augmentation de la résistance à la corrosion. En particulier, les revêtements Ti- TiO_x skinpassés et donc fissurés présentent une résistance à la corrosion comparable à celle du substrat.

Il a aussi été montré que la ténacité et l'adhérence des dépôts Ti- TiO_x sont supérieures à celles du dépôt de TiO_x monocouche. Dans le chapitre 4, il a été démontré que le dépôt de TiO_x présente une mauvaise adhérence sur le substrat, qui pourrait être expliquée par la couche interfaciale de TiO_2 à l'interface substrat/ TiO_x . L'architecture Ti- TiO_x conduit à une amélioration très significative de l'adhérence, cette couche de TiO_2 est alors située à l'interface Ti/ TiO_x , le dioxyde de titane étant l'oxyde natif de ces deux couches. Finalement, l'ajout d'une intercouche de Ti augmente considérablement la durabilité mécanique des dépôts de TiO_x et les rend plus durables mécaniquement pour de futures applications.

Pour conclure, l'architecture des dépôts TiN semble présenter quelques avantages sur la durabilité mécanique des dépôts, mais présente une baisse très significative de la résistance à la corrosion, en comparaison aux dépôts TiN monocouches. Afin d'avoir une durabilité mécanique et chimique suffisante, il est préférable d'utiliser les dépôts de TiN monocouches.

Au contraire, l'étude des dépôts architecturés TiO_x a montré que les dépôts Ti- TiO_x skinpassés présentent une durabilité mécanique et chimique élevée, tout en présentant les propriétés colorimétriques et d'hydrophilie des dépôts TiO_x monocouches. A condition que la coloration d'interférométrie satisfasse le client, l'architecture des dépôts Ti- TiO_x présente une vraie valeur ajoutée et l'utilisation industrielle semblent envisageable.

Bibliographie

- [1] J. Munemasa, T. Kumakiri, Effect of the surface roughness of substrates on the corrosion properties of films coated by physical vapour deposition, *Surf. Coatings Technol.* 49 (1991) 496–499. doi:10.1016/0257-8972(91)90106-7.
- [2] R. Hübler, A. Schröer, W. Ensinger, G.K. Wolf, W.H. Schreiner, I.J.R. Baumvol, Plasma and ion-beam-assisted deposition of multilayers for tribological and corrosion protection, *Surf. Coatings Technol.* 60 (1993) 561–565. doi:10.1016/0257-8972(93)90153-F.
- [3] M. Herranen, U. Wiklund, J.-O. Carlsson, S. Hogmark, Corrosion behaviour of Ti/TiN multilayer coated tool steel, *Surf. Coatings Technol.* 99 (1998) 191–196. doi:10.1016/S0257-8972(97)00525-2.
- [4] Y. Massiani, A. Medjahed, P. Gravier, J.P. Crousier, Effect of a titanium underlayer on the corrosion behaviour of physically vapour deposited titanium nitride films, *Thin Solid Films.* 217 (1992) 31–37. doi:10.1016/0040-6090(92)90602-8.
- [5] Y. Chen, J. Duh, Deposition of TiN films with titanium interlayer on low carbon steel by reactive r . f . magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 46 (1991) 371–384.
- [6] G. Abadias, Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2223–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.029.
- [7] D.S. Rickerby, Internal stress and adherence of titanium nitride coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 4 (1986) 2809. doi:10.1116/1.573683.
- [8] S. Yong, A study of TiN - and TiCN - based coatings on Ti and Ti6Al4V alloys, university of wollongong, 2014.
- [9] G. Neumann, C. Tuijn, Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data, Elsevier, 2011.
- [10] J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann Rev Mat Sci.* 7 (1977) 239–260.
- [11] L. Hultman, Thermal stability of nitride thin films, *Vacuum.* 57 (2000) 1–30. doi:10.1016/S0042-207X(00)00143-3.
- [12] A. Todoran, M. Mantel, A. Bés, C. Vachey, A. Lacoste, Control of particle flux and energy on substrate in an inverted cylindrical magnetron for plasma PVD, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 1–7. doi:10.1088/0963-0252/23/6/065039.
- [13] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 21 (2003) S117–S128. doi:10.1116/1.1601610.
- [14] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2009) 1–16. doi:10.1088/0022-3727/42/5/053002.
- [15] T. Le Coz, Dépôts de films minces sur un acier inoxydable par pulvérisation cathodique magnétron (3D deposition on stainless steel wire using magnetron sputtering), 2018.
- [16] Y. Massiani, A. Medjahed, J.P. Crousier, P. Gravier, I. Rebatel, Corrosion of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless steel, *Surf. Coatings Technol.* 45 (1991) 115–120. doi:10.1016/0257-8972(91)90213-G.
- [17] M. Carradot, B. Ter-Ovanessian, B. Normand, Galvanic coupling criticality of passive stainless steel coated by noble materials: Role of porosity morphology and distribution, in: *Eurocorr*, 2016.
- [18] M. Ignat, Mechanical stability and adhesion of ceramic coatings deposited on steels, *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991) 514–518.

- [19] J. Gerth, U. Wiklund, The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel, *Wear*. 264 (2008) 885–892. doi:10.1016/j.wear.2006.11.053.
- [20] J.. Hutchinson, Z. Suo, Mixed mode cracking, *Adv. Appl. Mech.* 29 (1992) 64–163.
- [21] S. Chandra-Ambhorn, F. Roussel-Dherbey, F. Toscan, Y. Wouters, A. Galerie, M. Dupeux, Determination of mechanical adhesion energy of thermal oxide scales on AISI 430Ti alloy using tensile test, *Mater. Sci. Technol.* 23 (2007) 497–501. doi:10.1179/174328407x168964.
- [22] M.T. Laugier, Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 2269–2272.
- [23] D.S. Rickerby, S.J. Bull, T. Robertson, A. Hendry, The role of titanium in the abrasive wear resistance of physically vapour-deposited TiN, *Surf. Coatings Technol.* 41 (1990) 63–74. doi:10.1016/0257-8972(90)90130-5.
- [24] S.J. Bull, P.R. Chalker, C.F. Ayres, D.S. Rickerby, The influence of titanium interlayers on the adhesion of titanium nitride coatings obtained by plasma-assisted chemical vapour deposition, *Mater. Sci. Eng.* 139 (1991) 71–78.

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant cette étude réalisée dans le cadre d'une collaboration étroite entre le laboratoire SIMAP et le centre de recherche d'Ugitech, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de couches minces architecturées de titane, d'oxyde de titane et de nitrure de titane. Celles-ci sont élaborées avec un procédé PVD innovant permettant de revêtir un fil cylindrique en acier inoxydable en mouvement. L'objectif principal de cette thèse était de comprendre les effets de l'architecture des dépôts et des paramètres d'élaboration (dont certains spécifiques au procédé de pulvérisation utilisé ici, comme la polarisation des anodes auxiliaires) sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements de Ti, TiN et TiO_x et donc sur leurs propriétés d'usage.

Premièrement, il a été démontré que les conditions de plasma dans la cathode Isoflux et Ugi 1 sont hétérogènes et dépendent des paramètres d'élaboration. En particulier, la vitesse de dépôt au sein de la cathode est fonction du champ magnétique utilisé (celui-ci est inchangé dans le cadre de cette thèse) tandis que la composition chimique des dépôts de TiN est localement largement modifiée avec la polarisation des anodes auxiliaires.

Puis, les dépôts monocouches de Ti, TiN et TiO_x ainsi que les dépôts multi-architecturés (par exemple Ti-TiN et Ti-TiO) ont été élaborés avec succès à l'aide des magnétrons à géométrie inversée Isoflux et Ugi 1, pour différents paramètres d'élaborations et sur un substrat en mouvement.

Ceci constitue un vaste champ d'investigation, qui a nécessité l'utilisation de diverses techniques de caractérisation. Par exemple, la spectroscopie XPS a permis de déterminer précisément la composition chimique des revêtements, tandis que la caractérisation MET-ASTAR a rendu possible la caractérisation fine de leur microstructure. De plus, des tests de résistance à la corrosion et de traction in-situ sous MEB sur des éprouvettes non standardisées (fil de 2 mm de diamètre) ont été mis en œuvre : cette approche utilisant des outils de caractérisation variés a permis d'optimiser la composition, la microstructure et la durabilité mécano-chimique des films minces.

La couleur du nitrure de titane varie en fonction de sa stoechiométrie tandis que la couleur de TiO_x varie en fonction de l'épaisseur du film. La couleur du TiN est évidemment fonction de sa teneur en azote, mais aussi de sa teneur en oxygène qui le rend bronze à partir d'environ 10 % atomique. La couleur jaune dorée est ainsi obtenue pour des films stœchiométriques contenant peu d'oxygène (< 5 % at.)

Une température de substrat de 350 °C est conseillée si l'on souhaite éviter la diffusion des éléments du substrat dans les revêtements. Cette diffusion a été constatée sur des revêtements monocouches élaborés à 650 °C et sur des revêtements architecturés élaborés à environ 400 °C. Elle peut alors conduire à la formation d'une hétéro-structure atypique, constituée de phases de Laves et de Ti-β métastable dans les dépôts riches en titane élaborés à 650°C.

Une étude fine de la microstructure et de l'orientation cristalline des dépôts, en fonction des paramètres d'élaboration, a démontré que les revêtements de Ti présentent des grains plutôt équiaxes de 50 nm de diamètre et orientés <0001>, les revêtements de TiN ont tendance à présenter une microstructure colonnaire orientée <111> et les revêtements de TiO sont composés de grains nanométriques d'environ 10 nm de diamètre. Enfin, une relation d'hétéro-épitaxie est mise en évidence sur le dépôt Ti-TiN, à l'interface Ti/TiN, entre le Ti orienté <0001> et le TiN orienté <111>.

Du point de vue de la durabilité chimique des surfaces revêtues, l'étude des piqûres stables et métastables des dépôts monocouches a montré que la présence de porosités ouvertes au sein des revêtements est directement liée à une détérioration de la résistance à la corrosion, par rapport au fil non revêtu. Cependant, les surfaces revêtues de TiN présentent une résistance à la corrosion légèrement inférieure mais comparable au substrat en acier inoxydable, contrairement aux surfaces revêtues de TiO_x qui ont une résistance à la corrosion significativement plus faible.

La présence de porosité intercolonnaire nanométrique au sein des dépôts architecturés multicouches TiN et Ti-TiN provoque une baisse de la résistance à la corrosion par rapport au dépôt monocouche. Au contraire, c'est l'architecture Ti-TiO_x + skinpass qui présente des fissures larges moins nocives, qui est pourvue d'une résistance à la corrosion significativement améliorée comparée au monocouche TiO_x. Ceci met en évidence des comportements de résistance à la corrosion bien distincts, en fonction de la taille, de la densité et de la morphologie des porosités ouvertes.

La durabilité mécanique des revêtements Ti, TiN et TiO_x a été quantifiée. L'adhérence des revêtements de Ti et de TiN est particulièrement élevée tandis que celle de TiO_x est très faible, avec une énergie d'adhérence de 5 J/m².

Les architectures bicouches Ti-TiN et Ti-TiO_x conduisent à une augmentation de la ténacité et de l'adhérence, par rapport aux dépôts monocouches TiN et TiO_x. C'est l'architecture Ti-TiO qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques de manière très significative, l'énergie d'adhérence étant de 200 J/m².

Enfin, au vu de ce travail de thèse, ce sont les dépôts TiN monocouches et Ti-TiO₂+skinpass qui semblent les plus intéressants de par leur coloration de surface attractive et une durabilité élevée aussi bien mécanique que chimique.

Dans une **perspective d'amélioration des revêtements élaborés** et compte-tenu des résultats de cette étude, plusieurs propositions peuvent être envisagées :

- il semble indispensable d'améliorer le contrôle de la température de substrat (en particulier lorsqu'une puissance de travail élevée est utilisée) et d'augmenter la compacité des revêtements afin d'améliorer leur résistance à la corrosion. Une solution serait d'ajouter une ou plusieurs anodes auxiliaires polarisées positivement au sein de la cathode. Celles-ci permettent bien évidemment de contrôler la température du substrat, mais aussi, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, d'accélérer localement les ions et d'ainsi « rebombarder » le fil. Ceci amènerait à une diminution locale de l'oxygène dans les dépôts de TiN (chapitre 3) et pourrait aussi avoir un rôle important sur leur microstructure et en particulier les densifier (au même titre qu'une polarisation du substrat).
- nous avons vu que les dépôts TiO_x possèdent des propriétés photo-induites peu durables. Il serait maintenant intéressant d'élaborer des dépôts de TiO₂ qui présentent des propriétés photo-induites durables, et de caractériser leurs propriétés physico-chimiques et d'usage.
- l'effet de la taille et de la densité des porosités ouvertes sur la résistance à la corrosion des surfaces revêtues a été mis en évidence de manière qualitative. Une étude plus quantitative sur des dépôts élaborés spécifiquement dans ce but pourrait être envisagée avec une caractérisation microscopique plus fine des caractéristiques des porosités (taille, densité, morphologie)

Enfin, notons qu'une thèse prendra le relais de ce travail, dont un des objectifs sera d'adapter le pilote PVD pour revêtir des substrats de sections beaucoup plus importantes (> 10 mm). Les dépôts élaborés seront caractérisés en suivant les techniques utilisées dans ce travail.

Annexe

Décomposition des pics $N K\alpha$ et $Ti L_l$

Pour déterminer la teneur en azote contenue dans les revêtements, le rayonnement X de la raie $N K\alpha$ doit être quantifié. Dans le cadre des revêtements de TiN, la superposition de la raie $N K\alpha$ et de la raie $Ti L_l$ représentée sur la figure A1 entrave la quantification de la teneur en azote.

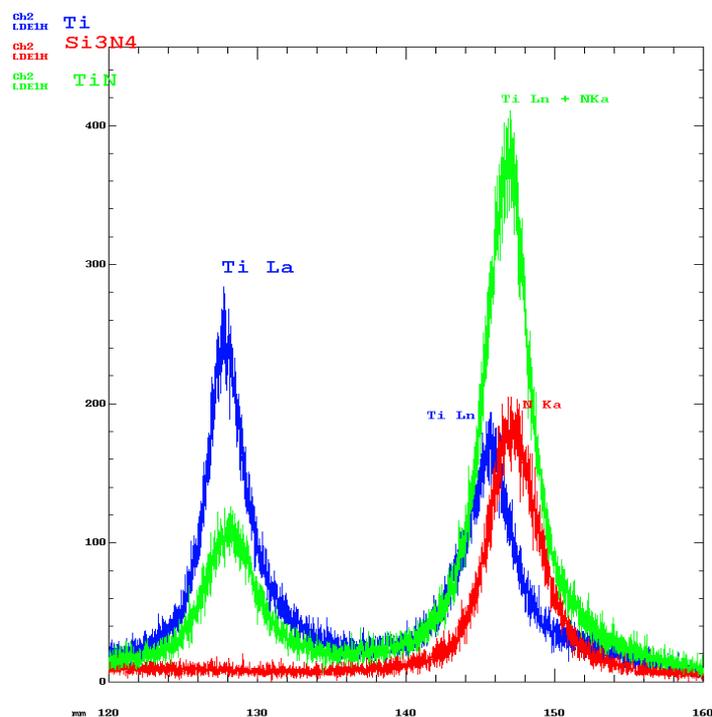


Figure A1 : spectre WDS des raies $Ti L_\alpha$, $Ti L_l$ et Nk_α pour trois échantillons. En bleu, le spectre du titane pur, utilisé comme standard. En rouge, le Si_3N_4 , utilisé comme standard pour l'azote. Enfin, en vert le TiN où la superposition des pics $Ti L_n$ et Nk_α est visible.

A cause de cette superposition, l'estimation directe de la teneur en azote est impossible : il est nécessaire de réaliser une décomposition du pic somme $Ti L_l + N K_\alpha$.

Pour réaliser cette décomposition, nous supposons que la position des pics $Ti L_l$ et $N K_\alpha$ et le rapport d'intensité $Ti L_\alpha / Ti L_l$ sont inchangés entre les standards et le TiN.

A partir du pic $Ti L_\alpha$, la contribution de la raie $Ti L_l$ du pic somme ($Ti L_l + N K_\alpha$) est estimée puis soustraite du pic : de cette manière, la contribution de la raie $N K_\alpha$ est déterminée, et une estimation

du K-ratio (= $\frac{\text{Intensité de la raie caractéristique d'un élément dans l'échantillon}}{\text{Intensité de la raie caractéristique de cet élément dans un standard de composition connue}}$) de l'azote

est calculée pour le pointé (ce qui nous permettra d'obtenir la teneur en N du TiN avec le logiciel Stratagem).

Utilisation du logiciel Stratagem : séparation de la contribution du substrat et des revêtements

La deuxième problématique est l'épaisseur des revêtements (environ 200 nm) qui est significativement inférieure à la taille de sonde de la microsonde (d'environ 1 μm) : les électrons primaires traversent aussi l'acier inoxydable et la composition du revêtement seul ne peut être obtenue. Pour remédier à ce problème, le logiciel Stratagem est utilisé. Il permet de simuler l'interaction électrons/matière dans des milieux stratifiés [17].

En supposant la composition du substrat connue, il est possible de déterminer l'épaisseur et la composition du revêtement de TiN. Pour améliorer la précision de la mesure, plusieurs tensions d'accélération peuvent être utilisées.

Par exemple sur la Figure A2, quatre tensions d'accélération sont utilisées : 5, 10, 15 et 20 kV.

Le logiciel va ainsi déterminer l'épaisseur et la teneur en titane et en azote du TiN qui correspondent au mieux aux mesures réalisées (K-ratio) pour différentes tensions d'accélération.

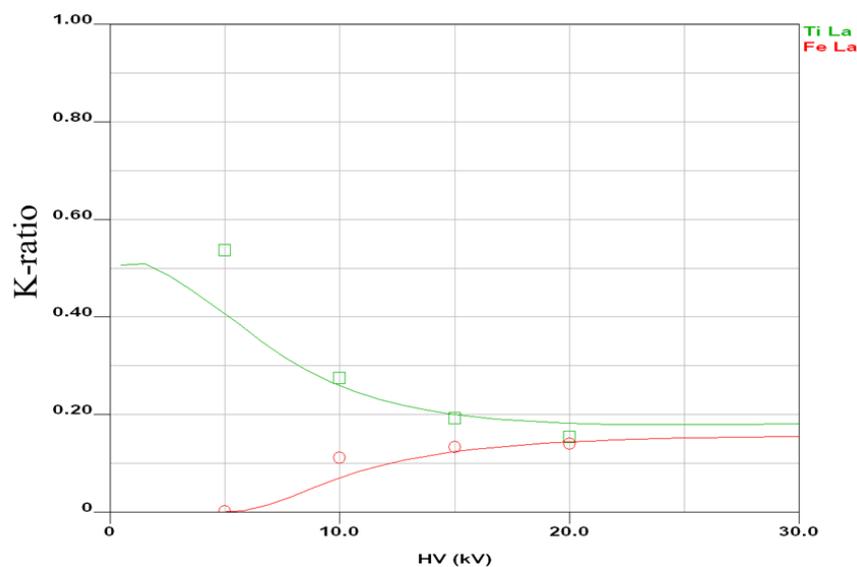


Figure A2 : détermination de l'épaisseur et de la composition chimique du TiN sur le logiciel Stratagem, en prenant en compte quatre tensions d'accélération

Liste d'abréviation

3D : trois dimensions
ASTAR : outil d'indexation automatique d'orientation et de phase cristallographique
BSE : Electrons rétrodiffusés
CC : Cubique Centrée
CCD : Dispositif à transfert de charges
CEA : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CFC : Cubique à Faces Centrées
CIE : Commission Internationale de l'Eclairage
CIELAB : espace de couleur pour la caractérisation des couleurs de surface
CMTC : Consortium des Moyens Technologiques Communs
CT : Coefficient de Texture
CVD : Chemical Vapor Deposition
DIBS : Dual Ion Beam Sputtering
DRX : Diffraction des Rayons X
EBSD : Diffraction d'électrons rétrodiffusés
EDX : Spectroscopie des Rayons X (Energie Dispersive X-ray spectroscopy)
FEG : Field Emission Gun
FIB : Faisceau d'ion focalisé
ICM : Inverted Cathode Magnétron
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MEMS : Microsystème ElectroMécanique
MET : Microscope Electronique à Transmission
MOS : Metal Oxide Semiconductor
MZS : Modèle de Zone de Structure
PAP : correction de type Pouchou And Pichoir
PTFE : Polytétrafluoroéthylène (Téflon)
PVD : Physical Vapor Deposition
RBS : Spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford
SDD : Silicon Drift Detector
SE : Electrons secondaires
SP : SkinPass
STEM : Scanning Transmission Electron Microscopy
UV : Ultraviolet
VLSI : Very-Large-Scale Integration
WDS : Microsonde de Castaing
XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X
ZAF : corrections prenant en compte les phénomènes liés au numéro atomique Z, à l'Absorption et à la Fluorescence des rayons X d'un matériau

Résumé

Cette thèse porte sur la fonctionnalisation de fils en acier inoxydable via des revêtements colorés base titane, élaborés par pulvérisation cathodique avec un magnétron cylindrique. Ce travail s'intéresse à la caractérisation chimique, morpho-structurale et à l'évaluation de la durabilité mécano-chimique des fils revêtus.

Premièrement, la vitesse de dépôt et la composition chimique des films sont déterminées dans des conditions statiques. Les hétérogénéités du plasma dans la cathode sont démontrées et reliées aux paramètres tels que la puissance, la pression et la polarisation d'anodes auxiliaires.

Les dépôts monocouches de Ti, TiN et TiO_x sont ensuite élaborés en continu. La relation entre la couleur du TiN et sa composition chimique est établie. La couleur dorée est obtenue pour des films stœchiométriques contenant peu d'oxygène (< 5 % at.). Les microstructures sont caractérisées par MET-ASTAR et des cartographies d'orientation sont dressées à l'échelle nanométrique. Tandis que les dépôts de TiN sont colonnaires avec une texturation selon <111>, les grains des films de Ti sont plutôt équiaxes et orientés selon <0001>. Pour une température d'élaboration de 650 °C, les éléments du substrat diffusent dans les films et mènent à la formation atypique de phases de Laves. Les dépôts de TiO_x, élaborés en mode métallique, présentent des couleurs d'interférence et une composition proche du monoxyde. Les surfaces revêtues de TiN ont une résistance à la corrosion élevée semblable à l'acier inoxydable 316L, contrairement aux fils revêtus de Ti et TiO_x. La ténacité et l'énergie d'adhérence des revêtements sont déterminées par traction *in-situ* sous MEB : les dépôts Ti et TiN sont particulièrement adhérents au substrat contrairement à TiO_x.

Enfin, des dépôts ont été architecturés avec l'ajout d'un dépôt interfacial de titane entre le substrat et le revêtement céramique. Ainsi, l'adhérence du film Ti-TiO_x est largement augmentée par rapport au dépôt monocouche TiO_x (5 à 200 J/m²). Enfin, les études microstructurales et électrochimiques montrent qu'un paramètre clef de la résistance à la corrosion est la présence de porosité ouverte dans les revêtements.

Mots-clés : revêtements architecturés et colorés, PVD industriel, fils en acier inoxydable revêtus, caractérisation physico-chimique, durabilité mécanique, résistance à la corrosion

Abstract

This thesis treats of the functionalization of stainless steel wires with colored Ti-based coatings grown by PVD with a cylindrical magnetron, their chemical and morpho-structural characterization, and the evaluation of the chemico-mechanical durability of the coated wires.

First, the deposition rate and the chemical composition of the films are determined under static conditions. Cathode plasma heterogeneities are demonstrated and related to parameters such as power, pressure and polarization of auxiliary anodes.

Then, Ti, TiN and TiO_x monolayer coatings are grown continuously. The relationship between the color of TiN and its chemical composition is established and golden color is obtained for stoichiometric films with low oxygen content (<5% at.). Microstructures are studied with TEM-ASTAR and orientation maps are obtained with a nanometric resolution. While TiN coatings are columnar with <111> texture, Ti grains are rather equiaxed and <0001> oriented. With a 650 °C substrate temperature, substrate elements diffuse into the films which results in Laves phase formation. TiO_x is grown in metallic mode, presents interference colors and a composition close to monoxide. TiN coated surfaces display high corrosion resistance similar to 316L stainless steel, unlike Ti and TiO_x coated wires. The toughness and the adhesion energy of the coatings are determined by SEM *in-situ* tensile tests: Ti and TiN are particularly adherent to the substrate in contrast to TiO_x.

Finally, coatings are architected with the addition of a titanium interlayer between the substrate and the ceramic coating. Thus, Ti-TiO_x film adhesion is greatly superior compared to the TiO_x monolayer coating (5 to 200 J/m²). Finally, microstructural and electrochemical studies show that a key parameter of corrosion resistance is the presence of open porosity in the coatings.

Keywords: colored architected coatings, industrial PVD, coated stainless steel wires, chemico-physical characterization, mechanical durability, corrosion resistance