l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Julien KERAUDY

Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : Matière, Molécules Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Milieux denses, matériaux et composants
Spécialité :
Unité de recherche : Institut des Matériaux de Nantes (IMN)

Soutenue le 16 – 12 - 2015
Thèse N° :

Synthèse de couches minces à base de nickel par pulvérisation réactive DC et HiPIMS pour des applications contre la corrosion atmosphérique

JURY

Rapporteurs :	**Tibériu MINEA**, Professeur, Université Paris-Sud **Stéphanos KONSTANTINIDIS**, Directeur de recherche, Université de Mons (Belgique)
Examinateurs :	**Anne-Lise THOMANN,** Directeur de recherche, CNRS **Cyril DELACOTE**, Maître de conférences, Université de Nantes **Frédéric SANCHETTE**, Professeur, Université Technologique de Troyes **Laurent CARIO**, Directeur de recherche, CNRS
Invité(s) :	**Marie-Claude FERNANDEZ,** Maître de conférences, Université de Nantes **Damien DEROUET**, Directeur de la recherche et des partenariats, ISMANS
Directeur de Thèse :	**Pierre-Yves JOUAN**, Professeur, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	**Antoine Goullet**, Professeur, Université de Nantes **Marie-Claude FERNANDEZ**, Maître de conférences, Université de Nantes

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes (IMN) et financé par l'Institut de Recherche Technologique (IRT) Jules Verne basé à Bouguenais. Je suis très reconnaissant envers monsieur Guy Ouvrard, directeur de l'IMN, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au cours de ce projet.

A travers ces trois années de thèse, qui ont à mon sens sont malheureusement passés bien trop vite, j'ai pu découvrir un nouveau monde, celui de la recherche, remplis de personnes aux qualités humaines et professionnelles certaines. Au grès de ces nombreuses rencontres, je sors grandi de cette expérience, tant d'un point de vue intellectuel que personnel. C'est pourquoi, ces quelques lignes de remerciements ne pourront malheureusement pas exprimer toute la gratitude envers les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Mes premiers remerciements sont dédiés à Pierre-Yves Jouan, qui a dirigé ce travail. Un grand merci Pierre-Yves pour m'avoir transmis ta passion pour la science des matériaux mais aussi et surtout des plasmas, état de la matière qui réserve pleins de surprises…, pour la confiance que tu m'as témoignée tout au long de ces trois années de thèse, pour ta disponibilité à tout moment de la semaine, même le week end !!! Et surtout pour tes qualités scientifiques et humaines remarquables. La route a été parfois compliquée mais qu'est ce qu'elle a été belle !!!! Un grand merci à Antoine Goullet, co-directeur de cette thèse, pour ses conseils avisés qui m'ont plus d'une fois grandement aidé à relativiser, sa rigueur scientifique et sa bonne humeur communicative. Enfin, je voudrais également remercier Marie-Claude Fernandez, co-encadrant de cette thèse, notamment pour son soutien dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier M. Frédéric Sanchette, Professeur à l'Université Technologique de Troyes, pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également M. Tibériu Minéa, Professeur à l'Université Paris-Sud et M. Stéphanos Konstantinidis, Directeur de Recherche à l'Université de Mons, pour avoir pris le temps de rapporter et de juger ce travail. Je tiens aussi à remercier Mme. Anne-Lise Thomann, Directeur de recherche à l'Université d'Orléans, M. Laurent Cario, Directeur de recherche à l'Université de Nantes, M. Cyril Delacôte, Maître de conférence à l'Université de Nantes et M. Damien Derouet, Directeur de la recherche et des partenariats à l'ISMANS d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse en temps qu'examinateur.

Je souhaite également remercier toute l'équipe Plasmas et Couches Minces de l'Institut des matériaux et plus particulièrement Agnès Granier puis Pierre-Yves Tessier pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein de l'équipe ces trois dernières années. Merci à Nicole Langlois pour son sourire communicatif, sa bonne humeur et pour toutes les discussions partagées autour du profilomètre et du microscope à force atomique, à Marie-Paule Besland pour son dynamisme, son peps et bien sûr les cris de surprise devenus légendaire au sein de l'institut, à Benoît Angleraud pour m'avoir épaulé dans l'organisation

du barbecue inter-équipe de l'été, à Abdel-Aziz El Mel pour ses conseils sur l'après-thèse, à Christophe Cardinaud pour ses conseils avisés à propos des acquisitions par spectrométrie d'émission optique, à Leteinturier Christriane pour sa grande sympathie et enfin à Aurélie Girard pour sa bonne humeur et son optimisme à tout épreuve !!

L'environnement d'exception dont jouit l'IMN sur le plan national et international est un savant mélange de compétences techniques et scientifiques. J'en profite donc pour remercier chaleureusement Mireille Richard-Plouet pour ses conseils sur la rédaction de publications scientifiques, son enthousiasme et son implication dans mon projet de thèse à travers le dépouillement des spectres XPS notamment sur les oxydes de nickel. Un grand merci à Jonathan Hamon pour m'avoir formé aux deux machines Kratos et sans qui les sessions XPS ne seraient pas ces petits moments de bonne humeur qui mêle analyse chimique et discussions conviviales. Merci à Vincent Fernandez pour son aide apportée en XPS et plus particulièrement sur l'imagerie chimique et l'utilisation du logiciel CasaXPS. Un grand merci à Franck Petitgas, Jacques Guillet et Mickael Bretaudeau pour leurs conseils, leurs disponibilités et les services qu'ils ont pu me rendre tout au long de ces trois années. Merci à Ahmed Rhallabi pour m'avoir initié à la simulation des plasmas froids à travers le modèle cinétique global. Merci également à Nicolas Stéphant pour son aide précieuse au microscope électronique à balayage. Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide, leur connaissance au cours de ce projet : Pierre-Emmanuel Petit, Patricia Bertoncini, Benoît Corraze et Christophe Payen.

Je souhaite également remercier l'ensemble des ingénieurs et techniciens ainsi que le service administratif de l'IMN qui contribuent activement à la bonne ambiance générale et au bon déroulement de l'institut. Merci donc à Didou Hulbert, Catherine Rochas, Richard Baschera, Isabelle Berthaud, Mauricette Chabot, Laurent Cournède, Didier Guillot et Julie Bonneton. Un remerciement tout spécial à Guylaine pour sa bonne humeur communicative et son sourire quelque soit le moment de la journée.

Ces remerciements ne peuvent se terminer sans avoir une pensée pour l'ensemble des collègues post-doctorants et doctorants qui ont réussi ou pas à me supporter (et dieux sait que ce n'est pas facile !!!) pendant ces trois années, je tiens donc à remercier du côté IMN : Damien Thirry (le plus breton des belges), Axel Ferrec pour m'avoir formé et transmis son savoir sur les réacteurs plasmas, Sabine Fabert (un ricard ??), Romain Meunier (dit « Meun, Dédé, … »), Madec Quérré (IMN news), Laëtitia Donero (« Tu as vu mes bébés » ??), Angélina d'Orlando, Solène Béchu et Pascaline Patureau, toujours prêtes pour aller au Michelet le jeudi soir, Nicolas Bouts (félicitation pour la petite), Julien Camus, Sylvain Sim, Salma Bensalem (A fond l'AlN !!!), Antoine Quenardel (Monsieur Titane+), Jérémy Riot (Mr. Graphène et passionné par le Badminton), Adrien Chauvin (toujours le sourire), Shang Congcong, Arnaud Pageau, Wilfried Faider, Amand Pateau, Alexandre Garreau, Gildas Guignard, etc…

J'ai aussi eu la chance de partager de très bons moments avec la fameuse première promotion de l'IRT Jules Verne, laquelle a essuyé quelques plâtres dans le démarrage de cette nouvelle institution mais toujours dans la bonne humeur, merci donc à : Fabrice

Chausse, Arnaud Giraudet, Thomas Peret, Lauriane Pouliquen-Lardy, Adrien Molinier et Gidéon Simenou Jambong, etc….

Enfin, et non des moindres, je voudrais remercier mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix de carrière, pour leurs conseils avisés lorsque j'en ai eu besoin et pour leurs encouragements qui me pousse sans cesse à me transcender. Merci aussi à ma sœur jumelle et à mon beau-frère de m'avoir donné la possibilité d'être tonton en cette année 2014. Ce travail ne serait rien sans votre soutient moral, un simple merci ne peut exprimer ce que je ressens pour vous ….

Je terminerai ces remerciements par la citation suivante qui à mon sens résume la vie d'un scientifique sur le plan personnel et professionnel : « Il n'y a que deux façons de vivre sa vie : l'une en faisant comme si rien n'était un miracle, l'autre en faisant comme si tout était un miracle. » Albert Einstein

Merci à tous pour ces merveilleux moments

***Kenavo** !!!*

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Généralités et méthodes de protection de la corrosion de l'acier

I.1. Généralités sur la corrosion 5
I.1.1. La corrosion, un enjeu socio-économique 5
I.1.2. Formes de la corrosion 5
I.1.3. Corrosion atmosphérique 7
I.1.4. Mécanismes de la corrosion 9
I.1.5. Potentiel et courant de corrosion 12
I.1.6. Couplage et Protection galvanique 15
I.1.7. Conclusion partielle 16

I.2. Protection contre la corrosion par PVD 17
I.2.1. Introduction 17
I.2.2. Paramètres responsable du niveau de performance des revêtements par PVD 22
I.2.3. Défauts dans les couches minces élaborés par PVD 23
I.2.4. Etat de l'art des revêtements PVD 26
I.2.5. Conclusion partielle 42

I.3. Conclusion générale et objectifs de la thèse 42

I.4. Références 43

Chapitre II : Plasma

II.1. Les plasmas froids 51
II.1.1. Définition 51
II.1.2. Grandeurs caractéristiques et classifications 51
II.1.3. Collisions et diffusion dans le plasma 53
II.1.4. Formation de gaine 56

II.2. Pulvérisation cathodique 58
II.2.1. Définition 58
II.2.2. Interaction ions-matériau cible 59
II.2.3. Magnétron 60
II.2.4. Pulvérisation réactive 61

II.3. Alimentation électrique 63

II.4. Diagnostics plasma 65
II.4.1. Spectrométrie de masse 65
II.4.2. Spectrométrie d'émission optique 67

II.5. Conclusion **70**

II.6. Références **70**

Chapitre III : Dispositif expérimentaux et techniques de caractérisation

III.1. Dispositifs expérimentaux **73**
III.1.1. Réacteur 1 73
III.1.2. Réacteur 2 74
III.1.3. Préparation des substrats 75

III.2. Techniques de caractérisation des matériaux **75**
III.2.1. Analyse des phases cristallines : diffraction des rayons X (XRD) 75
III.2.2. Mesures d'épaisseurs, de contraintes et de rugosité : profilométrie 77
III.2.3. Morphologie de section et de surface 78
III.2.4. Analyse chimique 81
III.2.5. Propriétés optiques 84
III.2.6. Propriétés électriques 86
III.2.7. Propriété électrochimique : Potentiométrie 89
III.2.8. Propriété mécanique : Microdureté 90
III.2.9. Vieillissement accéléré : Brouillard Salin 91

III.3. Conclusion **91**

III.4. Références **92**

Chapitre IV : Travail préliminaire : comparaison DC - HiPIMS

IV.1. Introduction **94**

IV.2. Comparaison DC – HiPIMS **98**
IV.2.1. Plasma 99
IV.2.2. Conclusion partielle 109
IV.2.3. Matériau 110
IV.2.4. Conclusion partielle 117

IV.3. Optimisation de l'adhérence par HiPIMS **118**

IV.4. Conclusion générale **119**

IV.5. Références **120**

Chapitre V : Dépôt d'oxydes et d'oxynitrures de nickel

V.1. Introduction **126**

V.2. Oxyde de nickel ($Ni_{1-\delta}O$) **126**
V.2.1. Point de fonctionnement 126
V.2.2. Caractérisation structurale 131

V.2.3. Morphologie de cross-section et de surface 132
V.2.4. Environnement chimique et structure électronique 135
V.2.5. Propriétés optiques 143
V.2.6. Structure de bande 146
V.2.7. Propriétés électriques 148
V.2.8. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 150
V.2.9. Conclusion partielle 150

V.3. Influence de l'azote sur le NiO 151
V.3.1. Conditions expérimentales de l'étude 151
V.3.2. Analyse de la décharge 151
V.3.3. Composition chimique 153
V.3.4. Morphologie de cross-section et de surface 156
V.3.5. Propriétés électriques 157
V.3.6. Propriétés mécanique 159
V.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 159
V.3.8. Conclusion partielle 161

V.4. Conclusion générale 161

V.5. Références 162

Chapitre VI : Dépôt de nitrures et de nanocomposites de nickel

VI.1. Introduction 170

VI.2. Nitrure de Nickel ($Ni_{1-x}N$) 170
VI.2.1. Conditions expérimentales 170
VI.2.2. Point de fonctionnement 170
VI.2.3. Composition chimique 173
VI.2.4. Propriétés structurales 176
VI.2.5. Environnement chimique 179
VI.2.6. Morphologie de cross section et de surface 181
VI.2.7. Propriétés électriques 183
VI.2.8. Propriétés mécaniques 183
VI.2.9. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 184
VI.2.10. Conclusion partielle 186

VI.3. Nanocomposite $Ni_{1-x}Si_xN$ 186
VI.3.1. Conditions expérimentales de l'étude 186
VI.3.2. Composition chimique 187
VI.3.3. Morphologie de cross-section et de surface 187
VI.3.4. Propriétés structurales 191
VI.3.5. Environnement chimique 193
VI.3.6. Propriétés électriques 197
VI.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 198
VI.3.8. Conclusion partielle 201

VI.4. Conclusion générale 201

VI.5. Références 202

Chapitre VII : Niveau de performance des traitements par PVD

VII.1. Introduction **208**

VII.2. Optimisation de la préparation de surface **208**

VII.2.1. Influence du décapage mécanique *ex-situ* 208

VII.2.2. Influence du décapage ionique *in-situ* 215

VII.3. Ingénierie des surfaces **223**

VII.3.1. Cible de nickel pur 226

VII.3.2. Cible frittée de NiSi 230

VII.4. Comparaison des niveaux de performances **232**

VII.5. Conclusion générale **235**

VII.6. Références **236**

Conclusion générale 236

Annexe A : Optimisation du flux ionique en HiPIMS

A.I. Influence largeur de pulse **244**

A.I.1. Cible de chrome 244

A.I.2. Cible de Nickel 248

A.II. Influence pression de travail **249**

A.III. Influence puissance moyenne **252**

A.IV. Références **255**

Annexe B : Paramètres modélisation XPS NiO 256

Annexe C : Environnement chimique des oxynitrures de nickel.

C.I. Environnement chimique **259**

C.II. Paramètres modélisation XPS **264**

C.III. Références **268**

Annexe D : Influence de l'azote sur la structure électronique du NiO

D.I. Spectres de valence par XPS **270**

D.II. Extraction du gap **271**

D.III. Structure de bande **274**

D.IV. Références **275**

Annexe E : Paramètres modélisation XPS NiN 277

Annexe F : Mise à l'échelle au sein du réacteur 2

F.1. Cible de nickel **280**

F.1.1. Mélange Ar/O_2 280

F.1.2. Mélange Ar/N_2 281

F.2. Cible frittée $Ni_{1-x}Si_x$ (X = 15 %) **284**

F.2.1. Mélange Ar/O_2 284

F.2.2. Mélange Ar/N_2 285

Annexe G : Clichés vieillissement accéléré

G.1. Cible de nickel pure **286**

G.1.1. Avec polissage mécanique 286

G.1.2. Sans polissage mécanique 287

G.2. Cible de nickel frittée NiSi **288**

G.2.1. Avec polissage mécanique 288

G.2.2. Sans polissage mécanique 291

Introduction générale

Le document de politique de recherche européenne « Europe 2020 » [1] fait état que le développement de revêtements intelligents et durables fait partie des objectifs principaux de la recherche européenne pour les prochaines décades. Par durable, on entend des matériaux respectant les normes environnementales européennes et plus particulièrement le règlement REACH (Registration Evaluation Authorization of CHemicals) [2]. Ce règlement, entré en vigueur en 2007 et s'appliquant à toutes substances chimiques, vise à améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement tout en maintenant la compétitivité et en renforçant l'esprit d'innovation de l'industrie chimique européenne. La plupart des dispositions de REACH concernent non seulement les substances et mélanges chimiques mais aussi les fabricants et importateurs de substances et mélanges chimiques. Dans ce contexte, une demande forte des acteurs du traitement de surface est apparue visant le remplacement de certains procédés électrolytiques mettant en œuvre des composés chimiques concernés par les restrictions d'utilisation, voire des interdictions, en raison de leur impact sur la santé et l'environnement. C'est notamment le cas des substances utilisées pour l'inhibition de la corrosion (telles que le chromate de sodium, le chromate de potassium, et les acides générés à partir du trioxyde de chrome) dans le domaine de l'aéronautique et de l'automobile. Il y a donc un besoin urgent dans l'industrie des traitements anticorrosion de développer de nouveaux procédés qui soient performants et respectueux de l'environnement.

Pour répondre à ces besoins, les procédés de dépôt par voie sèche sous vide et plus particulièrement, les dépôts par pulvérisation magnétron (PVD), offrent des solutions alternatives aux procédés électrolytiques par des revêtements métalliques et céramiques. Ces procédés, éco-respectueux mais réputés complexes, se développent au travers d'industriels spécialisés proposant des revêtements déjà bien connus dans le domaine de la mécanique et de l'électronique mais pas toujours adaptés à des utilisations spécifiques. De plus, l'utilisation de ces technologies peut être mise en avant par rapport à ces concurrentes puisqu'il est possible de combiner à la fois l'étape de pré-traitement et l'étape de mise en forme du revêtement dans une seule et même opération.

Cette thèse, réalisée à l'Institut des Matériaux de Nantes Jean-Rouxel (IMN), a été menée dans le cadre du projet IRT COMIDAC (Couches MInces Dures et AntiCorrosion), avec pour partenaire industriel SDI, PME implantée à Evron en Mayenne et spécialisée dans le domaine du traitement de surface par peinture. Les Instituts de Recherche Technologique (IRT) ont pour mission de développer des filières technologiques et économiques très compétitives. Thématiques, orientés marchés et interdisciplinaires, ils rassemblent des compétences académiques et industrielles pour leur permettre d'innover dans des domaines stratégiques pour la France. Dans cette perspective, l'objectif de ce projet est de proposer des solutions innovantes par PVD à base de nickel avec des propriétés anti-corrosion et mécaniques susceptibles de répondre au cahier des charges de la société SDI. Les traitements proposés doivent avoir une résistance à la corrosion équivalente aux procédés faisant appel à

l'utilisation du Cr(VI) (chromatation, oxydation anodique), substance classé CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation REACH, un nombre réduit d'étapes nécessaire à l'application du dépôt et s'intégrer facilement à une chaîne de production de traitement de surface par PVD.

Les travaux de cette thèse ont donc porté sur l'élaboration d'architectures à base nickel et sur l'optimisation de l'étape de pré-traitement de la surface d'un acier XC38. Les points critiques de ce travail reposent sur l'état de surface du substrat et sur la capacité du revêtement à limiter toutes interactions chimiques entre le substrat et le milieu extérieur.

Cette étude est structurée autour de sept chapitres. Le chapitre I présente, après avoir resitué l'enjeu socio-économique et les mécanismes responsables de l'initiation du phénomène de corrosion, un état de l'art des revêtements multifonctionnels (oxydes, nitrures, nanocomposites), barrière à la corrosion élaborés par PVD. Il se focalise également sur les familles de défauts de croissance, couramment observés avec ce type de procédé et capables de limiter l'action protectrice du revêtement pour ce type d'application.

Le deuxième chapitre expose, après des généralités sur les plasmas froids, les principes de la pulvérisation cathodique magnétron et réactive ainsi que les deux alimentations électriques, une conventionnelle (DC) et l'autre plus récente (HiPIMS), utilisées au cours de cette thèse. Il présente également les outils de diagnostics (spectromètre de masse et spectromètre d'émission optique) employés afin de quantifier la composition (ions, atomes) des plasmas initiés à partir des procédés HiPIMS et DC.

Le troisième chapitre porte sur les dispositifs expérimentaux et les moyens de caractérisations utilisés afin d'évaluer les propriétés intrinsèques et les performances des revêtements élaborés au cours de cette thèse.

Le quatrième chapitre est un travail préliminaire dont l'objet d'étude porte sur la comparaison des deux décharges DC et HiPIMS. Ce travail a pour objectif de mettre en évidence les réels atouts et inconvénients de ces deux techniques. Dans cette étude, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à caractériser d'un point de vue plus fondamental les décharges dans des conditions non-réactives en analysant la dynamique du plasma par spectrométrie de masse et par spectrométrie d'émission optique. Dans un second temps, nous avons évalué les propriétés intrinsèques des films élaborés dans les mêmes conditions opératoires en HiPIMS et DC.

Le cinquième chapitre est une étude sur la mise en forme des revêtements à base d'oxydes et d'oxynitrures élaborés dans un mélange Ar/O_2 et $Ar/O_2/N_2$. Après avoir déterminé les points de fonctionnement en analysant la variation de plusieurs paramètres de la décharge dans un mélange Ar/O_2, l'étude se focalise sur l'impact de la pression partielle en oxygène sur les propriétés structurales, chimiques, morphologiques, optiques et électriques d'un revêtement à base de nickel. Au terme de cette étude, la réactivité de deux matériaux, métallique et oxydé, dans un milieu corrosif NaCl (3%) a été comparée à celle d'un acier de référence. Le chapitre se termine par une étude sur l'impact de l'azote vis-à-vis des propriétés

intrinsèques (structurales, morphologiques, électriques et mécaniques) et sur le comportement électrochimique d'un revêtement à base d'oxyde de nickel.

Le sixième chapitre est une étude sur la mise en forme de revêtements à base de nitrure élaborés à partir de deux natures de cible, nickel et frittée nickel-silicium (Ni/Si) dans un mélange Ar/N_2. Cette étude débute de manière analogue au précédent chapitre à savoir la recherche des différents régimes de pulvérisation à partir d'une cible de nickel. Par la suite, l'impact de l'azote sur les propriétés intrinsèques et plus particulièrement sur le renforcement mécanique d'un revêtement base nickel a été analysé. Dans un deuxième point, nous nous sommes intéressés à la mise en forme de matériaux nanocomposites nc-Ni/a-SiN_x en évaluant l'impact du silicium sur les propriétés intrinsèques et plus particulièrement sur la microstructure des couches minces de nitrure de nickel.

Le dernier chapitre est consacré à l'objet d'étude de la thèse. Dans cette partie, nous allons présenter les voies de recherches adoptées afin d'optimiser le niveau de performance de nos traitements dans la protection à la corrosion. Ces résultats seront validés à partir de tests par immersion dans un brouillard salin. Ce chapitre est scindé en deux parties. La première partie est focalisée sur l'optimisation de la préparation de surface où trois voies ont été explorées : (1) un pré-nettoyage *ex-situ* avec un polissage mécanique, (2) la combinaison d'un décapage mécanique *ex-situ* suivi d'un décapage ionique *in-situ* classique au niveau du porte-substrat, et enfin (3) un décapage mécanique *ex-situ* suivi d'un décapage ionique métallique *in-situ* réalisé avec le procédé HiPIMS. La seconde partie se focalise sur l'élaboration de revêtements multifonctionnels performants en proposant différents choix de matériaux et d'architectures. Ce chapitre se termine par une comparaison des niveaux de performances de nos traitements par rapports aux procédés actuels (chromatation, oxydation anodique).

Une conclusion générale viendra clôturer ce manuscrit et proposera un bilan à ce travail en évoquant les avancées, les points forts ainsi que les perspectives envisagées.

Références :

[1] Europe 2020 - A European strategy for smart, sustainable and inclusive growth, (n.d.). http://www.eea.europa.eu.
[2] C.A.C. No, European Union, Off. J. Counc. Decis. Of. (2006). http://www.eulib.net/documents/st03664.en06.pdf (accessed October 26, 2015).

Chapitre I :

Généralités et méthodes de protection de la corrosion de l'acier

Sommaire

I.1. Généralités sur la corrosion 5
I.1.1. La corrosion, un enjeu socio-économique 5
I.1.2. Formes de la corrosion 5
I.1.3. Corrosion atmosphérique 7
I.1.4. Mécanismes de la corrosion 9
I.1.5. Potentiel et courant de corrosion 12
I.1.6. Couplage et Protection galvanique 15
I.1.7. Conclusion partielle 16

I.2. Protection contre la corrosion par PVD 17
I.2.1. Introduction 17
I.2.2. Facteurs limitant l'action des revêtements par PVD 22
I.2.3. Défauts dans les couches minces élaborés par PVD 23
I.2.4. Etat de l'art des revêtements PVD 26
I.2.5. Conclusion partielle 42

I.3. Conclusion générale et objectifs de la thèse 42

I.4. Références 43

I.1. Généralités sur la corrosion

I.1.1. La corrosion, un enjeu socio-économique

La corrosion peut au sens large s'exprimer comme la détérioration d'un matériau par le milieu dans lequel il se trouve. On considère la corrosion comme le retour à la forme naturelle d'oxydes, de sulfures ou de carbonates des différents métaux. Concrètement, tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré. Le verre par exemple s'opacifie par l'action bactérienne, le béton se désagrège, les plastiques se décomposent sous l'action des impuretés de l'air et les métaux s'oxydent dans l'eau. On considère que chaque année, la corrosion humide provoque la destruction de 150 millions de tonnes de fer et d'acier. Cette consommation représente à elle seule un cinquième de la production mondiale. La corrosion est bien plus qu'une altération des propriétés intrinsèques du matériau (mécaniques, électriques, optiques, esthétiques, etc..), elle est aussi un véritable enjeu socio-économique. L'organisation mondiale de la corrosion a estimé le coût mondial de la corrosion à plus de 3% du produit mondial brut [1] soit l'équivalent de 276 milliards de dollars. D'autres études proposées par la Chine, le Japon, l'Angleterre ainsi que le Vénézuela présentent pour certaines des résultats similaires et pour d'autres des coûts encore plus élevées pouvant atteindre des montants proches de 2000 milliards de dollars. Le Centre Français de l'Anticorrosion (CEFRACOR) a publié un rapport dans lequel il évalue à 28 milliards d'euros les pertes économiques générées par la corrosion, uniquement en France, chaque année.

Un autre impact, moins étudié, concerne le secteur médical. La corrosion est une des principales causes dans le dysfonctionnement et le remplacement des prothèses médicales. La plupart des implants (orthopédiques, dentaires) sont typiquement réalisés à partir de trois matériaux : les aciers, les alliages à base de Cobalt-Chrome et alliages à base de Titane [2]. L'interaction entre l'implant et l'environnement physiologique du corps humain peut entraîner après plusieurs années: (1) un dysfonctionnement de la fonction principale de l'implant et (2) une diffusion des produits de corrosion dans les tissus avoisinants [3] qui peut être lourde de conséquences pour le patient. A noter que le marché de l'implant médical (orthopédique, dentaire, etc…) représente à lui seul en 2003, 8,7 milliards de dollars. En 2009, il atteignait 17,9 milliards de dollars [4].

Dans un dernier point, la corrosion peut aussi impacter la sécurité: pannes de véhicules, accidents d'avions, écroulements de ponts, de plates-formes de forage, etc...

Afin de trouver des solutions efficaces et pertinentes face à ce phénomène naturel, il est important de bien comprendre au préalable les conditions et les mécanismes responsables de son démarrage. C'est pourquoi, dans la suite du chapitre, nous allons nous focaliser sur le phénomène de corrosion atmosphérique des métaux.

I.1.2. Formes de la corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène complexe qui peut se présenter selon deux modes. Il est d'usage de classer les incidents dus à la corrosion en fonction de l'aspect du dommage observé, soit à l'œil nu, soit après un examen minutieux.

Le mode de corrosion généralisé constitue la forme de corrosion la plus classique, la plus visible et souvent la plus spectaculaire, mais pas toujours la plus importante en termes d'économie ou de sécurité. Elle se caractérise par une progression de la corrosion sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif. Elle est donc à priori, facile à prévoir et à quantifier. Elle s'évalue soit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou une perte de masse par unité de surface et par unité de temps si les produits de corrosion sont solubles, soit par la mesure de l'épaisseur d'un dépôt uniforme. La corrosion généralisée résulte de l'existence simultanée de deux réactions électrochimiques réparties sur toute la surface du matériau. Ce mode de corrosion est présent lorsqu'un seul métal intervient.

Le mode de corrosion localisée se concentre préférentiellement sur des zones discrètes de la surface d'un métal exposé à un milieu corrosif. Cette sélectivité peut avoir plusieurs origines : au niveau du matériau (présence de porosité, d'impuretés, matériau bimétallique, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique, alliage) et de l'environnement (variation de la composition, du pH, de l'humidité, de la température). Il existe plusieurs formes de corrosion localisée, les principales étant : corrosion par piqûres, caverneuse et galvanique ou bimétallique. Cette dernière sera développée plus longuement dans la suite du chapitre. La corrosion par piqûres (en anglais : *pitting corrosion*) se caractérise par une attaque très localisée, sous la forme de trous de très petit diamètre et pouvant progresser rapidement en profondeur du matériau (Figure I.1.(a)).

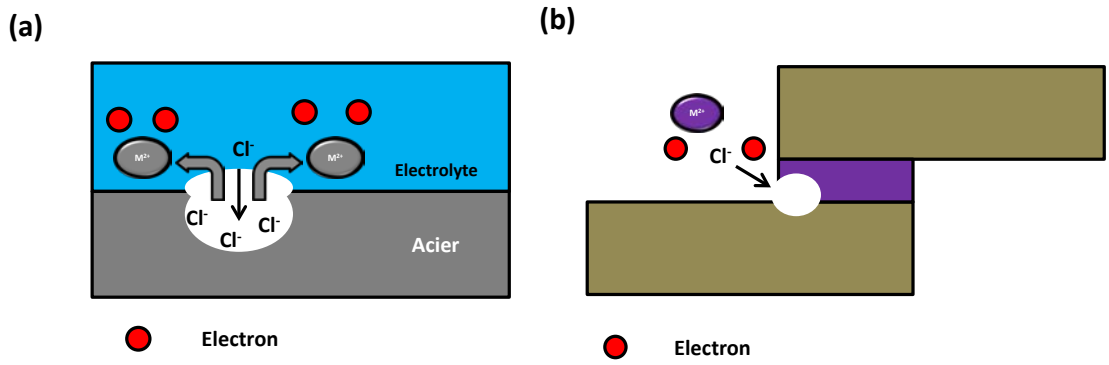


Figure I.1 : Illustration d'une forme de corrosion : (a) piqûre d'un métal donné et (b) caverneuse d'une jonction entre deux pièces métalliques.

Il s'agit d'une forme de corrosion particulièrement insidieuse dans le sens où une installation peut être perforée en quelques jours et compromettre l'étanchéité de la structure sans toutefois pouvoir mesurer une perte de poids significative. Les agents corrosifs les plus agressifs pour cette forme de corrosion sont par ordre croissant : NO_3^-, SO_4^{2-}, F^- et Cl^-. La corrosion par piqûres est un phénomène qui concerne une très grande variété de matériaux comme les aciers, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre. La corrosion caverneuse se rencontre dans des zones confinées de faible volume (dans des trous, sous des dépôts, au niveau des joints, à la jonction entre pièce métalliques (Figure I.1.(b))) représenté ici dans un milieu chloruré. De telles zones sont peu accessibles à la solution aqueuse, ce qui favorise l'établissement de concentrations locales, une augmentation de l'acidité et de la densité en ions chlorure. Dans certains cas, la solution au sein de la zone confinée peut même être corrosive alors que la solution extérieure ne l'est pas.

I.1.3. Corrosion atmosphérique

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse entourant la Terre solide. L'air est composé de 77,5% d'azote, 20,5 % d'oxygène, 1% d'autres gaz standard (Argon, néon, hélium, krypton, hydrogène) et un autre pourcent qui représente des traces de gaz polluants (12 : HNO_3, HNO_2, NO_2, SO_2, HCl, H_2S, CO_2, NH_3, O_2, O_3, H_2O_2 et HCHO) qui peuvent affecter le taux de corrosion des métaux. Avec la croissance de l'industrialisation et les nouveaux modes de consommation, l'atmosphère peut être divisée en 4 zones: marine, urbaine, industrielle et rurale. L'atmosphère marine se distingue par une teneur très élevée en sel (Cl). Les atmosphères urbaine et industrielle sont caractérisés par la présence de polluants tels que le dioxyde de souffre (SO_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le monoxyde d'azote (NO) et dans une moindre mesure l'ammoniaque (NH_3) et le dioxyde d'azote (NO_2). Afin d'étudier l'influence des polluants sur la vitesse de corrosion des métaux, des équipes modélisent en laboratoire des atmosphères artificielles [5–7] et étudient leur impact sur des surfaces métalliques idéales. Ici, le terme surface idéale désigne une surface polie. La Figure I.2.(a) et (b) présente l'influence de SO_2, NO_2, NO et O_3 sur la vitesse de corrosion du cuivre et du zinc, respectivement. Ces résultats ont été proposés par S. Oesch et M. Faller [5] en 1997.

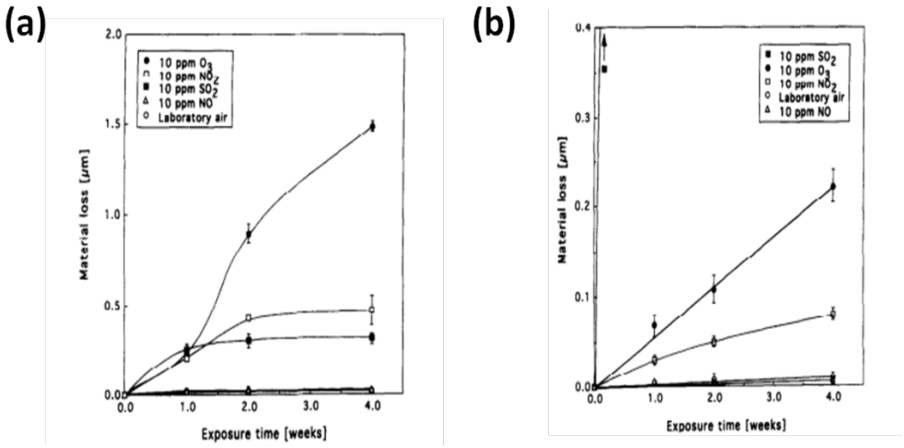


Figure I.2 : Variation de la vitesse de corrosion du cuivre (a) et du zinc (b) en fonction de la présence de polluants dans l'air [5].

Les métaux sont immergés dans une atmosphère portée à une température de 25°C avec 90% d'humidité relative. La vitesse de corrosion est estimée par l'évolution de la perte de masse du métal donnée en fonction du temps d'exposition dans le milieu étudié. On constate que la vitesse de corrosion du métal dépend fortement du milieu dans lequel il est exposé. De plus, il est à noter que quel que soit le métal utilisé, la présence du dioxyde de souffre accélère fortement la vitesse de corrosion (point carré). Ce gaz est majoritairement présent dans les zones industrielles. Il est issu de la combustion des énergies fossiles et des émissions naturelles lors d'éruption volcaniques. Les auteurs ont attribué cette augmentation par la capacité des molécules SO_2 à former de l'acide sulfurique H_2SO_4 en présence de radicaux hydroxydes. Cet acide, soluble, se dissout rapidement en présence d'eau. L'élévation de l'acidité de l'électrolyte va favoriser l'oxydation du métal et donc le phénomène de corrosion. De plus, les auteurs ont constaté que la corrosion induite par l'ozone et l'oxyde

d'azote présentait une forme de type de corrosion uniforme tandis que la corrosion par le dioxyde de sulfure apparaissait selon des points de piqures.

S. Sun et al [8] ont étudié le comportement à la corrosion de deux alliages d'aluminium dans des zones urbaine (Beijing), côtière (Wanning) et industrielle (Jiangjin) chinoises. Afin d'étudier le comportement à la corrosion, les auteurs ont étudié d'une part la perte de masse de la structure et d'autre part la morphologie des faces avant et arrière des échantillons en fonction du temps d'exposition d'une durée totale de vingt ans. Comme précédemment, la relation entre la perte de masse et le temps d'exposition obéit à une fonction puissance. Le site industriel semble être le milieu le plus corrosif avec une perte de masse plus élevée par rapport aux autres sites (Figure I.3.(a)). De là, il est possible de classer par ordre décroissant la perte de masse en fonction des sites d'exposition : Industriel (Jiangjin) > côtière (Wanning) > rural (Jiangjin).

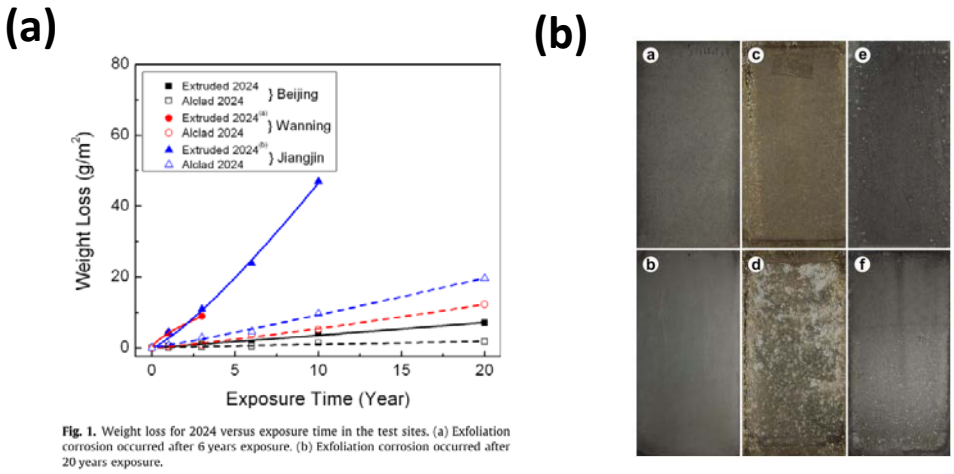


Fig. 1. Weight loss for 2024 versus exposure time in the test sites. (a) Exfoliation corrosion occurred after 6 years exposure. (b) Exfoliation corrosion occurred after 20 years exposure.

Figure I.3 : a) Evaluation de la perte de masse d'un alliage d'aluminium 2024 en fonction du temps d'exposition dans un milieu urbain (Beijing), côtier (Wanning) et industriel (Jianging) ; b) Evaluation de la face avant et arrière de l'alliage dans un milieu urbain (a et b), côtier (c et d) et industriel (e et f) [8].

Les auteurs ont attribué cette importante vitesse de corrosion dans le site industriel par une très forte concentration en dioxyde de souffre et une humidité relative proche de 81%. L'aluminium étant réputé pour avoir une faible résistance à la corrosion face à des milieux acides [9]. Les photographies présentées sur la Figure I.3.(b) des faces avant et arrières des alliages prouvent une fois de plus que la forme de la corrosion dépend fortement de la nature des gaz polluants en présence.

L'humidification d'une surface par la pluie, la condensation ou le brouillard jouent un rôle important dans la corrosion atmosphérique. T. Sydberger et N.–G. Vannerberg [10] ont étudié l'adsorption de la molécule de SO_2 sur différentes surfaces métalliques polie et soumises à des humidités relatives comprises entre 50 et 98 %. Ils ont constaté une relation étroite entre la vitesse d'adsorption de la molécule et l'humidité. La Figure I.4.(a) présente un exemple de ces mesures avec une surface de cuivre. Comme on peut le constater, l'humidité relative (hr) augmente sensiblement la vitesse d'adsorption. Au-delà de 80 % de hr, le taux d'adsorption croît de façon importante. Plus récemment, F. Samie et al [11] ont analysé l'influence de l'acide nitrique (HNO_3) sur la corrosion atmosphérique du cuivre. Dans cette

étude, les auteurs ont montré une influence similaire de l'humidité relative sur la vitesse d'absorption du HNO_3, voir Figure I.4.(b).

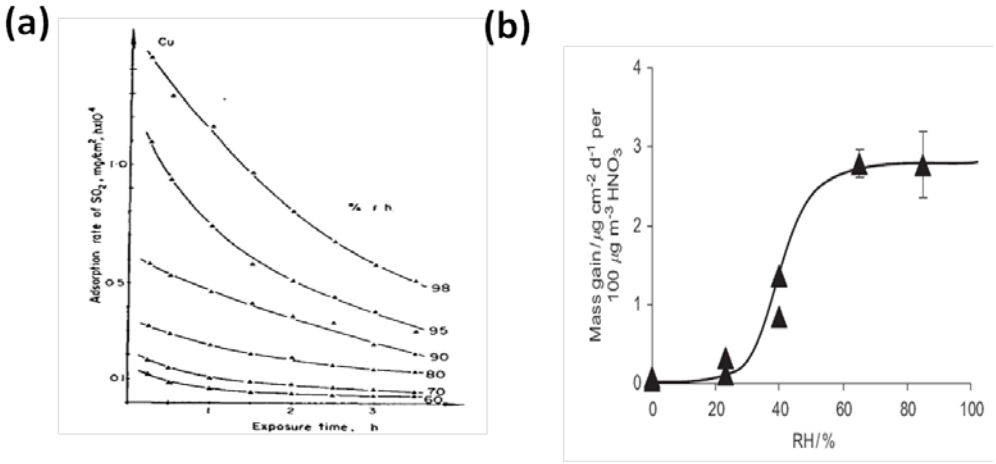


Figure I.4 : (a) taux d'absorption du dioxyde de sulfure sur du cuivre en fonction de l'humidité relative [10] ; (b) Evaluation de la masse acquise en fonction de l'humidité relative [11].

La corrosion atmosphérique induite par l'acide nitrique sur le cuivre a été jugée significative à partir de 20 % d'humidité relative. Le plus haut taux de corrosion est atteint à 65 % de hr. Cette augmentation de la masse a été reliée à la formation en surface d'un film d'oxyde de cuivre (Cu_2O). La présence d'humidité au sein de l'atmosphère permet de créer à la surface du métal une fine pellicule d'eau qui devient un milieu électrolytique favorable à l'entretien du processus de corrosion.

En conséquence de quoi, une atmosphère sèche n'est pas corrosive. Ce dernier point nous amène au dernier paramètre qui régule la corrosion atmosphérique, il s'agit de la température. En effet, selon les conditions d'exposition et/ou aux fluctuations des températures entre le jour et la nuit, des cycles caractérisés par la condensation périodique d'un électrolyte suivis de son évaporation peuvent apparaître. Les vitesses de corrosion mesurées pour un matériau soumis à de tels cycles sont bien supérieures à celles qui caractérisent un matériau maintenu sous une humidité relative constante de 80%.

I.1.4. Mécanismes de la corrosion

Afin de simplifier aux mieux les mécanismes intrinsèques de la corrosion, nous partirons du cas d'une structure métallique d'une très haute pureté, c'est-à-dire sans trace d'oxyde. La corrosion humide est généralement de nature électrochimique. L'origine du phénomène de corrosion provient du couplage de deux demi-réactions électrochimiques :

L'oxydation du métal : $M \rightarrow M^{2+} + 2e^-$ se produit sur les zones anodiques. Cette réaction crée une charge positive dans l'électrolyte et une contre-charge négative à la surface du métal et induit la dissolution du métal.

La réduction du gaz dissout, le dioxygène : $\frac{1}{2}\,O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$. Cette réaction se produit sur les zones cathodiques et crée une charge positive à la surface du métal ainsi qu'une contre-charge négative dans l'électrolyte.

Les produits issus des demi-réactions réagissent ensemble dans l'électrolyte pour former des produits de corrosion, selon la réaction chimique globale : $M^{2+} + 2(OH)^{-} \rightarrow M(OH)_2$. Pour éviter toute confusion, la zone anodique est la zone d'où sort le courant vers le milieu, c'est-à-dire où se fait la libération des électrons et la dissolution du métal. La zone cathodique est la zone où le courant passe du milieu vers le métal. Lorsqu'un métal se corrode, des zones anodiques et cathodiques apparaissent à la surface du métal. Ces zones peuvent être séparées les unes des autres de façon permanente, mais dans d'autres cas, la surface entière du métal peut consister en zones anodiques et cathodiques qui se déplacent continuellement de telle sorte que chaque point de la surface est alternativement anode puis cathode [12]. L'entretien de la corrosion nécessite que la réaction anodique soit complétée par une réaction cathodique, d'où la nécessité d'un lien ionique par l'électrolyte qui peut être une pellicule d'eau absorbée sur la surface du métal ou plus simplement de l'eau de mer.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à comprendre l'origine chimique dans l'initiation du processus d'oxydation du métal. Pour cela deux mécanismes ont été étudiés : (1) le mécanisme d'oxydation par adsorption d'une molécule d'eau et (2) par adsorption de sel marin (Cl). Ils constituent les deux principaux mécanismes observés lors d'une corrosion atmosphérique.

I.1.4.1. Dissolution par voie aqueuse

Le mécanisme d'oxydation/dissolution du métal par adsorption d'une molécule d'eau fut proposé en 1973 dans le cas du fer divalent par J.O.M. Bockris et al [13]. Cette forme de corrosion se caractérise tout d'abord par l'adsorption puis la décomposition de la molécule d'eau à la surface du métal. L'adsorption de la molécule d'eau intervient à travers un premier processus de physisorption de nature essentiellement électrostatique. La décomposition est produite à la suite d'interactions acido-basiques entre l'oxygène de l'eau et la surface du métal, il s'agit d'un processus de chimisorption. En condition d'équilibre, il en résulte un affaiblissement de la liaison entre l'oxygène de l'eau et ses protons pouvant induire : (1) une déprotonation qui à terme entraîne la formation d'un complexe adsorbé [M(OH)] ; (2) une libération d'un électron ; (3) une diminution du pH. En fonction de la valeur du pH en solution, de la force de la liaison M-OH et de la valeur du potentiel entre le métal et la solution, le complexe peut s'oxyder :

$$M(OH) \leftrightarrow M(OH)^{+} + e^{-} \qquad \text{(I.1)}$$

Pour ensuite se dissoudre :

$$M(OH)^{+} \leftrightarrow M^{2+} + (OH)^{-} \qquad \text{(I.2)}$$

L'ensemble des réactions (I.1 et I.2) peut se regrouper selon la réaction générale :

$$M(OH) \rightarrow M^{2+} + (OH)^{-} + e^{-} \qquad \text{(I.3)}$$

Cette réaction à la surface métallique n'est pas susceptible de se produire tout le temps, en effet, l'étape d'oxydation peut être remplacée par une seconde étape de déprotonation du complexe [M(OH)] pouvant entraîner la formation d'un oxyde (MO):

$$[M(OH)] \rightarrow MO + H^{+} + e^{-} \quad \text{(I.4)}$$

Ainsi, les déprotonations successives produites à la surface du film tendent à s'accompagner d'une diminution du pH et d'un remplacement du film d'eau adsorbé par un film d'oxyde/hydroxyde indissociable et appelé film passif. Ce film est généralement mince et ralentit toutes les réactions avec les espèces extérieures en le protégeant de son environnement.

I.1.4.2. Dissolution du métal par voie chlorée

Les milieux naturels, et plus particulièrement l'atmosphère marin possède en son sein des éléments agressifs pour la plupart des surfaces métalliques, notamment les ions chlorures. Il peut intervenir dans ces milieux, un autre mécanisme d'oxydation du métal, initié cette fois par l'adsorption d'un ion chlorure (Cl^{2-}) à la surface du métal. Ce mécanisme est transposable à l'ensemble des gaz polluants présents dans l'air (SO_4^{2-}, F^- et NO_3^-).

De manière similaire à l'adsorption de la molécule d'eau, l'ion chlorure est en premier lieu adsorbé par un processus de physisorption puis chimisorbé pour former avec l'atome métallique un complexe chloré $[M(Cl)]$. Après une étape d'oxydation, le complexe se dissout dans la solution selon la formule suivante :

$$[M(Cl)] \rightarrow M(Cl)^{+} + e^{-} \rightarrow M^{2+} + Cl^{-} + e^{-} \quad \text{(I.5)}$$

Les électrons et les ions (M^{2+} et Cl^-) formés respectivement par la réaction d'oxydation et de dissociation peuvent participer à divers autres réactions. Par exemple, l'électron peut selon les espèces en présence réagir avec le dioxygène de l'air et former un ion hydroxyde :

$$O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2(OH)^{-} \quad \text{(I.6)}$$

De l'autre, l'ion Cl^- peut être adsorbé à la surface du métal et réagir de nouveau avec les atomes métalliques entraînant l'entretien du phénomène de corrosion. L'ensemble de ces réactions tend à produire à la surface du métal un produit de corrosion formé par un mélange d'oxydes et d'hydroxydes. Dans le cas du fer, on définit le produit de corrosion comme de la rouille.

Dans les écritures de réactions chimiques ci-dessus, nous avons considéré le cas d'un métal divalent. Or, il est à noter que dans le cas du fer, un changement de degré d'oxydation de Fer II en Fer III peut intervenir. Si tel est le cas, la réaction peut se réécrire sous la forme :

$$M^{3+} + 3OH^{-} \rightarrow M(OH)_3 \quad \text{(I.7)}$$

Dans cette partie, nous venons de présenter les principaux mécanismes responsables de la dissolution d'un métal dans un milieu aqueux et chloré. Pour le résumer, la Figure I.5 illustre les principales étapes lors de la dissolution d'un métal. Il est clair que l'étape d'absorption est vitale pour la mise en place et l'auto entretien de la corrosion. C'est donc cette dernière qui détermine la vitesse globale de corrosion.

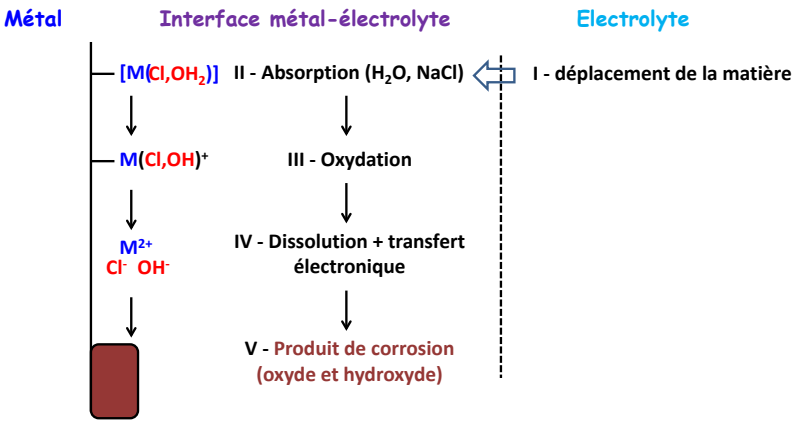


Figure I.5 : Mécanismes de dissolution du métal en milieu aqueux et chloré.

I.1.5. Potentiel et courant de corrosion

La corrosion des matériaux métalliques implique des réactions (adsorptions, complexations, déprotonations, oxydations, réductions,…) entre le métal et le milieu électrolytique. Ces réactions induisent une libération importante des cations métalliques à l'interface métal/électrolyte. Cependant, ce processus est limité dans le temps car les cations doivent vaincre deux forces électrostatiques opposées : 1) la répulsion des cations métalliques déjà présents dans la solution et 2) l'attraction des électrons en excès en surface du métal. A terme, il s'établit un équilibre entre la libération des cations métalliques et la formation d'un métal chargé négativement qui sera caractérisé par une différence de potentiel ($\Delta\phi = \phi_{métal} - \phi_{électrolyte}$). On parle de « potentiel d'électrode », « potentiel de corrosion » ou encore « potentiel d'oxydo-réduction ».

Ce processus faradique (apparition d'un courant en dehors de toute source extérieure) est décrit par plusieurs modèles théoriques. On trouve dans la littérature, le modèle de Helmoltz (linéaire), de Gouy-Chapman (exponentiel) et de Stern (Helmoltz + Gouy-Chapman). Dans la plupart des études de corrosion, le modèle simplifié de Helmholtz est largement suffisant pour décrire les propriétés électriques de la double couche [14]. La Figure I.6 représente la variation du potentiel électrique à l'interface métal/électrolyte selon le modèle de Helmholtz.

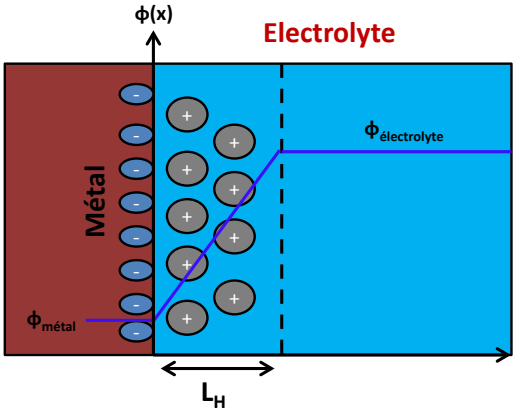


Figure I.6 : Evolution de la différence de potentiel en fonction de la distance décrit par le modèle de Helmholtz à l'interface entre le métal et l'électrolyte.

Dans ce modèle, l'interface est caractérisée par une couche dense d'épaisseurs L_H et composée de cations métalliques. Il est à noter que la distribution de charges à l'interface dépend à la fois des propriétés électroniques du métal mais aussi de l'efficacité d'adsorption des molécules d'eau et des anions.

Cependant, la mesure de cette différence de potentiel présente dès le départ une difficulté car elle ne peut être réalisée qu'en présence de deux électrodes. Pour y parvenir, deux solutions sont disponibles. La première consiste à mesurer la différence de potentiel à l'aide de deux demi-piles. L'une de ces piles, dite de référence, doit mettre en œuvre un couple stable et connu. Les électrochimistes utilisent généralement comme électrode de référence, une électrode normale à hydrogène (ENH) ou une électrode au calomel saturée (ECS). Concrètement, les deux demi-piles sont constituées chacune d'un électrolyte et d'une électrode, les solutés sont reliés entre eux par un pont salin qui leur permet d'échanger des ions, et les électrodes sont reliées entre elles par un circuit électrique sur lequel est placé un voltmètre. La tension mesurée par le voltmètre correspond donc à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode de référence. Un exemple de dispositif expérimental est présenté sur la Figure I.7.(a).

La deuxième solution consiste à mesurer le potentiel de corrosion à partir de l'extrapolation d'une courbe de polarisation. Cette courbe est obtenue en imposant un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine anodique tout en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante. Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence (ce qui changerait son potentiel), cela nécessite l'emploi d'une troisième électrode : la contre-électrode. Celle-ci est généralement en platine. L'ensemble des trois électrodes et du récipient contenant la solution est appelé « cellule électrochimique ». Le générateur particulier permettant de maintenir automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant, est appelé potentiostat. Un exemple d'un tel dispositif expérimental est présenté sur la Figure I.7.(b).

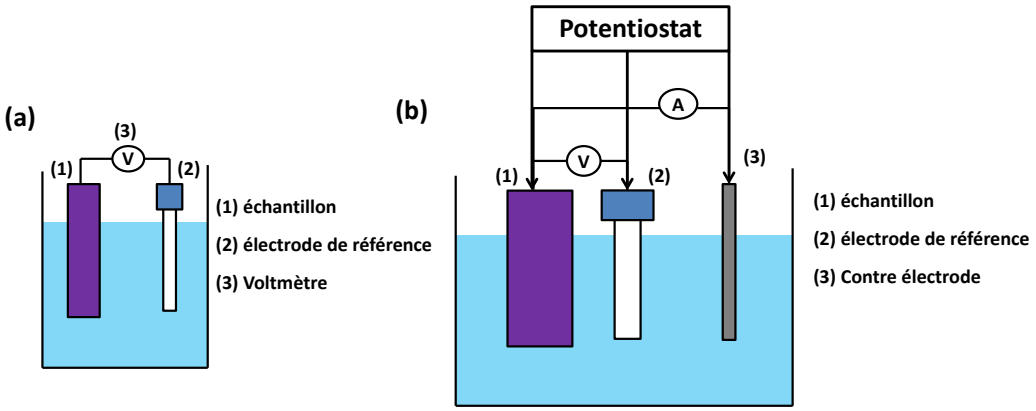


Figure I.7 : Montage électrochimique : (a) deux demi-piles et (b) cellule électrochimique à 3 électrodes.

La caractéristique électrique d'un métal sera définie par une courbe i(U) de variation du courant en fonction du potentiel appliqué, on parle aussi de courbe de polarisation (Figure

I.8). Le courant i pouvant varier dans un large domaine (du nA au mA), il est souvent conseillé d'utiliser un tracé de courbe de polarisation en coordonnées semi-logarithmique log |i|, avec |i| la valeur absolue du courant mesuré. Cette courbe résulte de la somme du courant cathodique caractéristique de la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par exemple : $2\,H_2O + 2e^- \rightarrow H_2(g) + OH^-$) et de l'oxydation du métal ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$).

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) correspond donc à la valeur de potentiel où la réaction d'oxydo-réduction représentative de la corrosion d'un métal est à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque la valeur du courant mesuré est nulle. Enfin, l'extrapolation de la courbe de polarisation permet aussi d'accéder à un deuxième paramètre, la densité de courant de corrosion (i_{corr}) qui est généralement utilisé pour évaluer la vitesse de corrosion du métal.

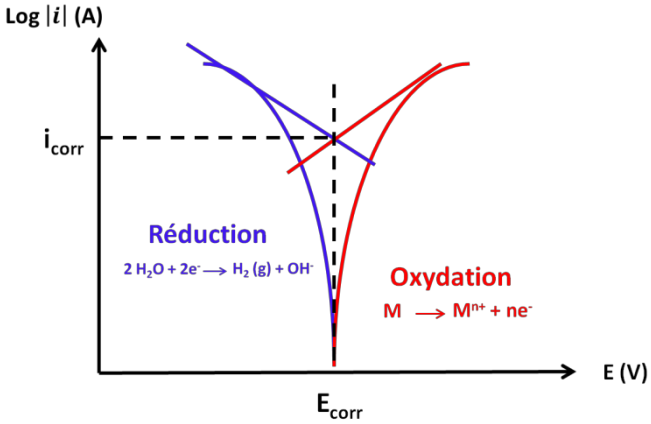


Figure I.8 : Représentation schématique d'une courbe de polarisation et de la détermination de E_{corr} et i_{corr}.

La Figure I.9.(a) présente une liste des potentiels d'oxydo-réduction à 25°C de plusieurs métaux classique mesuré à partir du montage de la Figure I.7.(a). Ces mesures ont été réalisées à 25 °C dans de l'eau. Ce tableau constitue l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution.

(a)

Elément	Réaction d'électrode	Potentiel standards d'électrodes (volts/ENH)
Or	$Au \leftrightarrow Au^{3+} + 3e^-$	+ 1.50
Platine	$Pt \leftrightarrow Pt^{2+} + 2e^-$	+1.20
Argent	$Ag \leftrightarrow Ag^{+} + e^-$	+0.80
Cuivre	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	+0.35
Hydrogène	$H_2 \leftrightarrow 2H^{+} + 2e^-$	0
Plomb	$Pb \leftrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$	-0.13
Etain	$Sn \leftrightarrow Sn^{2+} + 2e^-$	-0.14
Molybdène	$Mo \leftrightarrow Mo^{3+} + 3e^-$	-0.2
Nickel	$Ni \leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^-$	-0.25
Fer	$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$	-0.44
Chrome	$Cr \leftrightarrow Cr^{3+} + 3e^-$	-0.74
Zinc	$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	-0.80
Aluminium	$Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3e^-$	-1.66
Magnésium	$Mg \leftrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$	-2.34

(b)

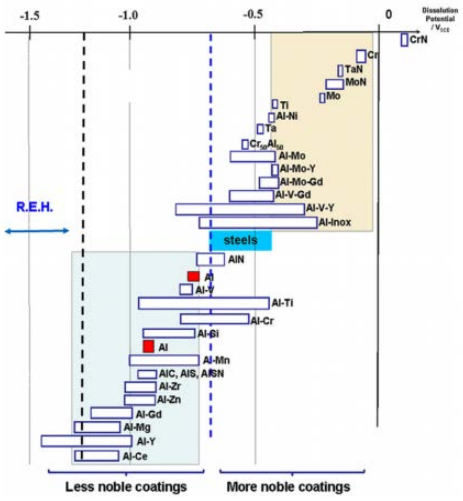


Figure I.9 : (a) Potentiel standards d'électrodes pour les métaux les plus courants ; (b) Série galvanique de divers métaux et alliages dans une eau salée par rapport à l'électrode au calomel saturée [15].

Tous les potentiels sont exprimés en volt et en fonction de la référence utilisée, d'où l'unité volts/ENH rencontrée, qui stipule que tous les potentiels ont été mesurés à partir d'une électrode normale à hydrogène. Dans cette liste, les potentiels sont classés par ordre décroissant. Tout métal est considéré comme noble par rapport à ceux qui le suivent. Par comparaison, on constate que le potentiel du fer (E_{corr} = -0,44V) est plus faible que celui du nickel (E_{corr} = -0,25V). En conséquence, le nickel est définit comme plus noble que le fer. La Figure I.9.(b) présente une classification des potentiels de corrosion de revêtements de métaux et alliages à base d'Aluminium déposés par pulvérisation cathodique magnétron et immergés dans une solution de NaCl (3,5 %) [15]. Cette série a été obtenue à partir du montage de la Figure I.7.(b) et avec une électrode de référence au calomel saturée.

Ces deux résultats démontrent que cette différence de potentiel est à la fois dépendante de la nature du métal mais aussi de la nature de la solution électrolytique. En effet, dans une solution d'eau salée, le potentiel mesuré de l'aluminium est de -0,7 V/ECS (carré rouge sur Figure I.9.(b)) ce qui correspond à -0,94 V/ENH (translation : -0,24 volts à 25°C). Dans le cas d'une eau pure, le potentiel mesuré est de -1,66 V/ENH (Figure I.9.(a)).

I.1.6. Couplage et Protection galvanique

Dans tout ce qui précède, le métal est considéré comme homogène, les réactions anodiques et cathodiques précédemment décrites interviennent sur la même surface métallique. Cependant, dans le cas d'un couplage accidentel ou volontaire (soudage et revêtement) entre deux métaux de nature différente, chaque métal aura un comportement électrochimique particulier. Le métal le moins noble sera considéré comme l'anode, siège d'une réaction du type : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ et sera dissout. Les électrons ainsi libérés se déplacent dans l'électrolyte jusqu'au métal le plus noble, la cathode, siège d'une réaction du type : $½\, O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$. On parle de corrosion galvanique. Cette forme de corrosion est observable si et seulement si les deux métaux sont en présence d'un milieu électrolyte (solution, condensation) qui assure le transport du courant cationique et électronique.

Ainsi, les classifications présentées sur la Figure I.9.(a) et (b) peuvent être un formidable outil de prédiction pour déterminer le sens du couplage galvanique. Prenons l'exemple des piles Fer-Nickel et Fer-Zinc, la différence de potentiel de ces deux couples est donnée par : $E_{Fe/Ni}$ = E(cathode) – E(anode) = -0,25-(-0,44) = 0,19 V pour le système Fer-Nickel et $E_{Fe/Zn}$ = E(cathode) – E(anode) = -0,44-(-0,762) = 0,322 V pour le système Fer-Zinc. Dans ces deux exemples, en fonction du choix des couples, le fer est dans un cas l'anode (Fer-Nickel) et dans l'autre la cathode (Fer-Zinc). Il est important à faire remarquer que l'intensité de la pile formée est proportionnelle à la différence de potentiel de corrosion des métaux qui compose le couple galvanique. En résumé, plus la différence de potentiel est élevée, plus le phénomène de corrosion sera amplifié.

Cette notion d'alternance entre anode et cathode en fonction du type de couplage sélectionné est à la base de la stratégie des méthodes de protection dans le domaine du traitement de surface. Le principe de la protection galvanique repose sur deux approches : (1) l'utilisation d'un métal dont le potentiel est plus faible que celui du matériau qui compose

l'élément à protéger, on parle de revêtement sacrificiel et à l'inverse (2) l'utilisation d'un matériau avec un potentiel plus élevé, on parle de revêtement noble.

En quelques mots, le revêtement sacrificiel consiste à déposer sur le métal à protéger, une pièce en métal moins noble destinée à être corrodée à la place du métal à protéger. Dans le cas d'une surface en acier, les principaux métaux utilisés sont le zinc, l'aluminium et le magnésium. Ainsi, dans l'hypothèse d'un revêtement sacrificiel à base d'Aluminium déposé sur un acier, les réactions anodiques et cathodiques se produiront uniquement au sein du revêtement (Figure I.10.(a)).

Une forme de corrosion généralisée sera observée sur le revêtement protecteur. En conséquence, l'acier sera protégé de toute attaque corrosive. Cependant, cette méthode de protection n'a qu'une durée de vie limitée et nécessite un remplacement régulier du revêtement ce qui peut être problématique voire impossible techniquement pour certains procédé de traitement de surface, notamment pour les procédés sous vide.

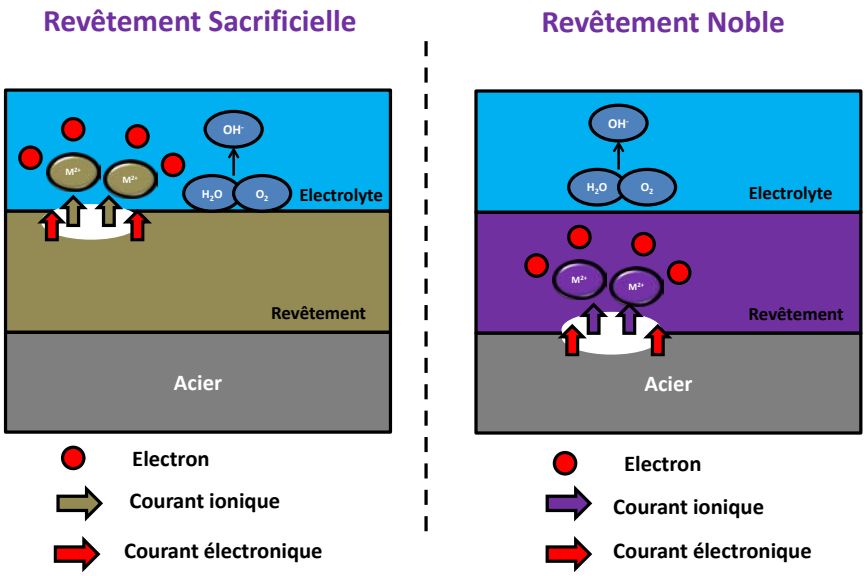


Figure I.10 : Corrosion galvanique : (a) d'un revêtement sacrificielle et (b) d'un revêtement noble.

De l'autre, les revêtements nobles, sont plutôt utilisés comme barrière à la corrosion à cause d'une plus faible réactivité vis-à-vis du milieu corrosif. Dans le cas d'une surface en acier, les métaux couramment utilisés sont le Chrome, le Titane, le Nickel et le Niobium. Dans ce type de configuration, la réaction anodique intervient au niveau du substrat et la réaction cathodique à l'interface entre le revêtement et l'électrolyte (Figure I.10.(b)). Cette approche peut offrir une solution durable dans le temps. Malgré tout, elle souffre d'un sérieux revers car si pour une raison ou une autre, la surface à protéger est exposée au milieu corrosif, le couplage galvanique est très défavorable pour l'acier, ce qui entraine la mise en place d'une forme de corrosion par piqures, rapide et perforante.

I.1.7. Conclusion partielle

La corrosion a un coût important sur l'économie mondiale et constitue actuellement un véritable enjeu socio-économique. La vitesse globale de corrosion est fortement impactée

par les paramètres physiques (température, pression atmosphérique, irradiation solaire, vent) et chimiques (composition de l'air, humidité relative) du milieu environnement. Quel que soit le milieu considéré, la corrosion n'a besoin que de quatre paramètres pour pouvoir s'auto-entretenir : (1) d'une réaction d'oxydation du métal pour libérer les cations métalliques et les électrons, (2) d'une réaction de réduction d'un oxydant pour compléter le processus, (3) d'un électrolyte pour assurer la diffusion des ions métalliques et (4) d'un contact électrique entre les zones cathodiques et anodiques pour permettre la diffusion des électrons. Ce phénomène naturel résulte donc de processus élémentaires (adsorption, complexation) et d'échanges de charges entre le métal et le milieu corrosif. Il est clair que la prévention de cette attaque corrosive repose sur la capacité ou non à endiguer l'étape d'adsorption à la surface du métal. La stratégie des méthodes de protection dans le domaine du traitement de surface consiste donc à empêcher toute interaction chimique entre le métal et l'environnement en le protégeant par un deuxième métal, on parle de protection galvanique. Ce dernier peut avoir soit un rôle sacrificiel, soit un rôle de barrière imperméable.

I.2. Protection contre la corrosion par PVD

I.2.1. Introduction

Dans l'industrie, il existe quatre moyens différents de traitements de surface pour lutter contre la corrosion [16]: (1) les traitements de surface par transformation structurale d'origine mécanique (grenaillage, galetage, choc laser) ou thermique (chalumeau oxyacétylénique, l'induction magnétique, le laser et le faisceau d'électrons). (2) Les traitements par diffusion de métalloïdes avec les procédés de traitement thermochimique (cémentation, nitruration, oxydation, oxynitruration), de métaux (chromaluminisation, aluminisation) et par implantation ionique. (3) Les traitements de conversion chimiques (phosphatation, chromatation, l'oxalatation, le brunissage) consistent à former sur la surface métallique une couche protectrice par une attaque d'une solution acide constituée de divers métaux (Zn, Mn, Ca, bichromates, activateurs minéraux). Les traitements de conversion électrochimiques (oxydation, sulfuration) consistent à réaliser sur la surface métallique une couche d'oxyde, sulfure par électrolyse dans une solution d'acide. (4) Les traitements destinés à recouvrir la surface métallique sous la forme de couche mince (du nanomètre au micromètre), élaborée par voie liquide (peinture, électrolytique, chimique) ou par voie sèche (pulvérisation par voie physique et chimique). On les définit généralement comme des revêtements. L'importance économique de la filière du revêtement représente à elle-seule plus de 60% du chiffre d'affaires des traitements de surface (hors peinture), et environ 30% provient des procédés par voie électrolytique.

Le procédé de dépôt électrolytique a été pendant de très nombreuses années la référence dans le domaine du traitement de surface anti-corrosion. Cependant, il est soumis à la législation européenne (REACH) qui vise à interdire toute substance ou procédé chimique présentant un danger pour l'homme et l'environnement. Ce règlement, fusion de 40 directives européennes, fut adopté le 18 décembre 2006 et mis en vigueur en Juin 2007. Ce projet vise à mettre en place un système unique d'enregistrement, d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques au sein de l'Union européenne. En 2013, la liste des substances

candidates à l'autorisation comprenait 169 substances chimiques. Actuellement, 31 substances sont déjà interdites ou tendent à être interdites. Pour connaître l'impact de cette législation dans le secteur du traitement de surface, nous avons cherché à connaître le champ d'application des substances candidates pour l'année 2013. Le nombre de substances analysées est de 163 (http://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table/). Nous les avons classées en quatre grands secteurs : le plastique et ses dérivés (thermoplastique, composite), l'électronique et ses composants (batteries, etc…), le traitement de surface (utilisé dans les procédés de conversion, revêtement, peinture, etc…) et les autres (solvants, pesticides, détergents, isolations, etc…). L'impact de la législation REACH sur ces quatre secteurs est présenté par le diagramme circulaire de la Figure I.11. Le constat est que le secteur du traitement de surface est avec celui du plastique le plus impacté par la législation avec une part calculée à 34 %.

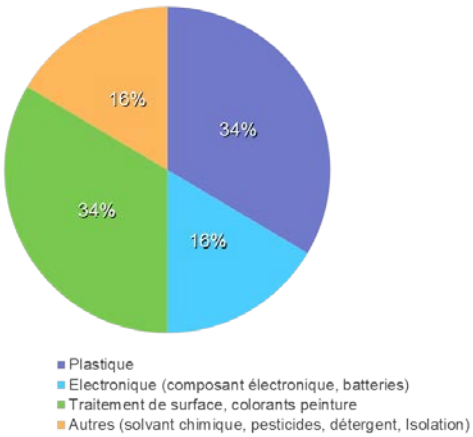


Figure I.11 : Impact de REACH

L'analyse de ces substances a aussi permis de mettre en lumière le fait que pour chacune des quatre étapes du traitement électrolytique (dégraissage chimique, décapage chimique, polissage chimique, traitement par conversion), il figure des substances désignées comme préoccupantes.

L'exemple le plus parlant est celui de l'interdiction de l'utilisation du chrome hexavalent Cr(VI), élément indispensable à la plupart des traitements électrolytique pour l'anti-corrosion (chromatation, et l'oxydation anodique) mais réputé cancérigène, mutagène et fortement toxique. Son remplacement a présenté dès le départ une contrainte forte sur un plan technique car ces traitements font partie des meilleures solutions de protection anticorrosion dans l'industrie de l'aéronautique et de la mécanique. C'est pourquoi, en raison d'un manque de renouvellement dans les temps impartis du catalogue de conversion, la date d'expiration a tout d'abord été reportée en 2006 pour ensuite être repoussé à l'horizon 2016. Ce cas n'est pas isolé et d'autres mesures sont prévues pour limiter le rejet de gaz polluants et améliorer le traitement de déchets chimiques. Ces mesures vont donc avoir un coût sur le budget total du procédé électrolytique. Ce simple exemple montre à quel point la législation REACH a un impact fort sur la stratégie d'affaire de demain des petites et grandes entreprises. Il est donc urgent de trouver des procédés alternatifs, éco-respectueux, de mise en forme de revêtements protecteurs.

Dans ce contexte, le dépôt par voie sèche sous vide semble être une alternative intéressante. En effet, ils présentent l'avantage de ne pas être affecté par la législation REACH et d'avoir un impact environnemental réduit. Celui-ci comprend deux sous familles : par voie chimique et par voie physique (Figure I.12).

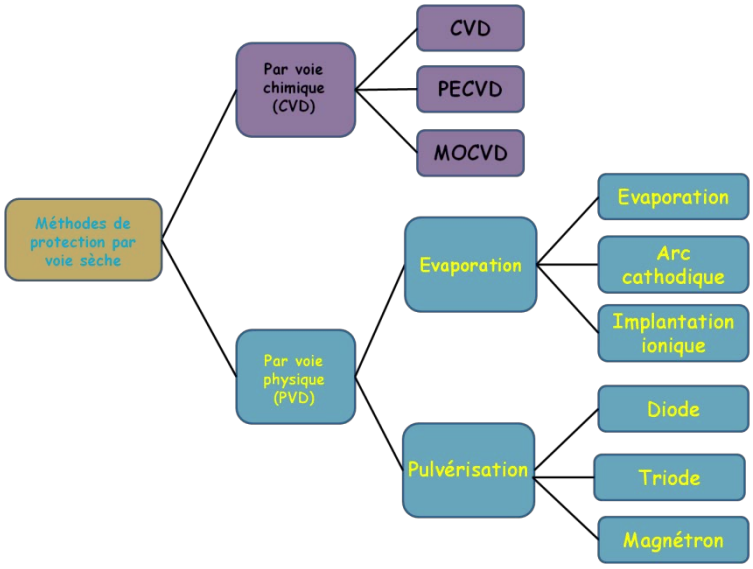


Figure I.12 : Procédés de dépôt sous vide

Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) se font généralement à très haute température (entre 900 et 1100°C). Il existe de nombreuses applications industrielles, notamment dans l'aéronautique avec la réalisation de dépôt d'aluminium pour la protection des alliages base nickel contre l'oxydation à haute température, dans la mécanique avec l'élaboration de nitrure de titane (TiN), de carbure de titane (TiC) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) et dans l'électronique avec les dépôts entre autres d'oxyde de silicium (SiO_2) et de titane (TiO_2). Bien que la méthode possède des avantages indéniables, à savoir des vitesses de dépôts importantes (quelques µm/h), une bonne adhérence des revêtements, la possibilité de traiter des surfaces complexes, l'utilisation de très hautes températures (supérieure à 500°C) a limité le transfert vers l'industrie. Afin de pallier ce problème, plusieurs voies ont été suivies et actuellement deux sont utilisées industriellement : MOCVD et PECVD.

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est un ensemble de méthodes de dépôt sous vide dont la vapeur métallique est issue d'un matériau-cible. On distingue deux grandes familles de dépôt PVD, l'évaporation et la pulvérisation. Le dépôt par évaporation est réalisé dans une enceinte sous vide secondaire où une source de matière est évaporée après avoir été portée en température selon plusieurs procédés différents : le chauffage par résistance ($T < 500°C$), par induction ($500 < T < 1500°C$), par bombardement électronique, par faisceau laser (*Pulsed Laser Deposition ou* PLD). L'évaporation assistée par bombardement électronique peut assurer des vitesses de dépôt relativement importantes (plus de 20 µm/h) à basse température (entre 70 et 400°C). Ces revêtements ont l'inconvénient de posséder une mauvaise adhérence, une faible densité et d'avoir un faible taux de recouvrement et d'uniformité. Une dernière technique consiste à créer la vapeur métallique par érosion de plusieurs cathodes au moyen arc électrique contrôlé (*Cathodic Arc Deposition* ou CAD). Elle présente plusieurs avantages parmi lesquels figurent la vitesse de dépôt (plusieurs dizaines de

micromètres par heures), un taux d'ionisation conséquent, (rapport de la concentration en ion sur la concentration en atome d'une même espèce chimique) de l'ordre de 30 à 100% [17] et une morphologie dense et compacte. Cette technique est très répandue dans les milieux industriels, en particulier dans le domaine de la mécanique et de l'outillage de coupe. Toutefois, la technique d'évaporation par arc cathodique est caractérisée, lorsqu'elle n'est pas munie de filtre, par l'émission de fines gouttelettes au sein des films qui peuvent perturber localement la structure et la qualité des revêtements [18].

La deuxième famille de dépôt physique en phase vapeur concerne les procédés dont la vapeur métallique est issue de la pulvérisation d'un matériau-cible. Le principe de cette technique repose sur la création d'une décharge (passage d'un courant électrique) entre deux électrodes : la cathode (composée du matériau-cible) reliée à une alimentation électrique et l'anode qui correspond selon la configuration donnée aux parois de l'enceinte et/ou au porte substrat qui sont reliés à la masse du système. L'application d'une tension continue entre deux électrodes dans un réacteur sous atmosphère raréfié d'argon reste la méthode la plus classique pour produire une décharge, il s'agit de la technique diode.

La pulvérisation cathodique est un procédé connu depuis le milieu du 19ème siècle. En effet, Grove en 1852 puis quelques années plus tard Plücker ont remarqué que lors du fonctionnement de tubes à décharge, un film mince du métal qui constitue les électrodes venait à se déposer sur la paroi du verre du tube. En 1877, les premiers dépôts métalliques en couches minces par pulvérisation cathodique furent réalisés par Wright. Par la suite, de nombreux matériaux ont été déposés avec succès par cette technique. Cependant, pour pouvoir entretenir une décharge, le procédé doit fonctionner dans une gamme de pression élevée, typiquement de l'ordre de 133,3 Pa (1 Torr), ce qui entraîne une faible vitesse de dépôt et une mauvaise cristallinité des revêtements déposés. De plus, ce procédé nécessite l'utilisation d'un chauffage du substrat pendant le dépôt afin d'obtenir des matériaux de meilleure qualité cristallographique.

Pour pallier ces nombreuses limitations, deux solutions ont été proposées. La première consiste à introduire une source auxiliaire d'électrons, ces derniers provoquent d'une part l'ionisation d'une faible fraction des espèces neutres et d'autre part la réduction de la pression de travail 0,13 Pa. Il s'agit du procédé triode. La deuxième solution consiste à piéger des électrons au voisinage du matériau-cible en appliquant conjointement un magnétique intense. On parle de pulvérisation cathodique magnétron. Par rapport aux procédés d'évaporation et de CVD, la pulvérisation magnétron présente un certain nombre d'avantages tels que: (1) une meilleure adhérence des revêtements induit par une énergie cinétique plus élevée des atomes pulvérisés, (2) une température de dépôt plus basse (en dessous de 100°C), (3) une facilité d'emploi avec un choix important de matériaux cibles. Tous ces points ont contribué à l'essor de ce procédé dans les milieux industriels et académiques. Les grands domaines d'application des revêtements déposés par la pulvérisation cathodique magnétron sont la mécanique (moules et outillages, outillage de découpe, anticorrosion), la microélectronique (transistors, mémoires nouvelle génération), les énergies renouvelables (cellules photovoltaïque à base de CIGS, CZTS, oxyde conducteur transparent) et les fonctions décoratives.

Plus récemment, de nouveaux procédés de pulvérisation à fort taux d'ionisation de la vapeur métallique ont vu le jour. Cette solution présente de nombreux avantages : (1) une amélioration des revêtements déposés en terme de morphologie et de qualité cristallographique et (2) la possibilité de revêtir des surfaces à géométrie complexe [19,20]. On définit ces procédés d'I-PVD pour *Ionized-PVD*. De nombreux procédés I-PVD ont vu le jour depuis le début des années 90, parmi lesquels : la décharge micro-onde (ECR-MR pour *Electron Cyclotron Resonance Magnetron Sputtering*), cathode creuse (HCM pour *Hollow Cathode Magnetron*) et l'ajout d'un plasma additionnel par le biais d'une spire d'induction entre la cible et le substrat (ICP-MS pour *Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering*). Plus récemment, en 1999, une nouvelle génération d'alimentations pulsées haute puissance (HiPIMS) a été développée par l'équipe de V. Kouznetsov [21]. Cette dernière fait l'objet de cette thèse et sera plus longuement décrite dans le chapitre II.

Notre choix s'est donc orienté sur le procédé de pulvérisation magnétron. Ce procédé non polluant, mais réputé complexe, s'est depuis de très nombreuses années développé au travers d'industriels spécialisés (Oerlikon, Bodycote, HEF) proposant des revêtements déjà bien connus dans certains domaines (outillage, optique, électronique) mais pas toujours adaptés pour la protection à la corrosion atmosphérique. C'est la raison pour laquelle on peut observer une croissance quasi exponentielle de l'intérêt que portent les acteurs du domaine à cette thématique (Figure I.13).

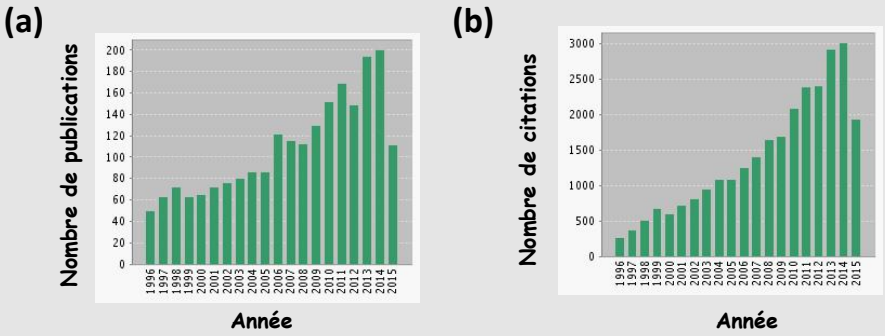


Figure I.13 : Nombre de : (a) publications et (b) citations pour le mot clef « corrosion – sputtering » (source : webknowledge).

En outre, le matériau-cible sélectionné pour cette thèse est le nickel. Ce métal de transition est réputé pour son excellente tenue face à la corrosion. Il est principalement utilisé dans des procédés électrochimiques de nickelage dont les tenues en brouillard salin sont d'un niveau très élevé, environ 1000 heures pour un revêtement de 50 µm et entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques. De manière tout à fait surprenante, à notre connaissance, il n'existe aucune étude qui fasse mention pour ce type d'application de l'élaboration de revêtement noble de nickel par PVD. Cette absence peut s'expliquer par la grande difficulté d'une part à amorcer un plasma stable à cause des propriétés magnétiques du matériau et d'autre part à obtenir des niveaux de performances élevés en terme de protection à la corrosion avec des épaisseurs de revêtements inférieures à 10 µm. Concernant ce dernier point, la mise en forme de revêtements nobles et performants sur des substrats d'acier nécessite de respecter certains critères.

I.2.2. Facteurs limitant l'action des revêtements par PVD

On considère la surface d'un métal comme « la butée technologique » du matériau. Wolfgang Pauli a déclaré un jour: « **God made the bulk; surfaces were invented by the devil**». Elle constitue donc la partie externe d'un matériau solide et est définie comme une frontière ou une interface entre le milieu extérieur (gaz, liquide, autre solide) et la pièce elle-même. Elle y joue un rôle-clé dans des domaines tels que la mécanique (tribologie, adhésion, collage, mise en forme, fatigue) ou encore lors de réactions physico-chimique avec l'air environnant (catalyse, corrosion, capteur).

Le rôle du revêtement protecteur consiste à prévenir de toutes interactions physico-chimiques entre la surface de l'acier et les agents corrosifs du milieu environnant. Il est donc important d'analyser au préalable tous les facteurs pouvant limiter l'action de ce dernier. En se basant sur l'étude de P. Panjan et al [22], la Figure I.14 se propose de classer ces facteurs en fonction de leurs échelles respectives et surtout de leurs impacts sur le niveau de performance dans la protection à la corrosion.

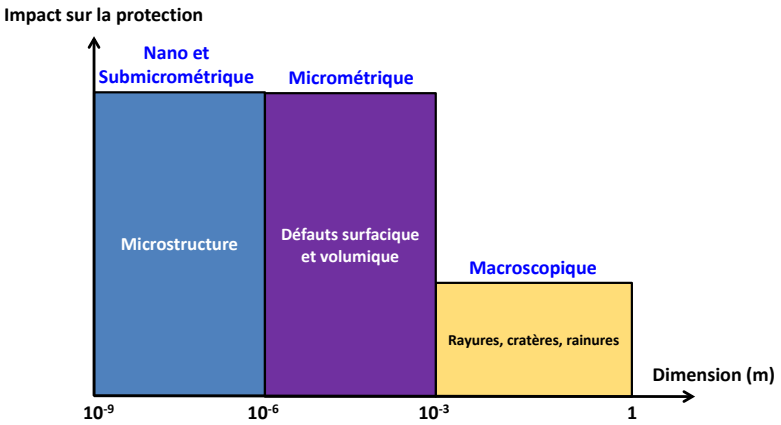


Figure I.14 : Classification des facteurs qui influent sur le niveau de performance des revêtements élaborés par PVD.

On y distingue trois échelles :

- L'échelle nanométrique et submicrométrique (10 nm à 1 µm). A cette échelle, le niveau de performance est dépendant de la microstructure et de la densité de défauts en croissance (joints de grains, dislocations, …) du revêtement. De nombreuses études tendent à montrer qu'un revêtement pourvu d'une microstructure dense est le candidat idéal pour protéger le substrat des attaques corrosives [23].

- L'échelle micrométrique (1 µm à 1 mm max). A cette échelle, le niveau de performance est influencé par la présence de défauts surfaciques et volumiques au sein du revêtement. Ces défauts peuvent apparaître à deux moments : pendant la phase de préparation de surface (polissage mécanique, décapage ionique,…) et lors de la phase de mise en forme du dépôt.

- L'échelle macroscopique (1 mm à 1 m). A cette échelle, le niveau de performance est déterminé par la topographie de surface de l'objet à protéger. Généralement, ces défauts (rayures, cratères, rainures) sont produits lors de la mise en forme du substrat ou pendant son transport. Cependant l'impact de ce dernier étant nettement plus faible par rapport aux deux précédents, il sera donc omis dans la suite de cette étude.

I.2.3. Défauts dans les couches minces élaborés par PVD

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'obtention d'un niveau de performance élevé s'obtient dès la préparation de surface du substrat. En effet, de nombreuses études [22,24–28] font état de la présence d'une densité importante d'impuretés en volume et en surface qui sont en partie responsable de l'initiation du processus de corrosion et de la mauvaise adhérence entre le revêtement et le substrat.

A partir de plusieurs études, [22,25,26], l'équipe de P. Panjan a constaté que ces défauts pouvaient être classés selon trois grandes familles qui sont illustrées par les deux images de la Figure I.15.

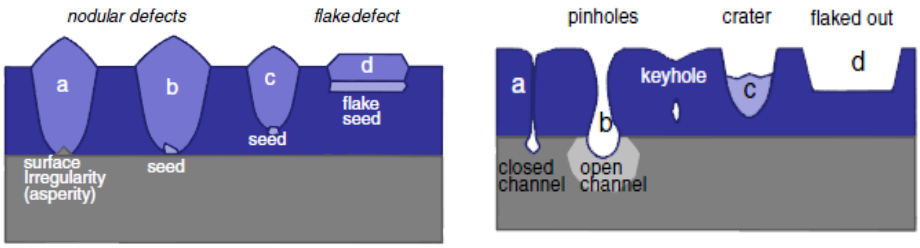


Figure I.15 : Illustration des impuretés de surface sur un revêtement déposé par pulvérisation magnétron [26].

La première, qui est certainement la plus observée en PVD se présente sous la forme d'un nodule [22,24,25,29–31] (*nodular defects* ou *flake defects*). Il est souvent large (dimension entre 5 et 40 µm), et d'aspect irrégulier. Des images MEB en cross section ont révélé que cette famille de défaut peut croître directement à partir du substrat (*nodular defects*) (Figure I.16.(a) et Figure I.17.(a)), ou apparaître accidentellement n'importe où dans le revêtement en croissance (Figure I.16.(b) et Figure I.17.(b)) *(flake defects*) [25].

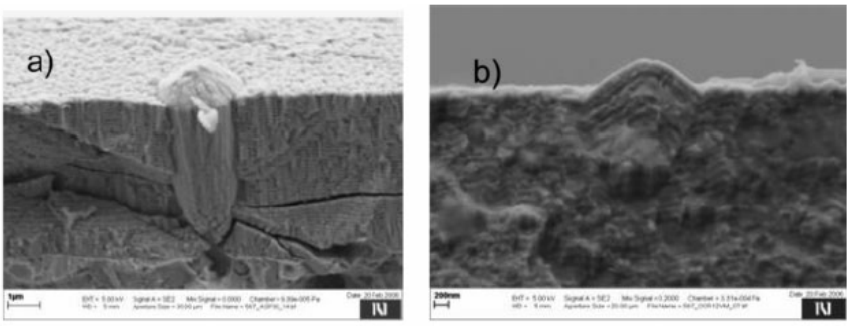


Figure I.16 : Image MEB cross-section de défauts de type : (a) nodule et (b) flask dans un revêtement monocouche de CrN [25].

En 2008, P. Panjan et al [32] ont mis en évidence que les défauts de type nodule et flask sont formés respectivement par la présence de particules étrangères (salissures issues de l'étape de polissage mécanique, lors du pompage dans l'enceinte) à la surface du substrat (Figure I.16.(a)) et de l'incorporation de fines particules (contaminants accumulés au parois du réacteur lors des précédents dépôts) pendant la croissance du revêtement (Figure I.16.(b)).

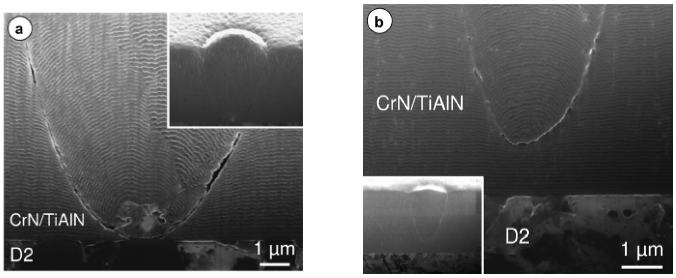


Figure I.17 : Images MEB cross-section de défaut de type : (a) nodule et (b) flask au sein d'un revêtement multicouche respectivement de CrN/TiAlN [27].

Le revêtement déposé à la surface de ces imperfections est plus important que celui du reste du substrat car ils constituent des sites de nucléations préférentiels pour les atomes/ions incidents. L'ajout de l'effet d'ombrage de ces structures entraîne l'apparition de fissures et de craquelures entre le revêtement et le défaut (Figure I.18.(c)). La forte rugosité de ces impuretés impose de faire croître des revêtements très épais, généralement au-delà de 10 µm [24].

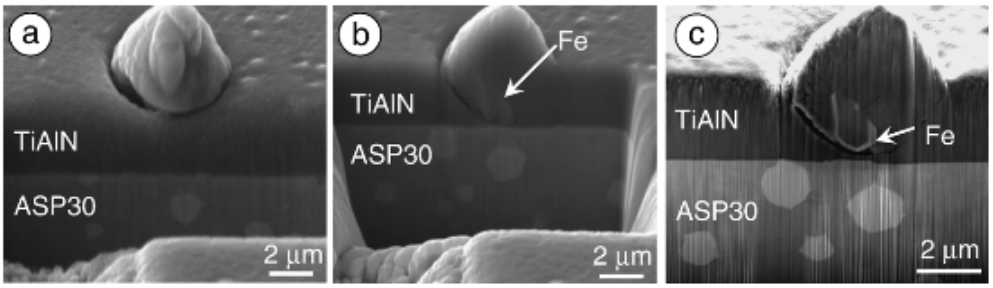


Figure I.18 : Image MEB d'une séquence de coupe au FIB d'un défaut de type nodule en volume au sein d'un revêtement de TiAlN déposé sur un substrat d'acier [32].

La seconde famille de défauts se présente sous la forme de trous en surface et de cavité en volume (*pin-hole* ou *hole*) (Figure I.19.(a)). Ces défauts, qui s'étendent à travers tout le revêtement, sont formés lors du polissage mécanique et se présentent sous la forme de petites blessures à la surface du substrat [24] (Figure I.19.(b)). Ces cavités, qui sont généralement trop étroites ne peuvent être complètement comblées par le revêtement en croissance à cause de l'effet d'ombrage. Ainsi, de par leur morphologie et leur dimension, cette famille de défaut permet au substrat d'être en contact avec le milieu extérieur et sont donc des chemins préférentiels pour les agents corrosifs [25].

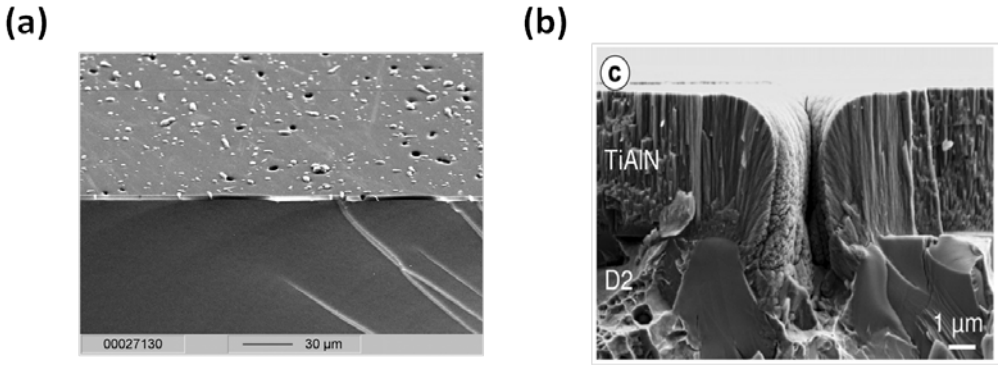


Figure I.19 : Image MEB d'un défaut de type trou en surface d'un revêtement de Carbone (a) [29] et (b) en coupe transversale d'un revêtement de TiAlN [27].

La troisième famille concerne les défauts avec un vide apparent en surface (Figure I.20). Les particules qui forment ces défauts sont en général faiblement liées avec le revêtement. Lors du dépôt, une quantité non nulle de ces particules peuvent spontanément se libérer de leur site de nucléation à partir d'une contrainte thermique (refroidissement du réacteur après dépôt) ou mécanique (présence d'une importante contrainte compressive dans le revêtement) et laisser place à un vide.

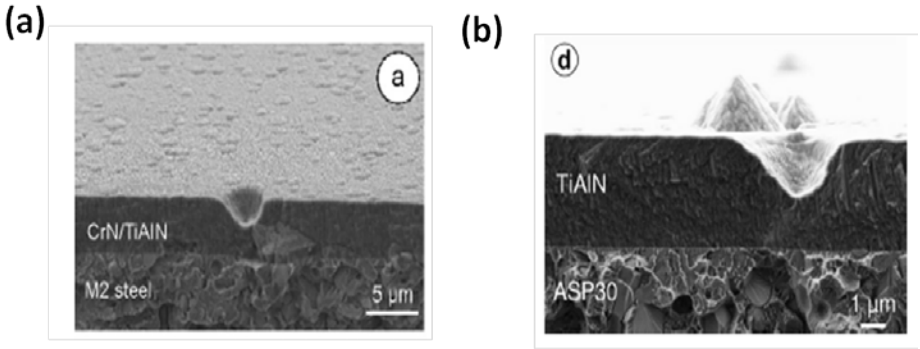


Figure I.20 : Image MEB d'un défaut de type vide dans un revêtement avec un empilement multicouche de CrN/TiAlN [32] et une monocouche de TiAlN [27].

En réalité, il existe une quatrième famille mais qui est peu observée en PVD [25]. Ce type d'impureté est fréquemment observé lorsque la décharge entre dans un régime d'arcs. Elle prend la forme de gouttelettes issues de l'éjection, à l'état liquide, de fragments de cible et peut atteindre 2 µm. (Figure I.21).

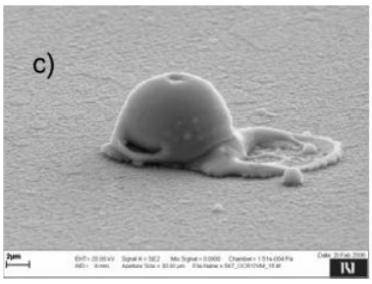


Figure I.21 : Image MEB d'un défaut de type gouttelette dans un revêtement

Il est communément admis que ces impuretés peuvent être des obstacles importants vis-à-vis des propriétés attendues. En effet, ils peuvent occasionner des pertes locales d'adhérence [33], une friction plus élevée [34], et peuvent contribuer à la germination et la croissance de forme de corrosion par piqûres [31]. Afin d'améliorer la qualité des revêtements, il est crucial de réduire au maximum leurs présences. Plusieurs études tendent à montrer que la densité, le type et la taille des défauts sont fortement dépendants des conditions de croissance des revêtements [26–29].

Pour terminer, J. Vetter et al [29] a énuméré cinq causes relatives à la densité des impuretés : (1) présence de salissures en surface (restes d'oxyde natifs, blessures) après étape de polissage mécanique, (2) poussières dans la chambre de dépôt, (3) blessures provoquées par le nettoyage ionique avant dépôt, (4) formation de microparticules durant l'étape de chauffage, de nettoyage ionique et de dépôt qui s'incorpore dans le film en croissance et (5) émission de microparticules issus de la cible sous la forme de gouttelette.

Le premier critère pour obtenir un traitement performant concerne donc la qualité de l'état de surface du substrat à protéger. Celle-ci doit être quasiment parfaite préalablement à la réalisation du dépôt, sous peine de voir apparaître très rapidement (quelques heures) un produit de corrosion.

I.2.4. Etat de l'art des revêtements PVD

I.2.4.1. Croissance des revêtements

La croissance d'une couche mince peut être considérée comme un ensemble de processus élémentaires atomiques qui se produisent sur la surface de l'objet que l'on souhaite revêtir (Figure I.22). Au premier moment de la croissance, la surface d'un objet est soumise à un flux d'atomes métalliques issu du matériau-cible. A quelques Angströms près de la surface, ces atomes sont soumis à un puits de potentiel énergétique formés par les atomes de la surface. Ces interactions de type Van der Waals, London adsorbent ces atomes sur la surface de l'objet, on parle de physisorption (a). Les atomes adsorbés deviennent des adatomes et par agitation thermique ou par une énergie cinétique propre peuvent se diffuser sur la surface avec une constante de diffusion *D* (b). A noter que ce processus est thermiquement activé pour les métaux même à température ambiante et peut être accéléré par une augmentation de l'énergie des atomes incidents et de la température du substrat.

Au cours de la diffusion, l'un des atomes peut rencontrer un site thermodynamique stable ou site de germination et se lier chimiquement avec le substrat, on parle de chimisorption. Généralement ces sites sont préférentiellement formés par des défauts présents à la surface du substrat. Les autres adatomes de la surface peuvent rencontrer un de ces sites déjà occupé et se lier avec pour former un germe (c). Ainsi, à mesure que le dépôt avance dans le temps, le nombre et la taille des germes augmente pour ensuite coalescer et croître en volume et donner naissance à la couche mince proprement dite (d).

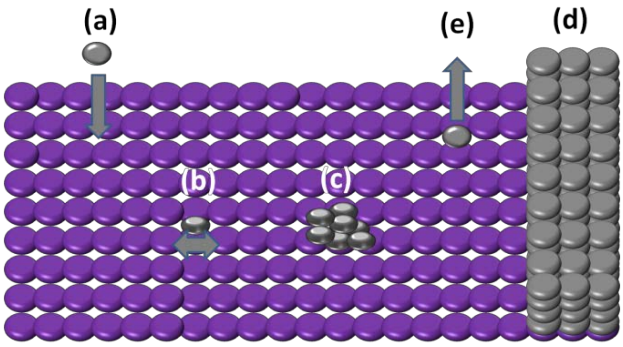


Figure I.22 : Processus élémentaire intervenant lors de la croissance du revêtement.

On distingue trois modes de croissance (Figure I.23) en fonction du bilan d'énergie de surface du système substrat-revêtement-interface, noté $\Delta\Upsilon$ et calculé par : $\Delta\Upsilon = \Upsilon_{revêtement} - \Upsilon_{substrat} + \Upsilon_{interface}$ ou $\Upsilon_{revêtement}$, $\Upsilon_{substrat}$ et $\Upsilon_{interface}$ désignent respectivement l'énergie de surface du revêtement, du substrat et de l'interface substrat-revêtement.

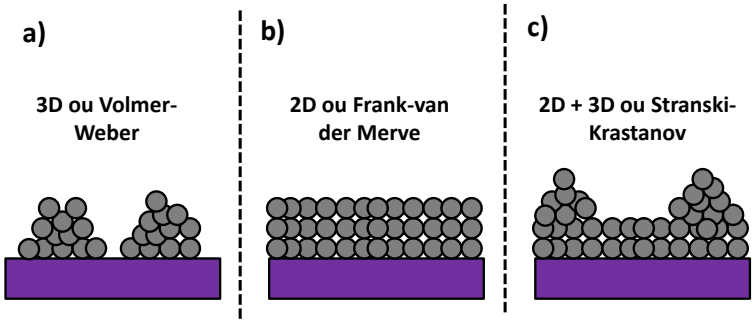


Figure I.23 : Mode de croissance d'une couche mince par pulvérisation cathodique magnétron.

Le premier mode est dit de « Volmer-Weber » ou 3D et est caractérisé par $\Delta\Upsilon > 0$ (a). Dans ce mode, les adatomes sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Les groupes d'atomes se rassemblent pour former des îlots qui vont s'étendre jusqu'à coalescer et former une couche continue. Ce mode de croissance mène à une microstructure poreuse de type colonnaire [35]. Le deuxième mode est dit de Franck-van der Merwe ou 2D et est caractérisé par $\Delta\Upsilon < 0$ (b). Dans ce mode, les adatomes sont plus fortement liés aux atomes du substrat. En conséquence, la croissance s'effectue de couche en couche, la surface reste plane au niveau atomique pendant la croissance. Ce type de croissance est beaucoup utilisé dans les procédés d'homo-épitaxie avec des systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur. Le dernier mode est dit mixte, ou Stranski-Krastanov (c). Il est une combinaison de deux précédents modes. La croissance démarre par un mode 2D puis une fois que le substrat est recouvert de plusieurs couches atomiques, des îlots apparaissent et la croissance se poursuit en 3D. Ce mode de croissance est présent dans des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur.

Ces descriptions théoriques sont des éléments susceptibles d'expliquer voire dans certains cas de prédire le mode de croissance. Cependant, il est réputé très complexe de mesurer l'énergie de surface d'un système revêtement-substrat. Pour pallier ces limitations, J.A. Thornton [36] a proposé un diagramme de zones microstructurales pour la morphologie de croissance de couches minces en fonction de la pression et du rapport entre la température

de dépôt (T) et la température de fusion du matériau déposé (T_f). Ce diagramme repose sur des observations effectuées à l'origine sur des couches métalliques déposées par pulvérisation. En 1984, R. Messier et al [37] ont élaboré une nouvelle version du diagramme en remplaçant l'impact de la pression de travail par l'énergie des ions. Plus récemment, A. Anders [38] a compilé ces deux études en proposant une nouvelle version qui est destinée aux procédés de pulvérisation fortement ionisés (HiPIMS ou évaporation par arc) dans lequel les zones microstructurales sont représentées en fonction de la température généralisée, de l'épaisseur du dépôt et de l'énergie normalisée des ions (Figure I.24).

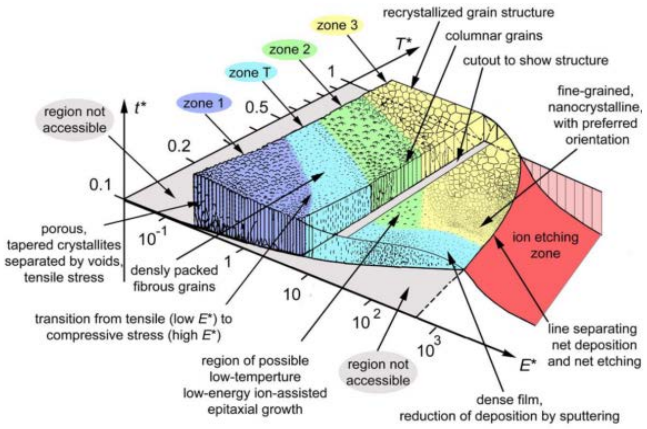


Figure I.24 : Diagramme de zones microstructurales proposé par Anders [38].

Ce diagramme fait apparaître quatre zones distinctes : (1) la zone 1 est observée pour un rapport T/T_f inférieur à 0,3, soit des conditions de dépôt de faible température. Dans ces conditions, la mobilité des adatomes est faible et entraîne la croissance d'une structure colonnaire fine avec des vides inter-colonnaires assez larges qui pointent dans la direction du flux incident. Ces colonnes sont terminées par des sommets en forme de dôme, à cause d'une part, d'un effet d'ombrage et de l'autre d'une faible mobilité en surface. Ils sont donc des chemins préférentiels pour les agents corrosifs (ex : Cl^-) de venir réagir avec le substrat [39]. (2) Il existe une zone de transition appelée zone T entre la première et la seconde zone. Dans ces conditions de température modérée, la mobilité et donc la diffusion des adatomes à la surface y sont améliorées. En conséquence, les revêtements exhibent des structures de grains fibreux, denses et avec une faible rugosité de surface. (3) La zone 2 est définie pour un rapport T/T_f compris entre 0,25 et 0,5. La forte diffusion en surface induit la croissance de colonnes séparées par des joints de grains bien définis. Les effets d'ombrage sont très peu présents dans cette zone. (4) La zone 3 est définie pour un rapport T/T_f supérieur à 0,5, soit des conditions de température extrême. La diffusion en volume étant prépondérante dans ces conditions, la relaxation et la recristallisation induisent une structure compacte formée par des grains équiaxes sur toute l'épaisseur.

L'obtention d'une structure dense semble être une véritable solution dans la protection à la corrosion. En effet, une étude de R. Hübler et al [40] ont montré une efficacité accrue de la résistance à la corrosion d'un revêtement de TiN lorsque celui-ci passe d'une structure colonnaire à une structure dense.

D'après le diagramme de Anders-Thornton, l'obtention d'une structure dense nécessite l'emploi d'une source de chaleur au niveau du porte-substrat. Or, dans certains cas, l'utilisation de fortes températures est impossible sous peine de dégrader le matériau à revêtir (ex : polymère dont la limite haute température d'utilisation en continu est inférieure à 80°C). De plus, il est dorénavant bien reconnu que les revêtements déposés par pulvérisation magnétron possèdent une large gamme de microstructures et de propriétés, lesquelles dépendent en particuliers des conditions de dépôt employée (énergie des espèces, température du substrat, etc…) et des matériaux mis en jeu.

Nous allons dans cette partie, présenter un état de l'art des solutions couramment employées dans le domaine pour permettre la mise en forme de revêtements nobles disposant de propriétés intrinsèques (mécaniques, électriques, morphologiques, électrochimiques) capables d'atteindre un haut niveau de performance. Pour cela, trois solutions ont été retenues : (1) l'utilisation de conditions de dépôt énergétiques, (2) la mise en forme de revêtements fonctionnels (nitrure, oxyde, oxynitrure) et (3) la mise en forme de nanocomposites et multicouches.

I.2.4.2. Conditions de dépôt énergétiques :

L'avantage des méthodes de dépôt dites énergétiques peut être illustré par les publications de A. Erdemir et al [41] et de R. Hübler et al [40]. En effet, ces auteurs ont montré que l'assistance d'un faisceau d'ions lors du dépôt de TiN permettait d'améliorer considérablement la résistance à la corrosion en remplaçant la morphologie colonnaire pour une structure dense et compacte. La Figure I.25 présente les trois paramètres de dépôt susceptibles de modifier la microstructure d'un revêtement PVD : la tension de polarisation du porte-substrat (bias) (I), la température du substrat (II) et le type d'alimentation utilisée à la cathode (III).

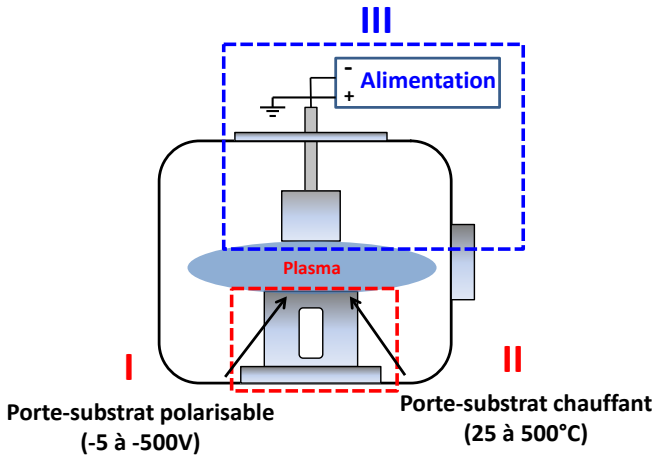


Figure I.25 : Illustration des paramètres de dépôt responsable de l'évolution de la microstructure d'un revêtement.

M. Diesselberg et al [42] ont ainsi montré qu'en augmentant la tension de polarisation de -80 à - 200 V, il était possible de faire disparaître la structure colonnaire et réduire la rugosité de surface des revêtements de TiN déposés sur un substrat d'acier (Figure I.26). Ce

changement de microstructure a révélé une meilleure résistance à la corrosion pour des revêtements soumis à un vieillissement accéléré pendant 72 heures (Figure I.27).

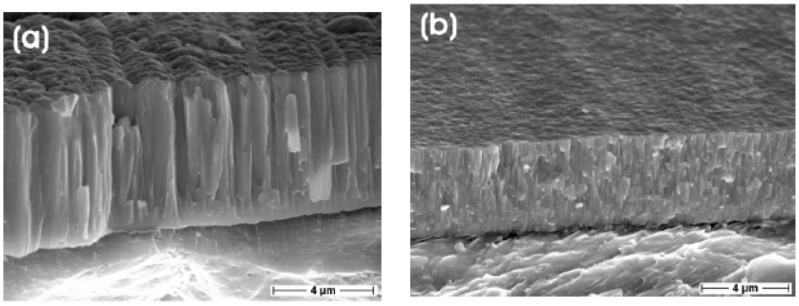


Figure I.26 : Clichés MEB en section d'un revêtement de TiN déposé avec une tension bias de : (a) -80V et (b) -175V [42].

Un comportement similaire a été observé pour des revêtements de carbure de chrome (Cr_3C_2) [43], de CrAlN [43], NbAlN [45] et CrN [46] déposés respectivement par arc cathodique (-50 à -500V), par pulvérisation magnétron pulsée à fréquence moyenne (mid-frequency) (-50 à -250V) et par pulvérisation magnétron réactive DC (-50 à -210V et 0 à -200V).

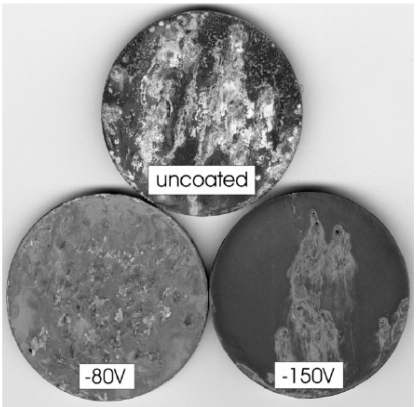


Figure I.27 : Photographie de l'état de surface d'un substrat d'acier nu et avec revêtement de TiN déposés avec différentes tensions bias et soumis à un vieillissement accéléré sous atmosphère saline de NaCl [42].

La Figure I.28.(a) et Figure I.28.(b) présentent respectivement l'influence de la tension de polarisation sur le potentiel et la densité de courant de corrosion d'un revêtement de NbAlN et de CrAlN immergé dans une solution de NaCl. Quel que soit le matériau synthétisé, l'augmentation de la tension de polarisation entraîne d'une part une augmentation du potentiel de corrosion et d'autre part une réduction de la densité de courant, c'est-à-dire une amélioration de la résistance à la corrosion.

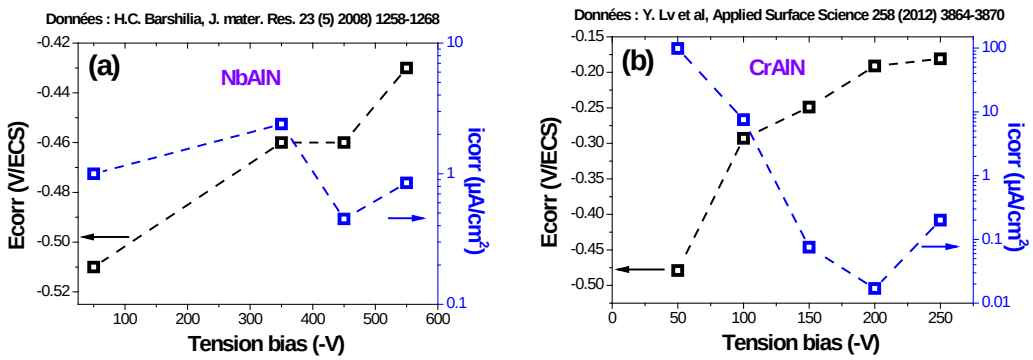


Figure I.28 : Evolution du potentiel et de la densité de corrosion d'un revêtement : (a) NbAlN [45] et (b) CrAlN [44] en fonction de la tension bias.

En outre, la microstructure dense des revêtements semble aussi améliorer significativement ses propriétés mécaniques [43,45] (Figure I.29.(a) et (b)). Néanmoins, une tension optimum peut être atteinte dans certains cas (Figure I.29.(b)) liée à la présence d'une forte contrainte au sein du film (Figure I.30) qui peut également être préjudiciable à la bonne adhérence du revêtement sur le substrat.

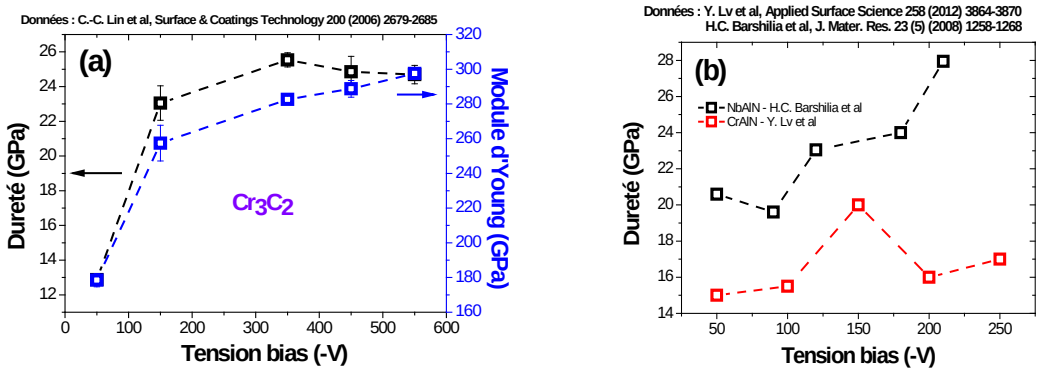


Figure I.29 : Propriétés mécaniques d'un revêtement : (a) carbure du chrome (Cr_3C_2) [43] et (b) NbAlN [45] en fonction de la tension bias.

Une solution consiste à relaxer les contraintes en appliquant un chauffage *in-situ* pendant la croissance de la couche, confirmé par A.K. Costa et al [47] (Figure I.31.(a)). Cette relaxation permet néanmoins de maintenir une dureté mécanique élevée (Figure I.31.(b)) et confirmé par S.K. Mishra et al [48,49].

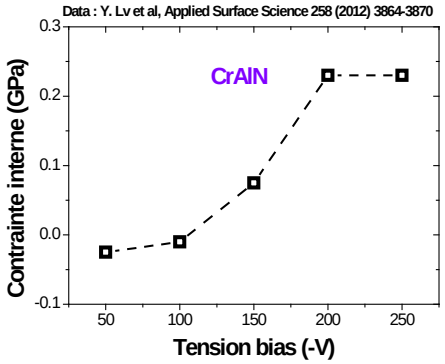


Figure I.30 : Evolution de la contrainte interne du CrAlN [44] en fonction de la tension bias.

De plus, la mise en place d'un chauffage va permettre d'améliorer la diffusion des espèces incidentes à la surface du film en croissance, entraînant la formation d'une couche barrière à la corrosion, confirmé par M. Ding et al [50].

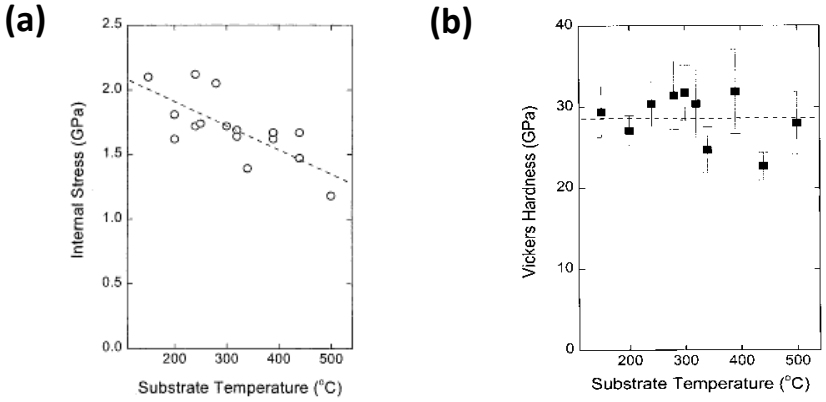


Figure I.31 : (a) Evolution de la contrainte résiduelle et (b) de la dureté mécanique d'un revêtement de SiC en fonction de la température du substrat [47].

Toutefois, malgré leurs bonnes performances, l'utilisation d'une forte tension de polarisation et d'une température élevée peut se révéler problématique dans le cas de matériaux thermosensibles. Dans ce cas, un troisième paramètre consiste à augmenter le flux d'ions vers le porte substrat. De nombreuses améliorations ont été pensées afin de produire une densité en ions métalliques plus importante, parmi celles-ci figure la technologie HiPIMS. En général, le degré d'ionisation de la vapeur métallique dans un plasma initié avec une alimentation continue (DC) est d'environ quelques pourcents. En HiPIMS, il est de l'ordre de 30 à 70 % [51]. Le plasma initié avec une alimentation HiPIMS est caractérisé par une meilleure distribution spatiale des espèces chargées (électrons, ions) entre les deux électrodes [52], ceci peut entraîner des modifications structurales importantes au sein du revêtement. En effet, de nombreuses études ont montré la possibilité d'obtenir avec une faible tension de polarisation (inférieure à 100 V) des revêtements ayant une meilleure adhérence, une rugosité plus faible et une morphologie dense et compacte (Figure I.32.(a) et (b)).

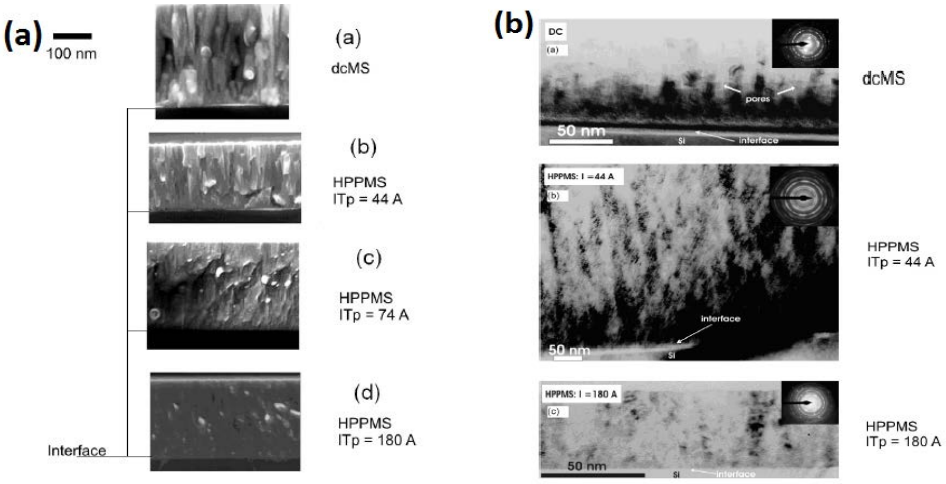


Figure I.32 : Evolution de la microstructure d'un revêtement de CrN déposé par DC et HiPIMS : (a) MEB et (b) TEM [53].

D'après ces clichés, on constate que les couches déposées en DC possèdent un mode de croissance colonnaire (typique d'une zone 1) avec présence de porosités entre les colonnes. De l'autre, les revêtements par HiPIMS présentent tous une structure dense avec une diminution de la porosité voire une disparition totale de celle-ci pour des dépôts à forte puissance (ex : 180 A). Hoche [54] a récemment comparé l'impact d'un plasma initié avec une alimentation HiPIMS et DC sur les propriétés microstructurales, mécaniques et de protection à la corrosion de divers revêtements d'alliage à base titane (TiMgN, TiMgYN et TiMgGdN). Quels que soient les alliages synthétisés, les revêtements déposés par HiPIMS possèdent une morphologie plus dense (Figure I.33), une dureté environ 2 à 4 fois supérieure et un caractère hydrophobe plus prononcé. Dans cette étude, tous les revêtements déposés par HIPIMS exhibent une meilleure résistance à la corrosion face aux revêtements élaborés avec une alimentation DC.

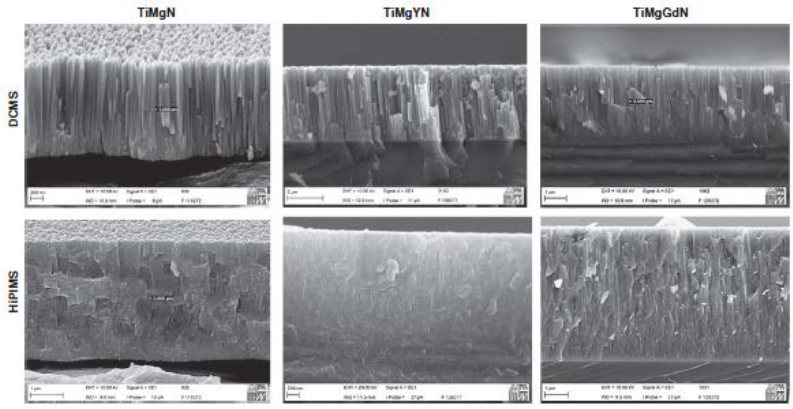


Figure I.33 : Image de microscopie électronique à balayage d'un coupe en section de revêtements d'alliage à base titane déposés en HiPIMS et en DC [54].

I.2.4.3. Matériaux fonctionnels : nitrures, oxydes et oxynitrures

Les procédés de dépôt par PVD sont particulièrement adaptés pour élaborer des revêtements fonctionnels à base de nitrures, d'oxydes et d'oxynitrures. Ces revêtements exhibent des microstructures et des propriétés intrinsèques modulables en fonction de la teneur en éléments réactifs (N_2 ou O_2 voire N_2/O_2) introduit lors de leurs mise en forme.

I.2.4.3.1. Revêtements de nitrures

Les nitrures à base de métaux de transition sont des matériaux étudiés depuis de très nombreuses années et déposés avec succès par plusieurs procédés de PVD (arc cathodique, évaporation, PLD et pulvérisation magnétron) et de CVD (PECVD). Les nitrures, de formule chimique MeN (avec Me = Ti, Cr, Ni, Nb, …) suscitent toujours un intérêt important dans le domaine industriel, principalement pour leurs excellentes propriétés tribologique et pour leur bonne stabilité chimique. J. Lin et al [55] ont étudié l'influence de l'azote sur les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques de revêtements CrN déposé par pulvérisation magnétron DC. La Figure I.34.(a) présente des images MEB issues de cette étude qui montrent que les films se densifient en augmentant la pression partielle en azote augmente.

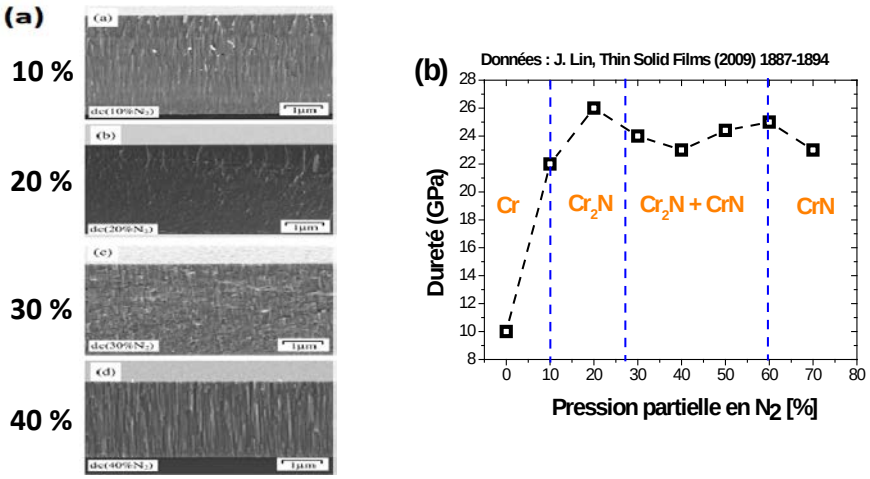


Figure I.34 : Influence de la pression partielle en azote sur : (a) la morphologie et (b) la dureté d'un revêtement de CrN [55].

La Figure I.34.(b) présente la dureté des revêtements de CrN en fonction de la pression partielle en azote. La présence d'une dureté plus élevée pour des revêtements de Cr_2N hexagonal est attribué à un nombre de liaisons covalentes plus important [56]. Plusieurs études sur le CrN sont en accord avec les résultats trouvés [57–59]. C. Friedrich et al [57], H.N. Shah et al [58] et Z. Han et al [59] ont mesuré une dureté de 25 GPa , 16,95 GPa et 29 GPa à 30% d'azote. Des comportements identiques furent observé pour des revêtements de NbN, TiN, WN et HfN avec une dureté maximale de 42 GPa, 23 GPa [60,61], 40 GPa et 35 GPa [62], respectivement.

Outre ses propriétés mécaniques et tribologiques intéressantes, les nitrures possèdent aussi d'excellentes propriétés comme barrière à la corrosion. La Figure I.35 présente une courbe courant-tension obtenu à partir de différents revêtements nitrurés (TiN, TiBN, CrN et Nb_2N) déposés sur un substrat d'acier et placés dans une solution saline de NaCl (3,5%) [63].

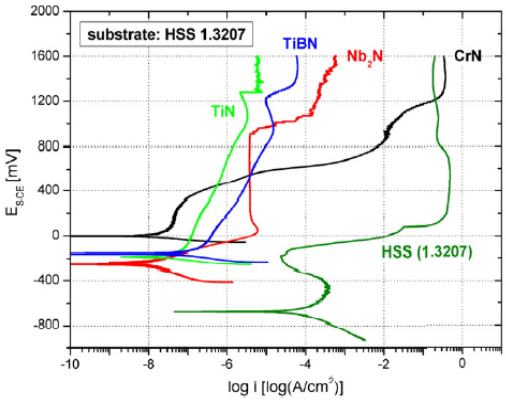


Figure I.35 : Courbe courant-tension de différents revêtements nitrurés déposés sur un substrat en acier [63].

D'après cette figure, on remarque que les aciers traités par ces nitrures possèdent un potentiel de corrosion supérieur et une densité de courant de corrosion plus faible que celui d'un acier non traité. Cette bonne performance est liée d'une part à la morphologie dense et compact de ces revêtements et d'autre part au fait qu'ils soient généralement inertes aux

attaques chimiques [34]. En outre, L. A. Rocha et al [64] ont observé un anoblissement des revêtements TiN_x et une diminution de la vitesse de corrosion avec l'incorporation d'azote (Figure I.36.(a) et (b)).

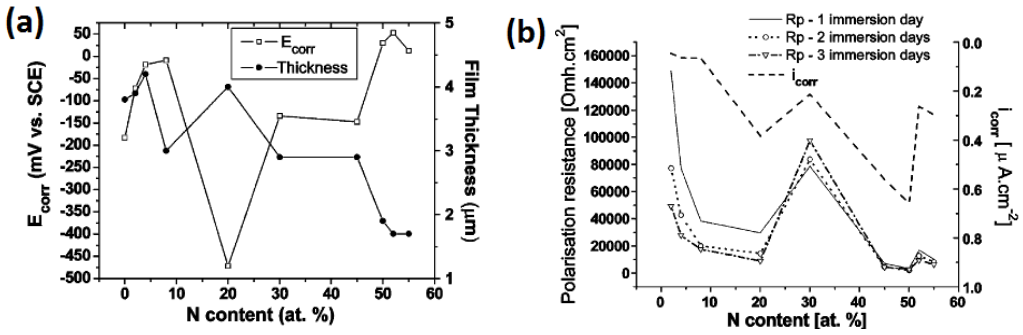


Figure I.36 : Evolution de : (a) E_{corr} et (b) i_{corr} en fonction de la concentration en azote dans un revêtement de TiN [64].

I.2.4.3.2. Revêtements oxydes et oxynitrures

Comme nous l'avons introduit dans les généralités sur la corrosion et dans l'hypothèse d'un revêtement noble, pour que la corrosion puisse s'auto-entretenir, les électrons produits lors l'oxydation du fer doivent se déplacer à travers ce revêtement pour être consommés à sa surface par la réaction de réduction de l'oxygène. L'intensité du courant de corrosion sera donc proportionnelle à la résistance électrique du revêtement (en épaisseur). Par conséquence, dans un revêtement électroniquement peu résistant comme c'est le cas dans un métal, un fort courant de corrosion occasionnera une réaction rapide de dissolution du fer. En revanche, dans le cas des semi-conducteurs, le nombre de porteurs de charges y est beaucoup plus faible, un accroissement de la résistance électrique du revêtement conduira donc à une diminution du courant de corrosion et donc à la dissolution du fer.

Parmi ces matériaux figurent les revêtements à base d'oxyde. D. Pech et al [65] ont étudié le comportement électrochimique de revêtements amorphes d'oxyde de silicium (a-SiO_x) et a démontré le rôle bénéfique de ceux-ci sur la résistance à la corrosion (Figure I.37). Les auteurs ont indiqué que les performances exceptionnelles du revêtement proviennent d'une très forte résistivité (10^{10} Ω cm), d'une morphologie dense, homogène et sans défaut, d'une bonne adhérence et d'une inertie chimique vis-à-vis de la solution NaCl.

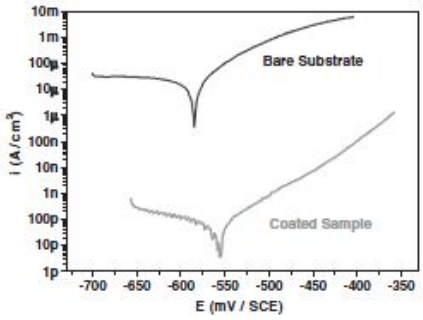


Figure I.37 : Courbes I-V d'un acier nu et revêtu par de l'oxyde de silicium amorphe (a-SiO_x) après 1h d'immersion en milieu NaCl (3 %) [65].

Malheureusement, les oxydes ne possèdent pas de bonnes propriétés mécaniques, contrairement aux revêtements nitrurés. Afin de remédier à ces limites, une nouvelle classe de matériau a été élaborée, il s'agit des oxynitures. La mise en forme de ces revêtements repose sur le dopage en azote de revêtement à base d'oxyde. En effet, l'intérêt de cette approche est de trouver un compromis intéressant entre les bonnes propriétés mécaniques des nitrures et les fortes résistivités électriques des oxydes. Par PVD, le dosage du ratio oxygène/azote dans le matériau permet de contrôler efficacement les propriétés intrinsèques des films telles que les propriétés électriques et optiques, la structure cristallographique, la morphologie, etc… [66–69]. M. Fenker et al [70,71] ont étudié l'impact de l'oxygène sur les propriétés structurales, mécaniques et électrochimiques d'un matériau à base de nitrure de niobium. L'incorporation d'oxygène dans les revêtements de NbN permet d'augmenter la résistance à la corrosion avec une réduction importante de la densité de courant de corrosion (Figure I.38.(a)). L'auteur a attribué cette amélioration à l'accroissement de la résistivité (Figure I.38.(b)), la présence d'une structure amorphe et la présence d'une morphologie dense et compacte (Figure I.39) avec un fort pourcentage en oxygène. Cependant, l'incorporation de l'oxygène tend à diminuer la dureté du revêtement, qui passe de 30 GPa pour le NbN à 6 GPa pour une concentration en oxygène supérieure à 68%. Tous les revêtements (nitrures et oxynitrures) montrent une meilleure tenue à la corrosion que le substrat en acier. Des résultats similaires ont été obtenus par S.D. Pech [72], E. Ariza et al [73] et G.I. Cubillos et al [74].

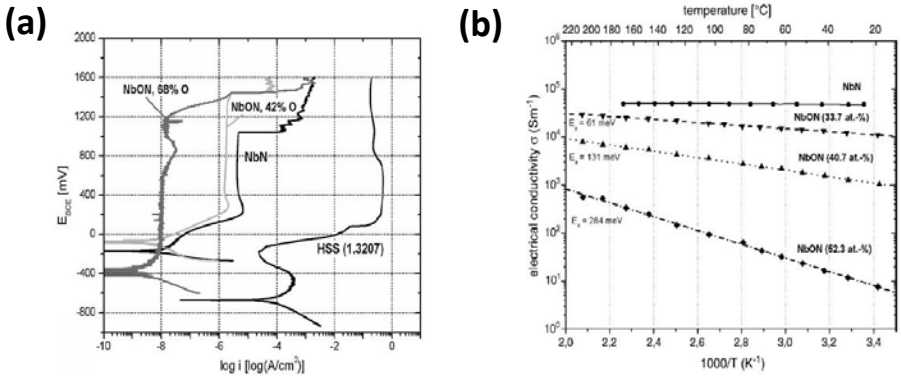


Figure I.38 : Influence de la concentration en oxygène dans les revêtements d'oxynitrures de niobium sur : (a) la résistance à la corrosion dans une solution de NaCl (3 %) [71], (b) les propriétés électriques en fonction de la température [70].

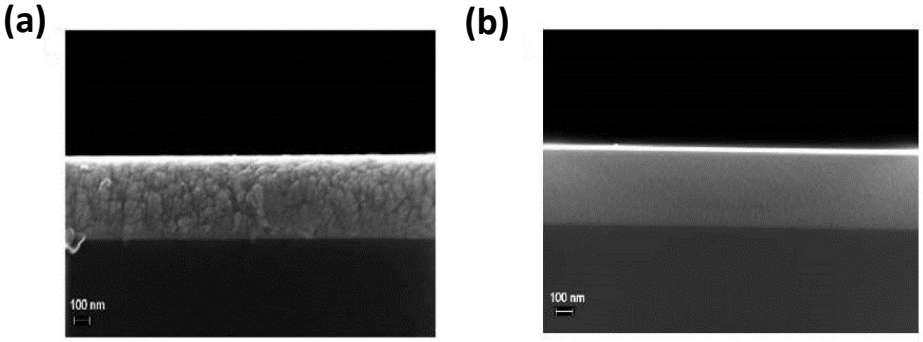


Figure I.39 : Evolution de la morphologie des revêtements d'oxynitrures de niobium déposés avec une concentration en oxygène de : (a) 33.7 % et (b) 59.2 % [70].

Ainsi, l'utilisation de revêtements multifonctionnels à base d'oxynitrures par PVD est considérée par certains comme une solution efficace de protection à la corrosion de substrat métallique. Ces revêtements à caractère amorphe possèdent d'une part une très forte résistivité et de l'autre une inertie chimique dans le milieu considéré.

I.2.4.4. Nanocomposites et multicouches

Dans le but d'innover et de développer de nouveaux matériaux, une nouvelle approche a consisté à introduire dans le revêtement nitruré, un troisième voire un quatrième élément (Al, Si, Mg, etc…) qui se lie très mal avec le métal de base. Selon la concentration et la nature chimique de l'élément additif, la structure peut être multiphasée voire amorphe. Une fois la limite de solubilité atteinte, une seconde phase apparaît, on parle de revêtement nanocomposite. Il existe dans la littérature deux familles de revêtements nanocomposites qui se distinguent par la nature de l'élément additif : (1) métalloïde (B, Si) et (2) métallique (Al, Mg, Zn, …). Dans le cadre de cette thèse, nous avons souhaité nous focaliser sur la première famille et plus particulièrement sur l'impact de l'introduction du Silicium.

I.2.4.4.1. Nanocomposites

Les matériaux les plus étudiés dans la littérature sont : Ti-Si-N [75–78], Cr-Si-N [79–81], Zr-Si-N [82,83], Nb-Si-N [84–87] et Ta-Si-N [88]. Le concept d'une architecture nanocomposite a été proposé par S. Veprek et S. Reiprich dans les années 1995 [89]. Dans cette étude, les auteurs ont étudié l'impact de la teneur en silicium sur les propriétés mécaniques d'un revêtement de TiN déposé par CVD. Ils ont constaté d'une part une amélioration de la dureté du revêtement avec la teneur en silicium et d'autre part la présence d'une condition optimale avec un maximum de dureté obtenu pour une teneur en silicium de 8 %. Les auteurs ont supposé que l'amélioration des propriétés mécaniques est induite par la présence d'une très fine (0,3 à 0,5 nm) couche amorphe de Si_3N_4 autour des cristallites de TiN qui permet de bloquer la propagation des dislocations. Plusieurs études ont confirmé expérimentalement [90–93] et théoriquement [94–99] la présence de ces monocouches de nitrure de silicium (Si_3N_4) autour des cristallites de MeN. La présence de cette interface s'explique principalement par une forte non miscibilité de la plupart des métaux de transition avec le nitrure de silicium et à une plus forte affinité des métaux de transition à se lier chimiquement aux atomes d'azote. On peut donc formuler le revêtement nanocomposite de la façon suivante : nc-MeN/a-SiN_x (« nc » pour nanocristallites et « a » pour amorphe).

A partir de l'analyse de la composition chimique, de la structure, de la morphologie et des propriétés mécaniques, C.S Sanbu et al [87] ont réussi à développer un modèle de croissance pour un revêtement de Nb-Si-N en fonction de la concentration en silicium (C_{si}). Ce modèle comprend trois régions qui sont illustrées sur la Figure I.40.

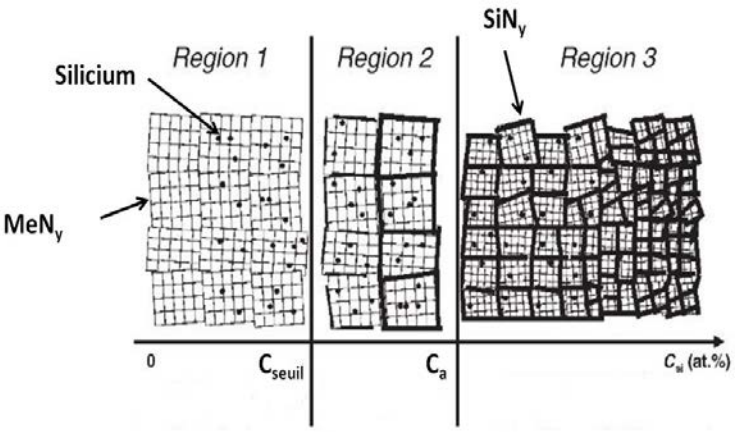


Figure I.40 : Modèle de croissance d'un revêtement Me-Si-N en fonction de la concentration en Silicium [87].

La région 1 est caractérisée par une très faible quantité d'atomes de silicium, lesquels vont venir se placer en position interstitielle ou en substitution de l'atome métallique dans la maille de MeN. Ce mécanisme se poursuit jusqu'à atteindre un seuil de solubilité (C_{seuil}). Cette valeur seuil va dépendre de deux paramètres : (1) des conditions de dépôts (température du substrat et de la tension bias, cible frittée, configuration confocale) qui vont influencer la mobilité de surface des adatomes et (2) de la nature chimique du métal de transition. Au-delà, les revêtements se positionnent dans la région 2, les atomes de silicium vont venir s'agréger au niveau des joints de grains et en fonction de la concentration en azote, une phase de nitrure de silicium va ainsi pouvoir se former à l'interface des cristallites de MeN.

L'ajout supplémentaire de silicium va tendre le système vers un deuxième seuil (Région 3), le seuil d'amorphisation (C_a) caractérisé par une transformation microstructurale avec une perte de l'orientation préférentielle et une diminution de la taille des cristallites (Figure I.41.(a)). On obtient alors une structure biphasée et donc à proprement parler un nanocomposite.

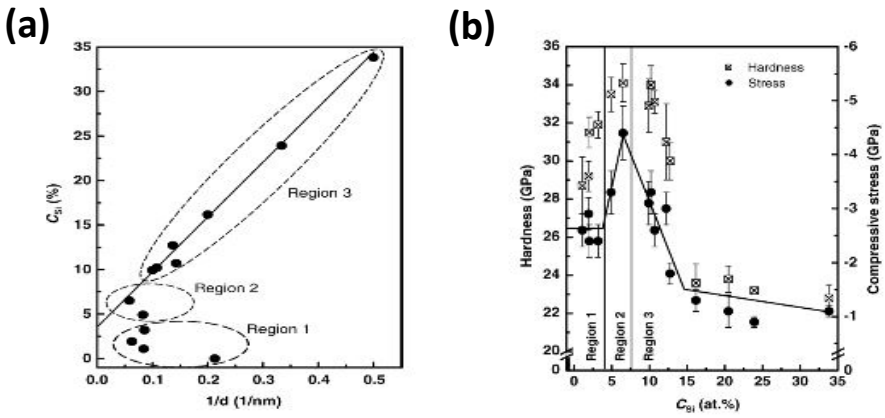


Figure I.41 : (a) Evolution de l'inverse de la taille des cristallites et (b) évolution de la dureté en fonction de la teneur en silicium [87].

L'augmentation de la dureté observé sur la Figure I.41.(b) fait encore débat au sein de la communauté, elle semble être liée d'une part à la diminution de la taille des cristallites

(l'effet Hall-Petch) et d'autre part à la présence d'une monocouche de Si_3N_4 qui bloque le passage des dislocations et empêche le glissement entre grains. Dong a démontré que la plus grande valeur de dureté avec un revêtement de nc-ZrN/a-Si_3N_4 était obtenue avec un optimum d'épaisseur de la phase amorphe de Si_3N_4 de 1,1 nm [100].

Pour la plupart des nitrures ternaires, l'apparition d'une structure nanocomposite est caractérisée par une morphologie dépourvue de colonne, extrêmement dense et compacte (Figure I.42) [101].

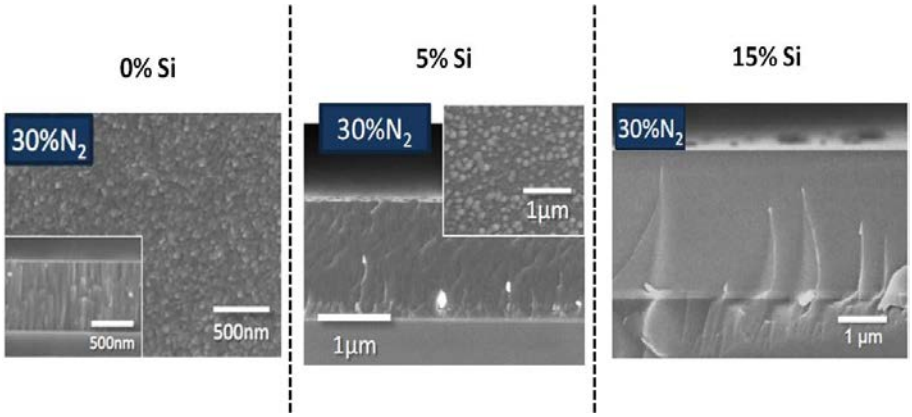


Figure I.42 : Image de microscopie électronique à balayage d'une coupe en section de revêtements CrN (0% de Si), CrSi (5% de Si) et CrSiN (15% de silicium) par pulvérisation magnétron HiPIMS avec une teneur en azote de 30% [101].

Plusieurs auteurs attribuent cette transformation à la capacité du silicium à remplir les joints de grains, à améliorer la diffusion de l'atome de titane et d'azote et à réduire la taille des grains [102].

Les revêtements nanocomposites semblent aussi posséder les propriétés adéquates pour former une barrière efficace contre la corrosion humide. La Figure I.43 recense l'effet du silicium sur le potentiel et la densité de corrosion de plusieurs revêtements (TiSiN, TiAlSiN et CrSiN) nanocomposites déposés sur un substrat en acier poli et immergé dans une solution de NaCl (3,5%). [75,76,103,104]. Quelle que soit la nature chimique du métal de transition, l'ajout de silicium améliore nettement la résistance à la corrosion des revêtements en diminuant d'une part leurs réactivés vis-à-vis du milieu environnant (augmentation de E_{corr}) et d'autre part la vitesse de corrosion (diminution de i_{corr}). Ces bonnes performances sont attribuées la présence de la phase amorphe de Si_3N_4, à l'augmentation du nombre d'interfaces avec la diminution de la taille des cristallites MeN_x et à la disparition de la structure colonnaire qui limite fortement la diffusion des agents corrosifs. Enfin le Si_3N_4 est réputé pour être un mauvais conducteur électrique ce qui est une excellente chose pour réduire la cinétique des réactions d'oxydo-réduction.

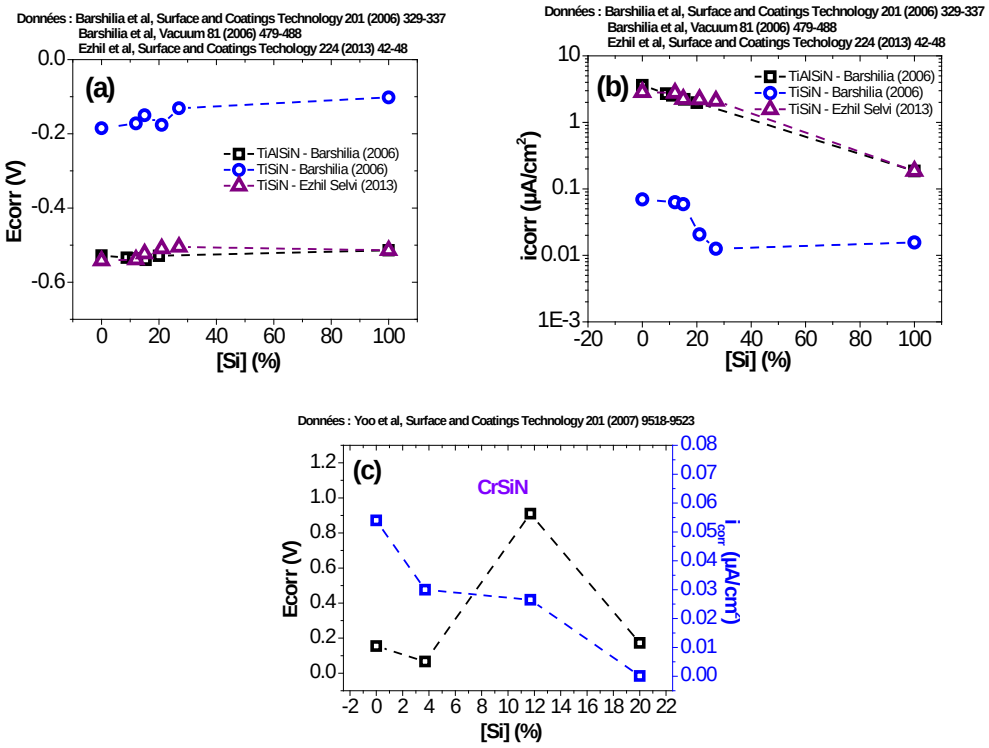


Figure I.43 : Evolution des propriétés électrochimiques de revêtements nanocomposites : (a) et (b) à base de titane [75,76,103] et (c) à base de chrome [104] immergés dans une solution de NaCl.

I.2.4.4.2. Architecture multicouche

Avec les revêtements nanocomposites, nous venons de comprendre que le nombre d'interfaces au sein du revêtement est un facteur déterminant pour limiter la diffusion des agents corrosifs vers le substrat. En pulvérisation magnétron, il existe une deuxième stratégie pour augmenter ce nombre, il s'agit de l'architecture multicouche. La mise en œuvre de revêtements multicouches permet d'associer alternativement différents types de matériaux et offrir la possibilité d'améliorer significativement l'efficacité de la couche de protection en ajustant des propriétés telles que la dureté de surface.

Pour une épaisseur donnée, cette architecture est caractérisée par la distance entre deux périodes. Si la période est inférieure à dix nanomètres, on parle de super-réseaux, autrement il s'agit de multicouches. La Figure I.44 présente un exemple d'architecture multicouche du TiN/TiCN [105].

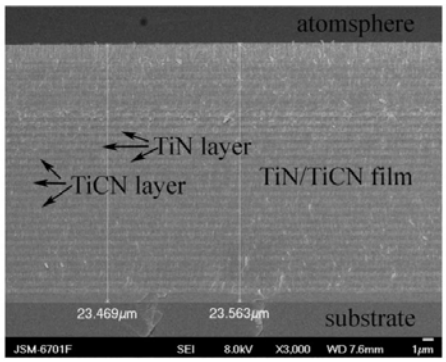


Figure I.44 : Image MEB d'un revêtement multicouches TiN/TiCN [105].

Pour une épaisseur de revêtement fixée, le nombre d'interfaces dans une multicouche dépend d'un unique paramètre, la période. En effet, plus la période entre deux couches diminue, plus le nombre d'interfaces dans l'architecture augmente. H.C. Barshilia et al [39] ont étudié l'influence du nombre de période d'une architecture multicouches TiN/NbN sur la protection à la corrosion d'un substrat d'acier poli. Les auteurs ont montré que le nombre de périodes augmente efficacement la protection à la corrosion avec une diminution de la densité de courant et une augmentation du potentiel de corrosion (Figure I.45). De plus, il a constaté que l'architecture multicouche présente une meilleure tenue à la corrosion qu'une architecture monocouche.

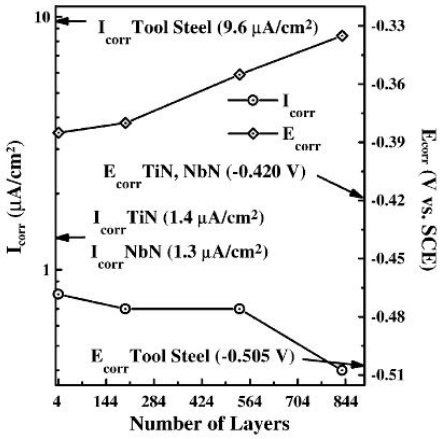


Figure I.45 : Evolution de E_{corr} et i_{corr} en fonction du nombre de couches d'un revêtement multicouche de TiN/NbN [39] dans une solution de NaCl (3,5%).

Outre une amélioration des propriétés électrochimiques, l'augmentation du nombre d'interfaces permet aussi une augmentation de la dureté par rapport aux revêtements monocouche en réduisant d'une part le mouvement des dislocations et de l'autre en diminuant la taille des cristallites (épaisseur d'une nuance de revêtement plus faible). La Figure I.46 présente l'évolution de la dureté d'un revêtement super-réseau AlN/CrN en fonction de la période des bicouches [106]. Quelle que soit la période utilisée, l'utilisation d'une architecture multicouche améliore nettement la dureté en comparaison de celle obtenue pour des monocouches de CrN et AlN. De plus, un pic de dureté de 40 GPa semble être atteint pour une période de 4 nm, soit une dureté deux fois plus importante que celle de l'AlN et du CrN.

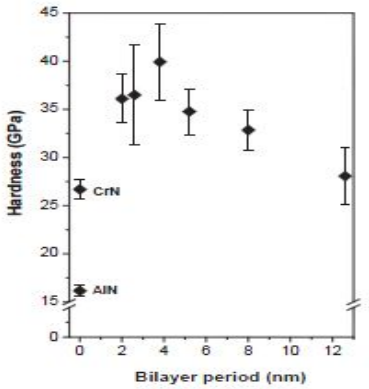


Figure I.46 : Dureté d'un superréseau AlN/CrN en fonction de la période des bicouches [106].

I.2.5. Conclusion partielle

Le deuxième critère concerne donc la microstructure du revêtement. Toutes les études tendent à prouver qu'un revêtement présentant une morphologie dense et dépourvue de colonne est le candidat idéal comme barrière à la corrosion. Cette barrière peut être développée en utilisant des conditions de dépôt énergétique (chauffage, potentiel au substrat et utilisation d'un générateur pulsé) et en développant des revêtements multifonctionnels (oxydes, nitrures, nanocomposites et multicouches).

I.3. Conclusion générale et objectifs de la thèse

L'ensemble de ce chapitre avait pour objectif de présenter la corrosion atmosphérique et l'élaboration de revêtements nobles par pulvérisation cathodique. Nous venons de voir que la corrosion est un phénomène naturel qui intervient dans différents milieux (marin, urbain, industriel et rural) suite à l'absorption chimique d'agents corrosifs à la surface du métal. Ces interactions vont entraîner des processus d'échanges de charges entre le milieu environnant et le métal, ce qui va induire la mise en place de zones anodiques et cathodiques à la surface de ce dernier. A terme, ces cascades de réactions vont induire la détérioration partielle voire totale de l'ensemble de la structure métallique. Des solutions performantes pour limiter ce phénomène existent déjà dans l'industrie mais font appel à des produits jugés néfastes pour l'homme et l'environnement, c'est le cas des méthodes électrochimiques. Dans ce contexte, le dépôt par pulvérisation magnétron fait figure de procédé alternatif car totalement compatible avec les nouvelles exigences environnementales.

L'enjeu de cette thèse repose donc sur le développement de revêtements PVD à base de nickel susceptibles de répondre au cahier des charges fixé par le partenaire industriel. Ces revêtements seront élaborés sur une surface en acier et devront avoir une résistance à la corrosion équivalente aux procédés faisant appel à l'utilisation du Cr(VI) (chromatation, zingage, oxydation anodique) soit un total de 500 heures au brouillard salin, une bonne tenue mécanique et une épaisseur de dépôt inférieure à 15 µm. Malgré tout, l'étude bibliographique souligne que la mise en forme d'un revêtement noble par PVD peut se révéler complexe. En effet, le couplage galvanique étant défavorable pour l'acier, le traitement doit respecter deux critères strictes : (1) un état de surface du métal à traiter quasi-parfait et (2) la mise en forme d'un revêtement dense et compacte. L'objectif de cette thèse est donc double, il consiste à optimiser d'une part l'état de surface de l'acier et d'autre part les propriétés du revêtement.

Partant de l'étude bibliographique, la première partie de ce travail consiste à étudier les propriétés intrinsèques (structurales, morphologiques, électriques et électrochimiques) d'un spectre large de matériaux susceptibles de représenter une barrière efficace contre la corrosion. Cet ensemble de matériaux est présenté sur la Figure I.47.

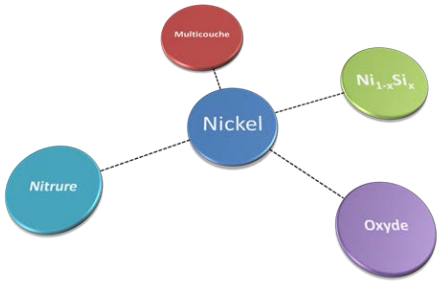


Figure I.47 : Matériaux étudiés au cours de cette thèse

L'objectif est de disposer d'un catalogue de matériaux afin d'élaborer des architectures originales dans le but d'élaborer un revêtement optimal. La deuxième partie consiste à définir un protocole de préparation de surface capable d'atteindre un état de surface quasi-parfait. Pour cela, deux voies seront explorées à savoir le décapage mécanique et le décapage ionique. Enfin, la troisième et dernière partie repose sur les essais en brouillard salin afin d'évaluer les performances anticorrosion des revêtements sélectionnés et de les comparer à celles des procédés électrolytiques.

I.4. Références

[1] G.F. Hays, Now is the Time, Adv Mater Res. 95 (2010) 1–2.
[2] J. Black, Does corrosion matter?, J. Bone Joint Surg. Br. 70-B (1988) 517–520.
[3] D.F. Williams, Corrosion of Implant Materials, Annu. Rev. Mater. Sci. 6 (1976) 237–266. doi:10.1146/annurev.ms.06.080176.001321.
[4] J.J. Callaghan, S.S. Liu, ORTHOPAEDIC SURGEONS AND INDUSTRY: THE VALUE PROPOSITION, Iowa Orthop. J. 30 (2010) 35–38.
[5] S. Oesch, M. Faller, Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO2, NO2, NO and O3 on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures, Corros. Sci. 39 (1997) 1505–1530. doi:10.1016/S0010-938X(97)00047-4.
[6] J.G. Castaño, D. de la Fuente, M. Morcillo, A laboratory study of the effect of NO2 on the atmospheric corrosion of zinc, Atmos. Environ. 41 (2007) 8681–8696. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.022.
[7] R.M. Cox, The use of passive sampling to monitor forest exposure to O3, NO2 and SO2: a review and some case studies., Environ. Pollut. 126 (2003) 301–311. doi:10.1016/S0269-7491(03)00243-4.
[8] S. Sun, Q. Zheng, D. Li, J. Wen, Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments, Corros. Sci. 51 (2009) 719–727. doi:10.1016/j.corsci.2009.01.016.
[9] S. Syed, Atmospheric corrosion of materials, Emir. J. Eng. Res. 11 (2006) 1–24.
[10] T. Sydberger, N.-G. Vannerberg, The influence of the relative humidity and corrosion products on the adsorption of sulfur dioxide on metal surfaces, Corros. Sci. 12 (1972) 775–784. doi:10.1016/S0010-938X(72)90274-0.
[11] F. Samie, J. Tidblad, V. Kucera, C. Leygraf, Atmospheric corrosion effects of HNO3—Influence of temperature and relative humidity on laboratory-exposed copper, Atmos. Environ. 41 (2007) 1374–1382. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.018.
[12] J. Scully, Corrosion protection, principes fondamentaux, Masson, Elsevier, 1995.

[13] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area, Springer US, 2012. https://books.google.fr/books?id=ESMBCAAAQBAJ.
[14] B. Baroux, La corrosion des métaux: Passivité et corrosion localisée, Dunod, 2014.
[15] J. Creus, C. Berziou, S. Cohendoz, A. Perez, C. Rébéré, M. Reffass, et al., Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings, Corros. Sci. 57 (2012) 162–173. doi:10.1016/j.corsci.2011.12.021.
[16] R. Lévêque, Traitements et revêtements de surface des métaux, Dunod, Paris, 2007.
[17] A. Anders, A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), Surf. Coat. Technol. 257 (2014) 308–325. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.043.
[18] F. Sanchette, C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, A. Billard, Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 5444–5453. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.015.
[19] J. Alami, P.O.Å. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, U. Helmersson, Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A. 23 (2005) 278–280. doi:10.1116/1.1861049.
[20] M. Balzer, M. Fenker, Three-dimensional thickness and property distribution of TiC films deposited by DC magnetron sputtering and HIPIMS, Surf. Coat. Technol. 250 (2014) 37–43. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.011.
[21] V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 290–293. doi:10.1016/S0257-8972(99)00292-3.
[22] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, Growth defects in PVD hard coatings, Vacuum. 84 (2009) 209–214. doi:10.1016/j.vacuum.2009.05.018.
[23] M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl, Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts, Surf. Coat. Technol. 257 (2014) 182–205. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.069.
[24] M. Čekada, P. Panjan, D. Kek-Merl, M. Panjan, G. Kapun, SEM study of defects in PVD hard coatings, Vacuum. 82 (2007) 252–256. doi:10.1016/j.vacuum.2007.07.005.
[25] D.K. Merl, P. Panjan, M. Panjan, M. Čekada, The Role of Surface Defects Density on Corrosion Resistance of PVD Hard Coatings, Plasma Process. Polym. 4 (2007) S613–S617. doi:10.1002/ppap.200731416.
[26] P. Panjan, P. Gselman, D. Kek-Merl, M. Čekada, M. Panjan, G. Dražić, et al., Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques, Surf. Coat. Technol. 237 (2013) 349–356. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.09.020.
[27] P. Panjan, M. Čekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, F. Zupanič, L. Čurković, et al., Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering, Vacuum. 86 (2012) 794–798. doi:10.1016/j.vacuum.2011.07.013.
[28] M. Balzer, Identification of the growth defects responsible for pitting corrosion on sputter-coated steel samples by Large Area High Resolution mapping, Thin Solid Films. 581 (2015) 99–106. doi:10.1016/j.tsf.2014.12.014.
[29] J. Vetter, M. Stüber, S. Ulrich, Growth effects in carbon coatings deposited by magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 168 (2003) 169–178. doi:10.1016/S0257-8972(03)00010-0.
[30] D.B. Lewis, S.J. Creasey, C. Wüstefeld, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures, Thin Solid Films. 503 (2006) 143–148. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.375.

[31] H.W. Wang, M.M. Stack, S.B. Lyon, P. Hovsepian, W.-D. Münz, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings, Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 279–287. doi:10.1016/S0257-8972(00)00554-5.
[32] P. Panjan, D. Kek Merl, F. Zupanič, M. Čekada, M. Panjan, SEM study of defects in PVD hard coatings using focused ion beam milling, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2302–2305. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.033.
[33] U. Wiklund, J. Gunnars, S. Hogmark, Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings, Wear. 232 (1999) 262–269. doi:10.1016/S0043-1648(99)00155-6.
[34] H.A. Jehn, Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating–substrate systems, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 212–217.
[35] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone, phdthesis, Université de Nantes, 2007. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00347846/document (accessed October 8, 2015).
[36] J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239–260. doi:10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
[37] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, J. Vac. Sci. Technol. A. 2 (1984) 500–503. doi:10.1116/1.572604.
[38] 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.
[39] H.C. Barshilia, M. Surya Prakash, A. Poojari, K.. Rajam, Corrosion behavior of nanolayered TiN/NbN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering process, Thin Solid Films. 460 (2004) 133–142. doi:10.1016/j.tsf.2004.01.096.
[40] R. Hübler, L. Alberts, G.K. Wolf, The dependence of hardness and corrosion protection power of ion- beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 549–555. doi:10.1016/0257-8972(93)90151-D.
[41] A. Erdemir, W.B. Carter, R.F. Hochman, E.I. Meletis, Proceedings of the International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams A study of the corrosion behavior of TiN films, Mater. Sci. Eng. 69 (1985) 89–93. doi:10.1016/0025-5416(85)90377-5.
[42] M. Diesselberg, H.-R. Stock, P. Mayr, Corrosion protection of magnetron sputtered TiN coatings deposited on high strength aluminium alloys, Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004) 399–403. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.015.
[43] C.-C. Lin, J.-W. Lee, K.-L. Chang, W.-J. Hsieh, C.-Y. Wang, Y.-S. Chang, et al., The effect of the substrate bias voltage on the mechanical and corrosion properties of chromium carbide thin films by filtered cathodic vacuum arc deposition, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 2679–2685. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.01.029.
[44] Y. Lv, L. Ji, X. Liu, H. Li, H. Zhou, J. Chen, Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3864–3870. doi:10.1016/j.apsusc.2011.12.048.
[45] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, K.P. Bhatti, S. Chaudhary, Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminum nitride coatings, J. Mater. Res. 23 (2008) 1258–1268. doi:10.1557/JMR.2008.0168.
[46] T. Hurkmans, D.B. Lewis, H. Paritong, J.S. Brooks, W.D. Münz, Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrN x coatings, Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 52–59.

[47] A.K. Costa, S.S. Camargo Jr, C.A. Achete, R. Carius, Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering, Thin Solid Films. 377–378 (2000) 243–248. doi:10.1016/S0040-6090(00)01321-3.
[48] S.K. Mishra, C. Shekhar, P.K.P. Rupa, L.C. Pathak, Effect of pressure and substrate temperature on the deposition of nano-structured silicon–carbon–nitride superhard coatings by magnetron sputtering, Thin Solid Films. 515 (2007) 4738–4744. doi:10.1016/j.tsf.2006.11.167.
[49] S.K. Mishra, P. Mahato, B. Mahato, L.C. Pathak, Thermal stability and effect of substrate temperature of TiSiBC hard nanocomposite coatings on microstructure, mechanical, thermal behaviour deposited by magnetron sputtering, Appl. Surf. Sci. 266 (2013) 209–213. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.149.
[50] M. Ding, H.-S. Zhang, C. Zhang, X. Jin, Characterization of ZrC coatings deposited on biomedical 316L stainless steel by magnetron sputtering method, Surf. Coat. Technol. 224 (2013) 34–41. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.02.047.
[51] A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas, Vacuum. 65 (2002) 147–154. doi:10.1016/S0042-207X(01)00475-4.
[52] D. Lundin, U. Helmersson, S. Kirkpatrick, S. Rohde, N. Brenning, Anomalous electron transport in high power impulse magnetron sputtering, Plasma Sources Sci. Technol. 17 (2008) 025007. doi:10.1088/0963-0252/17/2/025007.
[53] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering, J. Phys. Appl. Phys. 42 (2009) 015304. doi:10.1088/0022-3727/42/1/015304.
[54] H. Hoche, S. Groß, M. Oechsner, Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved corrosion properties, Surf. Coat. Technol. 259 (2014) 102–108. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.038.
[55] J. Lin, Z.L. Wu, X.H. Zhang, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, A comparative study of CrNx coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering, Thin Solid Films. 517 (2009) 1887–1894. doi:10.1016/j.tsf.2008.09.093.
[56] R. Sanjinés, P. Hones, F. Lévy, Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V2N, Cr2N and δ-MoN, Thin Solid Films. 332 (1998) 225–229. doi:10.1016/S0040-6090(98)00991-2.
[57] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, F. Rick, J. Holland, PVD Cr x N coatings for tribological application on piston rings, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 661–668.
[58] H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, R. Chandra, Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 518 (2010) 5762–5768. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.095.
[59] Z. Han, J. Tian, Q. Lai, X. Yu, G. Li, Effect of N 2 partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN x films, Surf. Coat. Technol. 162 (2003) 189–193.
[60] P. Roquiny, A. Poulet, Y. Leys, J.-C. Descamps, F. Bodart, P. VandenBrande, Comparative study of thin film physical properties for TiNx deposited by DC magnetron sputtering under temperatures less than 100°C on monocrystalline silicon and polycrystalline iron substrates, Thin Solid Films. 355–356 (1999) 357–362. doi:10.1016/S0040-6090(99)00460-5.
[61] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J.A. Mendes, et al., Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of

TiN thin films, Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 317–323. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.01.033.
[62] B.O. Johansson, J.-E. Sundgren, U. Helmersson, Reactively magnetron sputtered Hf-N films. II. Hardness and electrical resistivity, J. Appl. Phys. 58 (1985) 3112. doi:10.1063/1.335813.
[63] M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl, Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering – Tests and improvements, Thin Solid Films. 515 (2006) 27–32. doi:10.1016/j.tsf.2005.12.020.
[64] L.A. Rocha, E. Ariza, J. Ferreira, F. Vaz, E. Ribeiro, L. Rebouta, et al., Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films, Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 158–163. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.059.
[65] D. Pech, P. Steyer, A.-S. Loir, J.C. Sánchez-López, J.-P. Millet, Analysis of the corrosion protective ability of PACVD silica-based coatings deposited on steel, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 347–352. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.130.
[66] S.H. Mohamed, A.M. Abd El-Rahman, M.R. Ahmed, Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering, J. Phys. Appl. Phys. 40 (2007) 7057–7062. doi:10.1088/0022-3727/40/22/029.
[67] K. Sarakinos, D. Music, S. Mráz, M. to Baben, K. Jiang, F. Nahif, et al., On the phase formation of sputtered hafnium oxide and oxynitride films, J. Appl. Phys. 108 (2010) 014904. doi:10.1063/1.3437646.
[68] C. Le Paven-Thivet, L. Le Gendre, J. Le Castrec, F. Cheviré, F. Tessier, J. Pinel, Oxynitride perovskite LaTiOxNy thin films deposited by reactive sputtering, Prog. Solid State Chem. 35 (2007) 299–308. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.012.
[69] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Mirenghi, L. Tapfer, E. Piscopiello, E. Salernitano, et al., Sputtering deposition and characterization of zirconium nitride and oxynitride films, Thin Solid Films. 520 (2012) 3532–3538. doi:10.1016/j.tsf.2012.01.005.
[70] M. Fenker, H. Kappl, O. Banakh, N. Martin, J.F. Pierson, Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4152–4157. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.104.
[71] M. Fenker, H. Kappl, P. Carvalho, F. Vaz, Thermal stability, mechanical and corrosion behaviour of niobium-based coatings in the ternary system Nb–O–N, Thin Solid Films. 519 (2011) 2457–2463. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.021.
[72] S.D. Pech, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma., Ecole Polytechnique, 2006. http://theses.insa-lyon.fr/publication/2006ISAL0092/these.pdf (accessed October 6, 2015).
[73] E. Ariza, L.A. Rocha, F. Vaz, L. Cunha, S.C. Ferreira, P. Carvalho, et al., Corrosion resistance of ZrNxOy thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 469-470 (2004) 274–281. doi:10.1016/j.tsf.2004.08.091.
[74] G.I. Cubillos, M. Bethencourt, J.J. Olaya, Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding, Appl. Surf. Sci. 327 (2015) 288–295. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.168.
[75] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Deposition and characterization of TiAlN/Si3N4 superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering, Vacuum. 81 (2006) 479–488. doi:10.1016/j.vacuum.2006.07.003.
[76] V. Ezhil Selvi, V.K. William Grips, H.C. Barshilia, Electrochemical behavior of superhard nanocomposite coatings of TiN/Si3N4 prepared by reactive DC unbalanced magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 224 (2013) 42–48. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.03.001.

[77] A. Flink, T. Larsson, J. Sjölén, L. Karlsson, L. Hultman, Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1535–1542. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.096.
[78] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiNx physical-vapor-deposited thin films, Surf. Coat. Technol. 120–121 (1999) 158–165. doi:10.1016/S0257-8972(99)00481-8.
[79] G. Zhang, L. Wang, S.C. Wang, P. Yan, Q. Xue, Structure and mechanical properties of reactive sputtering CrSiN films, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4425–4429. doi:10.1016/j.apsusc.2008.11.036.
[80] E. Bousser, M. Benkahoul, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, Effect of microstructure on the erosion resistance of Cr–Si–N coatings, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) 776–780. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.08.012.
[81] J.-W. Lee, Y.-C. Chang, A study on the microstructures and mechanical properties of pulsed DC reactive magnetron sputtered Cr–Si–N nanocomposite coatings, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 831–836. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.066.
[82] C.S. Sandu, R. Sanjinés, F. Medjani, Control of morphology (ZrN crystallite size and SiNx layer thickness) in Zr–Si–N nanocomposite thin films, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2278–2281. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.003.
[83] C.S. Sandu, F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, F. Lévy, Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr–Si–N thin films: From solid solution to nanocomposite, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4219–4223. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.002.
[84] Z.X. Song, Y. Wang, C.J.F. Wang, C.L. Liu, K.W. Xu, The effect of N2 partial pressure on the properties of Nb–Si–N films by RF reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 5412–5415. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.07.047.
[85] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 435–439. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.048.
[86] R. Sanjinés, M. Benkahoul, C.S. Sandu, P.E. Schmid, F. Lévy, Relationship between the physical and structural properties of Nb[sub z]Si[sub y]N[sub x] thin films deposited by dc reactive magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 98 (2005) 123511. doi:10.1063/1.2149488.
[87] C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, Model for the evolution of Nb–Si–N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2897–2903. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.06.003.
[88] D. Oezer, G. Ramírez, S.E. Rodil, R. Sanjinés, Electrical and optical properties of Ta-Si-N thin films deposited by reactive magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 112 (2012) 114302. doi:10.1063/1.4766904.
[89] S. Vepřek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, Thin Solid Films. 268 (1995) 64–71. doi:10.1016/0040-6090(95)06695-0.
[90] J. Patscheider, N. Hellgren, R.T. Haasch, I. Petrov, J.E. Greene, Electronic structure of the SiN x /TiN interface: A model system for superhard nanocomposites, Phys. Rev. B. 83 (2011). doi:10.1103/PhysRevB.83.125124.
[91] A. Fallqvist, N. Ghafoor, H. Fager, L. Hultman, P.O.Å. Persson, Self-organization during growth of ZrN/SiNx multilayers by epitaxial lateral overgrowth, J. Appl. Phys. 114 (2013) 224302. doi:10.1063/1.4838495.

[92] N. Ghafoor, I. Petrov, D.O. Klenov, B. Freitag, J. Jensen, J.E. Greene, et al., Self-organized anisotropic (Zr1−xSix)Ny nanocomposites grown by reactive sputter deposition, Acta Mater. 82 (2015) 179–189. doi:10.1016/j.actamat.2014.09.029.
[93] J. Morgiel, J. Grzonka, R. Mania, S. Zimowski, J.L. Labar, Z. Fogarassy, Relation between microstructure and hardness of nano-composite CrN/Si3N4 coatings obtained using CrSi single target magnetron system, Vacuum. 90 (2013) 170–175. doi:10.1016/j.vacuum.2012.03.043.
[94] X. Liu, F. Lu, S. Wu, Y. Ren, Effects of different nitrogen-to-titanium atomic ratios on the evolution of Ti–Si–N islands on TiN(001) surfaces: First-principle studies, J. Alloys Compd. 586 (2014) 431–435. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.083.
[95] J. Houska, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3348–3355. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.04.021.
[96] S. Veprek, A.S. Argon, Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. 20 (2002) 650. doi:10.1116/1.1459722.
[97] S. Hao, B. Delley, S. Veprek, C. Stampfl, Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Impurities, Phys. Rev. Lett. 97 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.97.086102.
[98] V.I. Ivashchenko, S. Veprek, A.S. Argon, P.E.A. Turchi, L. Gorb, F. Hill, et al., First-principles quantum molecular calculations of structural and mechanical properties of TiN/SiNx heterostructures, and the achievable hardness of the nc-TiN/SiNx nanocomposites, Thin Solid Films. 578 (2015) 83–92. doi:10.1016/j.tsf.2015.02.013.
[99] R.F. Zhang, S. Veprek, On the spinodal nature of the phase segregation and formation of stable nanostructure in the Ti–Si–N system, Mater. Sci. Eng. A. 424 (2006) 128–137. doi:10.1016/j.msea.2006.03.017.
[100] Y. Dong, W. Zhao, J. Yue, G. Li, Crystallization of Si[sub 3]N[sub 4] layers and its influences on the microstructure and mechanical properties of ZrN⁄Si[sub 3]N[sub 4] nanomultilayers, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 121916. doi:10.1063/1.2348092.
[101] A. Ferrec, Dépôt et caractérisation de métaux et de nitrures à base de chrome par pulvérisation magnétron pulsée (HiPIMS), phdthesis, Université de Nantes, 2013. http://www.theses.fr/2013NANT2081 (accessed October 8, 2015).
[102] X. Liu, Basic structure and formation mechanism of Ti-Si-N mechanism of superhard nanocomposite coatings, phdthesis, Universität Stuttgart, 2008. http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2009/3933/ (accessed October 8, 2015).
[103] H.C. Barshilia, B. Deepthi, A.S. Arun Prabhu, K.S. Rajam, Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si3N4 prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 329–337. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.124.
[104] Y.H. Yoo, J.H. Hong, J.G. Kim, H.Y. Lee, J.G. Han, Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 9518–9523. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.005.
[105] J. Zheng, J. Hao, X. Liu, Q. Gong, W. Liu, A thick TiN/TiCN multilayer film by DC magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 209 (2012) 110–116. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.08.045.
[106] J.-K. Park, Y.-J. Baik, The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1519–1523. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.099.

Chapitre II :

Plasma

Sommaire

II.1. Les plasmas froids 51
II.1.1. Définition 51
II.1.2. Grandeurs caractéristiques et classifications 51
II.1.3. Collisions et diffusion dans le plasma 53
II.1.4. Formation de gaine 56
II.2. Pulvérisation cathodique 58
II.2.1. Définition 58
II.2.2. Interaction ions-matériau cible 59
II.2.3. Magnétron 60
II.2.4. Pulvérisation réactive 61
II.3. Alimentation électrique 63
II.4. Diagnostics plasma 65
II.4.1. Spectrométrie de masse 65
II.4.2. Spectrométrie d'émission optique 67
II.5. Conclusion générale 69
II.6. Références 69

II.1. Les plasmas froids

II.1.1. Définition

Le plasma est défini comme un état gazeux partiellement ou complètement ionisé et est considéré comme le 4ème état de la matière après l'état solide, liquide et gaz. Le passage d'un état à l'autre étant réalisé par un certain apport d'énergie (force de Coulomb, énergie thermique). Le terme *plasma fut utilisé* pour la première fois par le physicien Irving Langmuir en 1928 par analogie avec le plasma sanguin. Il s'agit d'un gaz composé d'électrons, de particules chargées positivement et négativement, d'ions, d'atomes/molécules neutres à l'état fondamental et excités, de radicaux et photons (Figure II.1). Le terme radical désigne un fragment moléculaire dont le nombre d'électrons périphériques est impairs avec des liaisons pendantes qui le rendent très réactif lors d'une collision avec d'autres espèces. Les électrons sont des espèces chargées négativement qui par leur faible masse et leur grande mobilité, sont les premiers responsables de la conductivité électrique des plasmas. Suivant la nature des gaz utilisés, les ions peuvent être soit chargés positivement (plasma électro-positif) ou négativement (plasma électro-négatif). Un plasma est considéré comme électriquement neutre si et seulement si la dimension L du plasma satisfait l'inégalité $L >> \lambda_D$ où λ_D représente la longueur de Debye, il s'agit de la distance au bout de laquelle la perturbation due à la présence de l'ion est écrantée par celle des électrons. Si la dimension du plasma respecte l'inégalité, on peut le modéliser par un ensemble d'ions se déplaçant lentement et baignés par un fluide d'électrons.

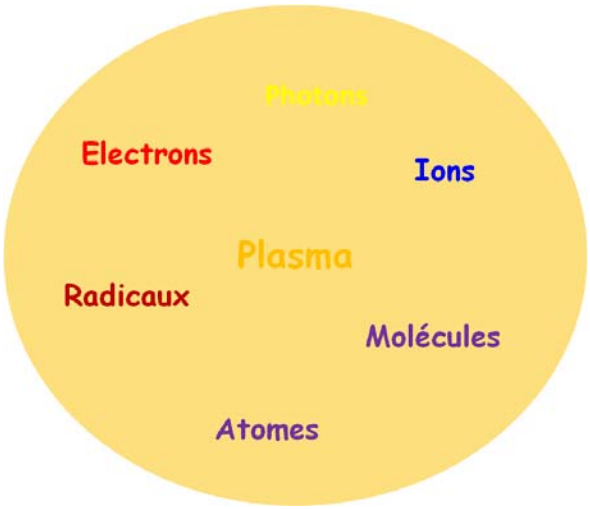


Figure II.1 : Composition d'un plasma

II.1.2. Grandeurs caractéristiques et classifications

II.1.2.1. Grandeurs caractéristiques

Les plasmas sont définis par plusieurs grandeurs caractéristiques qui sont principalement : la densité, la température et le degré d'ionisation.

La **densité d'une espèce** *i*, noté n_i, représente le nombre de particules en moyenne par unité de volume autour d'un point donné de l'espace et à un instant donné. Elle est généralement exprimée par cm^{-3} ou m^{-3}. On définit n_i, n_e et n_0, à savoir respectivement la densité des ions, des électrons et des neutres. Dans le plasma, chaque particule se déplace de façon aléatoire dans l'espace et avec une vitesse cinétique (énergie) qui évolue ou non au grès des collisions avec le gaz environnant. En considérant un nombre important de collisions et en supposant que le plasma est à l'équilibre thermodynamique, leurs profils en vitesse sont représentés par une fonction de distribution probabiliste, de type Maxwell-Boltzmann.

$$f_i(r,v,t) = n_i(r,t)\left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m_i v^2}{2k_B T}\right) \qquad \text{(II.1)}$$

Où $n_i(r,t)$, m_i, k_B, T et v représentent respectivement la densité d'une particule d'espèce *i*, la masse, la constante de Boltzmann (k_B = 1,38x10^{-23} J. $mol^{-1}.K^{-1}$), la température absolue et la vitesse d'une particule d'espèce *i*. Cette fonction de distribution correspond au nombre moyen de particule dont les vitesses sont comprises entre v et $v + dv$. De cette fonction de distribution, il est possible d'extraire, l'énergie moyenne ε_c, et de là la température *T* :

$$\bar{V} = \frac{1}{n_i}\iiint v f_i dv^3 = \frac{1}{n_i}\int_{-\infty}^{+\infty} 4\pi f_i v^3 dv = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_s}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II.2)}$$

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2}\bar{V}^2 = \frac{3}{2}k_B T \qquad \text{(II.3)}$$

La température est donc équivalente à une énergie et peut s'exprimer en eV (1 eV = 1,6.10^{-19} J). De manière similaire aux densités, on définit ainsi T_i, T_e et T_n, à savoir respectivement les températures des ions, des électrons et des neutres.

Le degré d'ionisation d'un plasma α est un paramètre qui relie les densités ioniques (n_i) à celle des neutres (n_0), il représente la proportion d'espèces chargées (positivement ou négativement) par rapport à la densité totale, et est défini par :

$$\alpha = \frac{n_i}{(n_i + n_0)} \qquad \text{(II.4)}$$

II.1.2.2. Classification des plasmas

A partir de ces trois critères, il est possible de séparer le plasma en deux familles : (1) les plasmas « chauds » et (2) les plasmas « froids ».

Un **plasma chaud** ou «thermique» est un milieu dense (10^{19} à 10^{25} e^-/cm^3), fortement ionisé ($\alpha \sim 1$), thermodynamiquement stable ($T_e = T_i = T_n$) et comme son nom l'indique avec une température très élevée (jusqu'à 10^4 eV). L'initiation de ce type de plasma demande de fournir une très grande énergie thermique pour ioniser le gaz. Ainsi, ils peuvent être produits de manière artificielle par irradiation de la matière avec un laser de haute énergie (réacteur

fusion Tokamak) ou observé de manière naturelle dans les astres stellaires (soleil, nébuleuse, galaxie). C'est pourquoi, on considère que le plasma est l'état de la matière le plus répandu dans l'univers, environ 99% !!! Les particules chargées interagissent entre elles via l'interaction électrostatique Coulombienne, on le définit comme un plasma non collisionnel. La principale application des plasmas chauds, qui est encore en développement, consiste en la production d'énergie par fusion thermonucléaire contrôlée d'éléments légers.

De l'autre, un **plasma froid,** est un milieu moins dense (10^8 à 10^{12} e^-/cm^3), principalement composé de particules neutres (α = 10^{-4} à 10^{-6}), hors équilibre thermodynamique ($T_e >> T_i = T_n$) et avec une température proche de la température ambiante ($0,1 < T_e < 10$ eV). Cette famille de plasma peut être générée « artificiellement » par une décharge électrique initiée à partir de l'apport d'énergie électromagnétique entre deux électrodes (cathode et anode) à travers un gaz à basse pression. Le champ électrique va accélérer les particules chargées et donc augmenter leur énergie. Cependant, en raison d'une inertie moins forte (masse 2000 fois plus faible), les électrons percevront plus rapidement cette « excitation » et participeront plus activement au transfert d'énergie vers le plasma à travers de multiples collisions avec le gaz environnant (neutres et ions). En conséquence, les températures des espèces légères (électrons) et des espèces lourdes (ions, neutres) sont très différentes au sein d'un plasma froid. Actuellement, ce type de plasma est largement utilisé dans les industries de la microélectronique (gravure, transistor), dans le secteur du traitement de surface (PVD, CVD, PECVD, etc...) et comme propulseur pour les satellites spatiaux. Nous allons dorénavant nous concentrer exclusivement sur les plasmas froids utilisés dans nos procédés de protection de surface.

II.1.3. Collisions et diffusion dans le plasma

II.1.3.1. Collisions et réactions entre particules

Dans un plasma froid, le transport des espèces chargées ou non peut être interrompu par de nombreuses collisions. En effet, avec de telles valeurs de densité, la fréquence de collision ν y est trop importante pour être négligée. Une collision peut induire un transfert d'énergie et/ou d'impulsion. On distingue deux types de collisions, élastiques et inélastiques. Par définition, une collision élastique est un choc dans lequel l'énergie cinétique totale des particules est conservée et entraine une simple déviation de la trajectoire des particules. C'est le cas notamment des collisions électron-neutre à faible énergie où la faible valeur du rapport m_e/m_n fait que l'atome n'est pratiquement pas affecté par la collision. A l'inverse, dans une collision inélastique, l'énergie cinétique totale n'est pas conservée, il y a échange ou dissipation de l'énergie entre les deux particules. Nous allons présenter les principales réactions qui composent la dynamique du plasma. Pour plus de clarté, nous avons séparé ces réactions en deux familles : les réactions dites « primaires » ou collision par impact électronique dans lesquelles l'électron est la particule incidente qui fournit de l'énergie à la particule au repos (ions, neutres) et de l'autre des réactions dites « secondaires », dans lesquelles les particules plus lourdes interagissent entre elles. Les réactions sont résumées dans le Tableau II-1 ci-dessous.

Réactions primaires	Description	Réaction
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$ $e^- + A_2 \rightarrow {A_2}^+ + 2e^-$	**Ionisation simple d'un neutre (atome et molécule)**	I
$e^- + A \rightarrow A^{2+} + 3e^-$ (1) $e^- + A^+ \rightarrow A^{2+} + 2e^-$ (2)	**Ionisation double des neutres (1) et des ions (2).**	II
$e^- + A \rightarrow A^i + e^-$ (1) $A^i \rightarrow A^j + hv_{i\rightarrow j}$ (2)	**Excitation des atomes vers un état excité (1) et désexcitation vers un état plus stable avec émission d'un photon (2).**	III
$e^- + A \rightarrow A^m + e^-$	**Excitation des atomes vers un état métastable**	IV
$A^+ + e^- \rightarrow A$	**Recombinaison des ions en atomes**	V
$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$	**Dissociation d'une molécule**	VI
Réactions secondaires	**Description**	**Réaction**
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	**Echange de charges**	VII
$A^m + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	**Ionisation par un atome dans un état métastable : réaction de Penning**	VIII

Tableau II-1 : Principales réactions lors d'un plasma froid

Dans le tableau, A et B désignent des espèces atomiques et moléculaires qui peuvent être de nature métallique (ex : Ni) ou gazeuses (Ar, O_2, N_2). Les réactions primaires et plus précisément les réactions d'ionisation (I et II) et d'excitation (III et IV) ont toutes un point commun, un seuil d'énergie. Dans ces deux réactions, l'électron incident doit posséder une énergie totale (cinétique et potentielle) strictement supérieure à l'énergie seuil pour donner lieu à cette réaction. On définit le seuil d'ionisation par le terme de potentiel d'ionisation. Dans le cas d'une réaction d'excitation, l'électron incident doit posséder une énergie suffisante pour permettre à l'atome/ion de passer d'un niveau d'énergie fondamental vers un niveau d'énergie, plus élevé appelé état excité. Malheureusement, cet état est instable et la mécanique quantique prédit un abaissement spontané vers un niveau d'énergie plus faible mais stable. La transition d'un état excité vers un état stable s'accompagne de l'émission d'un photon dont l'énergie est égale à celle de la différence d'énergie entre ces deux états $hv_{i\rightarrow j}$ (III). Ainsi, la lumière produite par le plasma est la résultante de l'émission de photons issus de la désexcitation d'atomes/ions/molécules gazeuses. En fonction de la nature chimique du gaz utilisé, l'énergie du photon incident est variable et en conséquence sa longueur d'onde. C'est pourquoi, pour un plasma d'azote, on observe une couleur orange, rose pour l'hélium et violet pour un plasma d'hydrogène (Figure II.2).

Figure II.2 : Emissions radiatives dans le plasma en fonction du gaz de travail.

Dans le cas d'une molécule, il est à noter que la situation peut être plus complexe, car des excitations de niveaux d'énergie vibrationnelle et/ou rotationnelle peuvent s'ajouter à l'excitation des niveaux électroniques. Un atome peut aussi être excité dans un état d'énergie métastable (IV). La transition vers les niveaux d'énergie inférieurs est interdite par les règles de sélection. La durée de vie d'un tel niveau énergétique est généralement de quelques millièmes de secondes à quelques secondes. Les atomes et plus généralement les gaz (argon, oxygène et azote) possèdent une énergie qui peut être très importante (ex : argon possède deux niveaux métastables à 11,5 et 11,7 eV). Ce type d'espèce peut communiquer suffisamment d'énergie pour venir ioniser des espèces atomiques possédant des valeurs de potentiels d'ionisation plus faible en énergie, telles que les espèces métalliques (ex : potentiel de première ionisation du Nickel = 7,64 eV). On parle d'ionisation Penning (VIII). Une collision entre un ion et un électron peut aussi mener à une recombinaison en atome neutre, on parle de réaction de recombinaison (V). Enfin, dans le cas d'une collision entre un ion et un atome neutre, il est possible qu'un des électrons de l'atome neutre soit transféré vers l'ion positif, on parle de réaction d'échange de charge (VII).

La probabilité que les réactions décrites ci-dessus puissent se produire va dépendre de deux paramètres principaux, la section efficace et le libre parcours moyen.

La section efficace σ est définie comme la probabilité pour une particule incidente d'interagir avec une particule cible par unité de surface. Elle est fonction de la nature et de l'énergie des particules. La Figure II.3 présente l'influence de l'énergie des électrons sur la valeur de la section efficace d'une réaction entre un électron et un atome d'argon. La section est nulle en dessous de l'énergie d'ionisation, puis croît au-delà dans l'échelle des 10^{-16} cm^2 ce qui est de l'ordre de grandeur de la section géométrique, atteint son maximum pour environ 100 eV et décroit lentement. Les valeurs de section efficace sont obtenues à partir d'une base de données en accès libre, LXcat (www.lxcat.net).

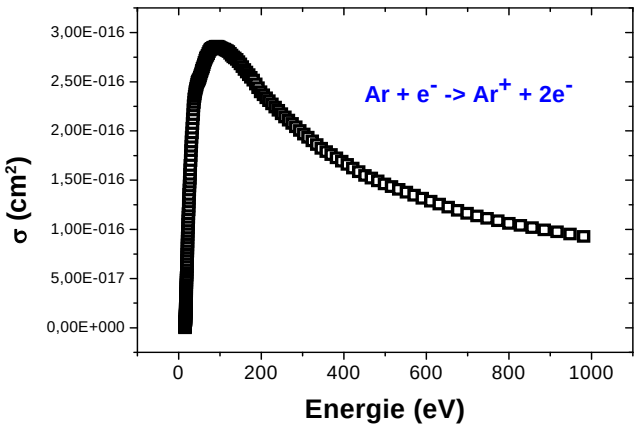


Figure II.3 : Influence de l'énergie des électrons incidents sur la section efficace d'ionisation d'un atome d'argon.

Le libre parcours moyen λ correspond à la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions. Il s'exprime en unité de longueur et dépend de la densité des particules par unité de volume et de la probabilité qu'elles interagissent entre elles :

$$\lambda = \frac{1}{n.\sigma} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec σ la section efficace de collision et n la densité de particules. Cette relation bien qu'imparfaite, approxime convenablement le libre parcours moyen des espèces. La Figure II.4 présente l'évolution du libre parcours moyen d'une réaction élastique entre un électron et un atome d'argon en fonction de la pression de travail. La section efficace a été sélectionnée pour une énergie de 10 eV et vaut $1{,}66.10^{-16}$ cm^2. Dans la condition standard de température (T = 300 K), pour une pression de 0.6 Pa (5 mTorr) on obtient un libre parcours moyen de 5 cm et de 2,5 cm pour une pression de 1,2 Pa (10 mTorr).

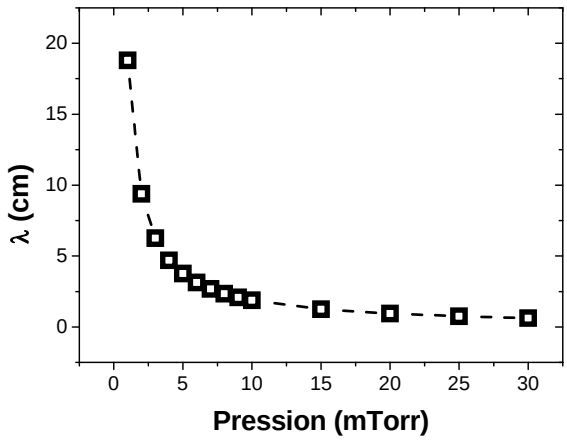


Figure II.4 : Influence de la pression sur le libre parcours moyen.

II.1.3.2. Diffusion

La **diffusion** est un processus de nature collisionnelle qui résulte d'un caractère inhomogène du plasma en termes de densité ou d'énergie des particules (chargées ou non). Le rôle des collisions est de rendre toutes les directions des particules après collision, équiprobables. Cependant, le milieu étant inhomogène en densité, il existe un flux net de particules de la région de plus forte densité vers celle de plus faible densité. Nous pouvons illustrer ce propos en prenant l'image de deux béchers (1 et 2) séparés par une cloison métallique dont le bécher 1 contient un liquide quelconque. Si l'on soulève cette cloison, le liquide va se déplacer du bécher 1 vers le bécher 2 afin d'équilibrer le volume de chacun des deux béchers. Cette même diffusion s'opère dans le cas d'un plasma. Il est important de noter que la diffusion des particules chargées dans le plasma peut constituer un mode d'élimination efficace de ces particules par recombinaison aux parois. Les parois constituent donc un puits d'évacuation des charges, lesquels est caractérisé par une très faible densité. On peut caractériser cette diffusion par un flux de particules d'espèce i ($\Gamma = \frac{1}{4}\, n_i * v_i$).

II.1.4. Formation de gaine

Ces phénomènes de diffusion sont en partie à l'origine de l'apparition dans les réacteurs à plasmas de zones non-neutres électriquement, les gaines. Prenons l'exemple d'un

objet (paroi, substrat, électrode) placé dans un plasma, les électrons, qui ont une densité et une mobilité plus grande vont atteindre la surface de l'objet en premier lieu. Cette dernière va alors acquérir une densité surfacique de charges négatives et le champ électrique négatif mis en place va par conséquent repousser les électrons et attirer les ions. Il se créé alors une zone de charge d'espace entre le plasma et la surface que l'on appelle gaine électrostatique (Figure II.5). On distingue trois régions : le plasma, caractérisé par sa neutralité macroscopique ($n_i = n_e$), la prégaine, où les ions commencent à être accélérés par le champ de charge d'espace et la gaine proprement dite où la rupture de neutralité est effective. Lorsque l'état stationnaire est atteint, c'est à dire au moment où le flux d'ions ($\Gamma_i = n_i . v_{bohm} = n_i . \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}}$) est égal à celui des électrons (Γ_e), la surface est alors portée à un potentiel électrique négatif appelé potentiel flottant V_f. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la gaine, le plasma retrouve sa neutralité ($n_i = n_e$) avec un potentiel stationnaire dit potentiel plasma V_p. Ce potentiel est toujours plus élevé que le potentiel flottant ($V_p > V_f$). La différence entre le potentiel flottant et le potentiel plasma ($\Delta V = V_p - V_f$) va confiner les électrons au sein du plasma et conditionner l'énergie de bombardement des ions à la surface de l'objet ($E_{ion} = q(V_p - V_f)$). Cette énergie est de quelques eV et peut atteindre plusieurs centaines d'eV lorsque l'on applique une tension négative à l'objet (polarisation).

Dans le cas où le plasma est généré par une décharge électrique entre deux électrodes, il existe deux zones de transitions entre les électrodes et le plasma : la gaine cathodique, $\Delta V_{cathode} = (V_p - U_d)$ avec U_d la tension de décharge appliquée à la cathode et la gaine anodique, $\Delta V_{anode} = (V_p - U_s)$ avec U_s, la tension de polarisation.

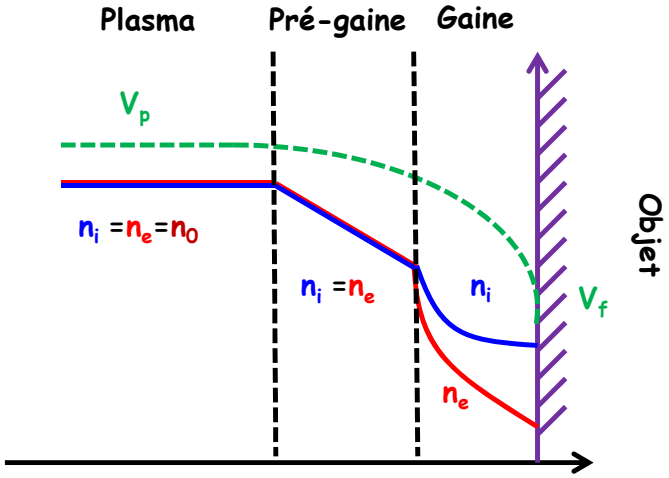


Figure II.5 : Evolution de la densité ionique et électron et du potentiel à l'interface plasma – objet.

Une valeur approchée de l'épaisseur de la gaine peut être déduite de la loi de Child-Langmuir [1] :

$$e_{gaine} = \frac{3}{4}\left[\frac{\varepsilon_0{}^2 V_{gaine}{}^3(t)}{e n_0{}^2(t) k_B T_e(t)}\right]^{\frac{1}{4}} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec ε_0, la permittivité du vide, e la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann, V_{gaine} la différence de potentiel entre la surface et le plasma, n_0 la densité du plasma et T_e la température électronique. La Figure II.6 présente un exemple de calcul de l'épaisseur d'une gaine cathodique d'un plasma de densité variable et soumise à plusieurs différences de potentiel (de 800 à 100 V). Les valeurs des variables et constantes sont : ε_0 = 8,85x10^{-12} m^{-3}. kg^{-1}.s^{-4} ; e = 1,60x10^{-19} C et $k_B T_e$ = 4 eV. L'épaisseur de la gaine tend à augmenter en fonction de la différence de potentiel. En revanche, elle diminue en fonction de la densité du plasma. Dans le cas d'un plasma dense (n_0 = 10^{18} m^{-3}), l'épaisseur de gaine varie entre une centaine de micromètres et quelques millimètres.

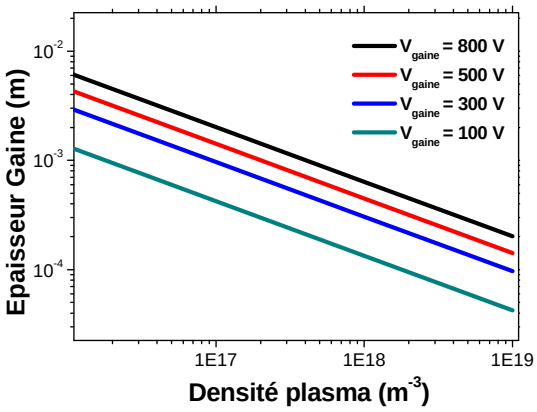


Figure II.6 : Epaisseur de la gaine en fonction de la densité du plasma n_0 et de la différence de potentiel V_{gaine}.

II.2. Pulvérisation cathodique

II.2.1. Définition

Comme mentionné plus haut, l'application d'une tension continue entre deux électrodes dans un réacteur sous atmosphère contrôlée d'argon reste la méthode la plus classique pour produire un plasma, il s'agit de la technique diode. Le principe de cette technique repose sur la création d'une décharge entre deux électrodes : la cathode (composée du matériau-cible) reliée à une alimentation électrique et l'anode qui correspond selon la configuration donnée aux parois de l'enceinte et/ou au porte-substrat qui sont reliés à la masse du système. En augmentant la tension au-delà d'une valeur minimum dans des conditions de pressions et de distance inter-électrodes très faible, le champ électrique E confère aux électrons, par répulsion coulombienne, un gain d'énergie pour permettre d'ioniser par collisions inélastiques des atomes d'argons. Il s'ensuit une cascade de collisions entre les atomes du gaz et les électrons excités (électrons primaires), c'est le phénomène d'ionisation du gaz ou encore nommé avalanche électronique. Cependant, en dépit d'une densité électronique et ionique importante, la décharge n'est pas encore dans **un état auto-entretenu**.

II.2.2. Interaction ions-matériau cible

La zone à proximité de la cathode et donc de la cible est caractérisée par la présence, d'une part, d'une forte concentration en ions positifs et d'autre part d'un fort champ électrique négatif. Ce champ a pour conséquence d'accélérer les ions positifs vers le matériau-cible avec une énergie égale à la tension appliquée (F = q.E avec E le champ électrique) pourvu que l'épaisseur de la gaine cathodique soit inférieure au libre parcours moyen des ions incidents. Suivant leur énergie, la collision entre l'ion et la surface du matériau-cible peut entraîner la rupture des liaisons et par la suite l'expulsion d'un atome du matériau et dans certains cas un électron secondaire, on parle de phénomène de pulvérisation (Figure II.7). Les atomes pulvérisés de la cible ont des énergies importantes : de l'ordre de quelques électronvolts. Ce phénomène, purement mécanique où les ions communiquent leur quantité de mouvement aux atomes, est à la base de la technique de dépôt utilisée. Il est caractérisé par deux paramètres : le rendement de pulvérisation R_p et le coefficient d'émission d'électrons secondaire Υ_e.

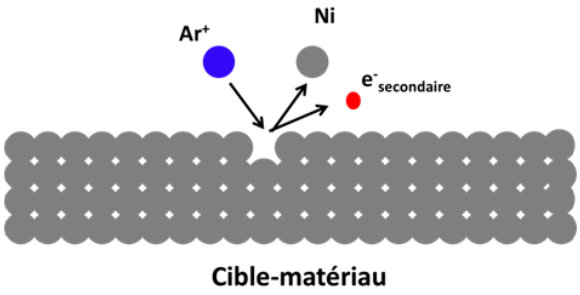


Figure II.7 : Illustration du principe de pulvérisation cathodique.

Le rendement de pulvérisation R_p est défini comme étant égal au rapport du nombre d'atomes pulvérisés N_a sur le nombre d'ions incidents N_i et dépend : de la nature de la cible (matériau, état de surface, etc…) (Figure II.8.(a)), de la nature (métalliques, gazeux) et de l'énergie des ions incidents ainsi que de l'angle d'incidence (Figure II.8.(b)). A titre d'information, les valeurs de rendement de pulvérisation ont été obtenues à partir du logiciel SRIM (F. Ziegler and J. Biersack, Monte Carlo code *SRIM2013*, 2013 (http:// srim.org)), code Monte Carlo qui calcule les interactions entre des ions énergétiques et la matière.

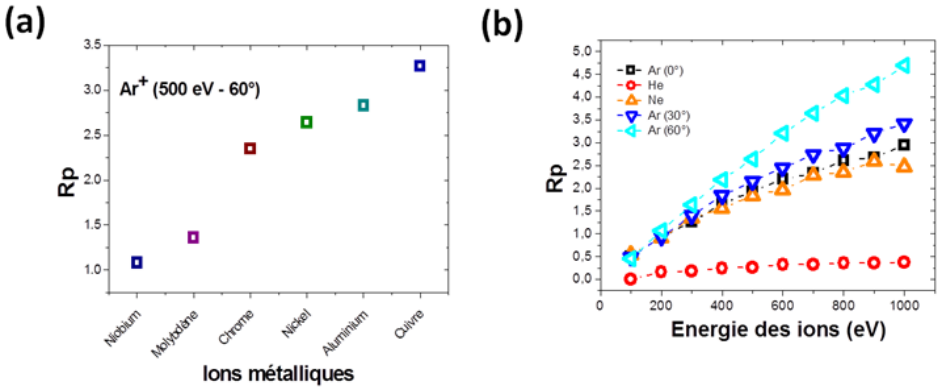


Figure II.8 : Rendement de pulvérisation calculé avec TRIM : (a) influence de la nature de la cible et (b) influence du gaz de travail et de l'angle d'incidence.

Le coefficient d'émission d'électrons secondaires est défini comme le nombre d'électrons éjectés de la cible pour un ion incident. Il dépend de la nature de l'ion incident, de son énergie et du matériau qui constitue la cible, la loi empirique de ce paramètre est exprimée par la relation suivante [1] :

$$\gamma_e = 0{,}032\ (0{,}78E_i - 2\phi) \qquad \text{(II.1)}$$

Où E_i est le potentiel d'ionisation de l'ion incident et φ le travail de sortie du matériau cible. L'émission d'un électron impose donc que le potentiel d'ionisation soit deux fois supérieur au travail de sortie du matériau. En considérant le cas d'une cible de nickel dont le travail de sortie est d'environ 5,01 eV, seuls les ions Ar^+ (E_i = 15,76 eV), Ar^{2+} (E_i = 27,63 eV) et Ni^{2+} (E_i = 18,64 eV) sont capables de respecter cette condition.

Après expulsion, ces électrons vont être soumis à la répulsion coulombienne du champ électrique avec une force telle, que théoriquement les énergies cinétiques de ces électrons sont proche de la centaine d'électron volts, typiquement un à deux ordre de grandeurs supérieurs à toutes les énergies d'ionisation des espèces neutres présentes dans le plasma. Ces électrons « chauds » sont donc les garants du transfert d'énergie vers le plasma, soit par collisions avec les atomes ou molécules, soit en transférant une partie de leur énergie à d'autres électrons de plus faibles énergies. Le processus d'émission d'électrons secondaire est donc responsable de l'auto entretien du plasma. Malgré tout, pour pouvoir entretenir la décharge, le procédé doit fonctionner dans une gamme de pressions élevées, typiquement de l'ordre du Torr (1 torr = 133,3 Pa = 1.33×10^{-3} bar), ce qui entraîne une faible vitesse de dépôt, une contamination importante et une mauvaise cristallinité des revêtements déposés.

II.2.3. Magnétron

Pour pallier ces nombreuses limitations, une des solutions consiste à venir piéger les électrons en appliquant un magnétique intense. Cette idée originale fut proposée par F.M. Penning en 1936 et reprise par Thornton dans le cadre de la pulvérisation cathodique. L'astuce consiste à venir disposer des aimants permanents (CoSm ou en FeNdB) de polarité inverse au dos de la cible [2]. On parle de pulvérisation cathodique magnétron. La trajectoire de la particule chargée s'enroule autour des lignes de champ magnétique et leurs mouvements s'inscrivent sur un cercle dont le rayon est désigné par le rayon de Larmor $r_L = \frac{m}{e.B}\omega_0$ avec e la charge élémentaire, B la norme du champ magnétique, m la masse de la particule chargée et ω_0 la vitesse initiale dans le plan perpendiculaire au champ magnétique B.

En considérant un champ magnétique homogène, la valeur du rayon est proportionnelle à celle de la masse de la particule chargée. Dans nos conditions d'étude, l'ordre de grandeur du rayon de Larmor pour un ion est proche de la dizaine de centimètres et de quelques millimètres pour les électrons. Les électrons sont donc confinés à proximité de la cible ce qui induit une augmentation de la fréquence des réactions d'ionisation, laquelle va permettre une diminution de la pression de travail d'entretien de la décharge (entre 1 et 10 mTorr) et engendrer une augmentation du rendement de pulvérisation (flux ionique plus

élevé), de la vitesse de dépôt et de l'énergie des espèces pulvérisées. Actuellement, il existe trois configurations de magnétron qui sont illustrées par la Figure II.9.

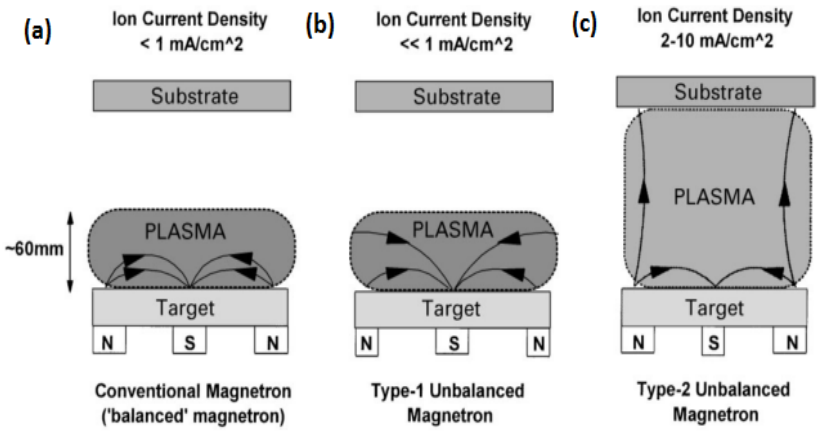


Figure II.9 : Illustration des différentes configurations magnétiques utilisées en pulvérisation cathodique : (a) équilibré, (b) déséquilibré de type 1, (c) déséquilibré de type 2 [3].

La première configuration (Figure II.9.(a)), décrite comme équilibrée, est caractérisée par la fermeture du champ magnétique et donc par un confinement des particules chargées dans la région proche de la surface de la cible. Par conséquent, le courant (égal à la somme du flux ionique et électronique) collecté au niveau du substrat est très faible et ne peut donc pas ou peu modifier les propriétés intrinsèques du revêtement.

La deuxième configuration, décrite comme déséquilibrée de type 1 (Figure II.9.(b)), est caractérisée par des lignes de champs dirigées vers les parois du réacteur. Cette configuration entraîne la diffusion des électrons vers les parois et donc une diminution de la densité du plasma au niveau du substrat. La dernière configuration, décrite comme déséquilibrée de type 2 (Figure II.9.(c)), est un bon compromis entre confinement au niveau de la cible et diffusion vers le substrat. Les lignes de champs magnétiques ne sont pas toutes fermées entre la partie centrale et externe et certaines sont dirigées vers le porte-substrat ce qui entraîne une meilleure diffusion des électrons et donc une homogénéité du taux d'ionisation à travers l'espace cible-substrat. Le courant collecté au niveau du porte-substrat est très largement supérieur aux deux précédentes configurations. Dans le cadre de cette thèse, la configuration retenue est la configuration déséquilibrée de type 2.

II.2.4. Pulvérisation réactive

La pulvérisation magnétron initiée avec un gaz noble d'Argon permet de déposer un revêtement de même nature chimique que celle de la cible. Il est également possible de synthétiser des composés de type oxydes ou nitrures ou autres (NiO, NiN, NiO :N, etc…) en introduisant en complément de l'Argon, un ou plusieurs gaz réactifs (O_2, N_2, etc…) : on parle alors de pulvérisation magnétron réactive.

L'aspect simpliste de cette méthode révèle en réalité la présence de mécanismes beaucoup plus complexes qui la rend très difficile à maîtriser. Contrairement à l'Argon qui interagit avec la cible de manière physique (transfert de moment, choc inélastique, etc…), les

gaz réactifs peuvent réagir chimiquement (adsorption, désorption) et former avec celle-ci un composé à son extrême surface. Ce phénomène est connu sous le nom d' « empoisonnement de la cible ». Il dépend principalement de la nature des gaz et de la cible utilisée et est principalement décrit par deux mécanismes : (1) l'adsorption par chimisorption du gaz réactif à l'extrême surface de la cible [4,5] et (2) l'implantation d'ions réactifs (O_2^+, N_2^+,O^+ et N^+) sur quelques nanomètres d'épaisseur [6–8]. Cependant, le problème avec la pulvérisation réactive est que les gaz réactifs injectés peuvent réagir non seulement avec la cible, mais aussi avec les autres surfaces de l'enceinte de pulvérisation. La Figure II.10 montre que dès son introduction, le débit de gaz réactif ($Q_{initiale}$) peut réagir avec : (1) la cible métallique (Q_{cible}), (2) les parois du réacteur (Q_{paroi}), (3) le substrat ou le film en croissance ($Q_{substrat}$) et (4) être expulsé par le système de pompage ($Q_{pompage}$).

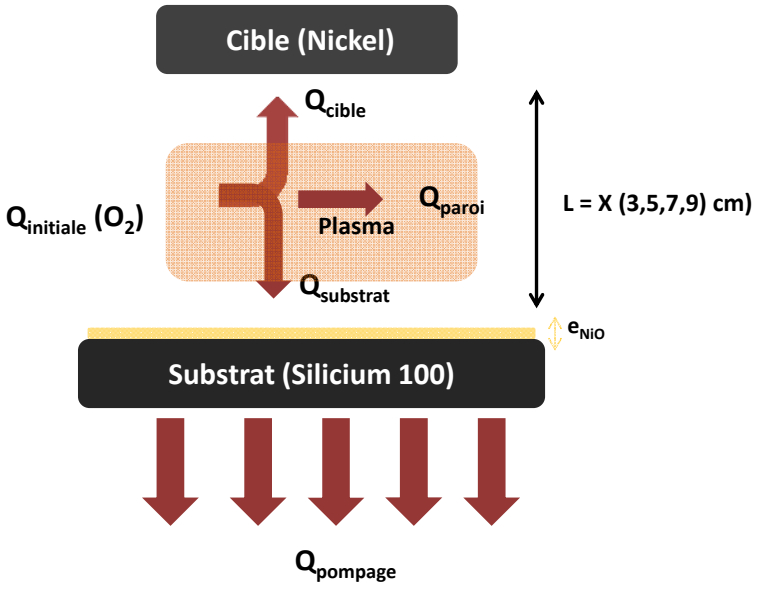


Figure II.10 : Interaction gaz réactif – surface.

Ainsi, le régime d'empoisonnement de la cible évolue de façon non linéaire en fonction du débit de gaz réactif et au-delà d'un seuil, le régime de pulvérisation de la cible évolue de manière brutale d'un mode métallique vers un mode oxydé/nitruré. Cette transition est caractérisée par une importante diminution ou augmentation de la tension de décharge, une diminution de la vitesse de dépôt et est souvent accompagnée d'une hystérèse. Cette dernière peut être partiellement supprimée en augmentant la vitesse de pompage [9], en introduisant un deuxième gaz réactif [10], en utilisant une cible frittée composée en partie du métal de base et du composé à synthétiser [11] et une alimentation HiPIMS [12]. L'empoisonnement de la cible peut être mis en évidence efficacement par différents moyens : (1) un suivi de l'évolution de la tension de décharge et de la pression totale [7,13], (2) l'utilisation de diagnostics plasma tels que la spectrométrie de masse [14,15], l'émission optique [16,17] et l'absorption optique [18]. Ces méthodes sont grandement appréciées par les industriels pour retrouver rapidement un point de fonctionnement.

Comme nous venons de le voir précédemment, en plus d'interagir avec la surface de la cible, une partie du gaz réactif peut réagir directement avec le film en croissance et induire

une modification structurale et chimique du composé. Il est également possible d'introduire simultanément deux gaz réactifs (ex : $Ar/O_2/N_2$). Le contrôle du procédé dépend alors de la réactivité de chaque gaz vis-à-vis de la cible. Avec cette méthode, on peut notamment synthétiser des oxynitrures.

II.3. Alimentation électrique

Au cours de cette thèse, nous avons étudié l'impact de deux types d'alimentations sur le plasma et sur les propriétés intrinsèques des revêtements. La première alimentation est une alimentation continue (DC), elle délivre une tension négative (0 - 1500 Volts) et constante dans le temps. Dans notre étude, la puissance moyenne est égale à 100 W et la tension de décharge aux environs de -400 V. Ici, l'alimentation DC utilisée est une Huttinger PFG 1500 DC.

La seconde est plus récente : le premier brevet déposé date de 2000 [19]. La particularité de cette alimentation est de délivrer pendant un temps très court (10 à 500 µs) et à une fréquence donnée (100 Hz à 10 kHz) une puissance instantanée égale à deux voire trois ordres de grandeur de celle d'une alimentation DC classique (puissance instantanée = quelques dizaines de kW) (Figure II.11). Cette astuce permet de contourner l'échauffement de la cathode tout en produisant une très forte densité en électrons et en ions. Cependant, la puissance moyennée ou totale est strictement égale à celle du DC classique. On la nomme généralement HiPIMS pour High Power Impulse Magnetron Sputtering.

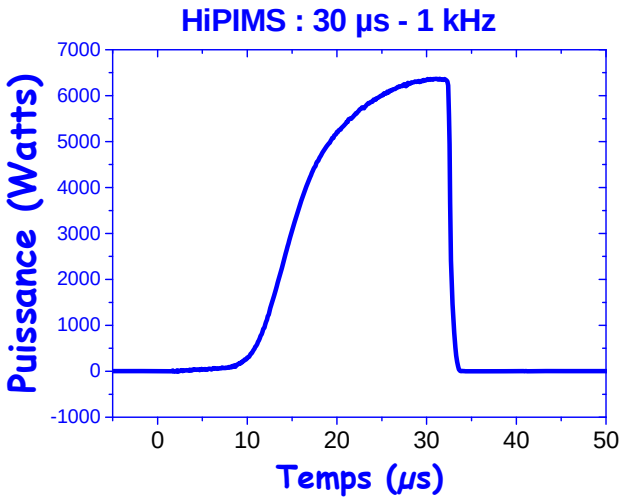


Figure II.11 : Comparaison de la puissance instantanée générée en HiPIMS et en DC pour une cible de Nickel.

Les générateurs HiPIMS sont essentiellement composés de circuits LC opérant d'une manière répétitive. La Figure II.12 présente les étapes d'un pulse en HiPIMS. Typiquement, on peut décomposer un pulse HiPIMS en deux temps : le premier est appelé « la phase active du pulse », il s'agit du moment où la tension est injectée à la cathode et où le plasma est le plus intense, on le définit généralement comme le temps ON (T_{ON}). Le second est désigné comme « phase inactive » ou temps OFF (T_{OFF}) car aucune tension n'est imposée à la cathode, le plasma s'entretient grâce à la présence d'une densité de particules énergétiques,

créés lors de la précédente phase. On définit un troisième terme « le rapport cyclique » qui correspond au rapport du T_{ON} sur le temps total (T_{OFF} + T_{ON}). De part les très fortes puissances mises en jeux, il est nécessaire de limiter l'échauffement de la cathode. Pour cela, le rapport cyclique est maintenu bas (entre 0,1 et 10 %) ce qui permet d'obtenir des puissances moyennes comparables aux décharges DC.

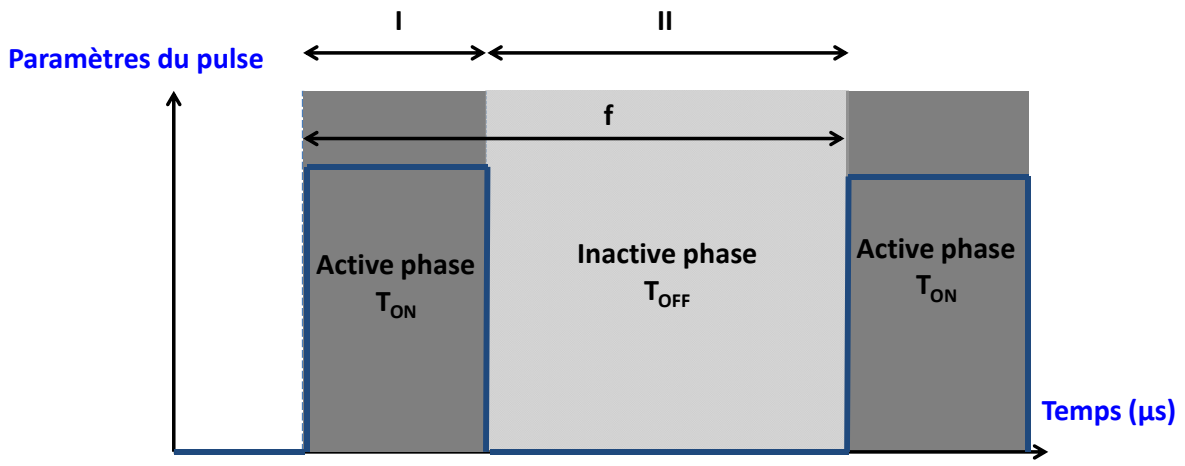


Figure II.12 : Etape d'un pulse en HiPIMS.

Au cours de cette étude, deux générateurs HiPIMS ont été utilisés. Le premier est un générateur d'impulsion couplé à un générateur de tension continue classique (Figure II.13.(a)). On parle de générateur HiPIMS avec une pré-ionisation ou « Fast-HiPIMS ». Ce générateur est basé sur un brevet développé par trois équipes internationales (France (LPGP) – Belgique (ChIPS) – Roumanie) [20]. Cette pré-ionisation est produite avec une tension d'environ -180 V et permet de maintenir un courant de quelques mA entre chaque pulses afin d'éviter l'apparition d'arcs électriques et d'obtenir des temps de montée du courant très rapides à l'inverse des premières alimentations où ce temps pouvait parfois atteindre 25 % du pulse. Ce générateur peut délivrer une puissance moyenne de 500 W et la largeur des pulses est ajustable entre 5 et 500 µs pour une fréquence de répétition comprise entre 50 Hz et 5 kHz. Le côté innovant de ce générateur par rapport à ses concurrents est que le système d'impulsion est indépendant de l'alimentation électrique DC. En conséquence, il peut se connecter virtuellement à n'importe quelle alimentation DC. Le deuxième générateur HiPIMS est commercialisé par la société SOLVIX (HiP3) et peut délivrer une puissance moyenne comprise entre 50 et 3000 watts. Ce type d'appareil peut donc être utilisé à la fois sur des réacteurs de laboratoire mais aussi industriels (Figure II.13.(b)). Contrairement à l'alimentation Fast-HiPIMS, le système d'impulsions et le générateur de tension continue sont intégrés dans un seul bloc. Il ne possède pas de système de pré-ionisation et sa gamme de largeur de pulse et de fréquence de répétition sont respectivement entre 10 et 500 µs et 50 à 1 kHz. La tension et le courant de décharge ont été mesurés respectivement avec une sonde haute tension (*TesTec HVP-15HF*) et une sonde de courant (*Tektronix TCPA300*) connectée à un système d'amplification (sensibilité 5A/V). Les signaux sont visualisés sur un oscilloscope par branchement BNC.

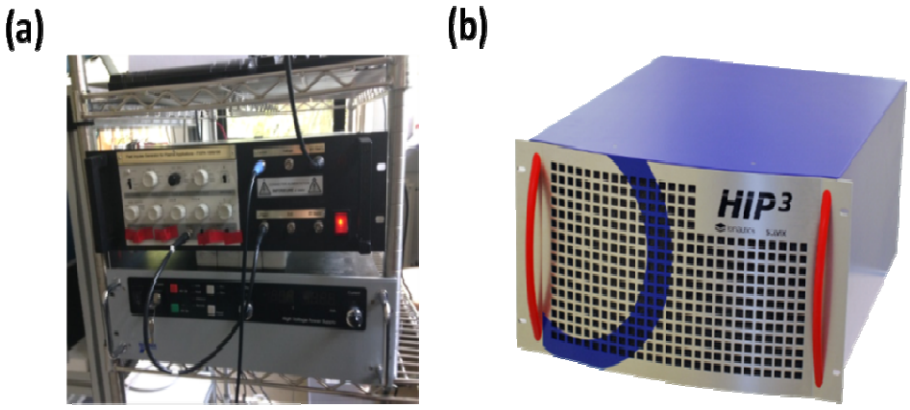


Figure II.13 : Deux alimentations HiPIMS : (a) Fast-HiPIMS et (b) HiP3 de Solvix.

II.4. Diagnostics plasma

Un plasma est un système qui évolue spatialement et temporellement au rythme des processus de collisions/réactions entre les différentes espèces qui le compose et qui peut parfois s'éteindre si les conditions d'auto-entretien ne sont pas ou plus respectées. Les principales réactions qui composent la dynamique du plasma (ionisations, excitations, recombinaison, etc…) sont intrinsèquement dépendantes de la densité et de la température des espèces, qui sont elles-mêmes dépendantes des conditions de travail (pressions de travail, tension injectée, distance inter-électrode, nature des gaz, etc…). Pour pouvoir appréhender ces changements de composition, nous disposons d'un éventail d'outils (optiques, électriques) de caractérisation qui ont un intérêt fondamental dans la compréhension du plasma et peuvent dans le cas du procédé de pulvérisation magnétron permettre d'optimiser les conditions de synthèse. L'un des objectifs de la présente étude est d'étudier et de comparer la composition de plasmas initiés avec des alimentations HiPIMS et DC. Concernant les décharges HiPIMS, la dépendance temporelle du procédé nécessite la réalisation de mesures résolues en temps. Ces mesures ont permis d'évaluer la composition du plasma et la fonction de distribution de chacune des espèces en discriminant la phase active de la post-décharge. Au cours de cette étude, trois outils ont été utilisés : (1) les sondes électriques pour évaluer l'évolution de la tension et du courant de décharge (2) le spectromètre de masse pour l'analyse de la population en ions et (3) la spectrométrie d'émission optique pour l'analyse des espèces neutres.

II.4.1. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse du plasma qui permet l'identification des espèces ioniques présentes dans la décharge en les triant en fonction de leur masse et de leur énergie. Donc, cette technique renseigne sur la composition du plasma et la distribution en énergie des ions (FDEI). De façon schématique, le spectromètre est constitué d'un orifice (300 µm de diamètre) où les espèces neutres et ioniques sont extraites du plasma, d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur en énergie (-100 à +100 eV avec une résolution en énergie de 0,3 eV), d'un quadripôle de masse (0,4 à 300 uma, uma = unité de masse atomique) qui permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse sur charge,

d'un système de détection et d'un groupe de pompage qui permet d'atteindre une pression résiduelle d'environ 1.10^{-5} Pa. Une série de potentiels ajustables permet à partir du logiciel de commande d'optimiser les conditions de détection. Le spectromètre de masse utilisé au cours de cette étude est de marque *Hiden* (EQP 1000). Le nez du spectromètre est situé à 2 cm au-dessus du porte substrat et latéralement à 5 cm. La distance entre les deux électrodes est fixée à 4 cm (Figure II.14). De part sa position par rapport à l'axe de la cathode, une tension négative de -30 V a été appliquée au nez du spectromètre de façon à obtenir un signal suffisamment important. Cette énergie d'accélération est prise en compte par le logiciel et est automatiquement retranchée sur l'énergie finale des ions dans la fonction de distribution en énergie des ions.

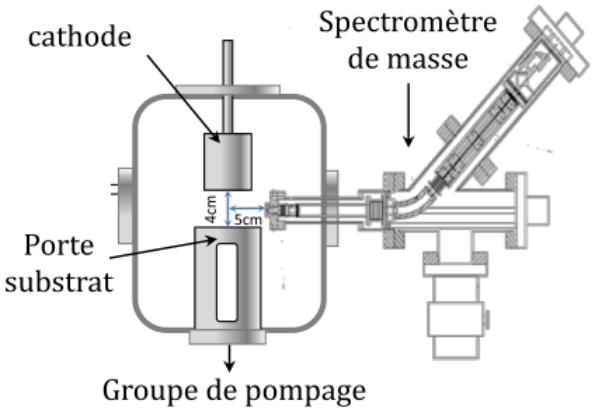


Figure II.14 : Représentation du dispositif expérimental de caractérisation du plasma par spectrométrie de masse.

Trois informations peuvent être extraites des FDEI : le potentiel plasma (V_p), le flux (ϕ) et l'énergie moyenne (ε_c) des espèces. Ces deux dernières sont respectivement obtenues par les relations suivantes :

$$\phi = \int_0^{E_{max}} f_i(E)dE \quad et \quad \varepsilon_c = \frac{1}{\phi}\int_0^{E_{max}} f_i(E)dE \qquad \text{(II.1)}$$

Avec $f_i(E)$ la fonction de distribution en énergie mesurée pour une espèce i donnée. En moyenne, les FDEIs sont collectées durant un temps d'acquisition de 50 secondes. Les mesures résolues en temps sont obtenues avec un compteur multi canal de la marque Ortec© synchronisé à partir du potentiel flottant. Ce dispositif permet d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de 2 µs tout en conservant un temps d'acquisition raisonnable, environ 50 secondes. Dans ce mode, le spectromètre de masse centre sa mesure sur une masse à une énergie donnée (Figure II.15.(a)). Toutes les mesures ont été recentrées en fonction du temps de déclenchement du potentiel flottant et par le temps de vols (*TOF : Time of Flight*) des ions dans le spectromètre de masse. L'originalité avec ce mode est de permettre à l'utilisateur de choisir entre focaliser son analyse sur une ou plusieurs énergies ou au contraire mesurer des distributions sur une fenêtre en énergie plus large (ex : de 0 à 100 eV par pas de 5 eV). En sélectionnant le deuxième choix, il est alors possible de reconstruire la fonction de

distribution en énergie d'une espèce donnée. La Figure II.15.(b) compare la fonction de distribution de l'ion Cr^+ mesurée avec le mode classique et celle obtenu après intégration des simples fonctions de distributions. On constate une excellente corrélation entre ces deux distributions. Toutes les mesures ont été réalisées avec une cible à base de chrome et avec la collaboration d'Axel Ferrec.

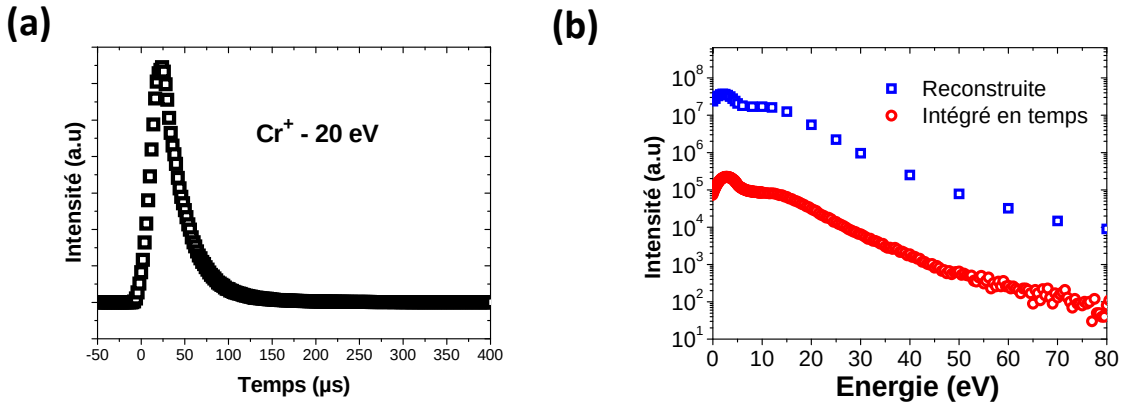


Figure II.15 : (a) Evolution temporelle de la distribution de l'ion Chrome de 20 eV et (b) fonction de distribution en énergie en mode classique et mode reconstruite.

II.4.2. Spectrométrie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique (OES : *Optical Emission Spectroscopy*) est une des techniques de caractérisation des plasmas les plus couramment employée. En effet, il s'agit d'une technique non intrusive pour le plasma, qui nécessite un appareillage relativement simple et peu coûteux et qui donne accès à des informations qualitatives sur la présence ou non de certaines espèces. Cette technique repose sur l'analyse spectrale de la lumière émise par le plasma, lequel est une résultante de l'émission de photons issus de la désexcitation radiative d'atomes/ions/molécules gazeuses. La longueur d'onde du photon émis est donc caractéristique de l'espèce radiative. Concrètement, le rayonnement est récupéré vers l'entrée du spectromètre par une fibre optique placée sur un hublot de quartz, à l'extérieur du réacteur. Les différentes longueurs d'onde sont ensuite séparées par un monochromateur équipé d'un réseau puis focalisée vers la sortie. Le spectromètre utilisé iHR550 *Jobin Yvon* possède trois réseaux (600, 1200 et 1800 traits/mm). La gamme spectrale étudiée est comprise entre 200 nm et 900 nm. En sortie du monochromateur, l'intensité lumineuse peut être collectée par deux détecteurs différents, une caméra CCD et un photomultiplicateur (PM). La CCD permet d'enregistrer toute une plage de longueurs d'onde à la fois, elle sera utilisée pour étudier la composition des plasmas continus et pour identifier les espèces en présence dans le cas des plasmas pulsés. De l'autre, le photomultiplicateur n'enregistre qu'une longueur d'onde à la fois mais possède une meilleure résolution temporelle (l'ordre de la nanoseconde) ; c'est pourquoi, pour les études résolues en temps, on utilisera ce dernier. Pour les mesures résolues en temps, la sortie du PM est reliée à un convertisseur courant/tension (*Signal Recovery model 5182*) puis à un oscilloscope (*Tektronix DP3014*), afin de moyenner et enregistrer le signal. La synchronisation de la mesure avec le déclenchement de l'impulsion du générateur HiPIMS est réalisée avec l'oscilloscope. Un spectre d'émission optique se compose d'une multitude de

raies caractéristiques de la désexcitation radiative d'une espèce donnée. Considérons le cas d'une espèce excitée X_i^* se désexcitant vers l'état X_j en émettant un rayonnement de longueur d'onde λ_X, l'intensité de la raie caractéristique peut être modélisée par la relation suivante:

$$I(\lambda_X) = K_{\lambda_X}\,[X_i^*]\,A_{ij}\,\Delta V\,\frac{\Delta\Omega}{4\pi} = C_{exp\lambda_X}[X_i^*]\,A_{ij} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec K_{λ_X}la réponse du système (optique, détecteur) de mesure à une longueur d'onde λ_X, $[X_i^*]$ la densité de l'espèce dans l'état quantique i émettant la raie avec une probabilité de transition ou coefficient d'Einstein A_{ij}, ΔV le volume analysé et $\Delta\Omega$ l'angle solide d'émission. L'émission optique est une méthode dite de ligne de visée où l'information recueillie est issue d'une zone précise du plasma dont la forme est généralement conique ou cylindrique. La position de la fibre est donc cruciale et il est impératif de conserver sa position constante durant toute la campagne de mesure. La fibre a été placée sur le même hublot et la cathode a été positionnée de sorte que le volume d'analyse soit proche de la zone cathodique (Figure II.16). En conséquence, on considère le facteur géométrique $C_{exp\lambda_X}$ comme constant. L'intensité de la raie est donc uniquement dépendante de la densité $[X_i^*]$. Or, à l'état stationnaire, le bilan de cette espèce est :

$$\frac{d[X_i^*]}{dt} = 0 = k_{exc_X}N_e[X] - A_{ij}[X_i^*] \qquad \text{(II.2)}$$

Avec k_{exc_X}la constante de réaction d'excitation de X vers sont état excité X_i^*, N_e la densité électronique, $[X]$ et $[X_i^*]$ la densité respective de X dans son état fondamental et excité. La constante de réaction est exprimée par :

$$k_{exc_X} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{2\varepsilon}{m_e}\right)\sigma_{exc_X}(\varepsilon)\,f_e(\varepsilon)d\varepsilon \qquad \text{(II.3)}$$

Où ε représente l'énergie des électrons, m_e leur masse, $\sigma_{exc_X}(\varepsilon)$ la section efficace d'excitation par collision électronique avec un élément X à son état fondamental et $f_e(\varepsilon)$ la fonction de distribution en énergie des électrons. L'intensité d'émission peut donc être exprimée par la nouvelle relation :

$$I(\lambda_X) = C_{exp\lambda_X}k_{exc_X}n_e[X] \qquad \text{(II.4)}$$

Dans cette expression, l'intensité du rayonnement est maintenant reliée à la densité en espèce X mais aussi à la densité des électrons n_e et à la température électronique $(f_e(\varepsilon) \propto T_e)$. Un moyen de s'affranchir des paramètres n_e et T_e est d'utiliser la technique d'actinométrie. Elle repose sur l'emploi d'un gaz non réactif, appelé actinomètre. En effectuant le rapport des intensités d'une raie d'émission de l'espèce étudiée à celle de l'actinomètre, il est possible d'évaluer l'influence des conditions expérimentales sur la densité de l'espèce étudiée dans son état fondamental en limitant au maximum l'impact de n_e et T_e. Dans cette étude, l'actinomètre est l'argon et la raie utilisée est à $\lambda_{Ar} = 750{,}4$ nm. Toutes les raies qui

composent le spectre ont été identifiées à partir du site du *NIST* (National Institue of Standards and Technology), base de données libre qui donne accès aux différentes transitions énergétiques pour les atomes et ions atomiques.

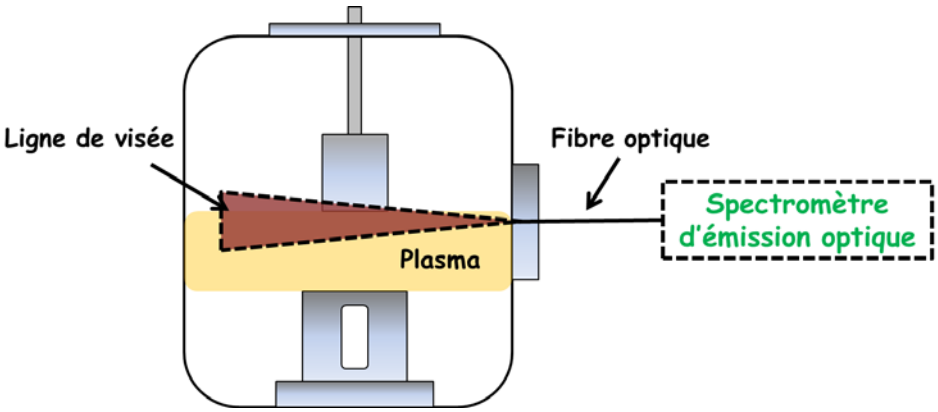


Figure II.16 : Représentation du dispositif expérimental de caractérisation du plasma par spectrométrie d'émission optique.

II.5. Conclusion générale

Ce chapitre avait pour objectif de présenter les notions fondamentales sur les plasmas froids. Cette branche de la physique des plasmas est, encore à ce jour, une thématique de recherche porteuse qui passionne aussi bien les chercheurs théoriciens que les expérimentateurs. Parmi celles-ci figurent les procédés d'élaborations de couches minces par pulvérisation magnétron réactive. Ces procédés, éco-respectueux mais réputés complexes sont une alternative efficace aux procédés de traitement par conversion chimique. Au cours de cette thèse, deux procédés magnétrons ont été utilisés, l'un classique, la pulvérisation magnétron DC et l'autre plus récent, la pulvérisation magnétron HiPIMS. Afin de qualifier correctement ces deux procédés, nous avons mis en place des outils de diagnostics plasma capable d'analyser la composition (ions, atomes) des décharges initiés à partir de ces deux procédés. L'étude de la dynamique du plasma à partir d'outils de diagnostics tels que le spectromètre de masse et/ou le spectromètre d'émission optique peut être un moyen élégant de prédire avec succès les propriétés intrinsèques des matériaux synthétisés et ainsi permettre un transfert plus rapide des conditions opératoires vers une échelle industrielle.

II.6. Références

[1] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, J. Appl. Phys. 102 (2007) 113303. doi:10.1063/1.2817812.

[2] J.A.Thornton, Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetrons, J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 171–177. doi:10.1116/1.569448.

[3] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, Vacuum. 56 (2000) 159–172. doi:10.1016/S0042-207X(99)00189-X.

[4] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 190–195. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.

[5] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, Thin Solid Films. 476 (2005) 215–230. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.051.
[6] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 184–189. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.006.
[7] D. Depla, A. Colpaert, K. Eufinger, A. Segers, J. Haemers, R. De Gryse, Target voltage behaviour during DC sputtering of silicon in an argon/nitrogen mixture, Vacuum. 66 (2002) 9–17. doi:10.1016/S0042-207X(01)00415-8.
[8] D. Depla, R. De Gryse, Target voltage measurements during DC sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma, Vacuum. 69 (2003) 529–536. doi:10.1016/S0042-207X(02)00602-4.
[9] S. Kadlec, J. Musil, J. Vyskočil, Influence of the pumping speed on the hysteresis effect in the reactive sputtering of thin films, Vacuum. 37 (1987) 729–738. doi:10.1016/0042-207X(87)90262-4.
[10] O.K. D. Severin, Process stabilization and increase of the deposition rate in reactive sputtering of metal oxides and oxynitrides, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 161504–161504–3. doi:10.1063/1.2196048.
[11] T. Kubart, D. Depla, D.M. Martin, T. Nyberg, S. Berg, High rate reactive magnetron sputter deposition of titanium oxide, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 221501. doi:10.1063/1.2938054.
[12] M. Aiempanakit, T. Kubart, P. Larsson, K. Sarakinos, J. Jensen, U. Helmersson, Hysteresis and process stability in reactive high power impulse magnetron sputtering of metal oxides, Thin Solid Films. 519 (2011) 7779–7784. doi:10.1016/j.tsf.2011.06.021.
[13] A. Karpinski, A. Ferrec, M. Richard-Plouet, L. Cattin, M.A. Djouadi, L. Brohan, et al., Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering: Effect of oxygen partial pressure, Thin Solid Films. 520 (2012) 3609–3613. doi:10.1016/j.tsf.2011.12.068.
[14] R. Snyders, J.-P. Dauchot, M. Hecq, Synthesis of Metal Oxide Thin Films by Reactive Magnetron Sputtering in Ar/O2 Mixtures: An Experimental Study of the Chemical Mechanisms, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 113–126. doi:10.1002/ppap.200600103.
[15] G. Greczynski, L. Hultman, Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N2 atmospheres, Vacuum. 84 (2010) 1159–1170. doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.
[16] M. Hala, N. Viau, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Dynamics of reactive high-power impulse magnetron sputtering discharge studied by time- and space-resolved optical emission spectroscopy and fast imaging, J. Appl. Phys. 107 (2010) 043305. doi:10.1063/1.3305319.
[17] V. Vancoppenolle, P.-Y. Jouan, A. Ricard, M. Wautelet, J.-P. Dauchot, M. Hecq, Oxygen active species in an Ar–O2 magnetron discharge for titanium oxide deposition, Appl. Surf. Sci. 205 (2003) 249–255. doi:10.1016/S0169-4332(02)01085-1.
[18] C. Vitelaru, D. Lundin, N. Brenning, T. Minea, Plasma reactivity in high-power impulse magnetron sputtering through oxygen kinetics, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 104105. doi:10.1063/1.4819835.
[19] V. Kouznetsov, Method and apparatus for plasma generation, US2005092596 (A1), 2005. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?FT=D&date=20050505&DB=&locale=&CC=US&NR=2005092596A1&KC=A1&ND=1 (accessed October 8, 2015).
[20] M. Ganciu-Petcu, M. Hecq, J.-P. Dauchot, S. Konstantinidis, J. Bretagne, P.L. De, et al., Pulsed magnetron sputtering deposition with preionization, US7927466 (B2), 2011. http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio;jsessionid=+7RZVTZKpCfjFx

cLJyluTxp0.espacenet_levelx_prod_1?FT=D&date=20110419&DB=&locale=&CC=US&NR=7927466B2&KC=B2&ND=1 (accessed October 8, 2015).

Chapitre III :

Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

Sommaire

III.1. Dispositifs expérimentaux 73
III.1.1. Réacteur 1 73
III.1.2. Réacteur 2 74
III.1.3. Préparation des substrats 75
III.2. Techniques de caractérisation des matériaux 75
III.2.1. Analyse des phases cristallines : diffraction des rayons X (XRD) 75
III.2.2. Mesures d'épaisseurs, de contraintes et de rugosité : profilométrie 77
III.2.3. Morphologie de section et de surface 78
III.2.4. Analyse chimique 81
III.2.5. Propriétés optiques 84
III.2.6. Propriétés électriques 86
III.2.7. Propriété électrochimique : Potentiométrie 89
III.2.8. Propriété mécanique : Microdureté 90
III.2.9. Vieillissement accéléré : Brouillard Salin 91
III.3. Conclusion générale 91
III.4. Références 92

III.1. Dispositifs expérimentaux

III.1.1. Réacteur 1

La Figure III.1 présente le dispositif expérimental utilisé pour étudier la dynamique du plasma et pour l'étude des propriétés intrinsèques des revêtements à base de nickel. Il se compose d'un sas d'introduction, d'une chambre de dépôt, d'une canne de transfert et d'un système d'injection de gaz.

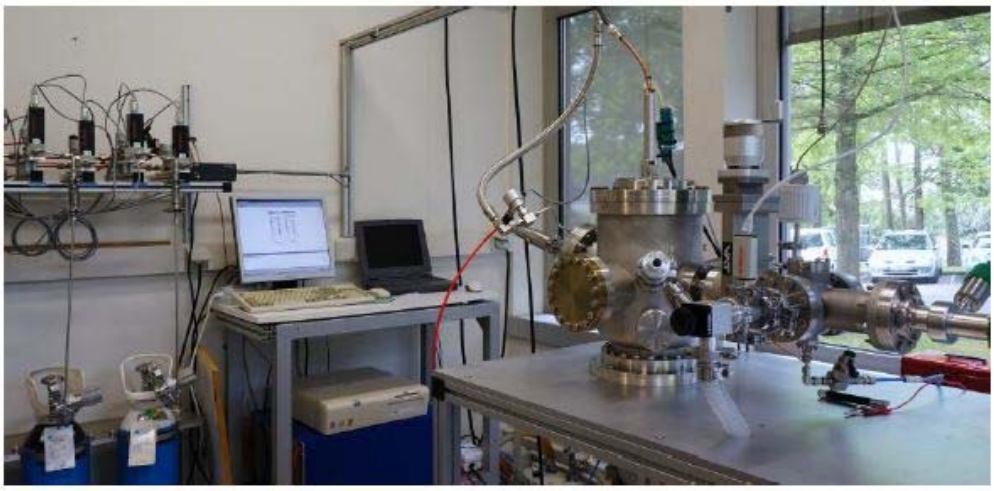


Figure III.1 : Dispositif expérimental du réacteur 1.

La chambre de dépôt est de forme cylindrique, de volume 9,4 litres, réalisée en inox et pourvue d'une cathode magnétron déséquilibrée de type 2 de deux pouces (2'') ajustable en hauteur et d'un porte substrat placé en vis-à-vis de la cathode. Le porte-substrat, de surface 12 cm^2, peut être mis au flottant ou polarisé avec un deuxième générateur DC (*Technix SR1N600*). Enfin, la chambre de dépôt dispose d'un cache qui permet de nettoyer l'extrême surface de la cible avant chaque dépôt.

Au cours de cette thèse, quatre natures de cible ont été utilisées : (1) une cible de chrome (Neyco®, Chrome, 50 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%), (2) une cible de nickel (Neyco®, 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%) et deux cibles frittées $Ni_{1-x}Si_x$ avec (3) x = 5 (Neyco®, 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%) et (4) x = 15 (Neyco®, 50 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%) pourcent atomique de silicium.

Le groupe de pompage est divisé en deux parties : le pompage du sas d'introduction et celui de la chambre de dépôt. Le sas d'introduction est mis sous vide via une pompe primaire de type pompe à palettes qui permet de pomper jusqu'à un vide d'au moins 0,13 Pa. La chambre de dépôt est mise sous vide via un groupe de pompage, composé d'une pompe primaire de type pompe à palettes (5 m^3/h) et d'une pompe turbo moléculaire (300 l/s) permettant d'atteindre un vide résiduel d'environ 1.10^{-5} Pa. Les pressions sont mesurées au moyen de deux jauges : une jauge Pirani pour le sas d'introduction, d'une à cathode froide

pour le vide secondaire et d'une jauge capacitive pour la mesure du vide pendant le dépôt. La vitesse de pompage de la pompe turbo moléculaire étant constante, le contrôle de la pression de travail s'effectue à l'aide d'une vanne manuelle placée entre la chambre de dépôt et le groupe de pompage.

Les gaz sont introduits dans la chambre de dépôt par des lignes rigides en acier inoxydables. Le débit est contrôlé par des débitmètres de masses (Brooks®) pilotés par une interface informatique. Au cours de cette thèse, deux types de gaz ont été utilisés : un gaz noble (Argon) pour amorcer le plasma et déposer des revêtements métalliques et un gaz réactif (azote et oxygène) pour élaborer des revêtements fonctionnels (nitrure et oxyde).

III.1.2. Réacteur 2

La Figure III.2 présente le deuxième dispositif expérimental, il sera utilisé principalement pour les tests anticorrosion.

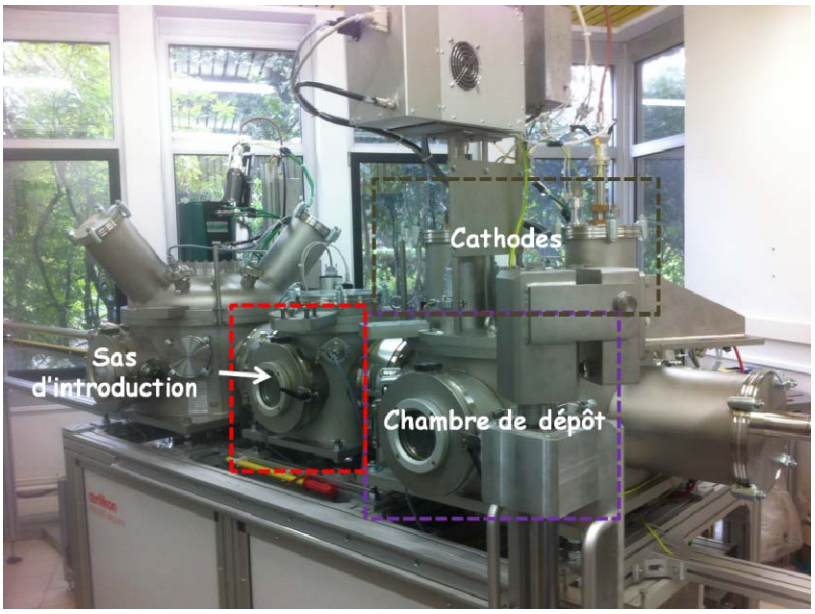


Figure III.2 : Dispositif expérimentale du réacteur 2

De manière analogue au réacteur 1, il dispose d'un sas d'introduction, d'une chambre de dépôt, d'une canne de transfert et d'un système d'injection de gaz. La chambre de dépôt est de forme cylindrique, de volume 169 litres, réalisé en acier inoxydable et pourvue de deux cathodes magnétron déséquilibrées de type 2 de trois pouces ajustables en hauteur et d'un porte substrat. Celui-ci peut être polarisé avec un générateur RF (*Advanced Energy Cesar RF generator*) ou DC (*Hüttinger Tru plasma DC 3002*) et chauffé avec une température de consigne pouvant atteindre 800°C. En outre, ce réacteur possède l'avantage d'être piloté informatiquement. Il est donc envisageable de réaliser avec ce réacteur des séquences monocouches et multicouches. Trois natures de cible ont été utilisées : une cible de nickel (*Neyco®, 150 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%*) et deux cibles frittées $Ni_{1-x}Si_x$ avec x=5 (*Neyco®, 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur pour une pureté de 99,999%*) et x=15 (*Neyco®, 50 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur pour une*

pureté de 99,999%) pourcent atomique de silicium. Les gaz (argon, azote et oxygène) sont introduits par des lignes rigides en acier inoxydables.

III.1.3. Préparation des substrats

La préparation de surface est une étape très importante. Elle conditionne la qualité des revêtements en diminuant les problèmes d'adhérence entre la couche et le substrat. Tous les substrats ont été nettoyés à l'acétone puis aux ultrasons dans un bain d'éthanol pendant une durée de 5 minutes. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'azote. Trois types de substrats ont été utilisés au cours de cette thèse :

- Des lames de verre de surface 18*18 mm^2 et d'épaisseur 1 mm.
- Des wafers de silicium (100).
- Des substrats d'acier de surface 18*18 mm^2 et d'épaisseur 6 mm.

III.2. Techniques de caractérisation des matériaux

III.2.1. Analyse des phases cristallines : diffraction des rayons X (XRD)

La structure cristalline des revêtements a été analysée par diffraction des rayons X. Cette technique d'analyse est applicable pour tous les matériaux cristallins (monocristallins et polycristallins) y compris les couches minces. Les divers procédés de dépôt de couches minces produisent généralement des couches polycristallines. Ces couches sont composées d'une multitude de petits cristaux appelés cristallites qui sont elles-mêmes orientées selon diverses directions cristallographiques et forment souvent des agglomérats denses appelés grains. Chacune des cristallites est constituée d'un empilement de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (*hkl*) qui caractérisent leurs directions cristallographiques et par leurs distances inter-réticulaires d_{hkl} qui désigne l'espacement entre deux plans atomiques. On définit la couche comme texturée lorsque les cristallites sont orientées préférentiellement selon une direction de l'espace.

Concrètement, un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé selon un angle incident θ sur une famille de plans cristallins (hkl). L'interaction entre le faisceau et les atomes qui composent cette famille va induire un phénomène de diffusion, c'est-à-dire une propagation des rayons X dans toutes les directions de l'espace et des phénomènes d'interférences constructives (addition des ondes) ou destructives (annulation des ondes). Les ondes interfèrent de manière constructive lorsque la distance inter-réticulaire est égale à un nombre entier n de longueur d'onde (Figure III.3). Il s'agit de la condition de Bragg:

$$2d_{hkl}\, sin\theta = n\lambda \qquad \text{(III.1)}$$

Ainsi, à chaque distance inter-réticulaire correspond un angle de diffraction.

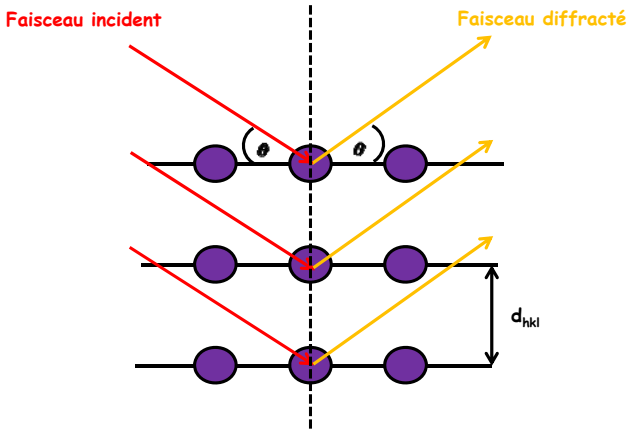


Figure III.3 : Principe de la diffraction des rayons X

Les acquisitions expérimentales ont toutes été réalisées, en mode Bragg-Brentano, sur le diffractomètre Brüker D8 équipé d'une source en cuivre (λ = 1,540598 Å). Dans cette configuration, l'appareil possède un goniomètre « à deux cercles », qui permet de faire varier deux angles : l'angle d'incidence du rayonnement sur la surface de l'échantillon et l'angle de déviation. Cependant, pour le diffractomètre D8, la source de rayonnement est fixe et le porte-échantillon est motorisé, on parle de montage (θ-2θ). L'acquisition fournit un diagramme de diffraction (ou figure d'interférence) qui représente l'intensité d'un pic de diffraction en fonction de l'angle. En conséquence, ce mode permet de sonder uniquement les familles de plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon. Cependant, il permet d'extraire de nombreuses informations sur les propriétés microstructurales du revêtement étudié, notamment sur l'identification des phases cristallines en présence, sa texturation (orientation préférentielle des cristallites), la taille des cristallites, les contraintes résiduelles et le nombre de domaines cristallisés.

Pour cela, pour un diagramme de diffraction donné, nous avons modélisé chaque pic de diffraction par une fonction « pseudo Voigt » qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux (Figure III.4). Cette fonction mathématique nous permettra d'extraire la position exacte des pics, la largeur à mi-hauteur (FWHM) et l'intensité maximale. Chacun de ces paramètres est crucial pour obtenir les informations citées précédemment. Tous les diagrammes ont été enregistrés dans une gamme de 2θ entre 20 et 90° avec un pas de 0,02°. L'estimation de la taille des cristallites a été réalisée à partir de la formule de Scherrer. Il est vrai que cette méthode ne prend pas en compte la contribution des microdéformations. Toutefois, elle peut être un bon moyen pour estimer la taille des cristallites et plus particulièrement pour de très faibles valeurs [1]. La formule de Scherrer est exprimée par la relation suivante :

$$d = \frac{0{,}9\lambda}{FWHM.cos\theta} \qquad \text{(III.2)}$$

Où FWHM correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

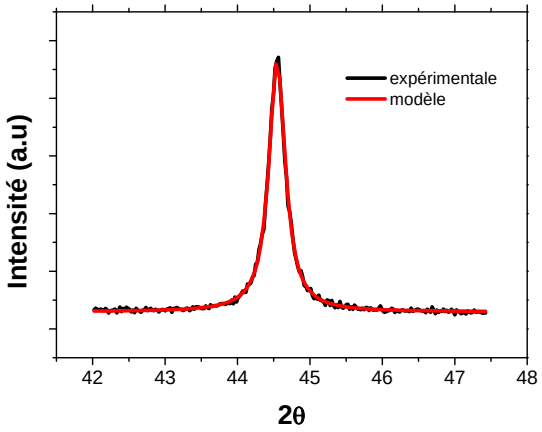


Figure III.4 : Comparaison d'un profil expérimentale d'une couche de Nickel et d'une fonction pseudo-voigt

III.2.2. Mesures d'épaisseurs, de contraintes et de rugosité : profilométrie

Les épaisseurs des revêtements ont été évaluées et comparées avec deux méthodes : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la profilomètrie à contact. L'écart entre les deux mesures est très faible, de l'ordre de 10 %. Nous reviendrons un peu plus tard sur le principe de la microscopie.

Le profilomètre utilisé est un Veeko Dektak 8 qui possède une pointe diamant de 2,5 µm de rayon de courbure et dont la force d'appui sur l'échantillon a été fixée à 3 mg. Le principe de la mesure repose sur le balayage latéral de la pointe entre deux points préalablement déterminés à partir de la surface du revêtement. L'enregistrement permet d'évaluer la variation de la position verticale lorsqu'elle se déplace horizontalement sur la surface. Ainsi, il est possible de mesurer l'épaisseur d'une couche mince en plaçant une « marche », zone dépourvue de dépôt, obtenue à l'aide d'un trait de stylo permanent sur le substrat (verre ou silicium) puis retiré dans une solution d'éthanol une fois le revêtement élaboré. La résolution verticale de l'appareil est de quelques dizaines de nanomètres. Le profilomètre constitue un appareil de choix pour mesurer les épaisseurs : il est facile d'utilisation, les échantillons ne nécessitent pas de préparation particulière et la fréquence des mesures est très rapide (de l'ordre de la minute). La cinétique ou vitesse de dépôt (en nm/min) est obtenue avec 4 à 5 mesures d'épaisseurs avec un temps croissant, de 1 à 15 minutes.

En outre, cet équipement nous offre la possibilité de mesurer les contraintes résiduelles présentes dans les couches minces grâce à la détermination du rayon de courbure avant et après dépôt d'un substrat de silicium parfaitement plan et relativement fin. La contrainte résiduelle σ est calculée à partir de l'équation de Stoney qui repose sur l'hypothèse qu'il s'agit de contraintes moyennes biaxiales et homogènes sur l'ensemble du film et que l'épaisseur du revêtement est négligeable devant celle du substrat :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-v_s)} \frac{{e_s}^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) \qquad \text{(III.3)}$$

Où E_s, v_s, e_s, e_f, R et R_0 sont respectivement, le module d'Young du silicium (E_s = 131 GPa), le coefficient de Poisson du silicium (v_s= 0,27), l'épaisseur du substrat (e_s = 240 µm), l'épaisseur du revêtement à déterminer, le rayon de courbure du substrat revêtu et nu. Par convention, une contrainte est dite en tension si la valeur est positive et en compression si elle est négative. Afin de perturber au minimum la mesure du rayon de courbure, la force d'appui et le temps de mesure ont été fixés respectivement à 1 mg et 1 minute. En se référant aux travaux de thèse de Julien Tranchant [2], seuls les échantillons possédant un rayon de courbure avant dépôt supérieur à 100 m ont été conservés.

Enfin, la profilométrie dispose d'un mode de cartographie 2D. Le principe de la mesure consiste à réaliser un nombre conséquent de balayages (parfois 900) avec un pas déterminé. Cette fonction possède le désavantage d'être très longue (environ une dizaine d'heures) mais permet d'estimer une rugosité importante (supérieure à 10 µm) avec une bonne résolution spatiale (Figure III.5). Les données ont été traitées avec le logiciel commercial *Vision*.

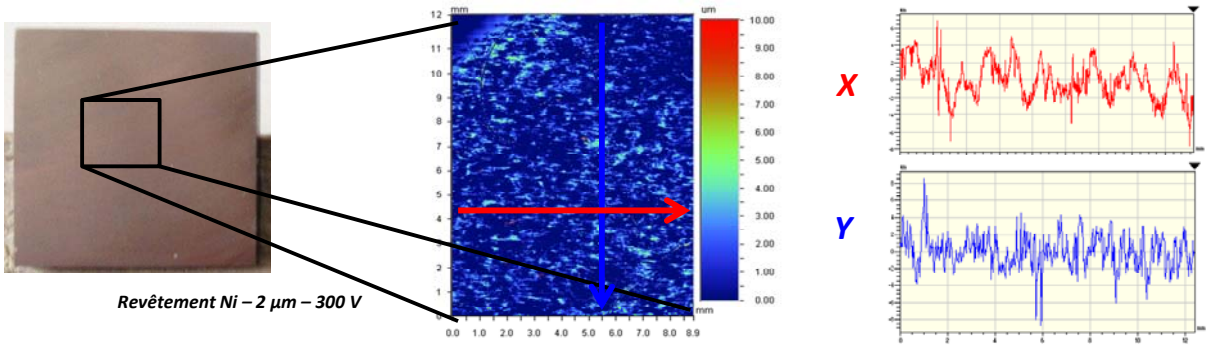


Figure III.5 : Analyse 2D de la rugosité de surface par profilomètre de contact.

III.2.3. Morphologie de section et de surface

III.2.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie haute résolution et d'analyse chimique quantitative (spectromètre en dispersion d'énergie EDX). Le principe du MEB repose sur l'interaction électron-matière. En effet, un canon à électrons, chauffé par effet Joule va émettre des électrons qui seront accélérés avec une tension d'accélération (de l'ordre de 1 à 20 kV) vers une zone à analyser. Le faisceau d'électrons converge vers un point donné grâce à un système optique composé de lentilles, d'un diaphragme et d'un condenseur. L'impact du faisceau d'électrons principal sur l'échantillon est la source de plusieurs émissions radiatives et corpusculaires. Parmi ces phénomènes se distingue l'émission électronique composée d'une part d'électrons de très faible énergie (typiquement entre 5 à 10 eV), proche de la surface de l'échantillon (profondeur maximale 10 nm), que l'on nomme électrons « secondaires » et d'autre part des électrons avec une énergie plus élevée, issus d'une zone plus profonde que l'on qualifie de « rétrodiffusés ». Ces

électrons sont collectés par différents détecteurs et le système vidéo analyse point par point la zone d'observation suivant le nombre d'électrons mesurés. Une image est alors visible sur l'écran à partir du contraste obtenu (Figure III.6.(a)). Les électrons secondaires sont collectés pour l'imagerie haute résolution tandis que les électrons rétrodiffusés sont plutôt utilisés pour observer un contraste chimique. L'imagerie a été effectuée avec un microscope JEOL JSM 7600F (Figure III.6.(b)) opérant avec une tension d'accélération de 10 kV. Les analyses MEB ont été réalisées afin de pouvoir analyser la morphologie des revêtements. Des observations en coupe transverse ont donc été nécessaires. Les échantillons sont préalablement clivés à l'aide d'une pointe diamant puis fixés sur un plot en laiton avec de la laque d'argent qui sert de contact électrique pour éviter toute accumulation de charge en surface. Dans le cas de revêtements isolants, on réalise une métallisation au carbone (3 nm d'épaisseur).

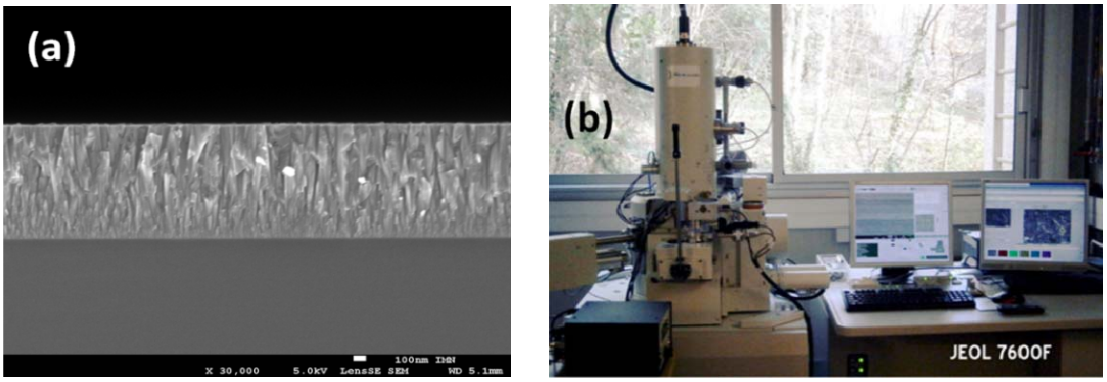


Figure III.6 : (a) Image MEB de section d'un revêtement d'oxyde de Nickel et (b) microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 7600F.

III.2.3.2. Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique destinée à caractériser l'extrême surface d'un matériau et plus récemment ses propriétés intrinsèques (électriques, magnétique, mécaniques, etc…). Il a été co-inventé en 1985 par Calvin F. Quate, Christoph Gerber et Gerd Binnig. Ce dernier a été nobélisé en 1986 avec Heinrich Rohrer (Figure III.7.(b) et (c)), pour avoir inventé le microscope à effet tunnel (STM). Le principe du microscope consiste à mesurer la déflexion d'un système microlevier-pointe soumis aux forces d'interactions (répulsive et attractive) des atomes qui composent la surface du matériau à étudier. A l'aide de tubes piézoélectriques, le microscope permet de balayer la surface de l'échantillon dans toutes les directions de l'espace. L'analyse de la déflexion de la pointe est réalisée grâce à un faisceau laser qui se réfléchit sur la face supérieure du levier et qui est détecté par un photodétecteur, formé de quatre photodiodes (Figure III.8.(a)). Ces séries de déflections du levier entraînent une différence d'éclairement entre les photodiodes qui est convertie en différence de tension puis en unités de longueur. C'est cette différence de tension qui est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z.

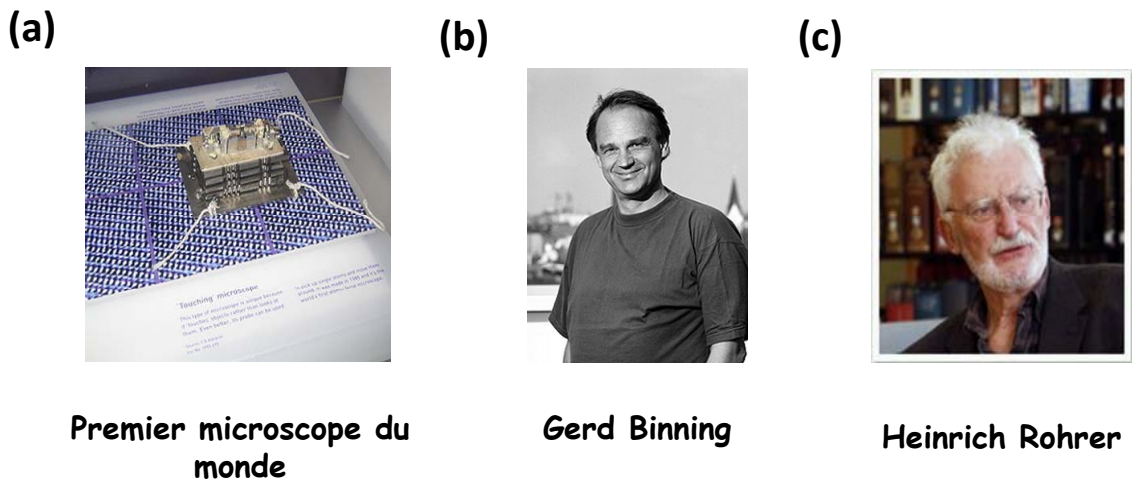


Figure III.7 : (a) microscope à force atomique et (b) et (c) les inventeurs du STM

Le microscope à force atomique est donc capable de reconstruire la topographie de surface de l'échantillon, il est dans ce cas assimilable à un profilomètre (Figure III.8.(b)). L'AFM dispose de deux modes principaux de fonctionnement qui se différencient principalement par la distance entre la pointe et la surface. Dans cette thèse, nous avons utilisé ces deux modes : le mode contact et le mode contact intermittent. Le mode contact repose sur l'emploi des forces répulsives. Lors du balayage de la pointe sur la surface, la déflexion du levier est maintenue constante grâce à la boucle d'asservissement. Ainsi, lorsqu'un obstacle apparaît, la boucle de régulation commande le déplacement du tube piézoélectrique dans la direction en z. Ce mode donne des informations topographiques avec une excellente résolution, qui correspond à la dimension de l'apex de la pointe soit l'équivalent du nanomètre. Cependant, il introduit une limite dans le choix de l'échantillon, ce dernier doit être peu rugueux de manière à ce que le levier puisse suivre la surface sans être endommagé.

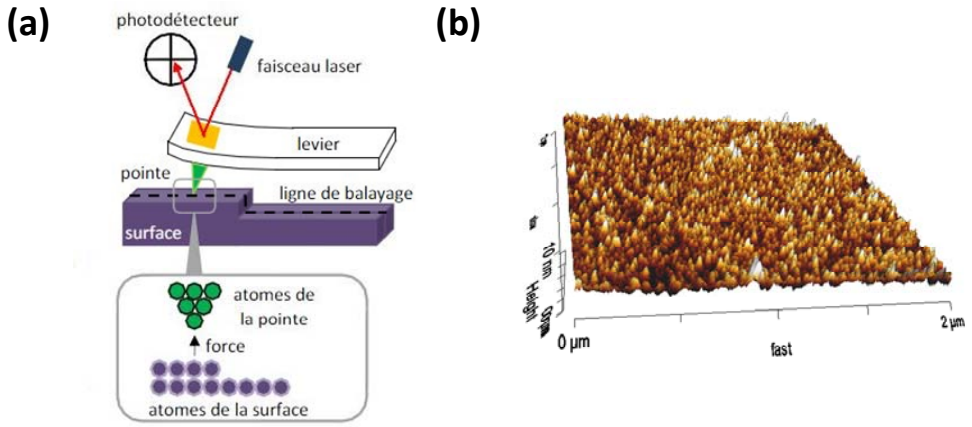


Figure III.8 : (a) Schéma du dispositif AFM [3] et (b) topographie 3D de la surface d'une couche mince de Nickel.

Le mode tapping consiste à faire vibrer le levier vers sa fréquence propre de résonance et à évaluer l'amplitude d'oscillation en fonction ou non de son interaction avec la surface. L'oscillation du levier est obtenue à partir d'un piézoélectrique bimorphe, qui permet à la

pointe de se rapprocher ou de s'éloigner périodiquement de la surface. La fréquence de résonnance d'une pointe dépend, entre autres, de sa géométrie et de sa masse. Ce mode possède l'avantage de préserver plus longtemps les pointes AFM mais sa résolution est moins bonne que dans celle du mode contact.

Les analyses de topographie ont été réalisées à l'air avec un microscope AFM-Nanowizard II JPK Instruments, en mode intermittent. Les zones d'analyses sont de 2 x 2 µm avec une fréquence de balayage de 1,0 Hz et avec une résolution de 1024 x 1024 pixels. Les pointes utilisées sont à base de nitrure de silicium (Si_3N_4) pour une fréquence de résonance de 10 kHz. Les données ont été traitées avec le logiciel commercial *JPK Image Processing*.

III.2.4. Analyse chimique

III.2.4.1. Spectroscopie de dispersion d'énergie de rayon X (EDX)

Dans le paragraphe « microscope électronique à balayage », nous avons présenté l'un des deux phénomènes spontanés induit par l'impact d'un faisceau d'électrons énergétiques avec la matière. Le deuxième phénomène concerne l'émission de rayonnements électromagnétiques, principalement constitués de rayons X qui sont caractéristiques des éléments en présence dans le matériau. L'analyse peut servir à déterminer quantitativement la composition élémentaire en un point particulier de la surface mais peut être aussi utilisée pour réaliser des cartographies. Les mesures ont été réalisées avec un microscope à balayage JEOL JSM 5800LV équipé d'un spectromètre en dispersion d'énergie SDD SAMx. L'énergie des électrons et l'épaisseur des échantillons est respectivement de 5 kV et 1-2 µm. La procédure de mise en place des échantillons est identique à celle décrite pour les analyses faites avec le MEB.

III.2.4.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) ou spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique (ESCA) est une méthode physique d'analyse chimique de l'extrême surface d'un échantillon. L'XPS est une méthode d'analyse de surface non destructive et d'une très grande sensibilité. Elle permet de sonder les premières couches atomiques du matériau étudié. Elle fut mise au point à l'université d'Uppsala en Suède dans les années 1960 par l'équipe de Kai Siegbahn. Ce dernier est lauréat du prix Nobel de Physique en 1981 « *pour sa contribution au développement de la spectroscopie électronique à haute résolution* ». Le principe de cet appareil repose sur l'effet photoélectrique, observé par la famille Becquerel en 1839, découvert par Hertz en 1887 et décrit par Einstein en 1905 (Figure III.9) et sur la mesure de l'énergie cinétique (E_C) des électrons émis par l'échantillon (photoélectrons) sous l'action d'un rayonnement de rayons X monochromatique. L'acquisition permet d'obtenir un spectre de l'intensité des électrons photo-émis en fonction de leurs énergies cinétiques.

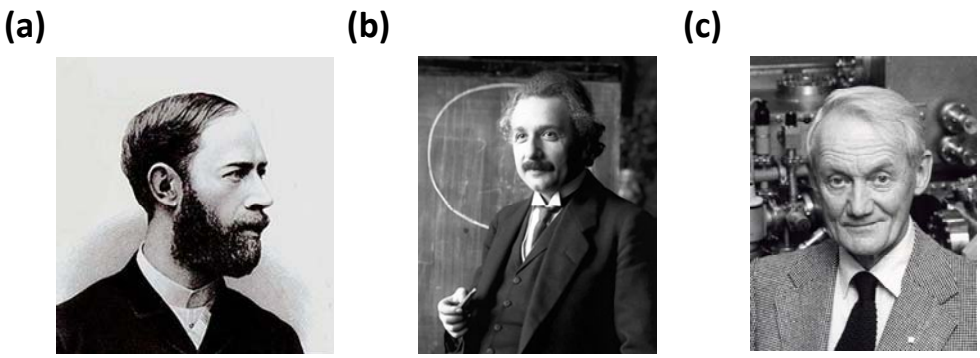


Figure III.9 : Les pères fondateurs de l'XPS : (a) Heinrich Rudolf Hertz, (b) Albert Einstein et (c) Kai Siegbahn.

Pour extraire les électrons du matériau, les photons incidents doivent posséder une énergie propre (*hν*) supérieure ou égale à l'énergie de liaison (E_L) entre le noyau et l'électron d'un atome. L'excédent en énergie du photon sera absorbé par l'électron qui sera éjecté du niveau de cœur avec une énergie cinétique E_C (Figure III.10). Au cours du transport du photoélectron à travers la matière, il existe une probabilité non nulle que celui-ci subisse des interactions inélastiques traduites par le libre parcours λ_e. Ce dernier définit la distance moyenne parcourue par le photoélectron entre deux chocs inélastiques. L'intensité du faisceau de photoélectrons arrivant à la surface est modélisée par une loi d'absorption exponentielle du type Bee-Lambert-Bouguer :

$$I(z) = I_0 \,.\exp\left(-\frac{z}{\lambda_e}\right) \qquad \text{(III.4)}$$

Avec I(z), I_0 représentent respectivement l'intensité du faisceau de photoélectrons à une distance z dans la couche mince et l'intensité initiale du faisceau.

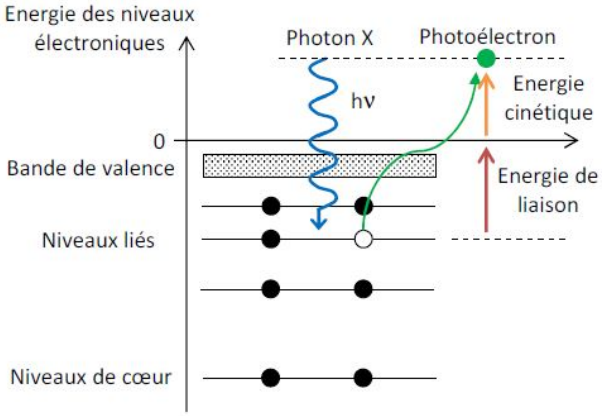


Figure III.10 : Niveaux d'énergie lors du processus en XPS [3].

Cette atténuation limite fondamentalement l'épaisseur d'analyse de l'appareil. En effet, d'après cette loi, la profondeur d'analyse est de l'ordre de 3 λ_e ce qui représente 95 % du signal enregistré. Les valeurs d'un libre parcours moyen est d'environ une dizaine d'angströms ce qui représente une profondeur d'analyse située entre 0,5 et 5 nm. Pour pouvoir être collecté par un analyseur, le photoélectron doit s'affranchir d'une barrière de potentiel ou

travail de sortie de l'échantillon φ_e. Le bilan énergétique du processus de photoémission peut donc être modélisé par la formule suivante :

$$hv = E_l + \phi_e + E_c \qquad \text{(III.5)}$$

Cependant, le contact électrique entre le spectromètre et l'échantillon permet d'aligner leurs niveaux de Fermi et leurs travaux de sortie. Le bilan d'énergie s'écrit finalement :

$$hv = E_l + \phi_{spectromètre} + E_c \qquad \text{(III.6)}$$

Et donc :

$$E_c = hv - E_l - \phi_{spectromètre} \qquad \text{(III.7)}$$

Où $\phi_{spectromètre}$ désigne le travail de sortie du matériau constituant le spectromètre. Ainsi, la mesure de E_C nous renseigne sur l'énergie de liaison E_l. En appliquant un potentiel retardateur variable entre l'échantillon et l'entrée du spectromètre, il est possible de balayer une gamme en énergie cinétique souhaitée (1300 à -5 eV). Au cours de cette thèse, toutes les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Nova avec une source monochromatique d'aluminium Al K_α (1486,6 eV).

Les énergies de liaison des niveaux de cœur sont sensibles à l'environnement chimique de l'atome (liaisons chimiques), on parle de déplacement chimique. Le spectre en énergie de liaison des niveaux de cœur est donc caractéristique d'un atome dans un composé donné, ce qui permet son identification.

L'analyse XPS comporte trois types de spectres : spectres dit « larges », spectres dit « de zones » et la mesure de la bande de valence (Figure III.11).

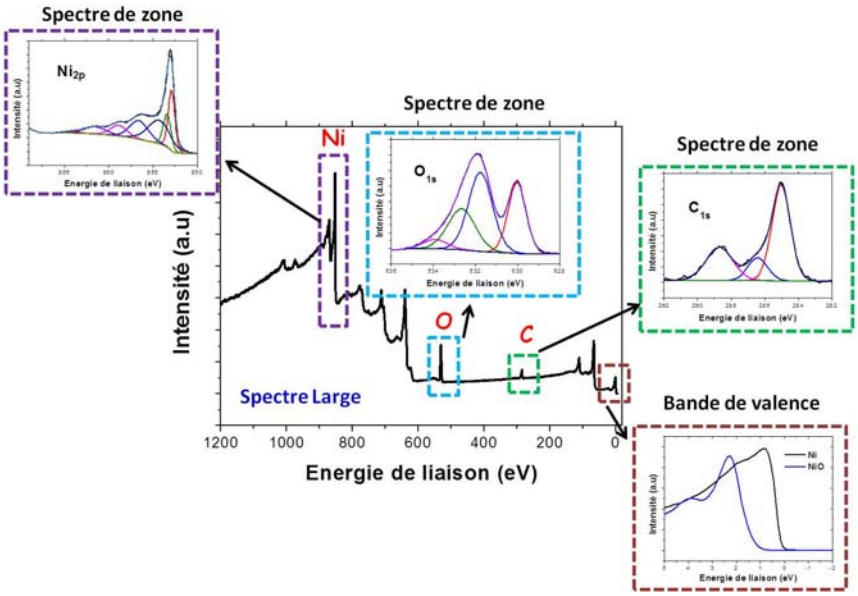


Figure III.11 : Spectres XPS d'une couche mince de Nickel.

A l'inverse, la mesure des spectres de zones permet d'avoir une meilleure résolution en énergie tout en conservant un temps de mesure raisonnable. La gamme en énergie scannée est donc plus faible que dans le cas précédent (écart de 20 eV). La Figure III.11 présente un spectre large et trois spectres de zones (Ni_{2p}, O_{1s} et C_{1s}) issus d'un revêtement de nickel déposé par pulvérisation magnétron DC. Comme nous pouvons le voir, chacun des spectres de zone est décomposé en une série de spectres élémentaires. Ces derniers modélisent un environnement chimique particulier d'un atome. Ainsi, une fois la ligne de base définie, la contribution totale des spectres élémentaires modélise parfaitement le spectre expérimental. La qualité du modèle est décrite par la valeur du facteur de qualité χ^2. Ce facteur est une mesure directe de l'écart entre le spectre expérimental et le spectre modélisé et indique la pertinence ou non du modèle choisi.

Enfin, le troisième type de spectre permet de déterminer les propriétés électroniques de surface en apportant la mesure de l'écart en énergie entre la bande de valence et le niveau de fermi. Cette mesure sera particulièrement utile pour les matériaux semi-conducteurs afin de reconstruire le diagramme de bande et statuer sur la nature du dopage. La Figure III.11 présente deux spectres en énergie de la bande de valence pour un revêtement de nickel et d'oxyde de nickel. Après extrapolation, on constate que la courbe pour un revêtement de Nickel s'écroule à une valeur d'énergie de liaison E_l =0 eV indiquant que le niveau de fermi est situé dans la bande de valence ce qui est typique d'un matériau conducteur. De l'autre, pour un revêtement d'oxyde de nickel, la valeur est proche de 1,1 eV ce qui est classique pour un matériau semi-conducteur avec un gap important. Toutes les données ont été traitées avec le logiciel commercial *Casa XPS©*.

III.2.5. Propriétés optiques

III.2.5.1. Spectromètre d'adsorption UV-visible-NIR

Le spectrophotomètre UV/Visible (Vis)/proche infrarouge (Near infrared -NIR) Perkin Elmer Lambda 1050 a été utilisée pour mesurer la transmittance (T) et la réflectance (R) des revêtements semi-conducteurs sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm. Le principe de la mesure est simple, deux faisceaux provenant de sources UV et visible – proche infrarouge convergent vers un réseau de diffraction au travers d'une fente. La longueur d'onde des photons incidents peut être modulée en fonction de la largeur de la fente. L'intensité transmise est mesurée à l'aide d'un photodétecteur situé derrière l'échantillon. Cette intensité transmise I_t dépend de l'épaisseur e, du coefficient d'absorption α du revêtement, mais aussi de l'intensité incidente (I_i) du faisceau. La relation qui relie l'intensité transmise à ces paramètres est définie par la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_i * \exp(-\alpha e) \qquad \text{(III.8)}$$

A partir de ces spectres UV-visible-proche infrarouge, il est possible de déterminer le gap optique du matériau E_g. En effet, l'absorption fondamentale correspond au passage d'un électron de la bande de valence (B_v) vers la bande de conduction (B_c). Ainsi, une fois l'énergie des photons incidents supérieure ou égale au band gap (généralement dans l'UV), c'est-à-dire à l'écart en énergie entre la B_v et la B_c, il s'en suit une diminution de l'intensité de

la transmission. La relation qui relie le coefficient d'absorption α au gap optique E_g est basée sur la formule de Tauc, définie par la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \qquad \text{(III.9)}$$

Où A est une constante, h est la constante de Planck et l'exposant *n* est fonction du type de transition entre la bande de valence et de conduction. *n* peut prendre deux valeurs suivant la nature de la transition dans le gap, soit $\frac{1}{2}$ pour les transitions directes ou 2 pour les transitions indirectes. Les valeurs de E_g sont déterminées en extrapolant la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (transition directe). Dans le cadre de cette mesure, tous les revêtements analysés ont été déposés sur un substrat de verre classique.

III.2.5.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique, de caractérisation et d'analyse de surface. Elle est très simple à mettre en œuvre, non destructrive et sans contact. Le principe de la mesure est fondé sur le changement d'état de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion spéculaire sur un échantillon simple ou multicouches (Figure III.12.(a)). Le champ électrique de l'onde incidente possède deux composantes, l'une parallèle au plan d'incidence que l'on note « *p* » et l'autre perpendiculaire au plan d'incidence que l'on note « *s* » (de l'allemand *senkrecht*). La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon est représenté par deux coefficients r_p et r_s qui désignent le coefficient de réflexion pour une polarisation respectivement parallèle et perpendiculaire. En pratique, l'ellipsomètre mesure le rapport entre ces deux coefficients, qui s'exprime par la relation suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\psi \,.\, e^{i\Delta} \qquad \text{(III.10)}$$

Où ψ et Δ sont respectivement liés au rapport des amplitudes et au déphasage entre les composantes *p* et *s* du champ électrique. La mesure de ρ conduit à l'identification des deux quantités ψ et Δ. Les résultats expérimentaux sont confrontés à un modèle théorique de l'échantillon. A partir d'algorithmes de régression, les paramètres (ψ et Δ) du modèle théorique sont ajustés à ceux du résultat expérimental. De manière analogue à l'analyse XPS, la qualité du modèle est décrite par la valeur du facteur χ^2. Cette étape permet d'accéder aux propriétés optiques (indice de réfraction n et coefficient d'absorption k), au band gap électronique E_g et à l'épaisseur (entre 10 et 300 nm) de la couche mince. Les mesures ont été réalisées *ex-situ* avec un ellipsomètre à modulation de phase UVISEL de la société Horiba Jobin Yvon (Figure III.12.(b)). Les analyses spectroscopiques ont été réalisées avec un angle d'analyse de 70° dans la gamme spectrale 1,5 à 5 eV (soit 275 – 825 nm). Les données ont été traitées avec le logiciel commercial *DeltaPsi2*.

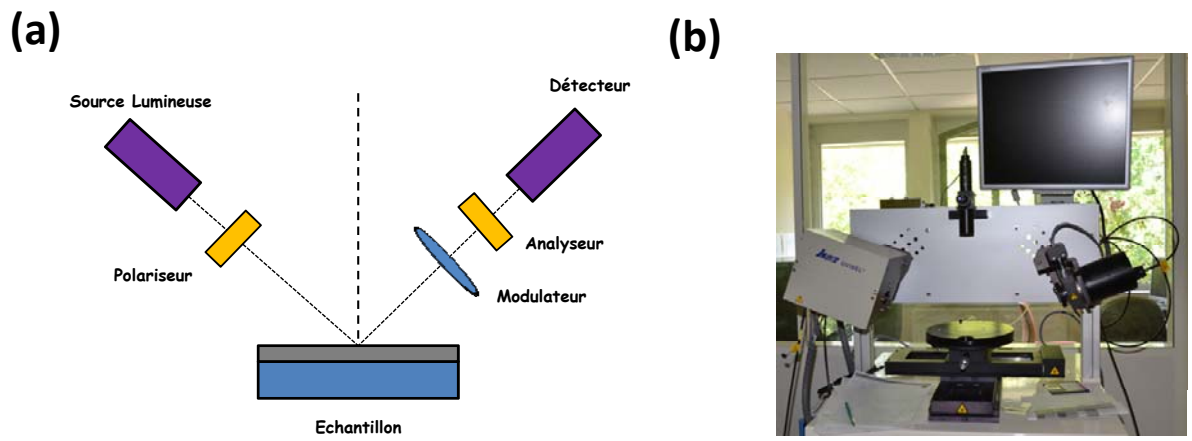


Figure III.12 : (a) Schéma du trajet lumineux et (b) ellipsomètre spectroscopique UV-Visible Horiba Jobin-Yvon UVISEL.

III.2.6. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des revêtements ont été évaluées à partir de deux méthodes : quatre pointes et avec un module électrique disponible à partir du microscope à force atomique.

III.2.6.1. Mesures électriques macroscopiques

Cette méthode est utilisée pour évaluer la résistivité d'un matériau donné à partir de sa mise en contact électrique avec quatre pointes. La résistivité d'un matériau, symbolisé par la lettre grec ρ, représente la capacité d'un matériau à résister à la circulation d'un courant électrique sur une portion de matériau de 1 centimètre de longueur et 1 cm^2 de section, elle est donc exprimée en Ω cm. Comme son nom l'indique, cette méthode se base sur l'utilisation de quatre électrodes, numérotées de 1 à 4 (Figure III.13) et possède l'avantage (contrairement à la méthode deux pointes) de pouvoir s'affranchir des résistances de contact qui peuvent perturber les mesures. Les deux électrodes externes (1 et 4) et internes (2 et 3) servent respectivement à appliquer un courant ***I*** constant et à mesurer la différence de potentiel ***V***. Au cours de cette thèse, la résistivité a été obtenue à partir de deux configurations : automatique et manuelle.

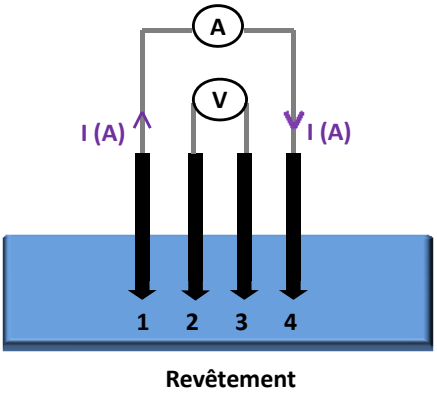


Figure III.13 : Configuration quatre pointes.

La première, est un appareil automatisé *Auto Mapping System Model 280 CI,* équipé de quatre pointes métalliques espacées de 0,5 mm et adaptable pour des mesures sur des plaques de 8 pouces. L'appareil fournit à température ambiante et par défaut une valeur de la résistance carré R□ (d'unité Ω/sq ou Ω/□) du revêtement. La résistivité est calculée à partir de la connaissance de l'épaisseur *e* et selon la formule suivante : $\rho = e * R\square$. Cependant, le faible espacement entre les pointes ne permet pas de mesurer de forte résistivité, la gamme de résistance carrée mesurable est comprise entre 10^{-3} à 10^{-8} Ω/□, soit une résistivité inférieure à environ 10 Ω cm. En conséquence, seuls les revêtements conducteurs ($\rho << 1$ Ω cm) seront analysés avec cet appareil. Dans le cadre de ces mesures, les substrats utilisés sont des lamelles de verre (1,8*1,8 cm) ou des wafers de silicium (100) dopés bore avec une résistivité comprise entre 10-20 Ω cm. Enfin, l'appareil permet d'évaluer l'homogénéité et l'uniformité des propriétés électriques du matériau en y réalisant une cartographie de surface. Ainsi, les valeurs de résistivité présentées dans ce manuscrit correspondent à la moyenne d'une cinquantaine de mesures.

Dans la deuxième configuration et afin de mesurer de forte résistivités, des courants très faibles, de l'ordre du nano au microampère ont été mesurés par un ampèremètre de précision (*Keithley 220*). La tension est mesurée avec un voltmètre haute résolution (*Agilent 3458A*). Ici, les pointes sont réalisées à partir de fils d'or collés avec de la laque d'argent (Figure III.14). Ces mesures ont été réalisées par Dr. Javier Garcia Molleja dans le cadre de son année postdoctorale au sein de l'équipe Plasma et Couche Mince (PCM) et en collaboration avec Dr. Benoît Corraze, chercheur au sein de l'équipe Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN). Tous les revêtements analysés avec cette configuration ont été déposés sur une lamelle de verre.

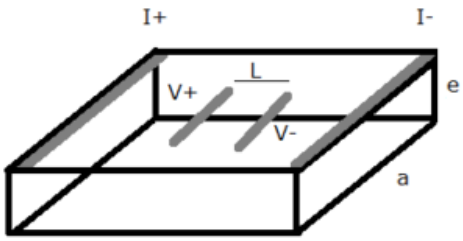


Figure III.14 : Illustration de la configuration quatre pointes sur les revêtements très résistifs.

III.2.6.2. Mesures électriques locales : C-AFM

L'avènement des systèmes nanométriques (couches minces, nanofils, nanoparticules) a nécessité la mise en place d'outils de caractérisation avancés capables de mesurer les propriétés électriques à l'échelle locale. Parmi les outils à disposition, le microscope à force atomique est un appareil de choix car outre son excellente résolution, il dispose d'une large gamme de mode de caractérisation : mesures des travaux de sortie avec le mode KFM (Kelvin force microscopie), mesures de la capacité avec le mode SCM (Scanning Capacitance Microscopy), mesures de courant locales avec le mode C-AFM (conductive atomic force

microscopy). Ce dernier mode a été utilisé dans le cadre de cette thèse. L'AFM à pointe conductrice (C-AFM) est une technique puissante et sensible qui vise à caractériser électriquement les variations de conductivités électriques sur des échantillons peu conducteurs. Le principe de la mesure est le suivant : on utilise une pointe conductrice que l'on polarise par rapport à l'échantillon. Les pointes utilisées sont à base de nitrure de silicium (Si_3N_4) avec un revêtement conducteur de platine-iridium (20 nm) sur la face avant et arrière du levier. Le courant circulant entre la pointe et l'échantillon est alors mesuré par l'intermédiaire d'un amplificateur de courant afin d'augmenter la gamme de résistance mesurable (Figure III.15).

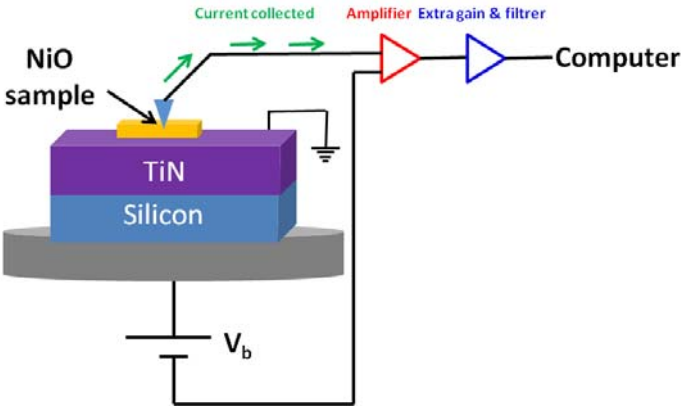


Figure III.15 : Schéma de principe du CAFM

Cette technique propose deux modes : cartographie de courant où la tension appliquée est continue et spectroscopie qui consiste à mesurer en un point la variation du courant avec la tension, et donc d'obtenir la courbe I-V locale. Le courant collecté peut varier de quelques picoampères (pA) à quelques microampères (µA). La Figure III.16 présente un exemple de 3 courbes I-V obtenues à trois endroits différents de la surface d'un revêtement d'oxyde de Nickel. On peut constater que le courant collecté est ici très faible, de l'ordre de la dizaine de nanoampère.

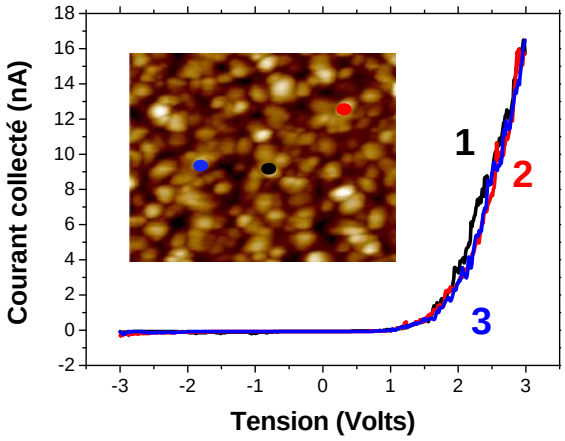


Figure III.16 : Courbe I-V d'un revêtement d'oxyde de nickel.

Les mesures C-AFM ont été réalisées en mode contact avec le Multimode 8 Nanoscope V de Brücker à l'air libre. La force d'appui est réglée autour de quelques µN ce qui assure un bon contact électrique sans endommager la surface de l'échantillon. La gamme de tension appliquée est de -3 à + 3V afin d'éviter de dégrader trop rapidement la pointe et la mise en place de réaction anodique entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les substrats utilisés pour ces mesures sont des substrats de silicium 100 sur lesquels on a déposé une fine couche de nitrure de titane (TiN), environ 150 nm, qui joue ici le rôle de barrière conductrice entre le revêtement à analyser et le substrat. Les revêtements sont déposés à l'aide d'un masque basique. Les données ont été traitées avec le logiciel commercial *NanoScope Analysis*.

III.2.7. Propriété électrochimique : Potentiométrie

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées dans le laboratoire CEISAM de Nantes avec la collaboration de Dr. Cyril Delacôte. La configuration utilisée est une cellule à trois électrodes, comprenant une contre-électrode en platine, l'électrode de travail et une électrode de référence au calomel saturé. Les revêtements ont été déposés sur une partie d'un substrat de verre recouvert d'une couche conductrice ITO. Seule la partie recouverte a été immergée dans la solution. La surface des électrodes de travail est d'environ 0,8 cm^2. Dans le cadre des mesures de polarisation, nous avons utilisé un potentiostat de type biologic VSP. Tous les tests sont réalisés, à température ambiante et dans une solution de NaCl à 30 g/L. Préalablement aux mesures, la solution est aérée avec un gaz d'argon et agitée à l'aide d'un agitateur magnétique avec un barreau aimanté à une vitesse de 200 tours par minutes (Figure III.17).

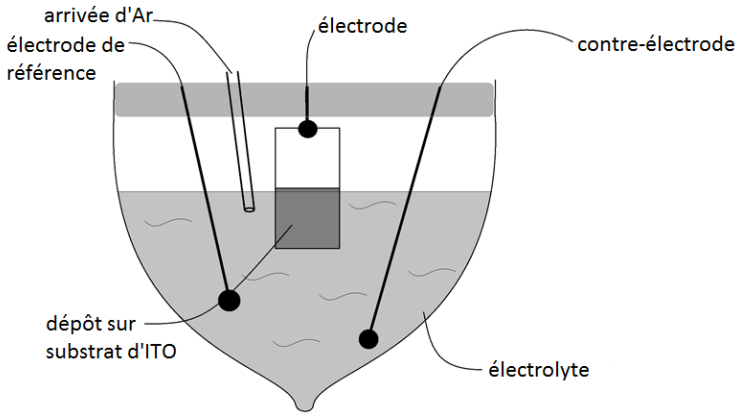


Figure III.17 : Représentation schématique du montage électrochimique

Les courbes de polarisation sont tracées après environ une heure d'immersion dans la solution saline. La majorité des mesures sont réalisées entre un potentiel compris entre -1,0 à -0,6 V par rapport au potentiel libre de corrosion (OCP). La vitesse de balayage est fixée à 0,2 mV/s. Le problème principal avec ce type de mesure repose sur sa reproductibilité. C'est pourquoi, pour chaque revêtement, quatre mesures successives ont été réalisées afin de valider le résultat obtenu (Figure III.18). Le potentiel et la densité de courant de corrosion sont déduits des courbes de polarisation grâce à l'extrapolation de Tafel.

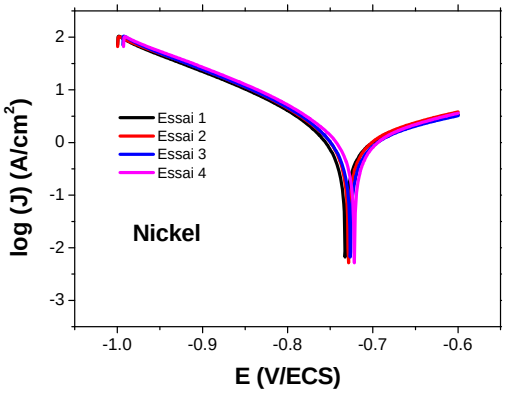


Figure III.18 : Exemple de courbe de polarisation d'un revêtement de nickel.

III.2.8. Propriété mécanique : Microdureté

Les tests de dureté ont été réalisés avec un appareil d'essai de micro/macro dureté (*Durascan de Stuers*) par microindentation Vickers. Le microduromètre est équipé de neuf types de charge, allant de 98,07 mN (10 grammes) à 98,1 N (10 kilogrammes), soit une dureté Vickers de 0,01 HV à 10 HV. Le principe du test de microdureté consiste à exercer par l'intermédiaire d'un indenteur (de forme pyramidale), une force constante, pendant un temps donné, sur la surface d'un échantillon. L'empreinte pyramidale laissée par l'indenteur dans l'échantillon va permettre de déterminer automatiquement sa dureté (Figure III.19.(a)) à partir d'un objectif optique (x10 et x40).

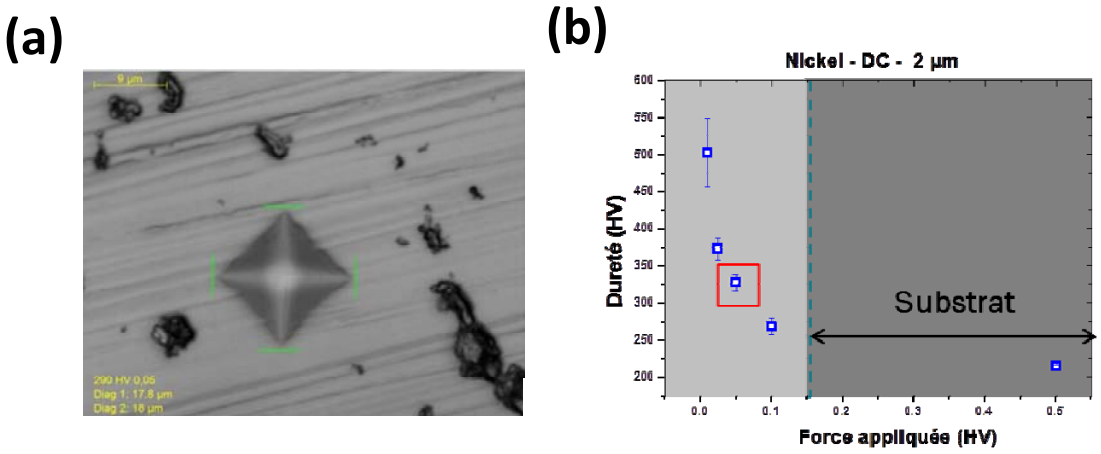


Figure III.19 : (a) Evaluation de la dureté automatique et (b) calibration de la force exercée par le pénétrateur sur un revêtement de Nickel.

Cependant, l'inconvénient de cette technique réside dans le fait que l'information est ici semi-quantitative car il n'est pas possible de s'affranchir complètement de l'effet du substrat. Préalablement aux mesures, nous avons réalisé une calibration de la force exercée par l'indenteur sur un revêtement de nickel élaboré sur un substrat en acier (XC38) avec une alimentation DC. La Figure III.19. (b) présente le résultat de cette calibration. On constate que pour une force supérieure à 0,1 HV (100 grammes), la dureté du revêtement est comparable à

celle du substrat en acier. Au contraire, pour une force inférieure à 0,1 HV, la dureté augmente linéairement jusqu'à atteindre 500 HV pour une force de 0,01 HV (10 grammes). Nous pensons que cette forte valeur de dureté n'est pas liée au matériau mais au simple fait que la force appliquée est trop faible. En conséquence, toutes les mesures seront réalisées avec une force constante de 0.05 HV (50 grammes) qui est un bon compris. Dans le cadre de cette analyse, les revêtements ont tous été déposés sur un substrat en acier (XC38) et l'épaisseur a été fixée à 2 µm. Enfin, les valeurs de dureté correspondent à la moyenne d'une trentaine de mesures.

III.2.9. Vieillissement accéléré : Brouillard Salin

L'évaluation de la résistance à la corrosion des revêtements a été réalisée dans un brouillard salin (modèle Q-FOG de la société Q-LAB) avec la collaboration de la société SDI, partenaire industriel de la présente thèse. Ces essais ont pour objectif de simuler des environnements et atmosphères corrosives dans le but d'observer visuellement le niveau de performance des architectures de revêtements étudiés. Lors d'un essai au brouillard salin, une solution de NaCl est injectée dans la chambre d'essais selon la norme DIN 50021, dont les paramètres sont présentés dans le Tableau III-1. Le but de ces essais est d'observer à partir de quel moment apparaît le produit de corrosion à la surface du revêtement. Pour les matériaux les plus résistants, l'essai peut être réalisé de façon continue jusqu'à plus de mille heures. Les échantillons se présentent sous forme de plaques rectangulaires de dimension 1,8 x 1,8 x 0,3 cm. Dans cette thèse, la nature du substrat est un acier XC38, acier au carbone semi-doux (% C = 0,38 $\pm$ 0.03 %) généralement utilisé pour la fabrication de pièces diverses nécessitant une bonne résistance mécanique. Enfin, il est important de noter que le revêtement a été déposé sur une seule face de l'acier.

Tableau III-1 : Norme DIN 50021

Paramètre	Valeur
pH	entre 6,5 et 7,2
Concentration en NaCl dans la solution	50 $\pm$ 5 g/l
Température intérieure dans la chambre d'essai	35°C $\pm$ 2°C
Pression atmosphérique	De 0,7 à 1,4 Bar
Quantité de solution aspergée	1 à 2 mL par heures

III.3. Conclusion générale

Nous disposons donc pour cette étude de deux dispositifs expérimentaux capables de mettre en forme des revêtements sur différentes natures de substrats de dimensions variables. L'emploi de ces deux dispositifs est un premier pas vers la réalisation d'un transfert à l'échelle supérieure des points de fonctionnements obtenus au terme de l'étude matériaux réalisés à partir du réacteur 1. Afin de qualifier efficacement les propriétés intrinsèques de l'ensemble des matériaux étudiés, différentes méthodes d'analyses ont été mises en œuvre

allant de la caractérisation microstructurale (diffraction des rayons X), morphologique (microscope électronique à balayage, microscope à force atomique, profilométrie), chimique (spectroscopie de photoélectrons X et de rayons X dispersés en énergie) vers la caractérisation optiques (spectromètre d'adsorption UV-visible, ellipsométrie spectroscopique), électriques (quatre-pointes, module électrique du microscope à force atomique), mécaniques (dureté Vickers) et enfin électrochimiques (potentiométrie). A terme, l'ensemble de ces techniques nous permet d'établir une stratégie innovante dans l'élaboration de revêtements capables de répondre aux critères du projet. Enfin, le niveau de performance dans la protection contre la corrosion de ces revêtements, lesquels sont mises en forme sur un substrat en acier, sont évaluées à partir de tests en brouillard salin.

III.4. Références

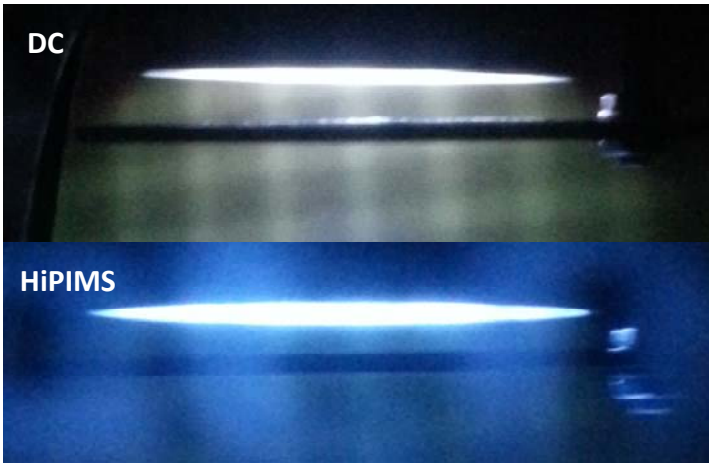
[1] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 435–439. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.048.

[2] J. Tranchant, Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron postionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone, phdthesis, Université de Nantes, 2007. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00347846/document (accessed October 8, 2015).

[3] C. Lambaré, La métallisation de surface polymère par procédés plasmas - Etude de l'adhésion à l'interface métal/polymère, phdthesis, Université de Nantes, 2014.

Chapitre IV :

Travail préliminaire : comparaison DC – HiPIMS



Sommaire

IV.1. Introduction **94**

IV.2. Comparaison DC – HiPIMS **98**

IV.2.1. Plasma 99

IV.2.2. Conclusion partielle 109

IV.2.3. Matériau 110

IV.2.4. Conclusion partielle 117

IV.3. Optimisation de l'adhérence par HiPIMS **118**

IV.4. Conclusion générale **119**

IV.5. Références **120**

IV.1. Introduction

Une campagne par spectrométrie de masse a été initiée au début du projet de thèse, en collaboration avec Axel Ferrec. L'objectif était d'obtenir une meilleure compréhension de la dynamique du plasma HiPIMS avec une cible de chrome. Le projet de thèse ayant évolué vers une problématique corrosion basse température et à cause des limitations d'utilisation du chrome par la législation REACH, le choix du nickel s'est présenté comme plus judicieux. Dans cette première partie, nous allons démontrer qu'il est tout à fait possible d'utiliser les informations extraites des mesures par spectrométrie de masse au cas d'une cible de nickel.

La Figure IV.1 présente une comparaison des caractéristiques (masse atomique (Figure IV.1.(a)), rendement de pulvérisation (Figure IV.1.(b)), potentiel de première (Figure IV.1.(c)) et deuxième ionisation (Figure IV.1.(d)) des principaux métaux utilisés par le procédé de pulvérisation. La présence des encadrés bleus sert à montrer lorsque les caractéristiques du nickel et du chrome sont voisines. Ces données (mis à part pour le cas du Nickel) sont principalement issues de la littérature [1]. On peut constater que ces deux matériaux présentent des caractéristiques très similaires avec une masse atomique proche de 50 a.u, un rendement de pulvérisation compris entre 1,5 et 1,7, un potentiel de 1ère ionisation entre 6,7 et 7,6 eV et un potentiel de 2ème ionisation entre 16 et 18 eV.

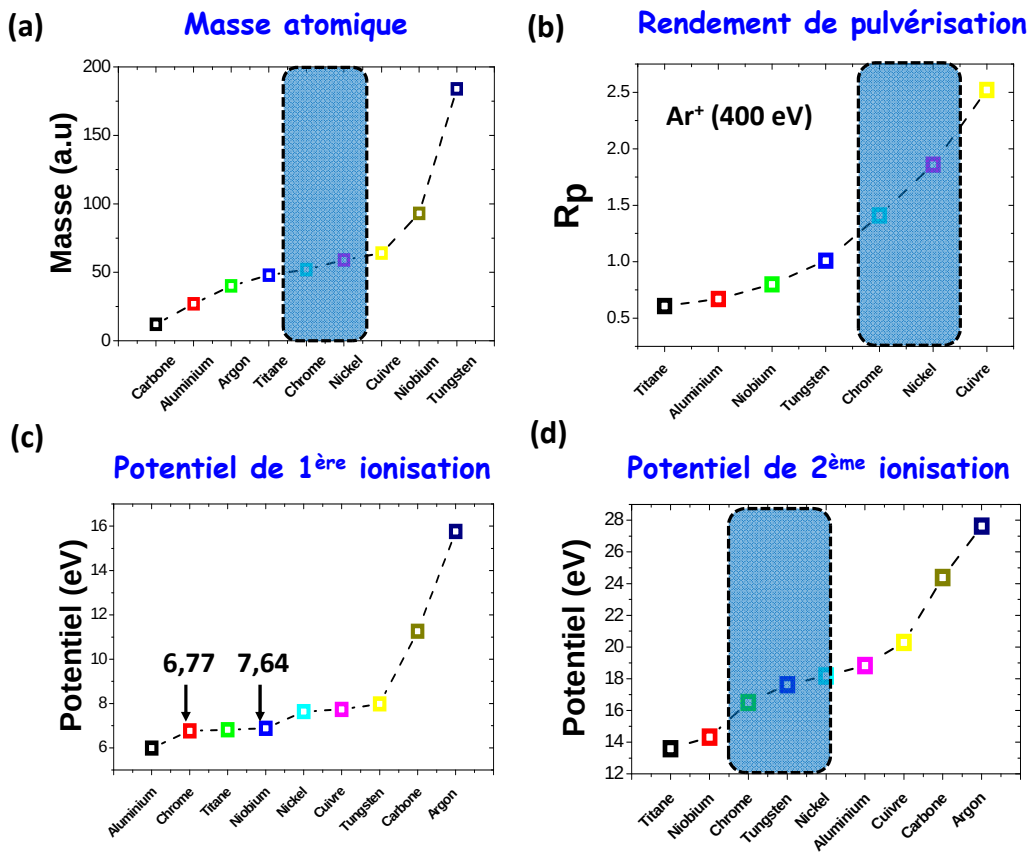


Figure IV.1 : Comparaison de : la masse atomique (a), du rendement de pulvérisation (b), du potentiel de 1ère (c) et 2ème (d) ionisation de différent métaux.

Dans le cas d'une décharge DC, la dynamique du plasma est uniforme dans le temps et est principalement dominée par les espèces gazeuses, ces similarités tendent à prouver que le plasma évoluera de la même façon quelle que soit la nature de la cible. Cependant, comme nous allons le voir, cela peut être bien différent dans le cas de l'HiPIMS. A. Anders et al [1] ont proposé en 2007 une étude sur l'influence de la nature chimique de la cible (cuivre, titane, niobium, tungstène, carbone, chrome, aluminium) sur la caractéristique courant de décharge (I_D) HiPIMS. Pour rappel, le courant de décharge est composé du courant ionique et du courant d'électrons secondaires à proximité de la cible :

$$I_D = (1 + \gamma_{SE})I_i(t) \qquad \text{(IV.1)}$$

Avec γ_{SE} et $I_i(t)$, respectivement le rendement d'émission d'électron secondaire et le courant ionique, ce dernier pouvant être approximé pour le courant de Bohm [1] :

$$I_i = \int (0.61\bar{Q}en_0v_{Bohm})dA \qquad \text{(IV.2)}$$

Avec $\bar{Q}$ le nombre moyen de charge (1, 2, 3,…), e la charge élémentaire, n_0 la densité du plasma, A l'aire de la cible et v_{Bohm} la vitesse des ions incidents :

$$v_{Bohm} = \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_i}} \qquad \text{(IV.3)}$$

Avec m_i la masse de l'ion, k_B la constante de Boltzmann et T_e la température électronique. L'intégration du courant ionique se faisant sur toute la surface de la cible. L'évolution du comportement du courant de décharge est donc une image du changement (électrons, ions, composition du plasma) qui s'opère dans le plasma. Pour chaque matériau, la tension de décharge est élevée progressivement jusqu'à atteindre un seuil au-delà duquel un nouveau régime apparaît. Dans cette étude, les décharges sont initiées avec une largeur de pulse importante (t_{ON} = 400 µs) et une fréquence de répétition de la centaine de Hertz, de sorte à laisser suffisamment de temps au système pour entrer dans un nouvel équilibre. Au terme de son étude, l'auteur a distingué trois familles de décharges, dont les allures sont présentées sur la Figure IV.2.

Ces familles ont toutes un point commun, la discrétisation du courant de décharge en trois régimes : le premier (I) est l'initiation de la décharge où la majorité des espèces ionisées sont gazeuses, lesquelles participent activement aux processus de pulvérisation. Ces ions gazeux (Ar^+, Ar^{2+}) vont expulser de la cible des atomes métalliques et des électrons qui vont eux-mêmes au grès de collisions et de transfert d'énergie, participer à l'élévation de la densité du plasma et par conséquent au courant de décharge. Mais, au fur et à mesure que la décharge progresse dans le temps, la proportion de la vapeur métallique à proximité de la cible tend à augmenter jusqu'à dominer celle de la vapeur gazeuse. Cette interaction métal-gaz va provoquer un échauffement local et expulser la vapeur gazeuse, on parle de régime de raréfaction. Ce régime est caractérisé par un pic de courant (II).

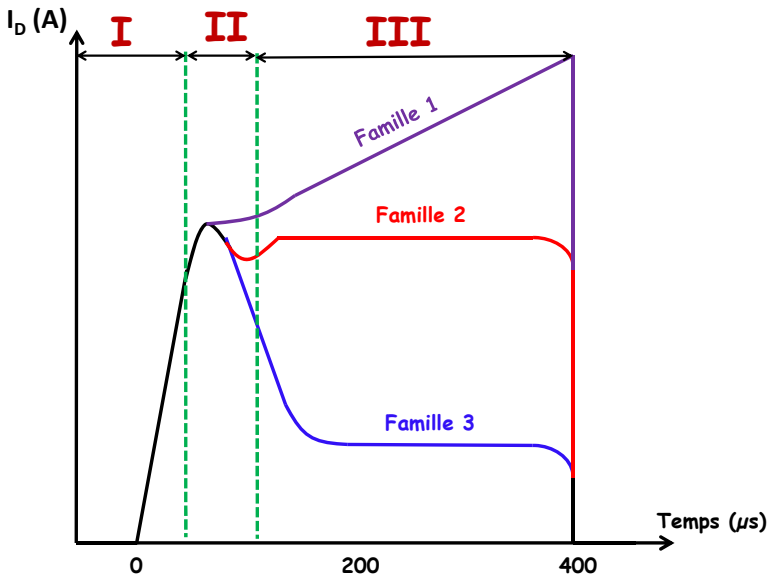


Figure IV.2 : Classification des familles de décharge en HiPIMS.

C'est à ce moment (III) que chaque famille présente un régime d'équilibre caractéristique : **la famille 1 (titane, niobium)** voit son courant augmenter de manière linéaire, la décharge entre dans un régime d'auto-pulvérisation hors équilibre où le processus de pulvérisation est entièrement contrôlé par le flux d'ions métalliques (Ti^{+} et Ti^{2+}). L'auto entretien de ce régime doit respecter la condition suivante :

$$\alpha\beta\gamma_{SS} \gg 1 \qquad \text{(IV.4)}$$

Où α est la probabilité d'ionisation, β la probabilité que l'ion pulvérisé retourne vers la cible et γ_{SS} le rendement d'auto pulvérisation. En général, $\alpha < 1$ et $\beta < 1$, la condition $\gamma_{SS} > 1$ est donc nécessaire mais pas suffisante pour entretenir ce régime. En effet, la majorité des métaux de transition respecte cette condition. Dans le cas du titane et du niobium, ce régime est principalement entretenu grâce à une ionisation efficace du titane et du niobium, notamment avec une faible valeur de potentiel de 1ère et surtout de 2ème ionisation (Figure IV.1.(c) et (d)). Ceci a pour effet d'augmenter la densité des ions doublement chargés, responsables de l'émission d'électrons secondaires. La présence d'ions multichargés a été par ailleurs confirmée par de nombreuses études plasma [2–5].

La famille 2 (cuivre, aluminium, tungstène) est caractérisée par la présence d'un régime d'auto-pulvérisation en équilibre où le courant se stabilise à une valeur proche (plus ou moins supérieure) de celle du pic. Contrairement au cas précédent, les matériaux qui composent cette famille possèdent des potentiels d'ionisation plus élevés et ne peuvent donc pas atteindre cet état hors-équilibre. Cependant, ils présentent un rendement de pulvérisation élevé et une masse atomique supérieure à celle de l'Argon (Figure IV.1.(a) et (b)), la raréfaction est donc plus efficace et se met en place plus rapidement (tension de décharge seuil plus faible que pour les autres matériaux).

Par opposition aux deux précédents cas, **la famille 3 (chrome, carbone)** est quant à elle, caractérisée par une diminution du courant de décharge suivie d'un plateau jusqu'à la fin

du pulse. Dans ce cas, le régime d'auto-pulvérisation n'est jamais atteint et au mieux il s'agit d'un régime où les ions métalliques et gazeux participent ensemble au processus de pulvérisation. Ce comportement s'explique parfaitement dans le cas du carbone qui possède des paramètres (faible rendement de pulvérisation et de masse atomique, fort potentiel d'ionisation de 1ère et de 2ème ionisation) qui ne satisfont pas les conditions d'auto entretien. Par contre, pour le chrome, il est plus difficile d'en comprendre la raison car en regardant de plus près ses paramètres, il possède les conditions adéquates pour se comporter comme la famille 2. L'auteur ne propose aucune explication à ce comportement.

Le nickel ne figurant pas parmi les matériaux étudiés, nous avons comparé le comportement d'une décharge HiPIMS avec une cible de nickel et de chrome. Les conditions expérimentales sont identiques dans les deux cas : largeur de pulse = 100 µs ; fréquence de répétition = 1 kHz ; tension de décharge = - 500 V ; puissance moyenne = 150 W ; pression de travail = 0,6 Pa (5 mTorr). La seule différence concerne les alimentations : nickel = Fast-HiPIMS ; chrome = HiP3. La Figure IV.3.(a) et (b) présente respectivement la caractéristique courant-tension des décharges avec des cibles de nickel et de chrome. La caractéristique du nickel (Figure IV.3(a)) se définit par un temps de montée du courant plus rapide que pour celui du chrome (t_{Ni} = 10 µs et t_{Cr} = 30 µs), ceci grâce à la pré-ionisation du pulseur fast-HiPIMS qui est active bien avant le déclenchement du pulse (encadré rouge en pointillé). Mise à part cette différence, les deux caractéristiques de courant présentent des allures semblables : elles sont toutes deux caractérisées par un pic de courant important suivi d'une décroissance importante et de la mise en place d'un plateau, aux derniers moments du pulse. On peut donc classer la décharge HiPIMS du nickel dans la famille 3, comme pour le chrome.

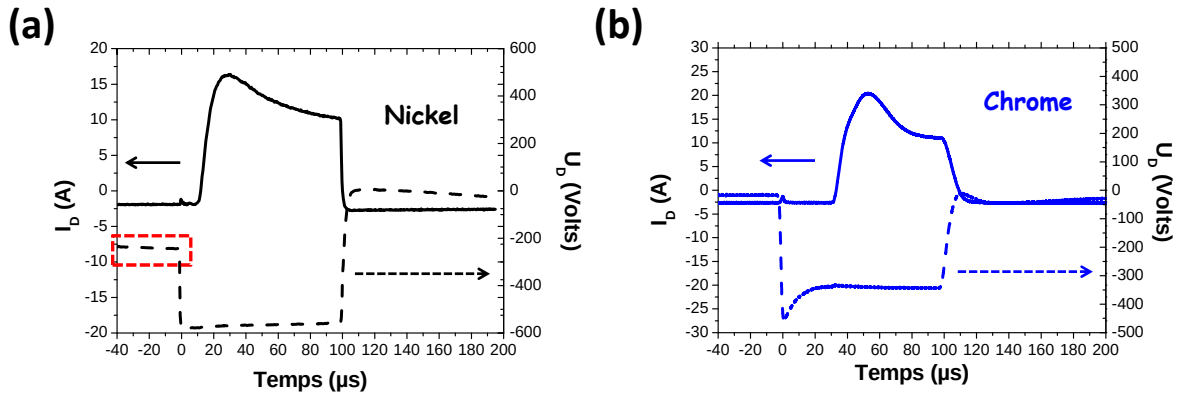


Figure IV.3 : Evolution du courant de décharge HiPIMS pour : (a) le Nickel et (b) le Chrome. L'encart rouge en pointillée indique la présence d'une tension de pré-ionisation (-180 Volts).

En comparant les paramètres de décharge (rendement de pulvérisation, potentiel de 1ère et 2ème ionisation) et les caractéristiques courant-tension lors d'une décharge HiPIMS du chrome et du nickel, nous avons constaté que ces deux matériaux présentaient des propriétés très similaires et plus particulièrement dans le comportement de la dynamique du plasma. Ainsi, à condition de respecter scrupuleusement le protocole expérimental, il nous semble possible de corréler les diagnostics par spectrométrie de masse avec les matériaux base nickel.

IV.2. Comparaison DC – HiPIMS

La technologie DC est utilisée dans les procédés de dépôt sous vide depuis de très nombreuses années. Ces domaines de compétences vont de la métallisation aux dépôts de matériaux fonctionnelles (oxydes, nitrures). Les décharges initiées avec une alimentation DC sont définies comme peu denses (10^8-10^{10} cm^{-3}), avec un faible degré d'ionisation de la vapeur métallique (de l'ordre du pourcent), avec une densité des espèces pulvérisées plus faible que celle du gaz de travail [6] et où la majorité des ions bombardant la surface de l'objet à traiter sont des ions du gaz de travail (Ar^+). L'incorporation d'ions Ar^+ dans le film peut être préjudiciable à sa qualité, ils peuvent être à l'origine de la formation de défauts [7] et de la présence de contraintes élevées [8] qui peuvent parfois nuire à la bonne qualité de l'interface revêtement/substrat et dans le pire des cas à l'adhérence du revêtement [9]. Pendant de nombreuses années, de nouvelles techniques ont fait leur apparition, toujours dans un même but : optimiser la densité du plasma afin d'augmenter le degré d'ionisation de la vapeur métallique. Ces nouvelles techniques font partie de la famille des procédés de pulvérisation magnétron ionisé (*Ionized-PVD*). Historiquement, le développement de la famille des procédés I-PVD a été principalement dicté par les besoins des industriels de la microélectronique qui voulaient métalliser des structures à géométries complexes (tranches, 3D, vias). Comme indiqué par ailleurs, nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS). Cette technologie développée au milieu des années 90 est basée sur l'envoie de pulses de tension élevée (- 600 à - 1500 Volts) pendant des temps très courts (1 à 500 µs) et répété à des fréquences pouvant aller de la dizaine à plusieurs milliers de Hertz. Dans ces conditions, pendant la phase active de la décharge, la densité de courant pic peut atteindre des valeurs de l'ordre de plusieurs $A.cm^{-2}$ et la densité de puissance de l'ordre de 0,5 à 10 kW/cm^{-2}. Par comparaison, en DC, les tensions appliquées sont autour de - 300 à - 700 V et la densité de courant de cible collectée est de l'ordre de 4 à 60 mA/cm^2, pour une densité de puissance moyenne inférieure à une dizaine de W/cm^2. Les valeurs de densité de puissance instantanée d'une décharge HiPIMS sont environ deux à trois ordres de grandeurs plus élevées que celles obtenues dans le cas d'une décharge classique. Cette technologie offre donc la possibilité de générer un plasma très dense (10^{11} à 10^{13} cm^{-3}) [10] et d'améliorer le degré d'ionisation de la vapeur métallique, de l'ordre de 30 à 100 % [11]. En appliquant un potentiel négatif au niveau du porte-substrat, il est possible de contrôler la direction et l'énergie du flux d'ions métalliques. La technologie HiPIMS fait l'objet d'un engouement de plus en plus fort de la part des industriels et académiques, en témoigne l'augmentation du nombre de publications et de citations (Figure IV.4) et les nombreuses « reviews » sur la famille I-PVD [11], ainsi que sur la technologie HiPIMS [6,12,13].

Cette étude comparative a donc pour objectif de comparer ces deux décharges. Pour cela, elle sera scindée en deux parties : (1) étudier et comparer les décharges DC et HiPIMS par spectrométrie de masse et émission optique et (2) comparer les propriétés intrinsèques de revêtements élaborés par ces deux techniques.

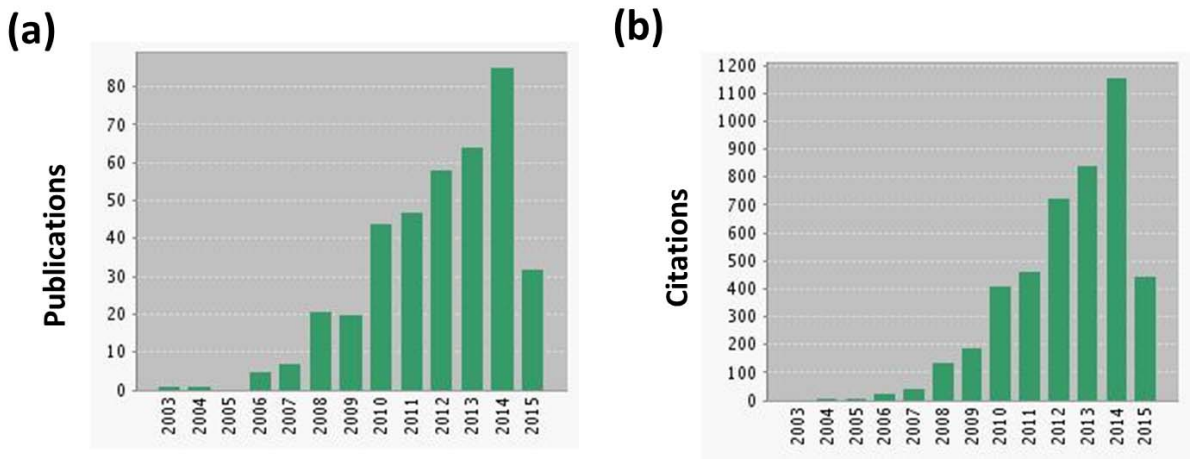


Figure IV.4 : Nombre de publication (a) et de citation (b) en lien avec l'HiPIMS dans la période de 2003 à 2015 (source : web of knowledge).

IV.2.1. Plasma

Les mesures proposées dans cette section ont toutes été réalisées dans le réacteur 1. Les conditions expérimentales pour les procédés HiPIMS et DC sont rappelées dans le Tableau IV-1. Le gaz de travail est de l'argon.

	Tension (Volts)	Puissance (Watt)	Pression (Pa)	Distance (cm)	Largeur de pulse (µs)	Fréquence (Hz)
DC	370	150	0.6	5		
HIPIMS	700	150	0.6	5	30	1000

Tableau IV-1 : Conditions expérimentales

Les caractéristiques courant-tension des décharges HiPIMS du chrome et du nickel sont présentées sur la Figure IV.5. Les deux décharges sont initiées avec une largeur de pulse de 30 µs et une fréquence de répétition de 1 kHz.

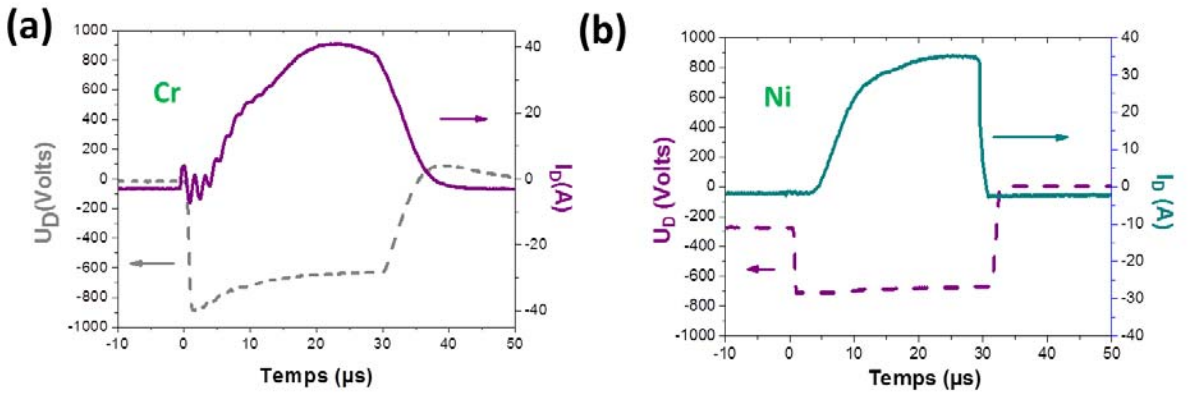


Figure IV.5 : Caractéristique courant-tension de la décharge HiPIMS : (a) Chrome et (b) Nickel.

L'allure des courants est identique, quelle que soit la nature de la cible : les deux décharges sont caractérisées par une montée rapide du courant avec un épaulement à 10 µs suivie d'une stabilisation à 20 µs et d'un début de décroissance du courant avant la fin du

pulse. Les oscillations observées dans la caractéristique du chrome sont des perturbations électroniques causées par le déclenchement des réseaux de condensateurs. A noter que le courant maximum du chrome ($I_{D-Ni} = 40\ A$) semble plus important que pour celui du nickel ($I_{D-Ni} = 35\ A$). Cette différence peut s'expliquer par un rendement d'émission d'électron secondaire plus important pour le cas du chrome. Dans ces conditions, la densité de puissance pic est estimée à environ 1,2 kW/cm^2 (- 700 V de tension moyenne et 35 A de courant pic) pour les deux décharges HiPIMS. Dans le cas de la décharge DC, la tension appliquée est de 370 volts et de 0,4 A pour le courant collecté. Dans tous les cas, la densité de puissance moyenne est de 7,6 W/cm^2.

IV.2.1.1. Spectrométrie de masse : cible chrome

IV.2.1.1.1. Fonction de distributions intégrés en temps

La Figure IV.6 représente la fonction de distribution intégrée en temps des principaux ions (Cr^+, Cr^{2+} et Ar^+) qui composent les décharges HiPIMS et DC. Les ions Ar^{2+} ont été négligés dans cette figure car ils ne représentent que 3 % de la décharge HiPIMS et 1 % en DC. Les fonctions de distributions sont collectées durant un temps fixe de 50 secondes, soit l'équivalent d'un nombre total de 50 000 pulses, en HiPIMS. Quelle que soit la nature de la décharge et de l'ion, la fonction de distribution se compose d'un pic de faible énergie suivi d'une queue de distribution de forte énergie. D'après la littérature, les ions qui composent le pic de faible énergie représentent une famille d'ions ayant perdu une grande partie de leur énergie suite à de nombreuses collisions avec le gaz environnant (ions/neutres métalliques où gazeux). On les appelle ions thermalisés [14,15].

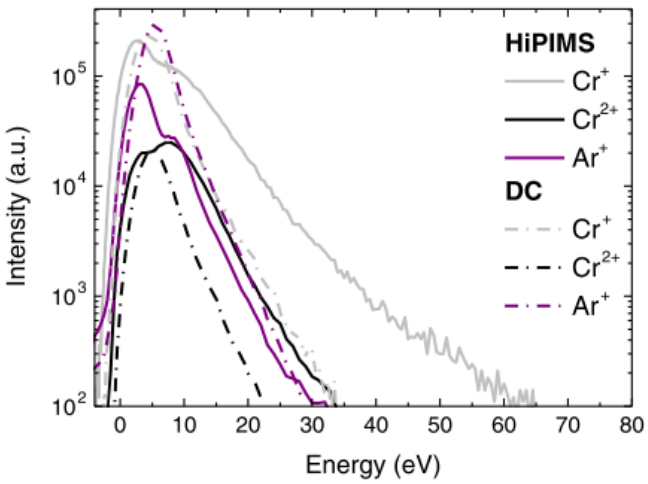


Figure IV.6 : Fonctions de distribution en énergie intégrées en temps des ions (Cr^+, Ar^+, Cr^{2+}) lors d'une décharge HiPIMS et DC.

L'origine de la population d'ions de forte énergie est plus complexe à interpréter car elle peut varier en fonction de la nature des ions collectés et fait généralement appel à plusieurs mécanismes d'accélérations :

- La réflexion d'ions sur la cible suivie d'une post-ionisation [16]: L'impact entre l'ion incident et la cible métallique peut induire une neutralisation de celui-ci avec

conservation d'une partie de son énergie interne. L'atome rapide pourra facilement se diffuser vers le plasma « bulk » et être ionisé par impact électronique. Ce mécanisme s'applique aussi bien au cas des ions Ar^+ qu'à celui des ions Cr^+ car tous deux participent activement au processus de pulvérisation.

- Queue de haute énergie de la fonction de distribution Sigmund-Thompson [17] : Thompson a démontré qu'un transfert de moment peut se produire entre l'ion incident et l'atome métallique lors du processus de pulvérisation. Les atomes pulvérisés possèdent donc une distribution en énergie qui peut être estimée par la fonction distribution de Sigmund-Thompson. Cette fonction de distribution peut s'étendre vers des énergies importantes (supérieures à la centaine d'eV). Ce mécanisme peut s'appliquer aux ions métalliques et gazeux.
- Transfert de moment entre la vapeur métallique et la vapeur gazeuse : Ce mécanisme se produit à proximité de la cible et durant la phase active de la décharge au moment où les ions métalliques sont accélérés par l'application de la tension de décharge (U_D = - 800V). Ce mécanisme est uniquement applicable aux ions Ar^+.
- Signature d'instabilités : l'étude de C. Maszl et al [18] en lien avec celle de D. Lundin et al [19,20] et A. Anders et al [21] ont démontré par spectrométrie de masse que l'apparition d'ions métalliques de très forte énergie (E_{moyen} = 40 eV) était uniquement observée au moment où le plasma HiPIMS entre dans un régime d'instabilité appelé «spoke» et caractérisé par l'apparition d'oscillations au niveau de la tension de décharge. Un «spoke» est une structure bien définie, composée d'une densité importante d'électrons mais surtout d'ions et qui circulent autour de la zone de confinement magnétique à proximité de la cible («racetrack») [22]. C. Maszl a proposé un mécanisme d'accélération basé sur les travaux de A. Anders [21,21], lesquels font état de la présence d'une double couche de potentiel positif (la valeur maximale atteindrait + 50 V) autour de ces «spokes». Antérieurement, en 2008, D. Lundin [20] a proposé un autre mécanisme d'accélération transversale des ions métalliques induit par une diffusion anormale des électrons vers le plasma «bulk» [19]. Ce flux massif d'électrons exerce une force nette sur l'ion entraînant une déviation de son centre de giration et un transfert de moment qui peut être supérieur ou égal à 20 eV. Ces deux mécanismes peuvent s'appliquer pour les ions métalliques et gazeux.

Dans le cas de la décharge DC, la fonction de distribution de tous les ions collectés semble être maxwellienne avec une population de faible énergie centrée autour de 5 eV (potentiel plasma) et dont la queue de distribution s'écroule à des énergies comprises entre 20 et 30 eV. Dans le cas de l'HiPIMS, la queue de distribution s'écroule à des énergies bien plus élevées, 35 eV pour les ions Ar^+ et Cr^{2+} et jusqu'à 60 eV pour l'ion Cr^+. L'absence de queue de distribution de forte énergie pour les ions Cr^+ en DC s'explique principalement par le fait que le mécanisme d'ionisation est de type ionisation Penning ($Ar^m + Cr \rightarrow Ar + Cr^+$) et se produit majoritairement dans le plasma «bulk» (zone peu énergétique). Ce constat s'explique par la présence d'un plasma peu dense ($10^8 < n_e < 10^{10}$ cm^{-3}) [23] et d'un temps de résidence des atomes pulvérisés trop faible pour pouvoir subir des collisions avec les électrons. Ce fait est appuyé par des résultats numériques obtenus avec un modèle cinétique

globale d'une décharge ICP, proposé par J. Hopwood [24]. Dans cette étude, les auteurs ont constaté que pour une densité électronique inférieure à 10^{10} cm^{-3}, le processus d'ionisation est dominé par l'ionisation Penning tandis que pour des densités supérieures, telles que celles observées dans la décharge HiPIMS ($10^{12} < n_e < 10^{13}$ cm^{-3}) [25], il s'agit d'un processus dominé par les électrons. Ces réactions d'ionisation par impact électronique se produisent préférentiellement à proximité de la cible où la vapeur métallique possède une distribution en énergie élevée, environ 10-100 eV.

Dans une gamme d'énergie intermédiaire, environ 5 - 15 eV, on constate, dans le cas d'une décharge HiPIMS, que les fonctions de distribution des ions doublement et simplement chargés sont différentes. En effet pour l'ion Cr^{2+}, la fonction de distribution se compose d'un second pic plus intense tandis que pour les ions mono chargés elle se définie par la présence d'un plateau. Ces caractéristiques propres seront détaillées un peu plus loin.

A partir de ces fonctions de distribution, il est possible de quantifier le flux total ionique (Γ_i) collecté par le spectromètre de masse. La Figure IV.7 présente le résultat pour les décharges HiPIMS et DC. La décharge HiPIMS est composée en majorité d'ions métalliques avec un taux d'ion Cr^+ de 71 % et de 9 % pour Cr^{2+}. A l'inverse, la décharge DC est dominée par des ions Ar^+, à 49 %. Des résultats analogues ont été trouvés par J. Bolhmark [26] dans le cadre d'une comparaison DC / HiPIMS, avec une cible de titane.

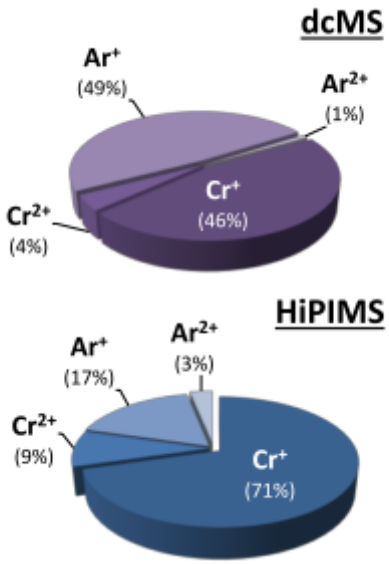


Figure IV.7 : Quantification du flux ionique total en HiPIMS et DC.

IV.2.1.1.2. Fonction de distributions résolues en temps

En se focalisant plus attentivement sur la gamme en énergie intermédiaire (5-15 eV), on constate des différences notables entre les fonctions de distribution en énergies des décharges DC et HiPIMS. En DC, la majorité des ions sont thermalisés, les fonctions de distributions peuvent être décrites par une fonction maxwellienne. Ceci n'est pas possible pour la décharge HiPIMS où les fonctions sont caractérisées par un nombre plus important de contributions. La fonction de distribution des ions Cr^+ et Ar^+ est définie par un épaulement

suivi d'un plateau pour des énergies comprises entre 5 et 10 eV. Malgré tout, le cas le plus remarquable concerne la fonction de distribution de l'ion Cr^{2+} qui se compose d'un second pic (12 eV) plus intense que le premier (3 eV). Plusieurs études ont démontré que ces contributions provenaient de différents instants de la décharge HiPIMS [3,16,18,27,28]. Pour le confirmer, les fonctions de distribution en énergie des ions Cr^{+}, Ar^{+} et Cr^{2+} ont été enregistrées à différents intervalle de temps : (1) pendant la phase active de la décharge (t = 2 µs et t = 10 µs), (2) à la fin du pulse (t = 30 µs) et (3) pendant la post décharge (t = 50 µs, t = 100 µs et t = 150 µs). Les résultats sont présentés sur la Figure IV.8. Chaque figure comporte un insert où les fonctions de distributions sont visualisées avec une échelle logarithmique. Les figures principales sont quant à elles représentées en échelle linéaire. Pour une meilleure lecture de l'information, les distributions des ions Cr^{+} (Figure IV.8.(a)) et Ar^{+} (Figure IV.8.(b)) sont sur une même échelle d'intensité.

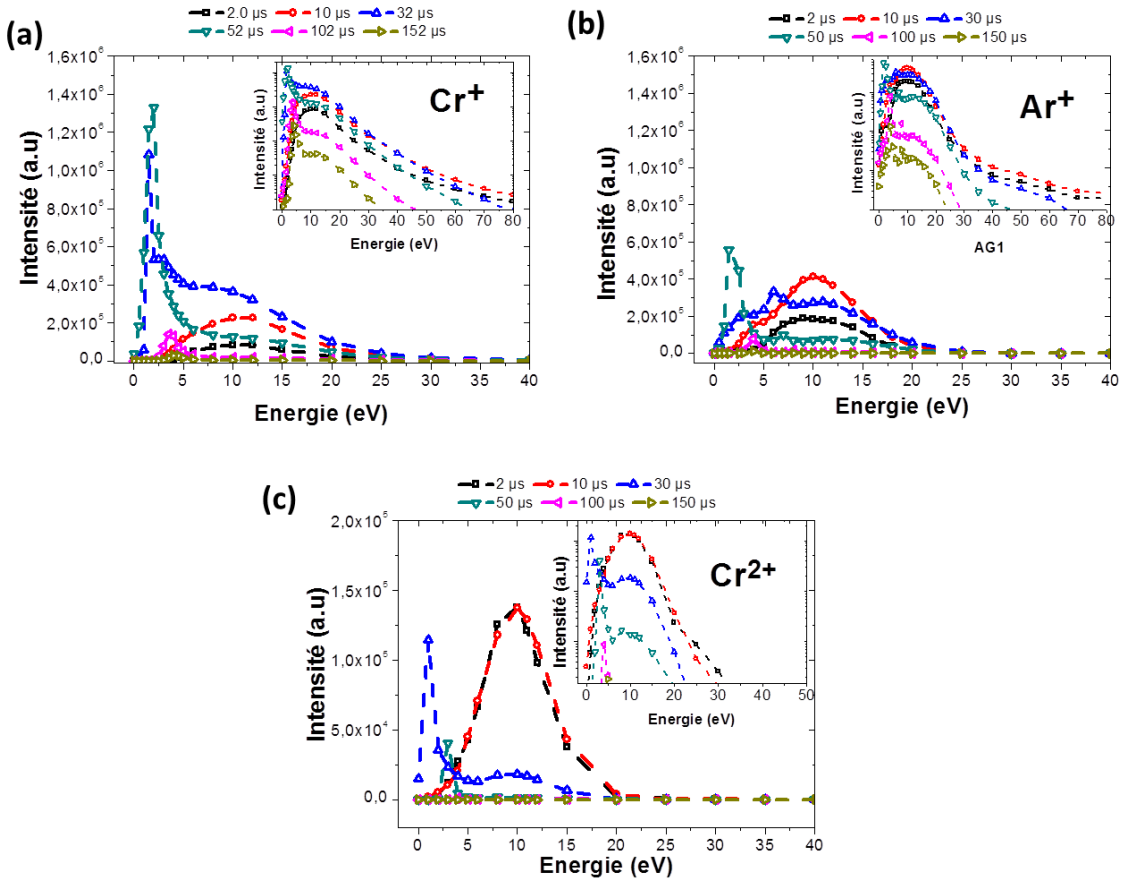


Figure IV.8 : Fonction de distribution résolue en temps des ions : (a) Cr^{+}, (b) Ar^{+} et (c) Cr^{2+}. Les encarts présentent les fonctions de distributions en échelle semi-logarithmique.

Les premiers instants de la décharge ($0 < \Delta t < 10\ \mu s$) sont dominés par des ions Ar^{+} de très fortes énergies. On définit la décharge comme gazeuse. Sa fonction de distribution se compose d'une distribution gaussienne centrée autour de 10-12 eV et d'une queue de distribution qui s'écroule à de très fortes énergies, au-delà de 60 eV. A ces instants, ces ions sont majoritairement collectés par le spectromètre car : (1) la densité des atomes argon est prédominante, la vapeur gazeuse étant présente bien avant le déclenchement du pulse et (2) la fonction de distribution en énergie des électrons se compose d'électrons avec une énergie très

élevée capable d'ioniser facilement cette vapeur, on parle d'électrons ultra-chaud [29]. La probabilité d'ionisation est donc très forte. Cette avalanche d'ionisation par impact électronique va induire une augmentation importante des densités électroniques et ioniques, et par conséquent du courant de décharge (Figure IV.5.(a) et (b)). A proximité de la cathode, ces ions vont participer aux processus de pulvérisation de la cible et permettre d'expulser des atomes métalliques et des électrons secondaires. Ces derniers vont ensuite être piégés par le champ magnétique et acquérir lors de leur trajet à travers la gaine cathodique une énergie suffisante pour venir ioniser la vapeur métallique et gazeuse. La densité et la température électronique vont par conséquent continuer à progresser. Comme pour l'ion Ar^+, la fonction de distribution des ions Cr^+ et Cr^{2+} se compose d'une distribution gaussienne et d'une queue de distribution, qui s'écroule respectivement à 80 et 30 eV. L'absence d'une queue de distribution énergétique tend à supposer que les ions Cr^{2+} sont principalement produits à l'extrême frontière entre la zone de forte ionisation à proximité de la cible et du plasma «bulk». A l'inverse, la queue de distribution de l'ion Ar^+ semble être composée de deux pentes (insert de la Figure IV.8.(b)) : la première entre 0 et 40 eV et la seconde entre 40 et 80 eV. Cette dernière contribution est parfaitement décrite par un mécanisme : (1) d'échange de moment avec des atomes/ions métalliques de fortes énergies et (2) de réflexion d'ions sur la cible suivie d'une post-ionisation. Concernant la queue de distribution des ions Cr^+, les mécanismes les plus judicieux sont : (1) la fonction de distribution de Sigmund-Thompson, (2) la réflexion d'ions sur la cible suivie d'une post-ionisation et (3) la présence d'instabilités au niveau du racetrack. Malgré une absence de mesures pouvant confirmer l'existence de ces instabilités, il nous semble impossible de ne pas les prendre en considération. A. Anders a d'ailleurs confirmé leurs présences dans des décharges DC et pour de très faibles courants [30].

Pour résumé, les premiers instants ($0 < \Delta t < 10\ \mu s$) de la décharge HiPIMS sont composés d'ions énergétique avec une prédominance en ions Ar^+.

La fin du pulse ($\Delta t = 30\ \mu s$) est marquée par une contribution plus importante des ions Cr^+. Les fonctions de distributions des ions Cr^+ et Cr^{2+} sont composées d'un pic de faible énergie, centré autour de 1 eV, d'un épaulement à 5 eV, d'une distribution gaussienne, centrée à 10-12 eV, identique à précédemment et d'une queue de distribution. La présence du pic de faible énergie est le signe d'une intense série de collisions entre l'espèce analysée et le gaz environnant (métal et gaz). La production d'ions Cr^{2+} semble moins efficace à ces instants de la décharge. Ces ions possèdent deux populations de faible et de moyenne énergie comme pour les ions Ar^+ dont la proportion a considérablement chuté. La décharge entre alors dans un régime dominé par la vapeur métallique : phase d'auto-pulvérisation de la cible. Malheureusement, ces ions ne peuvent respecter la condition d'émission d'électrons secondaire ($E_p \neq 2\Phi$), la densité d'électrons secondaires va donc progressivement diminuer, tout comme la densité ionique. Cette diminution va provoquer une stabilisation puis une diminution du courant de décharge (Figure IV.5.(a) et (b), $t = 20\ \mu s$). A cet instant, les nombreuses collisions inélastiques/élastiques entre le gaz environnant (neutres et ions) et les électrons ont induit un refroidissement important de la température électronique. La fonction

de distribution en énergie des électrons est dorénavant décrite par une fonction maxwellienne de faible énergie [31].

La fin du pulse est marquée par une production plus intense des ions Cr^+ à proximité de la cible. Elle peut s'expliquer par : (1) une probabilité d'ionisation plus importante liée à un potentiel d'ionisation plus faible (7.63 eV) que ceux des ions Ar^+ (15.76 eV) et Cr^{2+} (18.17 eV), (2) l'expulsion des espèces gazeuses (Ar neutre et Ar^+) due à un échauffement local avec les espèces métalliques (régime de raréfaction) et (3) un processus d'échange de charge entre les ions Cr^{2+} ($Cr^{2+} + Cr \rightarrow Cr^+ + Cr^+$) ou Ar^+ ($Ar^+ + Cr \rightarrow Ar + Cr^+$) avec les atomes de chrome.

La post-décharge (30 < t < 150 µs) est définie par l'absence de tension imposée à la cathode, la gaine cathodique a donc disparu ainsi que l'apport énergétique des ions et des électrons. Comme les ions ne sont plus attirés par la cible, le processus de pulvérisation est interrompu et ces espèces peuvent diffuser librement à travers l'enceinte du réacteur. On entre dans une phase de thermalisation complète de la décharge où le pic de faible énergie devient la contribution principale de toutes les fonctions de distribution en énergie des ions (voir $t =$ 50 µs Figure IV.8). Les électrons n'ont pas d'énergie interne de plus en plus faible, la probabilité d'une ionisation du type Cr^{2+} décroît fortement entre t = 30 µs et $t =$ 50 µs, et devient quasi-nulle à $t =$ 100 µs. Ceci explique que l'intensité du pic de faible énergie dans la fonction de distribution en énergie intégrés en temps (Figure IV.6) soit moins intense que celui collecté à une énergie intermédiaire. Il est intéressant de noter que les ions avec une énergie intermédiaire (10 – 30 eV) sont détectés par le spectromètre au-delà de 152 µs. Nous pouvons en déduire que le temps de vie des espèces peu énergétiques est encore plus long. Ainsi, malgré le fait que la décharge soit coupée de tout apport énergétique extérieur, il subsiste un plasma rémanent, peu dense et composé d'ions et d'électrons de faible énergie. P. Poolcharuansin et al [29] ont d'ailleurs démontré l'existence de densités électroniques supérieures à 10^9 cm^{-3}, 20 ms après la fin du pulse. Certains auteurs suggèrent que ce phénomène est associé à la présence d'atomes métastables dont l'énergie est supérieure au seuil d'ionisation des ions Cr^+ et Ar^+. Ces espèces possèdent de plus un temps de vie très long, de l'ordre de la dizaine de millisecondes.

Le début de la post-décharge se caractérise par la présence importante d'ions métalliques thermalisés jusqu'à un temps de 40 µs. Au delà, la densité totale ionique collecté par le spectromètre décroît de manière linéaire jusqu'à un temps de 150 µs pour ensuite se stabiliser autour d'une valeur très faible. Cette décroissance intervient au moment où aucune source extérieur n'est appliquée. Ainsi, les électrons ayant perdu leur unique source d'énergie, la probabilité d'ioniser la vapeur métallique et gazeuse décroît brutalement au fur et à mesure que la post-décharge se met en place. De l'autre, il est important de remarquer une augmentation notable de l'énergie des ions après 40 µs qu'on attribue aux collisions avec les argons métastables et les ions émis par les parois.

De manière analogue aux résultats intégrés en temps, il est possible d'extraire de ces fonctions de distribution en énergie résolues en temps, l'évolution temporelle de l'énergie moyenne (ε_c) et du flux totale (Γ_i) de ces espèces. Les résultats sont présentés sur la Figure

IV.9. Par souci de clarté, le flux d'ions Cr^{2+} a été multiplié par 10 pour respecter l'échelle. Ces mesures nous permettent de scinder la période « ON-time » en deux régions, numérotées respectivement I et II : la région I, comprise entre 0 et 15 µs, est définie par un flux d'ions dominé par les ions Ar^{+} et avec des énergies intermédiaires ($10 < \varepsilon_c < 12$ eV). La majorité des ions collectés par le spectromètre de masse proviennent de la cible, ils possèdent une énergie cinétique suffisamment importante pour contrebalancer l'attraction Coulombienne à proximité de la gaine cathodique et ainsi se diffuser à travers le réacteur. De manière générale, le flux d'ions Cr^{+} et Ar^{+} augmente durant cette période à l'exception de l'ion Cr^{2+}, qui atteint un pic à 6 µs et commence à décroître. Néanmoins, on peut remarquer la présence d'une pente plus importante pour l'évolution du flux d'ion Ar^{+} qui est liée principalement à une probabilité d'ionisation (densité en atome Ar supérieure à celle en atome Cr) de la vapeur gazeuse plus importante à ce moment de la décharge. L'origine de la production d'ions Ar^{+} et Cr^{2+} provient de la présence d'électrons chauds au début du pulse. Par conséquent, la probabilité de créer ces espèces sera importante dès les premiers instants de la décharge.

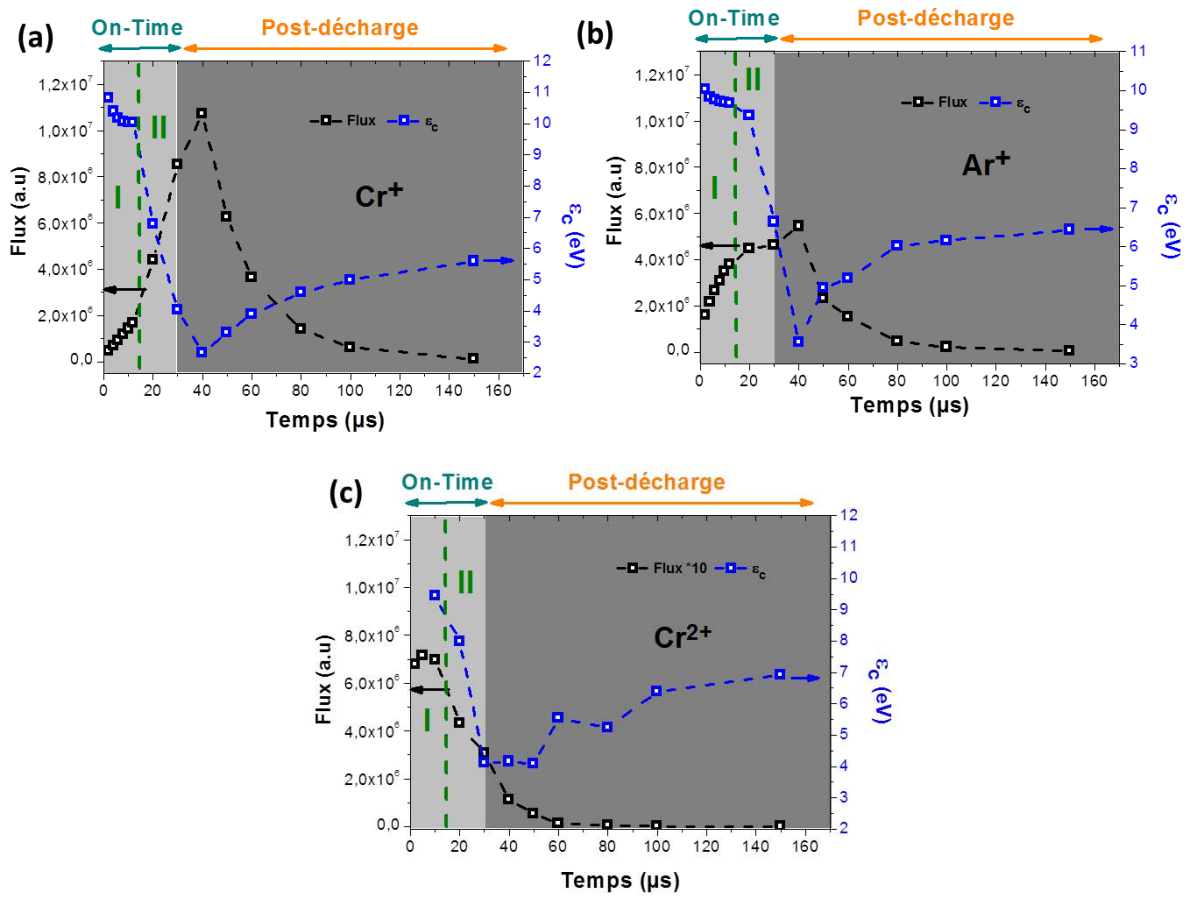


Figure IV.9 : Flux ionique et énergie moyenne résolue en temps de l'ion : (a) Cr^{+}, (b) Ar^{+} et (c) Cr^{2+} (intensité multipliée par 10).

La région II, comprise entre 15 et 30 µs, est définie par un flux d'ion dominé par les ions Cr^{+} et avec une énergie moyenne faible ($3 < \varepsilon_c < 9$ eV). A cet instant, le plasma est parfaitement distribué spatialement au sein du réacteur. La probabilité de collecter des ions issus du plasma «bulk» est non nulle. De plus, la forte densité du plasma provoque des collisions importantes entre les différentes espèces qui se thermalisent. L'énergie moyenne

des électrons chute aussi brutalement à ce moment, la probabilité d'ioniser les ions Ar^+ et Cr^{2+} décroît, et plus particulièrement pour ce dernier qui possède un potentiel d'ionisation bien plus important (E_p = 18,17 eV). Le flux d'ion Cr^+ et Ar^+ atteint un pic à 50 µs, pendant la post-décharge. De manière surprenante, aux mêmes instants, on observe une légère augmentation de l'énergie ces ions, pour ensuite se stabiliser vers une valeur proche de 6 eV. Cette élévation de l'énergie a également été mesurée pour des électrons [10,25,32,33]. Ce gain en énergie n'est pas encore parfaitement compris, J.T Gudmundsson et al [25] supposent qu'il existe un second flux d'électrons et d'ions bien plus énergétiques issus des parois du réacteur. Au moment de la post-décharge, ces espèces sont capables de diffuser à travers le réacteur et de transférer une partie de leur énergie aux espèces environnantes. Cette hypothèse a été en partie confirmée par des mesures électrostatiques de sonde de Langmuir résolue en temps où l'on distingue pendant la post-décharge l'apparition d'une seconde population en électrons.

IV.2.1.2. Spectrométrie d'émission optique : cible de nickel

La Figure IV.10 présente les spectres d'émission de 2 décharges HiPIMS et DC obtenues avec une cible de nickel. Le spectromètre d'émission optique est positionné de telle sorte qu'on analyse le flux lumineux issu de l'extrême surface de la cible. La fenêtre d'analyse est entre 320 nm et 800 nm. L'indexation des spectres nous a révélé que les raies caractéristiques des espèces métalliques neutres (Ni^0) sont autour de 300 et 400 nm, la raie de l'Ar^+ à 442,6 nm et celle de l'argon neutre (Ar^0) à 750 nm. Les encadrés de la figure permettent de séparer les différentes régions. Malheureusement, il n'a pas été possible d'observer les raies des ions Ni^+ (231 nm et 251 nm) à cause d'un facteur de transmission trop faible du hublot à des longueurs d'ondes UV (200 – 300 nm) (Figure IV.10.(b)).

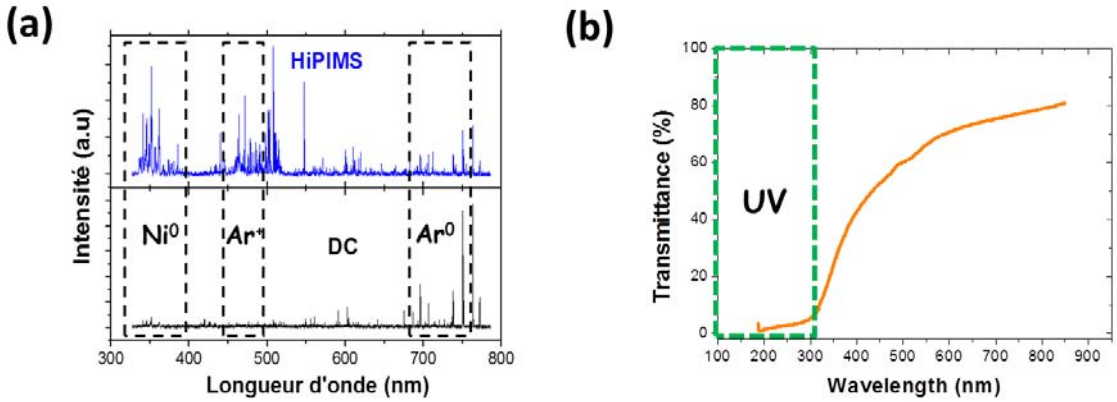


Figure IV.10 : (a) Comparaison d'un spectre d'émission d'une décharge HiPIMS et DC et (b) transmission du hublot.

La décharge DC est caractérisée par la présence d'une raie intense d'Argon neutre qui domine très majoritairement le spectre. Tandis que pour la décharge HiPIMS, les multiples raies du nickel (330-360 nm) avec celles de l'ion Ar^+ dominent celles de l'Ar^0. Pour la suite de l'étude, nous avons sélectionné la raie la plus intense du nickel, à 351,57 nm. Après intégration, la proportion d'espèce métallique et Ar^+ en HiPIMS est respectivement six et

treize fois plus importante qu'en DC ($\frac{I_{Ni_{HiP}}}{I_{Ni_{DC}}} = 6$ et $\frac{I_{Ar^+_{HiP}}}{I_{Ar^+_{DC}}} = 13$). De plus la proportion d'espèce métallique domine l'ion Ar^+ ($\frac{I_{Ni_{HiP}}}{I_{Ar^+_{HiP}}} = 6$). La décharge HiPIMS est donc dans un régime métallique. A l'inverse, la proportion d'argon neutre en HiPIMS est quatre fois inférieure que celle en DC ($\frac{I_{Ar_{DC}}}{I_{Ar_{HiP}}} = 4$). Ces résultats sont en accord avec notre étude par spectrométrie de masse ainsi que celle d' A.P.Ehiasarian par OES [34]. En outre, dans cette étude, à partir de la mesure du rapport d'ion sur neutre de la vapeur métallique l'auteur a pu extraire une valeur du degré d'ionisation proche de 30 %.

De manière analogue à l'étude précédente, une mesure résolue en temps a été réalisée dans le but de visualiser la dynamique du plasma. Pour cela, deux raies ont été sélectionnées : celle du nickel atomique ($\lambda_{Ni} = 351\ nm$) et de l'Argon atomique ($\lambda_{Ar} = 750\ nm$). Le résultat est présenté sur la Figure IV.11.

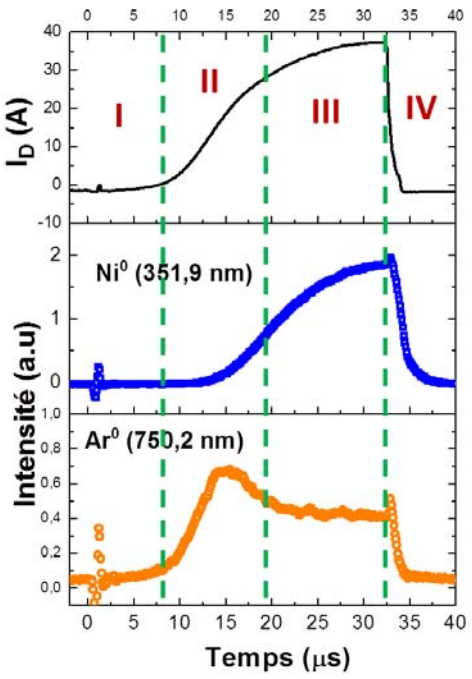


Figure IV.11 : Spectres d'émission optique résolue en temps du nickel et de l'argon atomique.

La Figure IV.11 se compose de la caractéristique du courant de décharge (figure du haut), de l'évolution temporelle de la raie du nickel (milieu) et de l'argon (en bas). Dans ce cas-ci, la montée du courant de décharge nécessite un certain délai ($\Delta t = 7$ µs). Ce délai peut provenir de deux contributions : la première, purement électronique via le déclenchement du réseau de condensateurs (t_p) et la seconde issue de la décharge via un temps statistique pour lui permettre de s'allumer (t_s). La décharge peut être décomposée en quatre régions :

- La région I est définie par le délai statistique de formation du plasma, le spectromètre ne détecte aucun flux lumineux.

- La région II démarre par une montée brutale du courant de décharge, suivie de l'émission de la raie de l'argon atomique. Cette raie augmente jusqu'à atteindre un pic à 15 µs. Dans un même temps, le flux lumineux comporte des photons issus de la désexcitation de l'atome métallique.

L'augmentation de la raie du nickel coïncide exactement avec le début de la décroissance de celle de l'argon. Cette diminution peut avoir trois origines : (1) une partie des atomes d'argons sont perdus par ionisation par impact électronique, (2) la probabilité d'excitation par impact électronique décroît à cause de la présence de la vapeur métallique et (3) un début de raréfaction peut se mettre en place. Néanmoins, le plasma à proximité de la cible reste dominé par la vapeur gazeuse, exactement comme pour la décharge chrome.

- A l'inverse, la région III est dominée par la raie du nickel. A ce moment, le rapport métal/gaz est proche de quatre. Cette transition gaz-métal est principalement décrite par un régime de raréfaction effectif [35]. L'intensité de la raie de l'argon se stabilise à jusqu'à la fin du pulse.
- Finalement, la région IV est caractérisée par une décroissance exponentielle des deux raies. A cet instant, il se produit une extinction du flux lumineux pendant la post-décharge.

IV.2.2. Conclusion partielle

L'analyse a révélé que le plasma de la décharge DC est composée majoritairement en espèces gazeuses (Argon) à proximité de la cible et au niveau du porte-substrat. Les mesures obtenues par spectrométrie de masse ont montré la présence d'ions thermalisés, créés principalement par ionisation Penning. L'application d'une très haute puissance pulsée (1,3 kW/cm2) conduit à la mise en place d'un plasma dominé par la vapeur métallique et caractérisé par la présence d'espèces chargées de forte et de faible énergie. La population d'ions métalliques de forte énergie arrive pendant la phase active de la décharge, au moment où la tension de décharge est appliquée tandis que la population de basse énergie arrive préférentiellement aux derniers instants de la décharge et pendant la post décharge. Les mesures résolues en temps ont permis de mettre en évidence une transition gaz-métal au cours de la phase active de la décharge HiPIMS. Cette transition se met en place suite au remplacement de la vapeur gazeuse par la vapeur métallique à proximité de la cible. Les mesures par spectrométrie de masse et par spectrométrie d'émission optique ont enfin révélé des comportements similaires entre la décharge initiée avec une cible de nickel et celle initiée avec une cible de chrome. La Figure IV.12 résume cette partie.

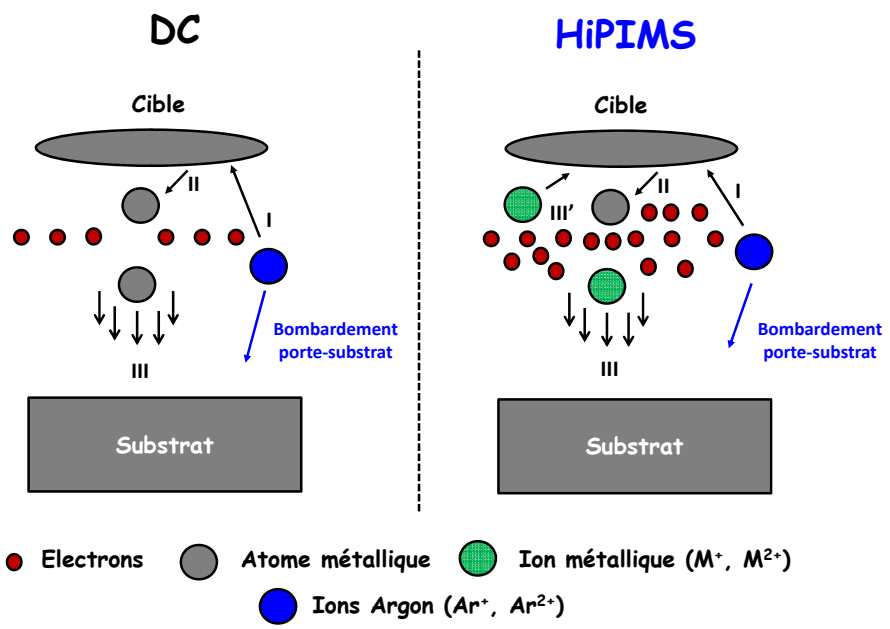


Figure IV.12 : Illustration de la dynamique du plasma à proximité d'une cible en HiPIMS et DC.

IV.2.3. Matériau

La seconde étude comparative concerne les propriétés intrinsèques des revêtements déposés par ces deux technologies. Comme nous venons de le voir précédemment, la décharge HiPIMS possède une proportion en ions métalliques plus importante que la décharge DC. Rappelons que l'intérêt de produire une plus grande quantité d'ions métalliques est de pouvoir déposer sur des géométries complexes. Nous allons le vérifier en utilisant le porte-substrat présenté sur la Figure IV.13, permettant de simuler un dépôt sur un substrat à géométrie complexe 3D. Il comporte une base et deux bords placés en vis-à-vis à une distance de 2 cm. Cette géométrie particulière permet d'étudier et de comparer les propriétés intrinsèques de revêtements déposés selon un axe parallèle à la cible (1) et vertical (2 et 3) en DC et en HiPIMS. Dorénavant, les revêtements déposés sur la position (1) seront appelés revêtements « base » et « bord gauche » ou « bord droit » si les revêtements sont déposés verticalement à la position (2) ou (3), respectivement. Le substrat utilisé est du silicium (100).

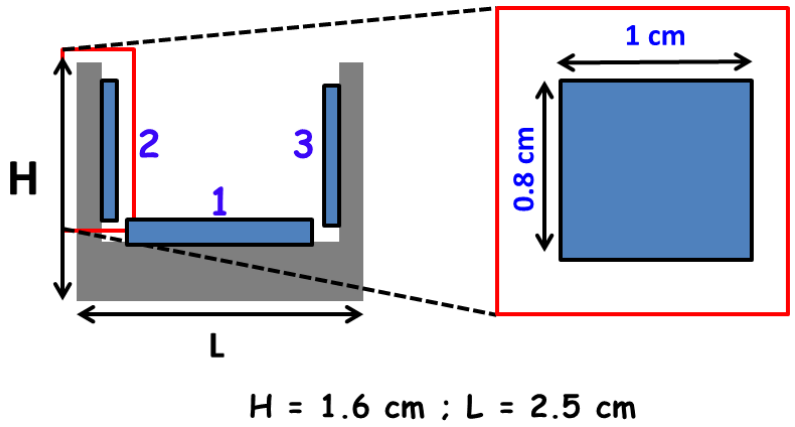


Figure IV.13 : Géométrie du porte-substrat.

Les conditions expérimentales de dépôt sont résumées dans le Tableau IV-2. La pression de travail et la puissance moyenne sont respectivement de 0,6 Pa et de 100 W. La distance cible-base du substrat est de 5 cm. La durée des dépôts est fixée à 20 minutes. Le porte-substrat est laissé au potentiel flottant.

	Tension (Volts)	Puissance (Watt)	Pression (Pa)	Distance (cm)	Largeur de pulse (µs)	Fréquence (Hz)
DC	370	100	0.6	5		
HIPIMS	650	100	0.6	5	30-100	1000 - 500

Tableau IV-2 : conditions expérimentale des dépôts

Cinq largeurs de pulses ont été sélectionnées pour la décharge HiPIMS : 20, 30, 50, 70 et 100 µs. Dans chaque cas, la tension de décharge est fixée à 650 Volts. Pour y arriver, la fréquence de répétition a été ajustée de 1,2 kHz à 500 Hz pour 20 à 100 µs, respectivement. Les caractéristiques du courant de décharge des quatre conditions (30, 50, 70 et 100 µs) sont présentées sur la Figure IV.14.

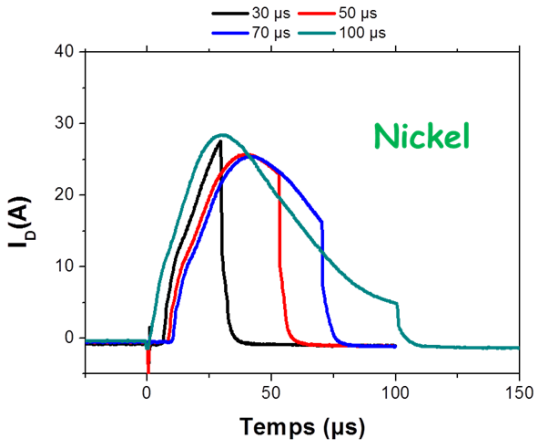


Figure IV.14 : Influence de la largeur de pulse sur la caractéristique courant de décharge fast-HiPIMS.

L'augmentation de la largeur d'impulsion entraîne des changements importants dans l'allure ainsi que sur le délai de montée du courant de décharge. Au-delà de 30 µs, la caractéristique se compose d'un pic de courant suivi d'une décroissance (50 et 70 µs) et de la présence d'un plateau (100 µs). A 100 µs, le délai de montée du courant est quasi-nul. Malgré ces quelques points de divergence, le courant de décharge maximal est sensiblement le même, autour de 25 à 30 A. Les résultats obtenus dans l'étude comparative du plasma nous ont révélés qu'une décroissance du courant est le signe de la mise en place d'un régime d'auto pulvérisation où la vapeur métallique est fortement confinée à proximité de la cible. D. Lundin [36] et A. Anders [1] supposent que la présence d'un plateau est le signe de la mise en place d'un nouvel équilibre dans la décharge, proche du DC classique où la pulvérisation est contrôlée de manière identique par les ions gazeux et métalliques.

IV.2.3.1. Vitesse et uniformité du dépôt

La Figure IV.15 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en DC (0 µs) et en HiPIMS (20, 30, 50, 70 et 100 µs) pour les revêtements base et côté gauche.

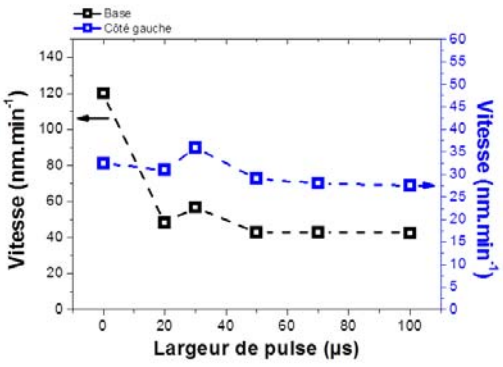


Figure IV.15 : Vitesse de dépôt et base nickel en fonction de la largeur de pulse.

Dans le cas des revêtements base, quelle que soit la condition de décharge en HiPIMS, la vitesse de dépôt en DC est environ deux fois supérieure, avec une vitesse moyenne de 120 nm.min^{-1}. Ce constat n'est pas applicable pour les revêtements déposés sur le bord où la vitesse est pratiquement identique, avec une valeur moyenne de 30 nm.min^{-1}. L'écart base/bord gauche en HIPIMS est de 35% et de 60 % pour le DC et démontre une bonne uniformité des revêtements élaborés en HiPIMS.

Pour confirmer l'uniformité des dépôts nous avons mesuré l'épaisseur de 2 films bord gauche à différents endroits (Figure IV.16). Toutes les mesures ont été réalisées avec le microscope électronique à balayage JEOL JSM 7600F. La dérive en DC est presque un ordre de grandeur plus élevée que celle en HIPIMS, avec un écart proche de 600 nm.

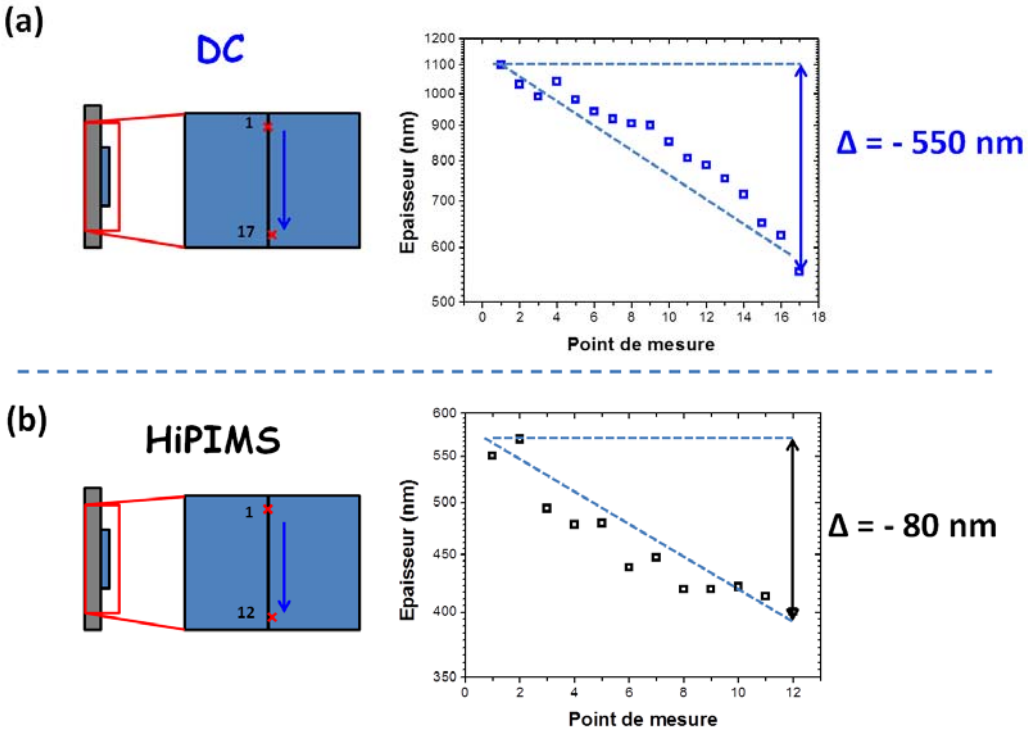


Figure IV.16 : mesure de l'uniformité de revêtements déposés sur le bord gauche en : (a) DC et (b) HiPIMS.

Ces résultats démontrent que la technologie HiPIMS est donc intéressante pour déposer sur des structures à géométries complexes. Cependant les vitesses de dépôt sont

faibles et peuvent constituer un frein pour un transfert industriel. C'est la raison pour laquelle, de nombreuses études se sont efforcées de comprendre l'origine de la faible vitesse de dépôt en HiPIMS. En effet, toutes les études tendent à prouver que l'utilisation de l'HIPIMS entraîne une vitesse de dépôt plus faible qu'en DC, ceci quelle que soit la nature de la décharge (non-réactive ou réactive) ou du matériau à déposer. Pour une densité de puissance moyenne identique, on estime la vitesse en HIPIMS plus faible de 15 à 70% par rapport à celle obtenue en DC [11,37,38]. Dans notre étude, le rapport est proche de 50%, ce qui est en bon accord avec la littérature. De nombreuses études suggèrent que cette diminution serait produite par la mise en place d'un régime d'auto-pulvérisation et d'une forte raréfaction du gaz de travail [39–41]. S. Konstantinidis et al [40] ont étudié l'influence de la largeur de pulse sur la vitesse de dépôt pour une décharge HIPIMS base titane. L'augmentation de celle-ci de 2,5 à 20 µs tend à diminuer la vitesse de dépôt. Pour une largeur de 5 µs, la vitesse de dépôt est 70% de celle obtenue dans une décharge DC classique. Grâce à des mesures par émission et absorption optique résolues en temps, les auteurs ont constaté que l'augmentation de la durée d'impulsion entraîne une transition de la décharge d'un mode de pulvérisation dominé par les ions Ar^+ vers un mode d'auto pulvérisation caractérisé par un fort degré d'ionisation de la vapeur métallique. J. Alami et al [39] ont étudié l'influence du courant de décharge (0.09 à 3 $A.cm^{-2}$) pour deux conditions de décharges HiPIMS, avec une fréquence de répétition de 1kHz et 500 Hz. Au-delà de 0.57 $A.cm^{-2}$, la vitesse de dépôt des deux conditions HiPIMS diverge de celle obtenue en DC. Comme précédemment, les mesures par émission optique résolues en temps ont permis d'attribuer cet écart à la mise en place du mode d'auto pulvérisation. Ce mode va entraîner d'une part un confinement important de la vapeur métallique à proximité de la cible (dû à la gaine cathodique) et de l'autre une perte de l'efficacité de la pulvérisation par les ions métalliques. Ces deux faits ont pour conséquence de provoquer une diminution de la vitesse de dépôt. D.J. Christie [42] a d'ailleurs extrait d'un modèle phénoménologique simple, une relation qui relie la vitesse de dépôt (a_D) en fonction du degré d'ionisation de la vapeur métallique (α), du rendement de pulvérisation (Y^{Ar^+}) et d'auto pulvérisation (Y^{M^+}) :

$$a_D = \frac{1 - \alpha + \alpha(1 - \sigma)}{1 + \alpha\beta(Y^{Ar^+} - Y^{M^+})} \qquad \text{(IV.5)}$$

Avec β la fraction de la vapeur métallique ionisée qui retourne vers la cible. D'après cette relation, on découvre que la vitesse de dépôt est inversement proportionnelle au degré d'ionisation α et à la fraction β.

Plus récemment, par spectrométrie de masse, D. Lundin et al [20] ont démontré qu'une fraction importante de la vapeur métallique ionisée est déposée radialement à la cible (sur les parois de l'enceinte). En complément, avec des mesures par sondes électrostatiques, les auteurs ont observé que ce phénomène est induit par des instabilités du type « modified two-stream instability » (MTSI) produites par la présence dans les premiers instants de la décharge HIPIMS d'ondes acoustique ionique solitaires (pas de perte d'amplitude). Ces instabilités participent à la diminution de la vitesse de dépôt. Enfin, il est important de noter que la vitesse de dépôt en HIPIMS est aussi dépendante de la force des aimants magnétique permanents. A. Misha et al [43] ont étudié l'influence du champ magnétique sur la vitesse de dépôt et a

constaté une augmentation de la vitesse par un facteur 6 en diminuant la valeur du champ magnétique.

D'après la Figure IV.15, l'augmentation de la largeur de pulse entraîne une diminution de la vitesse de dépôt. Ces résultats sont en accord avec les conclusions des études de S. Konstantinidis et J. Alami. Cependant, ces données ne reflètent pas la quantité de matière réelle déposée dans le film. De précédentes études ont révélé que le flux important d'ions métallique composé d'une population énergétique (20-30 eV) importante pouvait engendrer des films plus denses et dépourvus de porosités [44,45]. Pour le confirmer, des mesures de densité ont été réalisées sur les revêtements de nickel, par gravimétrie. Le procédé consiste à mesurer la masse du substrat avant et après dépôt et à le normaliser avec l'épaisseur du dépôt. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.17.

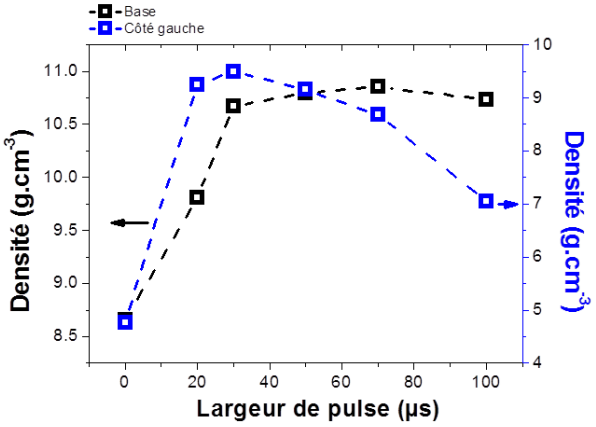


Figure IV.17 : Densité de dépôt et base nickel en fonction de la largeur de pulse.

Quelles que soient les conditions de décharge HiPIMS et la position du substrat, la densité des dépôts en HiPIMS est supérieure à celle en DC, comprise entre 10 et 19%. De plus, l'augmentation de la largeur de pulse semble améliorer la densité des revêtements, ce qui est en lien avec l'augmentation du degré d'ionisation de la vapeur métallique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par M. Samuelsson et al [37] qui ont étudié l'influence de la technologie HiPIMS sur la densité de plusieurs types de revêtements. Les auteurs ont constaté que l'HiPIMS améliorait nettement la densité des revêtements, de 5 à 15%, pour des impulsions $t_{ON} \leq 40$ µs.

IV.2.3.2. Cristallinité et morphologie des films

A l'issue de cette étude, nous avons uniquement sélectionné la condition HiPIMS suivante : largeur de pulse : 30 µs et une fréquence de répétition de 1 kHz. La Figure IV.18.(a) présente le diagramme de diffraction X d'une couche mince de nickel élaborée par HiPIMS et DC et déposée sur la base du porte substrat. Les deux revêtements présentent la même épaisseur, 1 µm.

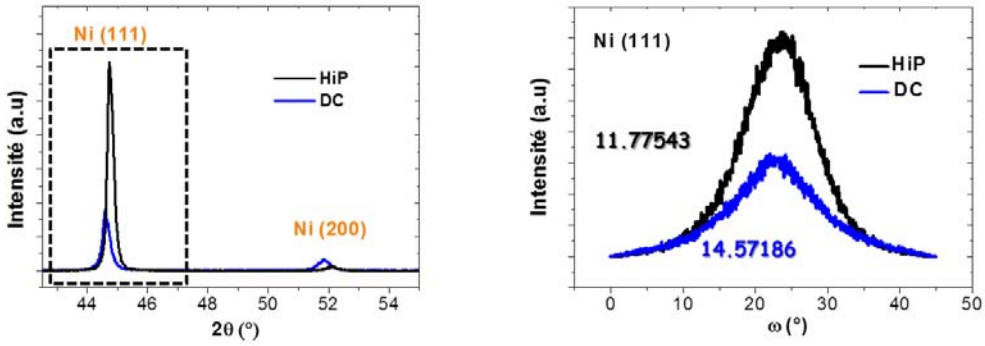


Figure IV.18 : Diagrammes de diffraction X des films minces de nickel déposés en HiPIMS et DC, en mode : (a) Bragg Brentano et (b) Rocking Curve.

Les deux films sont polycristallins et composés de deux orientations, Ni (111) à un angle de 45° et Ni (200) à un angle de 52°. Les films sont texturés selon l'orientation Ni (111). Cependant, le revêtement élaboré en HiPIMS est mieux cristallisé avec une intensité de pic de diffraction supérieure à celui élaboré en DC. Pour le confirmer, ces revêtements ont été analysés en mode « rocking-curve ». Ce mode permet de quantifier la dispersion spatiale d'une orientation préférentielle donnée. Les mesures sont présentées sur la Figure IV.18.(b). L'orientation sélectionnée est le Ni(111). La largeur à mi-hauteur du revêtement HiPIMS (11,78°) est plus faible que celui du DC (14,57°) avec une plus haute intensité de la distribution ce qui confirme que les films élaborés en HiPIMS sont mieux cristallisés. On explique cette meilleure cristallinité du dépôt par une augmentation de l'énergie cinétique du flux d'ions métalliques incidents [46], confirmés par nos résultats de spectrométrie de masse.

La morphologie de section et de surface de ces deux revêtements est présentée sur la Figure IV.19.

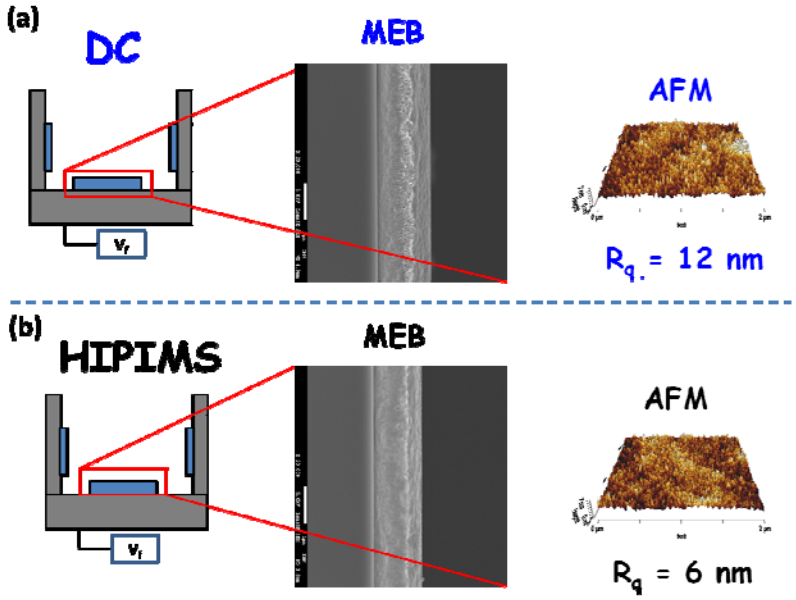


Figure IV.19 : Image MEB en section et AFM en surface de couches minces de nickel (base) élaborés par : (a) DC et (b) HiPIMS.

Contrairement aux résultats précédents et malgré les propriétés des plasmas, le procédé de dépôt influence que très peu la morphologie des revêtements. Les deux revêtements possèdent un aspect très dense et dépourvu d'une microstructure colonnaire. Néanmoins, il est important de noter que les morphologies exhibées par ces deux procédés sont très intéressantes pour les applications anticorrosion recherchées.

Or, les dépôts ont été réalisés sans polarisation ni chauffage du substrat. Il semble que les conditions de dépôt (pression, puissance et distance) utilisées soient suffisamment énergétiques pour tendre vers une morphologie dépourvue de colonnes. Par contre, la rugosité de surface semble être affectée par la technologie HIPIMS, avec une diminution par deux de celle-ci par rapport à la technologie DC. Il est dorénavant bien connu que l'augmentation de l'énergie des espèces incidentes peut induire une diminution de la rugosité en surface.

Une analyse similaire a été réalisée sur les revêtements déposés sur le côté gauche et droit respectivement pour une décharge DC et HiPIMS. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.20.

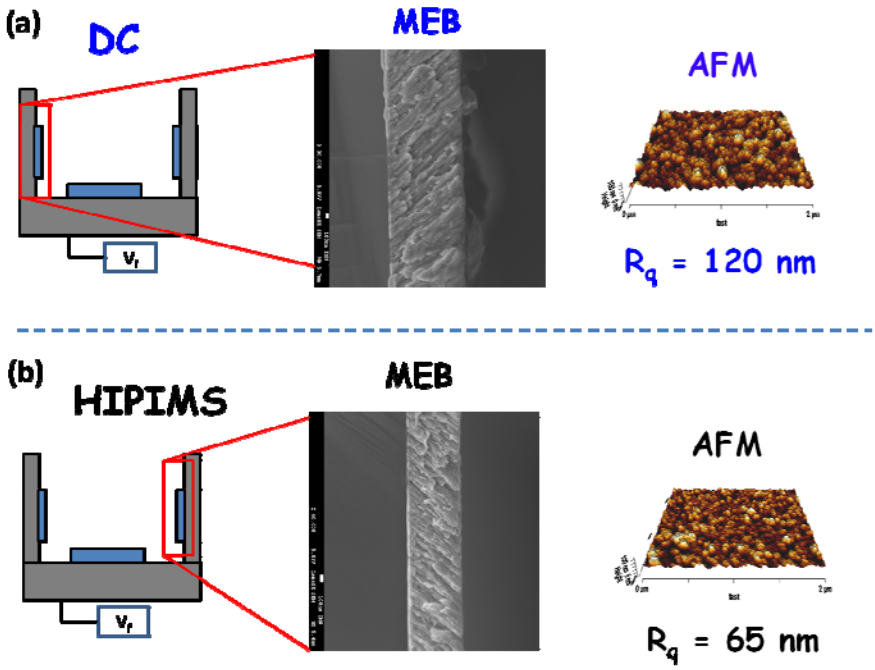


Figure IV.20 : Image MEB en section et AFM en surface de couches minces de nickel (côté gauche) élaborés par : (a) DC et (b) HiPIMS.

Il existe des différences notables avec les résultats précédents. Tout d'abord et quel que soit le procédé, le revêtement exhibe une microstructure colonnaire avec une orientation des colonnes inclinée à 45°. Cette inclinaison résulte d'un effet ombrage lors de la croissance et est couramment observé dans le procédé de pulvérisation par inclinaison d'angle (*GLancing Angle Deposition GLAD*) [47]. Néanmoins, ce résultat diffère de celui obtenu par J. Alami [48]. En effet, dans le cas de l'HiPIMS, l'auteur a observé la croissance de colonnes dans le sens perpendiculaire au substrat. Cette différence peut s'expliquer par l'utilisation d'une tension de polarisation de -50 volts. Par comparaison avec le dépôt en vis-à-vis de la cathode, la rugosité de surface est un ordre de grandeur plus élevée. Dans le cas de l'HiPIMS,

il est possible que certains ions métalliques de très haute énergie (30-100 eV) soient expulsés de la cible avec une trajectoire rectiligne et atteignent préférentiellement la surface plane. De même pour la décharge DC, avec cependant un flux d'ions métalliques plus faible ayant une énergie plus faible également (Figure IV.7). De plus, à partir des conditions expérimentales appliquées (pression et distance), théoriquement, le libre parcours moyen des atomes et ions métalliques est plus important que la distance imposée, ce qui limite la distribution angulaire de diffusion et empêche une dispersion vers les bords du porte-substrat. En conséquence, seules des particules chargées et neutres peu énergétiques seront préférentiellement déposées sur les bords du porte-substrat. Enfin, la microstructure colonnaire inclinée semble jouer un rôle déterminant sur la rugosité de surface. En effet, des rugosités du même ordre de grandeurs (30 – 60 nm) ont été obtenues pour des revêtements de TiO_2 élaborés avec un angle d'inclinaison de 85° par J. Dervaux et al [47].

Par contre, l'impact positif du flux ionique énergétique en HiPIMS est toujours observé avec une diminution par deux de la rugosité de surface. En perspective, une étude intéressante consisterait à évaluer l'impact de la tension de polarisation appliquée au porte-substrat sur respectivement la vitesse de dépôt ainsi que la rugosité de surface pour les procédés HiPIMS et DC.

IV.2.4. Conclusion partielle

D'une manière générale, l'emploi de l'HiPIMS permet : (1) de produire des couches plus denses et mieux cristallisées et (2) d'améliorer l'uniformité du revêtement sur des substrats à géométries complexes. L'explication est illustrée par la Figure IV.21.

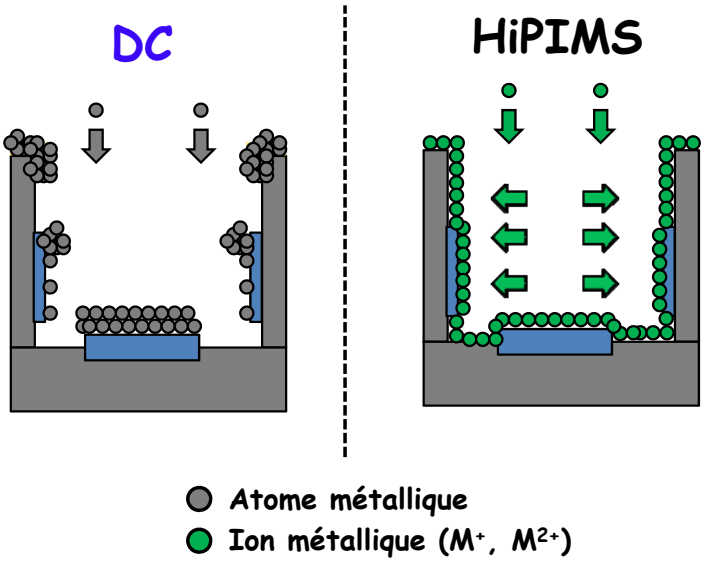


Figure IV.21 : illustration du flux incident en DC et HiPIMS.

En DC, le flux d'atomes métalliques n'étant pas affecté par le champ électrique à proximité de la gaine anodique, ils vont pouvoir se diffuser avec un mouvement rectiligne et se déposer préférentiellement sur le substrat en vis-à-vis de la cathode et sur la partie haute des substrats posés aux bords du porte-substrat. A l'inverse, la décharge HiPIMS se compose

d'un plasma dominé par les ions métalliques. Ces espèces chargées seront influencées par les lignes de champ électrique orthogonales à toutes les faces du porte-substrat. La distribution en ions métalliques sera donc uniforme sur toutes les faces.

Le deuxième point abordé dans cette étude concerne la vitesse de dépôt, elle est en environ 50 % plus faible en HiPIMS. Cet écart est attribué à la mise en place d'un mode d'auto pulvérisation qui confine une partie de la vapeur métallique à proximité de la cible. Malgré un changement évident de la composition du plasma, les morphologies obtenues avec les deux procédés sont identiques.

Après analyse de ces résultats et dans un souci d'optimisation du temps de traitement, nous avons décidé que la technologie HiPIMS serait mieux employée pour préparer la surface et améliorer l'adhérence du revêtement élaboré avec la technologie DC. Ce choix se justifie par des épaisseurs de revêtements proches de la dizaine de micromètres, le besoin d'une surface dépourvue de saletés et d'une interface optimale avec le substrat. A ceci s'ajoute une facilité de transfert vers une production industrielle.

IV.3. Optimisation de l'adhérence par HiPIMS

De manière générale dans les procédés de pulvérisation, l'adhérence du film mince sur le substrat est un des paramètres critiques qui permet de garantir d'une meilleure durée de vie du dépôt. Comme nous l'avons introduit dans le chapitre I, la qualité de la surface où le film est déposé est un facteur décisif pour obtenir une bonne adhérence. L'adhérence est donc conditionnée par la préparation de la surface à traiter. Cette étape peut être réalisée avec un pré-nettoyage *ex-situ* (polissage mécanique, dégraissage, décapage chimique, etc…), suivi d'un traitement *in-situ* avec un décapage ionique. Ce dernier, est une étape indispensable car il peut subsister à la surface du substrat une densité importante de défauts (nodules, oxyde natif, trous, cavité, etc …). Outre sa capacité à réduire la densité des défauts, le décapage ionique permet d'améliorer l'adhérence du film en créant des liaisons pendantes à l'extrême surface du substrat à traiter [49]. Le décapage ionique consiste en la pulvérisation de la surface du substrat par des ions Ar^+. Ces ions sont issus d'un plasma amorcé au niveau du porte-substrat à partir d'une source continue (DC) ou par radiofréquence (RF). Cependant, il existe trois inconvénients à ce procédé : (1) l'incorporation d'ions Ar^+ dans le substrat peut induire des contraintes importantes dans celui-ci, (2) le bombardement ionique peut entraîner un échauffement important du substrat, créant des porosités à l'interface [9] et (3) une faible vitesse de décapage. Une solution consiste à remplacer le flux d'ion Ar^+ par des ions métalliques [50]. Parmi les procédés à atteindre une fraction en ions métallique suffisamment importante figure le procédé par arc cathodique où le taux d'ionisation peut atteindre 30 à 100 % [11,51]. Le bombardement des ions métalliques va provoquer un décapage de la surface et la formation d'une interface entre le substrat et le revêtement. La formation de cette interface est induite par un processus d'implantation ionique sur quelques nanomètres d'épaisseur [51]. Toutefois, la technique d'évaporation par arc cathodique est caractérisée par la présence de fines gouttelettes (sans filtre) au sein des films qui peuvent perturber localement la structure cristallographique des dépôts et diminuer la qualité de l'interface. L'HiPIMS semble être une solution alternative au procédé par arc, elle possède une fraction d'ions métalliques

comparable mais sans émission de gouttelettes. A. P. Ehiasarian [9,52–54] fut le premier à démontrer la valeur ajoutée du décapage ionique métallique réalisé avec l'HiPIMS. Dans les mêmes conditions de prétraitement, l'auteur a constaté une amélioration de l'adhérence par deux en comparaison d'un décapage ionique classique et environ 24% supérieur à celui réalisé avec le procédé par arc [9]. Le bombardement intense d'ions métalliques entraîne la formation d'une couche interfaciale implantée entre 5-15 nm d'épaisseur dans le substrat (Figure IV.22). Ce gradient de composition au niveau de l'interface est à l'origine de la croissance quasiment épitaxiale du revêtement et donc de la très bonne adhérence [53,54]. De plus, C. Reinhard et al. ont observé une meilleure protection à la corrosion des revêtements multicouches NbN/CrN ayant reçu un décapage ionique par HIPIMS [53].

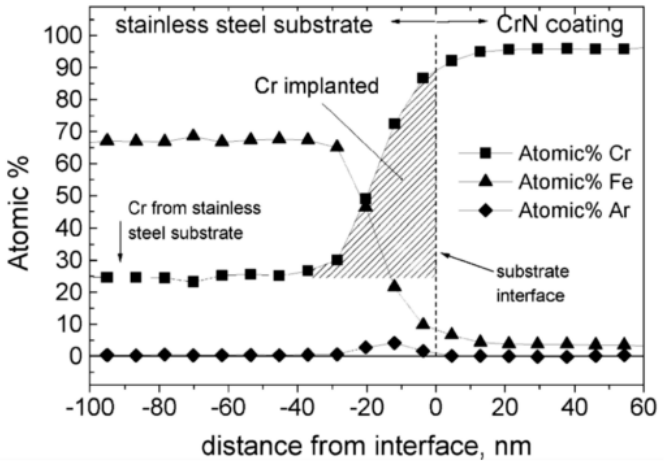


Figure IV.22 : Composition chimique à l'interface entre un substrat d'acier et une multicouche NbN/CrN [52].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par A. Guillaumot [55], laquelle souligne qu'une décharge HIPIMS couplée à un magnétron optimisé permet d'améliorer considérablement le décapage et l'adhérence d'un film à base de TiN.

Enfin, tous les auteurs s'accordent à dire que l'efficacité du décapage ionique par HiPIMS réside dans le fait que le flux incident se compose d'une plus forte proportion d'ions métalliques. A partir d'une étude réalisée par spectrométrie de masse et présentée dans l'annexe A, les conditions expérimentales optimales pour collecter un maximum d'ions métalliques au niveau du substrat sont résumées dans le Tableau IV-3.

	Pression de travail (Pa)	Puissance moyenne (Watts)	Largeur de pulse (µs)	Fréquence de répétition (Hz)
$HIPIMS_{optimale}$	**0.67**	**100**	**30**	**1 kHz**

Tableau IV-3 : Conditions expérimentales d'une décharge HiPIMS optimisée.

IV.4. Conclusion générale

Dans ce travail préliminaire, l'objet d'étude a été la comparaison des technologies HiPIMS et DC. Pour cela, nous avons étudié la dynamique du plasma et les propriétés intrinsèques d'un revêtement métallique élaboré dans des conditions non-réactives.

L'analyse du plasma a révélé que la décharge DC est composée majoritairement d'espèces gazeuses (Ar^+ et Ar^0) à proximité de la cible et au niveau du porte-substrat. La concentration très faible en ions métalliques est attribuée à une densité en électron très faible et à un temps de résidence des atomes pulvérisés trop faible pour pouvoir subir une réaction d'ionisation par impact électronique. Ainsi, le revêtement se compose principalement d'atomes métalliques. Ce flux n'étant pas affecté par le champ électrique à proximité de la gaine anodique, l'uniformité du revêtement métallique ne peut donc pas être respectée sur un substrat à géométrie complexe.

De l'autre, la décharge HiPIMS conduit à la mise en place d'un plasma dominé par la vapeur métallique composé d'atomes et d'ions multichargés (M^+, M^{2+}). L'étude par spectrométrie de masse et par émission optique intégré et résolue en temps a permis d'une part de discrétiser la composition du plasma selon les différents instants de la décharge et, d'autre part, de mettre en évidence une transition gaz-métal au cours de la phase active de la décharge. Ces ions métalliques étant influencés par les lignes de champ électrique orthogonales à toutes les faces du porte-substrat, les revêtements élaborés sont plus denses, mieux cristallisées et peuvent épouser toutes les formes d'un substrat à géométries complexes. Toutefois, les vitesses de dépôt mesurées sont environ 50 % plus faibles qu'en DC. Cet écart est attribué à la mise en place d'un mode d'auto pulvérisation qui confine une partie de la vapeur métallique à proximité de la cible. Malgré un changement évident de la composition du plasma entre ces deux décharges, les morphologies obtenues avec les deux procédés sont identiques.

Ainsi, il en ressort de cette étude que dans le cadre de cette thèse l'HiPIMS apparaît comme une solution de choix pour la préparation de surface par bombardement ionique. En effet, la proportion élevée en ions métalliques permet d'une part d'optimiser l'état de surface et, d'autre part, de mettre en place une interface quasi-parfaite entre le revêtement et le substrat à protéger.

IV.5. Références

[1] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, J. Appl. Phys. 102 (2007) 113303. doi:10.1063/1.2817812.

[2] R. Franz, C. Clavero, R. Bolat, R. Mendelsberg, A. Anders, Observation of multiple charge states and high ion energies in high-power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) and burst HiPIMS using a LaB 6 target, Plasma Sources Sci. Technol. 23 (2014) 035001. doi:10.1088/0963-0252/23/3/035001.

[3] G. Greczynski, L. Hultman, Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N2 atmospheres, Vacuum. 84 (2010) 1159–1170. doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.

[4] A. Anders, Self-sputtering runaway in high power impulse magnetron sputtering: The role of secondary electrons and multiply charged metal ions, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 201501. doi:10.1063/1.2936307.

[5] J. Andersson, A.P. Ehiasarian, A. Anders, Observation of Ti[sup 4+] ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 071504. doi:10.1063/1.2973179.

[6] J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, High power impulse magnetron sputtering discharge, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 30 (2012) 030801. doi:10.1116/1.3691832.
[7] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond, Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1290–1293. doi:10.1103/PhysRevLett.62.1290.
[8] Y. Pauleau, Generation and evolution of residual stresses in physical vapour-deposited thin films, Vacuum. 61 (2001) 175–181. doi:10.1016/S0042-207X(00)00475-9.
[9] A.P. Ehiasarian, J.G. Wen, I. Petrov, Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion, J. Appl. Phys. 101 (2007) 054301. doi:10.1063/1.2697052.
[10] A. Vetushka, A.P. Ehiasarian, Plasma dynamic in chromium and titanium HIPIMS discharges, J. Phys. Appl. Phys. 41 (2008) 015204. doi:10.1088/0022-3727/41/1/015204.
[11] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, Thin Solid Films. 513 (2006) 1–24. doi:10.1016/j.tsf.2006.03.033.
[12] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 1661–1684. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.
[13] N. Britun, T. Minea, S. Konstantinidis, R. Snyders, Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review, J. Phys. Appl. Phys. 47 (2014) 224001. doi:10.1088/0022-3727/47/22/224001.
[14] M. Mišina, L.R. Shaginyan, M. Maček, P. Panjan, Energy resolved ion mass spectroscopy of the plasma during reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 142–144 (2001) 348–354. doi:10.1016/S0257-8972(01)01071-4.
[15] S. Kadlec, C. Quaeyhaegens, G. Knuyt, L.M. Stals, Energy distribution of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectrometry, Surf. Coat. Technol. 89 (1997) 177–184. doi:10.1016/S0257-8972(96)03088-5.
[16] M. Palmucci, N. Britun, T. Silva, R. Snyders, S. Konstantinidis, Mass spectrometry diagnostics of short-pulsed HiPIMS discharges, J. Phys. Appl. Phys. 46 (2013) 215201. doi:10.1088/0022-3727/46/21/215201.
[17] A. Hecimovic, A.P. Ehiasarian, Spatial and temporal evolution of ion energies in high power impulse magnetron sputtering plasma discharge, J. Appl. Phys. 108 (2010) 063301. doi:10.1063/1.3486018.
[18] C. Maszl, W. Breilmann, J. Benedikt, A. von Keudell, Origin of the energetic ions at the substrate generated during high power pulsed magnetron sputtering of titanium, J. Phys. Appl. Phys. 47 (2014) 224002. doi:10.1088/0022-3727/47/22/224002.
[19] D. Lundin, U. Helmersson, S. Kirkpatrick, S. Rohde, N. Brenning, Anomalous electron transport in high power impulse magnetron sputtering, Plasma Sources Sci. Technol. 17 (2008) 025007. doi:10.1088/0963-0252/17/2/025007.
[20] D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, U. Helmersson, Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering, Plasma Sources Sci. Technol. 17 (2008) 035021. doi:10.1088/0963-0252/17/3/035021.
[21] A. Anders, M. Panjan, R. Franz, J. Andersson, P. Ni, Drifting potential humps in ionization zones: The “propeller blades” of high power impulse magnetron sputtering, Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 144103. doi:10.1063/1.4823827.
[22] N. Brenning, D. Lundin, T. Minea, C. Costin, C. Vitelaru, Spokes and charged particle transport in HiPIMS magnetrons, J. Phys. Appl. Phys. 46 (2013) 084005. doi:10.1088/0022-3727/46/8/084005.

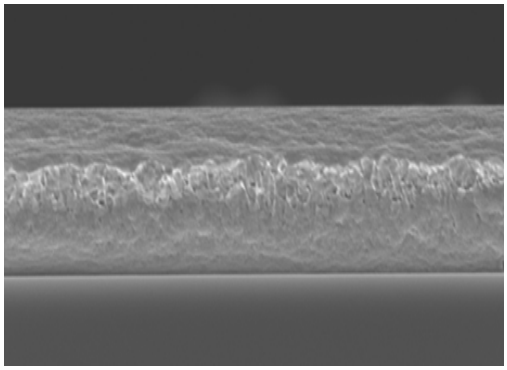
[23] J.W. Bradley, S. Thompson, Y.A. Gonzalvo, Measurement of the plasma potential in a magnetron discharge and the prediction of the electron drift speeds, Plasma Sources Sci. Technol. 10 (2001) 490. doi:10.1088/0963-0252/10/3/314.
[24] J. Hopwood, F. Qian, Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 78 (1995) 758–765. doi:10.1063/1.360334.
[25] J.T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge, J. Appl. Phys. 105 (2009) 123302. doi:10.1063/1.3151953.
[26] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, et al., The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge, Thin Solid Films. 515 (2006) 1522–1526. doi:10.1016/j.tsf.2006.04.051.
[27] A. Hecimovic, A.P. Ehiasarian, Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge, J. Phys. Appl. Phys. 42 (2009) 135209. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135209.
[28] A. Hecimovic, K. Burcalova, A.P. Ehiasarian, Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge, J. Phys. Appl. Phys. 41 (2008) 095203. doi:10.1088/0022-3727/41/9/095203.
[29] P. Poolcharuansin, J.W. Bradley, Short- and long-term plasma phenomena in a HiPIMS discharge, Plasma Sources Sci. Technol. 19 (2010) 025010. doi:10.1088/0963-0252/19/2/025010.
[30] A. Anders, P. Ni, J. Andersson, Drifting Ionization Zone in DC Magnetron Sputtering Discharges at Very Low Currents, IEEE Trans. Plasma Sci. 42 (2014) 2578–2579. doi:10.1109/TPS.2014.2334601.
[31] A.D. Pajdarová, J. Vlček, P. Kudláček, J. Lukáš, Electron energy distributions and plasma parameters in high-power pulsed magnetron sputtering discharges, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 025008. doi:10.1088/0963-0252/18/2/025008.
[32] J.T. Gudmundsson, J. Alami, U. Helmersson, Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3427–3429. doi:10.1063/1.1376150.
[33] M. Čada, Z. Hubička, P. Adámek, J. Klusoň, L. Jastrabík, Time-resolved plasma parameters in the HiPIMS discharge with Ti target in Ar/O2 atmosphere, Surf. Coat. Technol. 205, Supplement 2 (2011) S317–S321. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.11.050.
[34] A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas, Vacuum. 65 (2002) 147–154. doi:10.1016/S0042-207X(01)00475-4.
[35] M. Palmucci, N. Britun, S. Konstantinidis, R. Snyders, Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma, J. Appl. Phys. 114 (2013) 113302. doi:10.1063/1.4821514.
[36] D. Lundin, N. Brenning, D. Jädernäs, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, et al., Transition between the discharge regimes of high power impulse magnetron sputtering and conventional direct current magnetron sputtering, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 045008. doi:10.1088/0963-0252/18/4/045008.
[37] M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M.A. Raadu, J.T. Gudmundsson, U. Helmersson, On the film density using high power impulse magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 591–596. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.041.
[38] A. Ferrec, J. Keraudy, S. Jacq, F. Schuster, P.-Y. Jouan, M.A. Djouadi, Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges, Surf. Coat. Technol. 250 (2014) 52–56. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.030.

[39] J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig, On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 154104. doi:10.1063/1.2362575.
[40] S. Konstantinidis, J.P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, M. Hecq, Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges, J. Appl. Phys. 99 (2006) 013307. doi:10.1063/1.2159555.
[41] K. Sarakinos, J. Alami, J. Dukwen, J. Woerdenweber, M. Wuttig, A semi-quantitative model for the deposition rate in non-reactive high power pulsed magnetron sputtering, J. Phys. Appl. Phys. 41 (2008) 215301. doi:10.1088/0022-3727/41/21/215301.
[42] D.J. Christie, Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 23 (2005) 330. doi:10.1116/1.1865133.
[43] A. Mishra, P.J. Kelly, J.W. Bradley, The evolution of the plasma potential in a HiPIMS discharge and its relationship to deposition rate, Plasma Sources Sci. Technol. 19 (2010) 045014. doi:10.1088/0963-0252/19/4/045014.
[44] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schäfers, E.M. Gullikson, J. Birch, Interface engineering of short-period Ni/V multilayer X-ray mirrors, Thin Solid Films. 500 (2006) 84–95. doi:10.1016/j.tsf.2005.11.019.
[45] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, Atomistic simulations of low energy ion assisted vapor deposition of metal multilayers, J. Appl. Phys. 87 (2000) 2273–2281. doi:10.1063/1.372172.
[46] S.-F. Wang, H.-C. Lin, H.-Y. Bor, Y.-L. Tsai, C.-N. Wei, Characterization of chromium thin films by sputter deposition, J. Alloys Compd. 509 (2011) 10110–10114. doi:10.1016/j.jallcom.2011.08.052.
[47] J. Dervaux, P.-A. Cormier, S. Konstantinidis, R. Di Ciuccio, O. Coulembier, P. Dubois, et al., Deposition of porous titanium oxide thin films as anode material for dye sensitized solar cells, Vacuum. 114 (2015) 213–220. doi:10.1016/j.vacuum.2014.10.016.
[48] J. Alami, P.O.Å. Persson, D. Music, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, U. Helmersson, Ion-assisted physical vapor deposition for enhanced film properties on nonflat surfaces, J. Vac. Sci. Technol. A. 23 (2005) 278–280. doi:10.1116/1.1861049.
[49] E. Broitman, L. Hultman, Adhesion improvement of carbon-based coatings through a high ionization deposition technique, J. Phys. Conf. Ser. 370 (2012) 012009. doi:10.1088/1742-6596/370/1/012009.
[50] G. Håkansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, W.-D. Münz, Microstructures of TiN films grown by various physical vapour deposition techniques, Surf. Coat. Technol. 48 (1991) 51–67. doi:10.1016/0257-8972(91)90128-J.
[51] A. Anders, Energetic deposition using filtered cathodic arc plasmas, Vacuum. 67 (2002) 673–686. doi:10.1016/S0042-207X(02)00260-9.
[52] A.P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, I. Petrov, High power pulsed magnetron sputtered CrN x films, Surf. Coat. Technol. 163 (2003) 267–272.
[53] C. Reinhard, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, CrN/NbN superlattice structured coatings with enhanced corrosion resistance achieved by high power impulse magnetron sputtering interface pre-treatment, Thin Solid Films. 515 (2007) 3685–3692. doi:10.1016/j.tsf.2006.11.014.
[54] M. Lattemann, A.P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P. å. O. Persson, U. Helmersson, Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6495–6499. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.082.
[55] A. Guillaumot, Etude d'une décharge hipims pour l'optimisation de l'adhérence et la croissance de nitrures de metaux de transition, phdthesis, Université de Technologie de

Belfort-Montbeliard, 2009. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00599055/document (accessed October 9, 2015).

Chapitre V :

Dépôt d'oxydes et d'oxynitrures de nickel



Sommaire

V.1. Introduction **126**

V.2. Oxyde de nickel ($Ni_{1-X}O$) **126**

V.2.1. Point de fonctionnement 126
V.2.2. Caractérisation structurale 131
V.2.3. Morphologie de cross-section et de surface 132
V.2.4. Environnement chimique et structure électronique 135
V.2.5. Propriétés optiques 143
V.2.6. Structure de bande 146
V.2.7. Propriétés électriques 148
V.2.8. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 150
V.2.9. Conclusion partielle 150

V.3. Influence de l'azote sur le NiO **151**

V.3.1. Conditions expérimentales de l'étude 151
V.3.2. Analyse de la décharge 152
V.3.3. Composition chimique 154
V.3.4. Morphologie de cross-section et de surface 156
V.3.5. Propriétés électriques 157
V.3.6. Propriétés mécanique 159
V.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 159
V.3.8. Conclusion partielle 161

V.4. Conclusion générale **161**

V.5. Références **162**

V.1. Introduction

D'après l'étude bibliographie, les oxydes présentent des propriétés intrinsèques très intéressantes pour les applications visées. En effet, la couche d'oxyde peut permettre de ralentir la dissolution du métal en réduisant la vitesse de diffusion de ces électrons à travers le revêtement. Mais pour cela, le revêtement doit posséder un caractère d'isolant électrique.

La première partie du chapitre se focalise sur l'étude des propriétés intrinsèques (morphologiques, structurales, optiques, électriques) d'un revêtement à base d'oxyde de nickel élaboré dans un mélange Ar/O_2. L'objectif de cette partie est de parvenir à contrôler les propriétés électriques de la couche d'oxyde en modulant sa stœchiométrie. Au terme de l'étude, nous confronterons sa réponse électrochimique à celle d'un revêtement métallique.

La seconde partie du chapitre est dédiée à l'étude de l'oxynitrure de nickel et s'efforce de trouver un compromis intéressant entre les propriétés intrinsèques des nitrures et des oxydes en étudiant l'impact du rapport oxygène/azote sur les propriétés mécaniques et électriques d'un tel revêtement.

V.2. Oxyde de nickel ($Ni_{1-X}O$)

V.2.1. Point de fonctionnement

Tous les dépôts proposés dans cette section ont été réalisés dans le réacteur 1 avec une alimentation DC. Les conditions expérimentales sont rappelées dans le Tableau V-1. La cible utilisée est en nickel. Le substrat a été mis au potentiel flottant et aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué durant la procédure de déposition. Préalablement aux dépôts, un processus de nettoyage de la cible a été appliqué pendant une durée de 5 minutes afin d'éliminer les possibles contaminants en surface.

	Puissance (Watts)	Pression de travail (Pa)	Distance inter-électrode (cm)
Conditions	**100**	**0,67**	**4**

Tableau V-1 : Conditions expérimentales.

L'atmosphère de l'enceinte est composée d'un gaz noble d'argon (Ar) et d'un gaz réactif de dioxygène (O_2). Le débit d'argon a été fixé à 10 sccm tandis que celui du dioxygène a évolué de 0 à 4 sccm, ce qui représente un pourcentage total ($\% O_2 = \frac{d_{O_2}}{(d_{O_2}+d_{Ar})} * 100$) d'environ 30 %.

La maitrise du procédé de pulvérisation magnétron réactive passe par la mise en évidence du régime d'empoisonnement de la cible. Celui-ci peut être mis en évidence par des variations de différents paramètres du procédé : la pression totale des gaz mesurée par simple lecture d'une jauge capacitive avec et sans décharge (Figure V.1.(a)), la tension de décharge (Figure V.1.(b)) et l'intensité de l'émission optique des espèces (nickel et oxygène) présentes

dans le plasma (Figure V.1.(c)). Concernant ce dernier paramètre, les intensités des raies respectives du nickel et de l'oxygène ont été normalisées à celle de l'argon atomique (λ_{Ar^0} = 750.4 nm). La Figure V.1 présente l'évolution de ces paramètres en fonction du pourcentage total de dioxygène introduit dans le réacteur. Le gaz réactif a été introduit de façon croissante avec un pas de 0,1 sccm. Le mode de régulation de l'alimentation DC est un mode en puissance où l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif a pour conséquence une évolution simultanée et dans un sens opposé de la tension et du courant de décharge, afin de conserver une puissance moyenne constante.

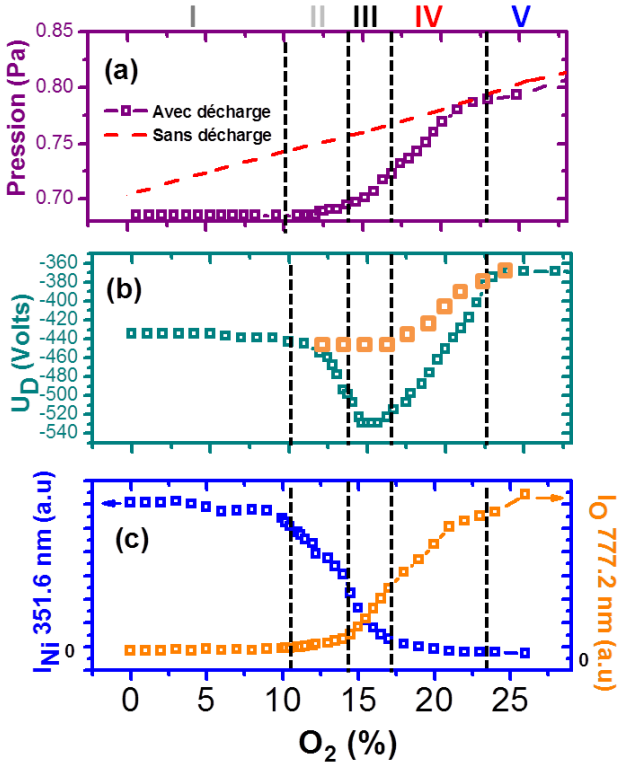


Figure V.1 : Influence du pourcentage totale en dioxygène sur : (a) pression totale, (b) la tension de décharge et (c) intensité de l'émission de la raie du nickel et de l'oxygène atomique.

Nous avons choisi de suivre l'évolution de la tension de décharge (U_D) en fonction du pourcentage d'oxygène car il s'agit d'un signal représentatif de l'état de surface de la cathode, c'est donc un outil de diagnostic précieux qu'il est possible d'utiliser lors d'un procédé réactif [1–3].

A partir de cette figure, il est possible d'extraire cinq états différents du processus de pulvérisation, décrits par des zones numérotées avec des lettres romaines de I à V.

La zone I ($0 < \%O_2 < 10$) est caractérisée par un régime de pulvérisation élémentaire où la pression totale, la tension de décharge et l'intensité de la raie de l'oxygène n'évolue pas. La pression totale dans l'enceinte pendant la décharge est inférieure à celle hors décharge ce qui indique une forte consommation du gaz réactif par les parois de l'enceinte (Q_{paroi}), le substrat ($Q_{substrat}$) et par le système de pompage ($Q_{pompage}$). Une autre partie du gaz peut se dissocier à travers le plasma pour ensuite venir réagir avec la surface de la cible (Q_{cible}).

Néanmoins, sa densité dans le plasma étant très faible, son intensité mesurée par émission optique et sa réactivité avec la cible est quasi nulle. Dans ces conditions, l'état de surface de la cible et la pulvérisation du nickel restent inchangés, l'intensité mesurée pour la raie du nickel demeure très élevée.

La zone II ($10 < \%O_2 < 13$) est caractérisée par une instabilité de la tension de décharge. La densité de l'oxygène atomique commence à devenir suffisamment importante pour entamer un début de processus d'oxydation au niveau de la cible et à obtenir un temps de résidence dans le plasma susceptible d'être excité par les électrons. Ceci conduit à une élévation de la pression totale et de l'intensité de la raie de l'oxygène atomique. Dans un même temps, l'extrême surface de la cible n'est plus complètement métallique, le processus d'oxydation de la cible se fait principalement par chimisorption [4,5], ce qui est confirmé par une diminution de l'émission du nickel atomique. Ce début d'oxydation s'accompagne d'une réduction du courant de décharge (230 à 200 mA). Dans ces conditions, et afin de maintenir une puissance moyenne constante, la tension de décharge augmente (en valeur absolue). Cette diminution du courant peut provenir d'une augmentation de la résistivité du composé intermédiaire ou de la réduction du rendement de l'émission d'électrons secondaire (γ_e), notamment pour le cas de composés suboxydes ou d'atomes d'oxygène isolés et incorporés avec un atome de nickel [6,7].

La zone III ($13 < \%O_2 < 17$) est définie par une tension de décharge très élevée et constante (-520 volts). A. Karpinski [8] et D-T. Nguyen [9] ont démontré que ce régime de pulvérisation est caractérisé par un équilibre entre le taux d'érosion de la cible et la formation de la couche d'oxyde. De plus, les couches d'oxydes élaborées dans ces conditions sont proches d'un oxyde de nickel stœchiométrique (NiO) avec X = 1 (X = $\frac{[O]}{[Ni]}$ avec [] mesurée par EDX). Dans ce cas, le débit d'oxygène est suffisant pour oxyder toutes les surfaces du réacteur y compris l'extrême surface de la cible. La pression totale augmente avec une pente plus importante tout comme l'intensité de la raie atomique de l'oxygène. Inversement, la raie du nickel décroît avec une pente similaire.

La zone IV ($17 < \%O_2 < 23$) est définie par une saturation de la consommation du gaz réactif au sein du réacteur, notamment sur les parois. La pression totale augmente linéairement avec la pression partielle en oxygène (Figure V.1.(a)) tout comme l'intensité de la raie de l'oxygène qui domine celle de l'espèce métallique. Pour un pourcentage en oxygène de 20 %, la pression totale en cours de décharge est similaire à celle lorsque le plasma est atteint. Dans un même temps, la cible est complètement oxydée, la pulvérisation du nickel est moins efficace et l'intensité de cette espèce diminue brutalement jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro. La diminution (en valeur absolue) de la tension de décharge s'accompagne d'une augmentation du courant de décharge (de 180 à 250 mA). Cette évolution est couramment observée dans les traités de pulvérisation réactive [1,10,11]. Elle est généralement interprétée par la présence d'un rendement d'émission d'électron secondaire en régime oxydé supérieur à celui en régime métallique. Plus récemment, D. Depla et al [6] ont démontré que ce rendement était par ailleurs influencé par le degré d'oxydation du composé formé à l'extrême surface de la cible. Selon l'état de l'oxyde formé et sous sollicitation d'un

bombardement ionique, la couche peut se réduire et induire un rendement d'émission d'électrons secondaire inférieur à celui obtenu dans le régime métallique, ce qui est le cas pour la zone II et III. Au contraire, pour un composé riche en oxygène, le bombardement n'aura aucun effet et le rendement tendra à devenir supérieur, ce qui est en parfait accord avec l'allure de la tension de décharge. A notre connaissance, cette sensibilité du rendement γ_e avec la pression partielle en oxygène n'a encore jamais été retrouvée sur une autre nature de cible. L'allure dite « normale » de la tension de décharge est représentée par la courbe en orange (Figure V.1.(b)).

Enfin, la zone V ($23 < \%O_2 < \infty$) est caractérisée par une tension de décharge stable à une valeur de -373 Volts. La cible est complètement oxydée et le rendement d'émission d'électrons secondaires est dorénavant constant. On peut remarquer que la pression totale (Figure V.1.(a)) mesurée pendant la décharge est similaire à celle obtenue en absence de décharge. Ce comportement confirme de l'hypothèse d'un débit de gaz réactif suffisamment important pour contrebalancer la consommation du gaz réactif par les parois du réacteur.

Dans cette étude, les paramètres de la décharge nous ont révélé avec précision la transition entre un régime métallique et un régime où la cible est entièrement oxydée ou régime d'empoisonnement. Pour le confirmer, plusieurs dépôts ont été élaborés sur un substrat de silicium (100) dans les cinq zones précédemment décrites. La Figure V.2 présente l'évolution de la vitesse de dépôt et de la stœchiométrie des couches en fonction du pourcentage total en dioxygène ($Ni_{1-X}O$). La composition chimique est obtenue par EDX sur des dépôts de 1 µm et avec une tension d'accélération de 5 keV. Pour une meilleure lecture des zones, la tension de décharge a été implantée dans la figure.

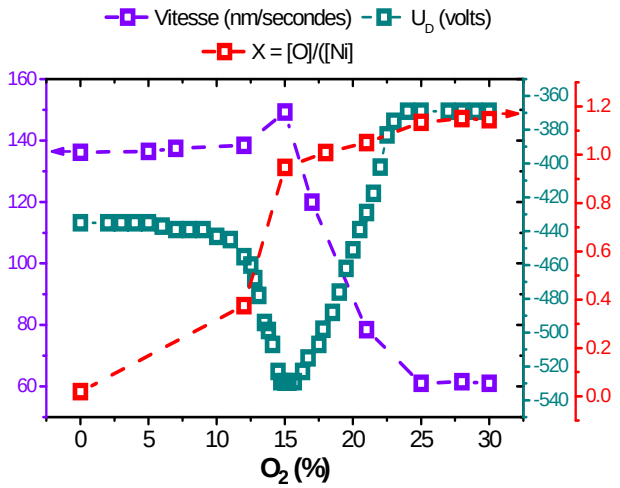


Figure V.2 : Influence du pourcentage total en dioxygène sur la vitesse de dépôt et la stœchiométrie (X) des films élaborés.

Le premier constat est que la vitesse de dépôt est proportionnelle à la tension de décharge, la vitesse de dépôt atteint un pic à 15 % d'oxygène puis décroît fortement jusqu'à se stabiliser à une valeur de 60 nm/minutes. Or, le rendement de pulvérisation est dépendant de l'énergie des ions incidents ($R_p \propto \varepsilon_{max}$) qui est lui-même dépendant de la tension décharge

($\varepsilon_{max} = q.U_D$). Ainsi, l'augmentation (réduction) de la tension de décharge entrainera une augmentation (réduction) de la vitesse de dépôt. Ce résultat est cohérent avec les tendances obtenues dans les précédentes études [8,9]. En outre, il est important de mentionner que la vitesse de dépôt peut aussi être en partie influencée par le courant de décharge. En effet, ce dernier paramètre conditionne le nombre d'ions bombardant la surface de la cathode par unité de temps.

Concernant la composition chimique, au sein de la zone I, la proportion d'oxygène augmente linéairement avec la pression partielle en oxygène et évolue de 0 à 0,32 entre 0 et 13 % de dioxygène. Or, dans ces conditions, l'émission optique n'a révélé aucune présence de l'oxygène atomique dans le plasma. Cette disparité peut s'expliquer par un mécanisme d'absorption d'oxygène par chimisorption sur le film en croissance [12]. La zone II est caractérisé par un démarrage de l'oxydation de la cible, les espèces à venir se déposer à la surface du film en croissance sont à la fois de nature métallique (Ni) et composées (Ni et O). La proportion en oxygène dans le film croît linéairement pour atteindre l'unité dans la zone III. Ce moment coïncide exactement avec le pic de tension de décharge et la vitesse de dépôt. Au-delà, les couches élaborées sont sur-stœchiométrique en oxygène, dont le rapport X se stabilise à une valeur de 1,14 dans la zone V. Cette sur-stœchiométrie peut s'expliquer par l'association d'une faible vitesse de déposition et d'une concentration élevée en oxygène dans le réacteur.

Ainsi, l'analyse de la vitesse de dépôt et de la composition chimique a permis de mettre en évidence l'influence de la chimisorption de l'oxygène sur le substrat. Cette analyse du matériau associée à celle des paramètres de la décharge montre la bonne synergie qui peut exister entre le diagnostic plasma et la caractérisation du matériau. A partir de ces résultats, nous sommes dorénavant capable de déterminer avec précision le passage d'un revêtement métallique à celui composé d'oxyde de nickel stœchiométrique et sur-stœchiométrique en oxygène. Dans la suite de l'étude, nous allons analyser l'évolution des propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques de revêtements élaborés selon cinq conditions expérimentales, représentatives des cinq zones (Figure V.3). Pour la suite de l'étude, l'épaisseur des revêtements a été fixée à 500 nm.

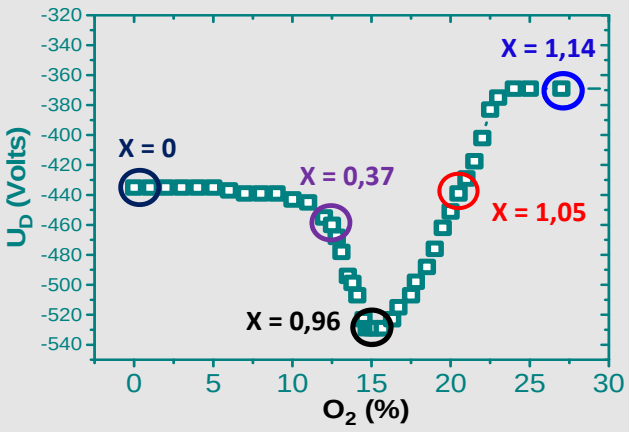


Figure V.3 : Sélection des points d'études

V.2.2. Caractérisation structurale

La Figure V.4.(a) présente les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons déposés sur verre en fonction de la teneur en oxygène (X = 0 à 1,14). Quelle que soit la composition chimique, tous les revêtements sont de nature poly-cristalline avec une structure cubique à face centrée de type NaCl (Ni : fiche JCPDS- 04-050 et NiO : fiche JCPDS - 89-7130).

Pour une teneur en oxygène comprise entre 0 et 0,37, les couches sont purement métalliques et préférentiellement orientées (111). La structure cristallographique des films déposés à une teneur en oxygène de 0,37 évolue vers un mélange de deux phases : Ni et NiO, avec notamment une orientation préférentielle (111) pour le NiO. La Figure V.4.(b) représente un zoom du pic de diffraction à un angle de 45°, il est composé de deux contributions : Ni (111) et NiO (200). Un résultat similaire a été obtenu par A. Karpinski [8] qui a suggéré la présence de grains métalliques dans une matrice de NiO.

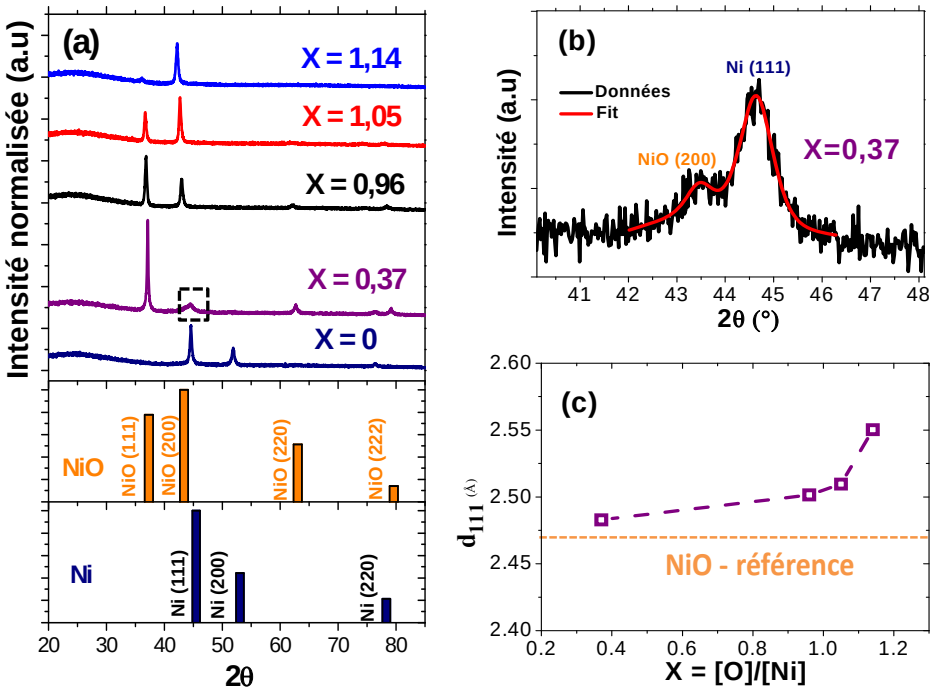


Figure V.4 : (a) Diagrammes DRX de revêtements en fonction de la composition chimique, (b) localisation du pic (111) pour le film déposé à une teneur en oxygène X = 0,37 et (c) évolution de la distance interatomique selon l'orientation (111).

Au-delà, seule subsiste la phase d'oxyde de nickel avec par ailleurs une transition de l'orientation préférentielle de (111) (2θ ≈ 37,09°) à (200) (2θ ≈ 43,10°) en fonction de la teneur en oxygène. Ce changement d'orientation cristallographique a déjà été observé dans plusieurs études [1,11,13,14] et reste encore sujet à de nombreuses hypothèses. Néanmoins, il est évident que la texture des couches de NiO dépend de la teneur en oxygène.

D'autre part, on peut remarquer un déplacement du pic de diffraction vers de plus faibles angles en fonction de la teneur en oxygène (Figure V.4.(a)). Ce déplacement s'explique par une augmentation de la distance interatomique des couches d'oxyde de nickel (X = 0,37 à 1,14) (Figure V.4.(c)). Pour information, les calculs selon la relation de Bragg ont été tous réalisés à partir du plan (111), cependant la tendance reste la même pour les plans (200). Cette expansion de la maille a été attribuée à la présence de contraintes induites par des défauts ponctuels de type lacune de nickel [15–19]. Ces défauts sont générés par l'excès d'oxygène présent dans les oxydes et sont définis par l'absence d'un atome. Pour respecter la neutralité électrique, la formation d'une lacune de nickel entraîne l'oxydation de trois ions Ni^{2+} en deux ions Ni^{3+}. Cependant, le rayon atomique de l'ion Ni^{3+} étant plus faible que celui de l'ion Ni^{2+} ($r_{Ni^{2+}} = 0{,}69$ Å et $r_{Ni^{3+}} = 0{,}56$ Å), la formation de lacune devrait au contraire entraîner une contraction de la maille. Malgré tout, W-L. Jang et al [15] et J-L. Yang et al [19] ont démontré qu'il pouvait exister une relation de proportionnalité entre la densité d'ions Ni^{3+} et l'augmentation de la distance interatomique. Il est probable que cette expansion du volume de la maille soit liée à la présence d'atomes (Ni ou O) en position interstitielles. Néanmoins, aucune étude n'a, pour l'heure, réussie à comprendre l'origine exacte de l'expansion de maille au sein des couches minces.

En conclusion, l'étude a permis de mettre en évidence d'une part la transition d'un matériau nickel à oxyde de nickel et d'autre part la présence d'un échantillon intermédiaire (X = 0,37) composé d'une matrice d'oxyde de nickel entourée par des clusters métalliques. De plus, l'étude semble suggérer la présence d'atomes métalliques et/ou oxygène en sites interstitiels et des défauts ponctuels.

V.2.3. Morphologie en coupe transverse et de surface

L'analyse de la morphologie des revêtements a été effectuée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure V.5). Les épaisseurs des revêtements observés sont comprises entre 400 et 750 nm.

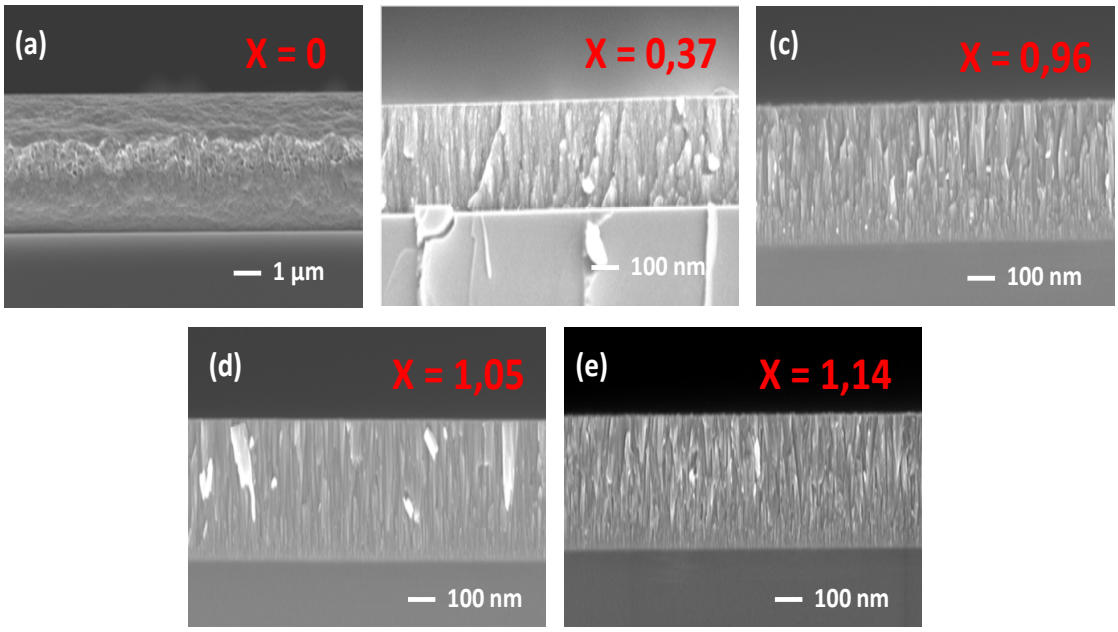


Figure V.5 : Images MEB de la tranche de films avec une teneur en oxygène variable ($0 < X < 1{,}14$).

Comme remarqué dans le précédent chapitre, le revêtement métallique possède un aspect très dense et dépourvu de colonnes (Figure V.5.(a)). A l'inverse, l'introduction d'oxygène tend à rendre la morphologie colonnaire. Le composé intermédiaire (X = 0,37) semble être composé d'un amas de grains de faibles dimensions (Figure V.5.(b)) tandis que les composés avec une unique phase d'oxyde de nickel sont constitués de colonnes denses de diamètre inférieur à la centaine de nanomètres. Cette morphologie suggère un mode de croissance mixte ou Stranski-Krastanov. A partir du diagramme de zones microstructurales proposé par Anders-Thornton et en considérant le fait que ces revêtements sont élaborés dans un plasma faiblement ionisé et sans chauffage intentionnel, on suggère la zone T comme la plus représentative de nos conditions.

L'analyse de la topographie de surface a été réalisée par un microscope à force atomique (AFM) en mode tapping (*Nanowizard II JPK*). pour des revêtements qui présentent une teneur en oxygène respective de 0, 0,96 et 1,14 (Figure V.6).

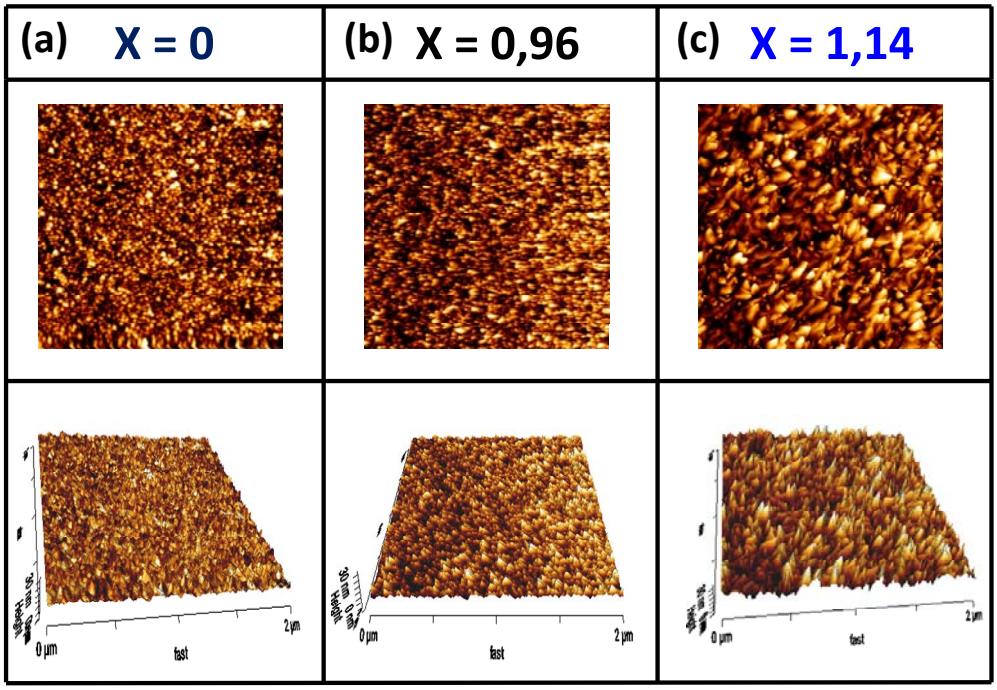


Figure V.6 : Images AFM 2D et 3D de la surface des trois échantillons avec une teneur en oxygène : (a) X = 0, (b) X = 0,96 et (c) X = 1,14

L'observation de la surface du revêtement métallique (X = 0) et de l'oxyde de nickel (X = 0,96) nous indique que les têtes de colonnes sont formées d'agrégats avec une valeur moyenne de rugosité (RMS : *Root Mean Square*) très faible, comprise entre 0,6 nm (X = 0) et 1,7 nm (X = 0,96). Concernant la couche sur-stœchiométrique en oxygène (X = 1,14), la surface est composée de grains facettés de forme pyramidale avec une valeur de rugosité de 4,6 nm.

En outre, nous avons mesuré la rugosité moyenne du lot en entier, les valeurs sont présentées sur la Figure V.7. On distingue très clairement deux régimes de croissance de

grains : le premier (I), pour 0 < X < 1, est caractérisé par une augmentation linéaire de la rugosité. Cependant, l'écart entre les deux maxima reste très faible, environ 1 nm. Le second régime (II), pour X > 1, est caractérisé par une pente plus raide. Ce changement de morphologie associé à une rugosité plus élevée est clairement le signe d'un échauffement local. Toutefois, aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué au cours de cette étude. Cette élévation de la température en conditions réactives Ar/O_2 a été confirmée plus récemment par des mesures de flux d'énergie au niveau du porte-substrat [20].

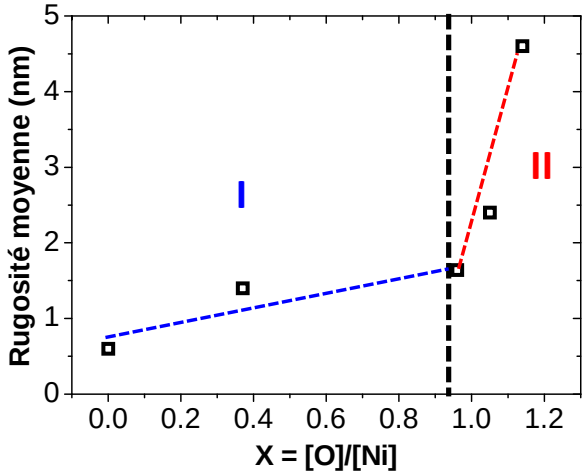


Figure V.7 : Evolution de la rugosité moyenne en fonction de la teneur en oxygène.

Pour rappel, l'énergie totale transférée à la surface du film dépend à la fois du flux et de l'énergie de l'espèce incidente. Cette dernière peut être influencée d'une part par la tension de décharge, qui est elle-même influencée par la pression partielle en oxygène et de l'autre par l'origine de l'espèce incidente. Selon l'auteur et en lien avec les travaux de P-A. Cormier [21], l'augmentation de la rugosité dans le régime I correspondrait à l'énergie transférée par la réaction d'oxydation du film métallique. Cette énergie n'étant pas très élevée, la rugosité du film n'augmente pas fortement. Concernant le régime II, les auteurs suggèrent que la variation importante de rugosité serait induite par l'action conjointe d'une réaction d'oxydation à la surface du revêtement et d'un bombardement d'ions négatifs O^-. Ces ions, formés à la lisière de la gaine cathodique négative, sont repoussés avec une énergie cinétique proche de la tension de décharge ($\varepsilon_{max} = q.U_D$) et peuvent transférer une partie de leur énergie au film en croissance. Cette hypothèse semble être en accord avec les résultats obtenus par Andersson [22] et Snyders [23] qui ont tous deux démontré la présence d'une densité en ions négatifs plus importante pour une pression partielle en oxygène élevée.

Dernièrement, à partir de mesures *in-situ* de la contrainte résiduelle corrélées à un modèle théorique, H.Z. Yu et al [12] ont révélé que l'adsorption de l'oxygène à la surface des films de nickel provoquait l'apparition de contraintes compressives, induites par l'incorporation d'oxygène dans les joints de grains. Les conclusions de leur étude sont présentées sur la Figure V.8.(a). Ce résultat pourrait appuyer le mécanisme d'oxydation de la région I. Nous avons donc souhaité mesurer l'impact de la pression partielle en oxygène sur les contraintes résiduelles de nos couches. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de rayon

de courbure décrite dans le chapitre III. Les résultats sont présentés sur la Figure V.8.(b) et montrent qu'effectivement, pour des valeurs de X < 1 on a une augmentation linéaire de la contrainte en fonction de X. Par contre, pour X > 1 on observe une relaxation de la contrainte qui peut s'expliquée par le bombardement ionique de la couche en formation par les ions négatifs. Le degré de relaxation des contraintes étant fonction de l'énergie et du flux des ions incidents [24].

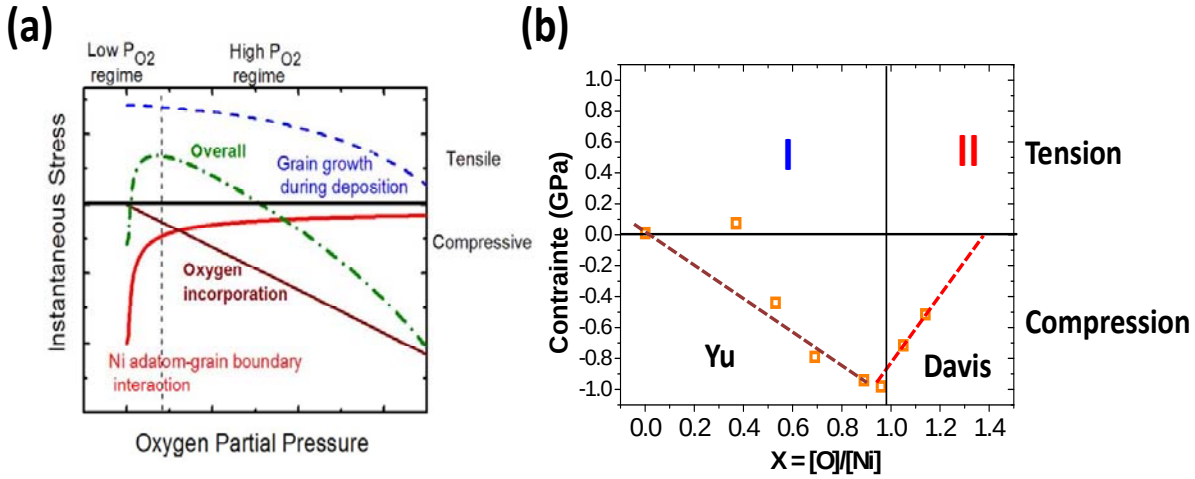


Figure V.8 : (a) tendance de la contrainte résiduelle en fonction de la pression partielle en oxygène [12], (b) évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la pression partielle en oxygène.

Les observations des tranches par MEB ont révélé le passage vers une morphologie colonnaire au moment où apparaît la phase d'oxyde de nickel. De plus, l'analyse de la rugosité de surface a mis en évidence deux régimes de croissance. Dans le régime I, les films sont peu rugueux et les mesures de contraintes résiduelles en fonction de la pression partielle d'oxygène montrent que l'on a bien une réaction d'oxydation du film métallique. Le régime II est caractérisé par des films rugueux et par une relaxation des contraintes induite par le bombardement d'ions O^-.

V.2.4. Environnement chimique et structure électronique

V.2.4.1. Environnement chimique

L'environnement chimique des couches minces a été analysé par spectroscopie de photoélectrons des rayons X (XPS). Ces couches ont été déposées sur un substrat de silicium. Nous n'avons pas réalisé de décapage avant analyse car il a été démontré dans le cas de certains oxydes (NiO, TiO_2, WO_3) que son utilisation pouvait entraîner une réduction de ceux-ci [25–27].

La première étape dans cette partie consiste à analyser les espèces chimiques en présence. Pour cela, on réalise l'acquisition d'un spectre large sur une gamme en énergie de 1200 à -5 eV. La Figure V.9 présente le spectre large de l'extrême surface de l'échantillon métallique (X = 0) et sur-stœchiométrique en oxygène (X = 1,14). Quelle que soit la

composition chimique, la surface se compose de trois éléments chimiques : le carbone C_{1s} (292-272 eV), l'oxygène O_{1s} (537 – 522 eV) et le nickel Ni_{2p} (887 – 845 eV).

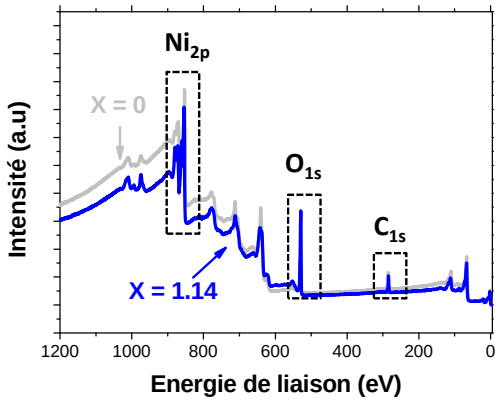


Figure V.9 : Spectre large des couches minces avec une teneur en oxygène respective de 0 et 1,14.

A cause de la présence d'une couche de pollution à la surface des revêtements, il n'a pas été possible d'extraire de ces spectres la composition chimique des revêtements de NiO. De plus, l'analyse du spectre de zone du carbone C_{1s} n'a pas révélé de signature de la liaison Ni-C. La Figure V.10.(a) à (f) présente le spectre de cœur de l'oxygène O_{1s}.

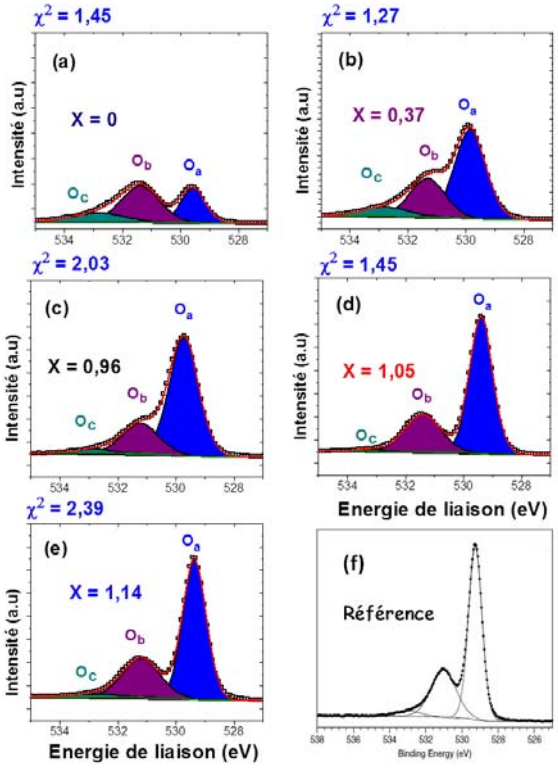


Figure V.10 : Spectres de zones de l'oxygène O_{1s} en fonction de la composition chimique.

Cette figure se compose des spectres expérimentaux et leurs modèles associés ainsi qu'un spectre de référence issus des travaux de M.C. Biesinger [28]. Pour la représentation des résultats, le tracé du spectre expérimental est réalisé avec des carrés noirs tandis que le trait rouge correspond à l'enveloppe du spectre simulé à partir des différentes composantes. Pour information, les couleurs présentes sur les figures utilisées à des fins purement esthétiques, elles ne représentent pas d'association de groupement chimiques. Le détail des paramètres de modélisation de tous les spectres de cœur présentés dans cette partie est disponible dans l'annexe B.

Selon Biesinger, le spectre de l'oxygène peut être modélisé par trois composantes : la première (O_a) est située à 529,3 ($\pm$0,4 eV) et est attribuée aux anions O^{2-} présents au sein de la liaison Ni-O. L'intensité et la position de ce pic semble évoluer en fonction de la teneur en oxygène. Pour une teneur en oxygène égale ou supérieure à 0,37, la contribution du pic devient majoritaire par rapport aux deux autres (environ 60-70 %), ce qui laisse suggérer que les atomes d'oxygènes sont préférentiellement liés aux atomes de nickel. Ceci est en lien avec les résultats DRX. On constate aussi un décalage vers de plus faibles énergies (529,85 eV (X = 0,37) > 529,72 eV (X = 0,96) > 529,35 eV (X = 1,05) > 529,32 eV (X = 1,14)). Cette différence entre ces valeurs d'énergie de liaison en fonction de la composition chimique de ces couches est généralement attribuée à une modification de l'environnement chimique au sein de ces composés [29–32].

La seconde (O_b) et troisième composantes (O_c) localisées respectivement aux énergies de liaison 531,2 eV ($\pm$ 0,2 eV) et 532,8 eV ($\pm$ 0,3 eV) témoignent respectivement de la présence de groupements hydroxyde –OH ($Ni(OH)_2$ ou NiOOH) et d'impuretés de surface caractérisées par des groupements C=O. La présence de groupements hydroxyle en surface des revêtements peut s'expliquer simplement par la dissociation de la molécule d'eau. A la simple lecture des résultats de la Figure V.10, nous constatons que la contribution de chacune des trois composantes dans le spectre de l'oxygène O_{1s} évolue en fonction de la teneur en oxygène ce qui traduit d'un changement manifeste de l'environnement chimique de l'oxygène à l'extrême surface des revêtements.

A partir de ces modèles, il est dès lors possible de quantifier les composantes élémentaires de chacun des spectres expérimentaux. La Figure V.11 (a) et (b) présente respectivement l'évolution de la concentration de la composante O_a et O_b en fonction de la teneur en oxygène. On remarque que la contribution de la composante O_a atteint un pic pour une teneur en oxygène proche de la stœchiométrie (X = 0,96), puis au-delà diminue progressivement. De manière tout à fait surprenante, la contribution de la composante O_b augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur proche de 30 %. Un comportement similaire a d'ailleurs été observé par XPS sur des couches minces de NiO déficitaires en nickel et déposés par pulvérisation magnétron réactive [8] et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier sur des nanoparticules de ZnO déficitaires en zinc [33]. La diminution du nombre de liaisons M-O est généralement observée dans les oxydes sur-stœchiométriques en oxygène car la concentration en oxygène adsorbé à la surface du film en croissance prédomine par rapport à l'atome de nickel.

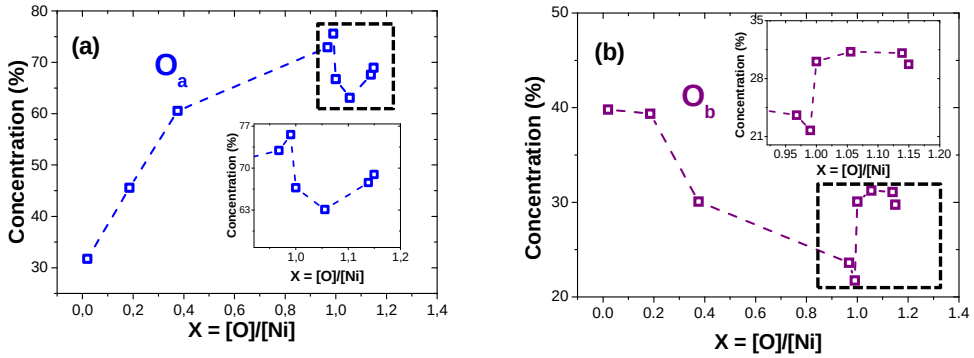


Figure V.11 : Evolution de la composante O_a et O_b en fonction de la teneur en oxygène

L'évolution de la contribution O_a pour une teneur en oxygène comprise entre 1 et 1,2 est donc cohérente à la formation d'un oxyde de nickel déficitaire en nickel. Or, d'un point de vue chimique, la compensation de la sous-stœchiométrie en nickel dans le nickel peut très bien être réalisée, en surface et en conditions ambiantes, avec le remplacement des oxygènes par des groupements hydroxyles de charge inférieurs, cela conduira à l'équilibre de charge suivant: $(Ni^{2+})_{1-x}(O^{2-})_{1-2x}(OH^{-})_{2x}$. Ces résultats laissent donc suggérer, dans le cas de couches de NiO déficitaires en nickel (X $>$ 1), la présence d'une structure bi-couche composée d'une couche « bulk » de NiO et d'une couche supérieure d'oxohydroxyde de nickel (NiO(OH)) dont la proportion augmente en fonction de la pression partielle en oxygène.

La Figure V.12 (a) à (f) présente respectivement les spectres expérimentaux du Ni_{2p} et leurs modèles associés ainsi qu'un spectre de référence issus des travaux de référence de M.C. Biesinger [28].

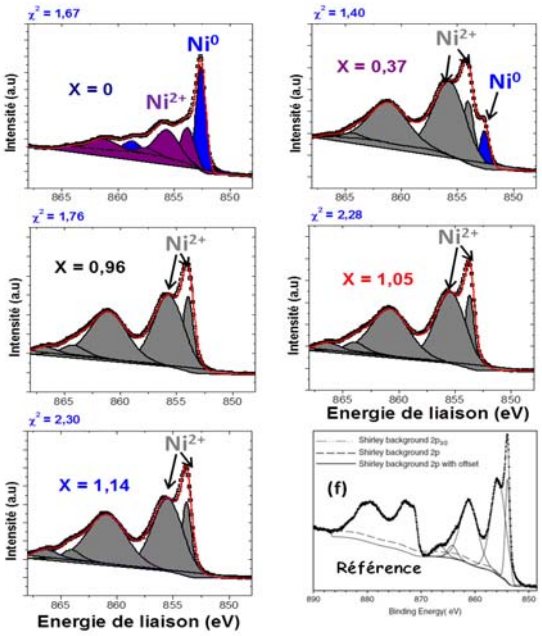


Figure V.12 : Spectres de zones du carbone Ni_{2p} en fonction de la composition chimique.

Le spectre du niveau de cœur pour l'échantillon métallique (X = 0) (Figure V.12.(a)) a été modélisé par deux contributions : le nickel élémentaire (51,9 %) et l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) (48,1 %). Ce dernier a été révélé par l'analyse conjointe des pics de cœur O_{1s} et C_{1s}.Le nickel métallique est modélisé par trois composantes [28,34] : la composante principale, située à 852,6 eV, représente l'état fondamental du nickel (Ni^0) [35]. Les deux autres composantes sont des pics satellites, situés à 856 eV et 858,2 eV [34]. Ces structures représentent des états excités induits par le processus de photoémission lui-même (interaction coulombienne suite à la création d'un trou) ou par des collisions inélastiques [35]. L'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) a été modélisé par six composantes [28]: trois composantes, localisées à 853,8, 855,6 et 857,5 eV, qui représentent un degré d'oxydation (+2) du nickel et trois autres (860,5, 861,3 et 864,0 eV) qui correspondent à des pics satellites. Le degré d'oxydation dans la couche métallique en surface est donc un mélange de $Ni^0 + Ni^{2+}$.

A partir des résultats obtenus dans l'analyse DRX qui révélaient la coexistence d'une phase d'oxyde de nickel avec du nickel élémentaire, le spectre expérimental de l'échantillon X = 0,37 a donc été modélisé par trois composantes du nickel élémentaire (18,0 %) et cinq composantes de l'oxyde de nickel (NiO) (82,0 %) (Figure V.12.(b)).

Dans le cas du NiO, la composante principale, située à 853,9 ($\pm 0{,}2$ eV), caractéristique du Ni^{2+}, résulte d'un transfert de charge ligand-métal qui a lieu simultanément au processus de photoionisation [35–39]. Elle est suivie par un épaulement à 855, 7 eV dont l'interprétation a été largement discutée [36,37,40–47]. En effet, cet épaulement a été de nombreuses fois assimilé à la photoémission d'un ion nickel avec un degré d'oxydation +3 [37,43]. Cependant, des modèles théoriques [36] appuyés par des résultats expérimentaux [26] ont révélé que ce pic était en fait celui d'un ion avec un degré d'oxydation +2 du nickel, le décalage vers des énergies plus élevées proviendrait simplement d'un transfert de charge d'un ligand d'un autre site octaédrique (*non-local screening*) [40,41,45]. Ces résultats ont ainsi pu contredire l'hypothèse de la présence de défaut du type Ni^{3+} à la surface de l'oxyde [44,48]. Le modèle se conclue par trois autres pics satellites situés à une énergie de liaison de 860,6, 864,0 et 866,3 eV [28,34,45]. De manière similaire à la couche métallique, le degré d'oxydation du nickel en surface dans l'échantillon X = 0,37 est un mélange Ni^0+Ni^{2+}.

Concernant la couche d'oxyde de nickel proche de la stœchiométrique (X = 0,96) (Figure V.12.(c)) et celles sur-stœchiométriques (X = 1,05 et 1,14) (Figure V.12.(d) et (e)). Il est intéressant à noter que la forme du spectre expérimental n'évolue plus à partir du moment où la phase d'oxyde de nickel est uniquement présente. Par conséquent, seules les composantes élémentaires de l'oxyde de nickel ont été appliquées. Le degré d'oxydation de ces couches en surface est donc Ni^{2+}.

La Figure V.12.(f) présente le spectre de zone du Ni_{2p} d'une poudre d'oxyde de nickel stœchiométrique issu de l'étude de référence de M.C. Biesinger [28]. Cette figure montre une excellente cohérence avec nos résultats et témoigne de la grande pureté de nos couches.

En conclusion, la transition de la phase nickel à oxyde de nickel a bien été confirmée par l'analyse respective des spectres du niveau de cœur du nickel Ni_{2p} et de l'oxygène O_{1s}.

Enfin, l'existence d'une valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+} tout comme la présence d'impuretés métalliques dans le cas des oxydes n'ont pas été mise en évidence.

V.2.4.2. Structure électronique

Parallèlement à l'analyse de l'environnement chimique, l'acquisition des spectres de la bande de valence a été réalisée pour chacun des échantillons. L'objectif de cette analyse est double : (1) évaluer l'impact du changement de la composition chimique sur la structure électronique et (2) extraire de ces spectres le haut de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi. Ces données seront par la suite réutilisées pour reconstruire le diagramme de bande des matériaux.

Avant de présenter les résultats, il nous a semblé important de rappeler quelques notions sur la structure électronique des matériaux étudiés. Ces notions sont reprises de l'article proposé par H.A.E. Hagelin-Weaver et al [25].

Le nickel est un métal de transition réputé pour ses propriétés magnétiques, notamment pour sa nature ferromagnétique. La quasi-totalité des propriétés physiques de ce métal sont dues à la présence d'orbitales 3d. A l'état fondamental, la configuration de l'atome de nickel est $3d^8\ 4s^2$, cependant dans le cas d'un solide, la présence des multiples niveaux d'énergie donne lieu à la création d'un continuum, avec, dans ce cas, une gamme d'énergies possibles pour l'électron. Ainsi, des calculs théoriques ont montré que l'état fondamental dans le nickel est un mélange de contributions à partir de $3d^{10}$, $3d^9\ 4s^1$ et $3d^8\ 4s^2$, avec un poids total de 15-30, 50-70 et 15-20%, respectivement [49–51]. Ce métal de transition est défini par la présence d'un chevauchement des orbitales 3d et 4s au niveau de Fermi. Le niveau de Fermi est donc situé au cœur de ces orbitales partiellement occupées par les électrons. La théorie des bandes attribue au nickel un comportement métallique de part la présence d'orbitales *d* partiellement remplies (Figure V.13.(a)).

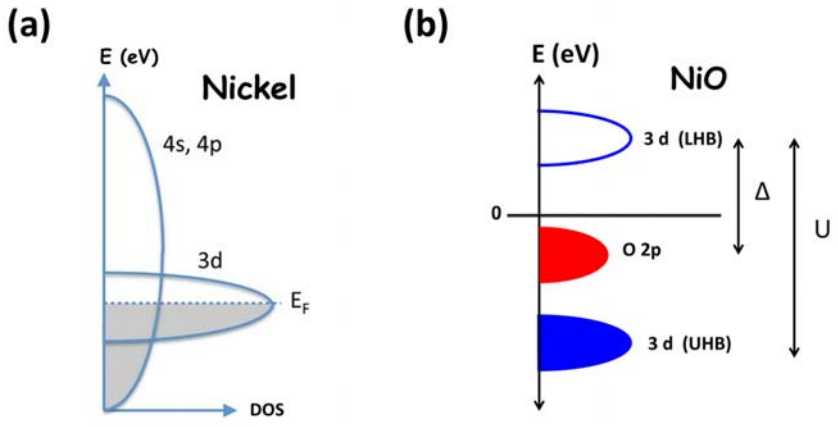


Figure V.13 : Structure de bande : (a) du Nickel et (b) de l'oxyde de nickel.

L'oxyde de nickel est un semi-conducteur où chaque ion Ni^{2+} est entouré par six ions O^{2-}, formant un octaèdre. A l'état isolé, l'atome de nickel possède une configuration fondamentale de $3d^8\ 4s^2$. Or, l'oxyde de nickel étant un arrangement d'ions Ni^{2+}, la bande 4s est dorénavant vide, la configuration du NiO s'écrit Ni $3d^8$ O $2p^6$ avec une bande pleine 2p

provenant des ions oxygènes O^{2-}. Le diagramme de bande du NiO se compose donc : (1) d'une bande de valence (BV) composée de l'orbitale occupée Ni 3d (8 électrons) et de l'orbitale pleine O 2p (6 électrons) et (2) d'une bande de conduction (BC) composée des orbitales vacantes Ni 3d, Ni 4s et Ni 4p [25]. La bande 3d étant à moitié remplie, la théorie de bande attribue à l'oxyde NiO un comportement métallique. Or, expérimentalement, l'oxyde de nickel est un semi-conducteur antiferromagnétique avec un gap électronique entre 3,4 – 4,0 eV [52,53].

L'origine de ce gap a été sujet à controverse. En effet, dans certains travaux, l'oxyde de nickel est décrit comme un isolant de type Mott-Hubbard [54], avec une séparation de l'orbitale 3d en une bande de Hubbard supérieur (LHB) (bas de la bande de conduction) et une bande de Hubbard inférieur (UHB) (haut de la bande de valence). La valeur du gap étant égale à l'énergie de répulsion ***U*** entre deux électrons de la même orbitale. Toutefois, d'autres études proposent de décrire l'oxyde de nickel comme un isolant à transfert de charge où l'origine du gap serait une transition O 2p vers Ni 3d (Δ). Il existe un dernier mécanisme qui suggère la combinaison des deux processus. On le qualifie d'isolant de Mott-Hubbard modifié (Figure V.13.(b)).

La Figure V.14 présente les spectres de la bande de valence des échantillons analysés. Ces spectres correspondent à une visualisation expérimentale de la densité des états occupés du matériau et sont donc susceptibles de révéler sa structure électronique.

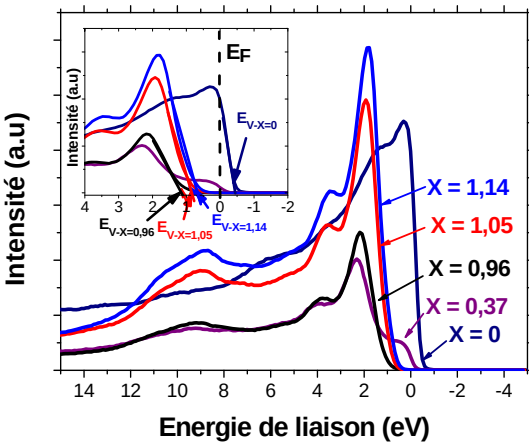


Figure V.14 : Spectres XPS correspondant aux bandes de valence des échantillons.

La densité d'état expérimentale du nickel (X = 0) se compose d'un pic à proximité du niveau de Fermi (0,3 eV) et d'un épaulement à 1,29 eV, attribué à l'orbitale 3d du nickel [55–57]. On peut également constater la chute du signal pour des valeurs en énergie négative (maximum à -0,5 eV), attribuée à la présence d'états occupés au niveau de Fermi (E_F = 0 eV) et au dessus. Le niveau de Fermi est donc situé dans la bande de valence, ce qui est caractéristique d'un matériau métallique.

Pour l'échantillon intermédiaire (X=0,37), la densité d'état expérimentale a plusieurs composantes attribuées à différents environnements chimiques. Tout d'abord, on remarque la

présence d'un épaulement aux faibles énergies dont la position est similaire à celle du pic observé précédemment, il peut donc être associé à l'ionisation des orbitales 3d du nickel. De plus, et comme pour le cas du nickel, le signal chute à des énergies négatives (maximum à -0,45 eV). Ces deux résultats témoignent d'un environnement métallique Ni-Ni à la surface de la couche. La région de plus haute énergie se compose d'un spectre identique à celui obtenu pour le NiO du niveau de cœur avec un pic principal suivi d'un épaulement et d'une dernière contribution plus large. En fait, la similitude dans la forme des spectres du niveau de cœur et de la bande de valence est bien connue [42]. Le pic principal ainsi que l'épaulement, situés respectivement à 2 eV et 4 eV, proviennent principalement de l'ionisation de l'orbitale occupé Ni 3d du NiO [25]. La structure large observée à 9 eV est attribuée à la présence d'un pic satellite. Aucun pic attribué à l'orbitale O 2p n'a été détecté dans cette étude, cela peut provenir d'une plus faible probabilité d'émission issue de l'orbitale de l'oxygène. La section efficace de photoionisation des orbitales Ni 3d étant nettement plus grande que celle des orbitales 2p des atomes d'oxygène, dans ces conditions d'analyses. Ces résultats confirment d'une part l'hybridation des orbitales de Ni et O et d'autre part la coexistence de deux états d'oxydation du nickel dans ce revêtement, respectivement Ni^0 et Ni^{2+}.

La densité d'état de l'oxyde de nickel stoechiométrique (X = 0,96) et sur-stoechiométrique (X = 1,05 et 1,14) semble être composée uniquement des orbitales occupées Ni 3d de l'ion Ni^{2+}. Cependant, la mesure de la position du maximum de la bande de valence a révélé d'une part l'absence d'états occupés au dessus du niveau de Fermi, ce qui est caractéristique d'un matériau isolant voire semi-conducteur, et d'autre part d'un décalage vers les faibles énergies de liaisons avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Ce dernier suggère que l'augmentation de la teneur en oxygène rapproche le niveau de Fermi du haut de la bande de valence. Cette remarque est cohérente avec l'hypothèse d'une augmentation de la présence de lacunes de nickel dans l'oxyde. En effet, la présence de ces défauts ponctuels peut induire l'apparition de niveaux discrets accepteurs d'électrons entre la bande de conduction et la bande de valence et ainsi rapprocher le niveau de Fermi de la bande de valence.

La Figure V.15 résume les valeurs des maxima de bandes de valences déduites des analyses XPS.

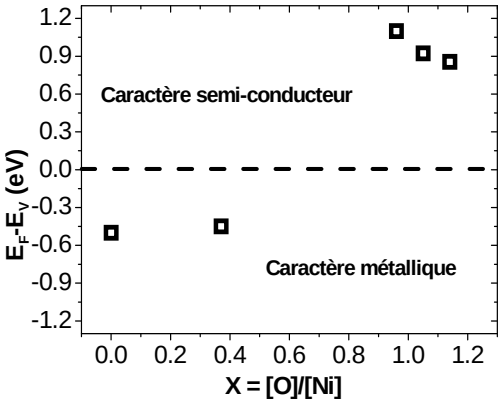


Figure V.15 : Evolution de la position de la bande de valence par rapport au niveau de fermi.

Comme attendu, les échantillons présentant une teneur en oxygène inférieure à 0,5 possèdent un caractère métallique avec un niveau de Fermi situé au cœur de l'orbitale Ni 3d du nickel Ni^0. Pour le NiO stœchiométrique et sur-stœchiométrique le niveau de Fermi est séparé de la bande de valence à des distances comprises entre 1,1 et 0,83 eV.

En admettant que tous nos oxydes possèdent une valeur de gap de 4 eV [52,53], la position théorique du minimum de la bande de conduction par rapport au niveau de fermi est comprise entre 2,8 et 3,17 eV. Ce résultat suggère que tous nos oxydes sont des semi-conducteurs de type p. Pour le confirmer, nous allons, à partir de mesures optiques, extraire la valeur du gap de nos couches et ensuite reconstruire la structure de bande des couches minces.

L'analyse de la densité d'état par XPS a révélé que les échantillons élaborés dans les zones I et II possèdent un comportement conducteur avec un niveau de Fermi compris dans la bande de valence. De l'autre, les revêtements d'oxydes de nickel avec une teneur en oxygène X ≥ 1 semble être tous des semi-conducteurs de type p.

V.2.5. Propriétés optiques

Pour cette analyse, les revêtements d'oxyde de nickel ($0{,}96 < X < 1{,}14$) ont été déposés sur des substrats de verre. L'analyse de la transmittance des échantillons a été réalisée avec un spectromètre UV-visible et proche infrarouge pour des longueurs d'ondes variant de 300 nm à 1200 nm. La Figure V.16.(a) présente les spectres expérimentaux de transmission obtenus pour les trois échantillons. La présence d'oscillations sur les spectres de transmission est liée au phénomène d'interférences constructives et destructives entre les interfaces substrat/film et film/air. L'amplitude et la largeur de ces oscillations dépendent de l'épaisseur, de la rugosité et de l'indice de réfraction des couches.

D'après les mesures, la couche stœchiométrique semble être la moins absorbante, avec un facteur de transmission maximal dans le visible de 80%. L'augmentation de la teneur en oxygène tend à diminuer l'efficacité des couches à transmettre la lumière, la transmission maximale diminuant vers une valeur proche de 30 %. Le facteur de transmission est donc influencé par la stœchiométrie du revêtement mais aussi par la cristallinité du revêtement, la taille des cristallites diminuant avec la teneur en oxygène. Ce constat est appuyé par la présence d'une couleur brun foncé pour des couches sur-stœchiométriques en oxygène. Dans la littérature, il est admis que l'origine de cette coloration proviendrait de la présence de lacunes de nickel responsables de la transformation d'ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+} au sein du réseau cristallin. Du fait de la présence de ces défauts, des niveaux d'énergie supplémentaires sont créés et certaines longueurs d'ondes peuvent être absorbées. Ces ions, responsables de la couleur brune du film, sont appelés 'centres colorés ». Cependant, une étude réalisée au sein de l'institut des matériaux a révélé une autre origine, beaucoup moins développée, qui est la présence d'une quantité importante d'impuretés métalliques dans l'oxyde [58]. Il n'est pas à exclure que des clusters de nickel métallique puissent être présents dans le matériau.

A partir de ces spectres, la largeur de la bande interdite de chacune des couches a été déterminée par extrapolation à 0 de la partie linéaire de la courbe $\chi^2 = f(E)$ avec $\chi = \alpha E$. Les

courbes sont placées sur la Figure V.16.(b). Elles suggèrent que la bande interdite de la couche stœchiométrique (3,63 eV) est légèrement supérieure à celles avec des teneurs en oxygène respectives de 1,05 (3,49 eV) et 1,14 (3,38 eV). Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature pour des films minces [59–62] et pour des cristaux [50,52].

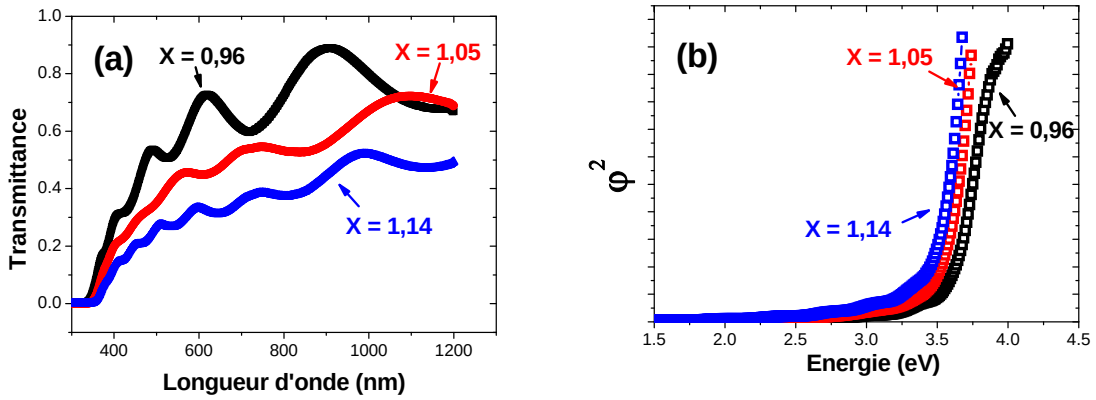


Figure V.16 : (a) Transmission optiques des films dans l'UV-Visible et proche infrarouge et (b) dépendance en énergie de χ^2.

Afin de confirmer ces résultats, les propriétés optiques de ces couches ont de nouveau été déterminées à partir de mesures par ellipsométrie spectroscopique. Pour cette analyse, les échantillons ont été déposés sur un substrat de silicium (100) et l'épaisseur a été fixée à 300 nm. Pour rappel, l'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon. Il est nécessaire d'utiliser un modèle pour décrire la réponse ellipsométrique d'un échantillon. Ce modèle se compose d'un modèle morphologique qui comprend les différentes strates entre le substrat et le film déposé et une loi de dispersion qui permet de caractériser la structure des matériaux utilisés. Dans cette étude et en se basant sur les résultats XPS, le modèle morphologique se compose d'une base comprenant du silicium avec un oxyde natif, suivie d'un gradient de couche d'oxyde de nickel (x 10) [63] et se termine par une couche supérieure, composée à 50% de NiO et à 50% de vide (Figure V.17.(a)). Cette dernière partie est généralement utilisée pour modéliser la rugosité de surface. L'utilisation d'un gradient de couche peut être remise en question dans le sens où les observations par MEB ne nous ont pas révélé la présence d'une inhomogénéité en épaisseur. Cependant les résultats obtenus avec un modèle de couche unique n'étant pas du tout satisfaisants ($\chi^2 > 100$). Par conséquent, l'utilisation d'un modèle de gradient de couche est préférable dans le cadre de cette étude.

Le logiciel DeltaPsi2 dispose d'une large bibliothèque de matériau comprenant les données respectives du silicium et de son oxyde, ainsi seuls les paramètres liés au NiO seront calculés. Pour cela, nous avons utilisé comme loi de dispersion le modèle de Tauc Lorentz, développé par Jellison et Modine [64]. Ce modèle permet de décrire la fonction diélectrique pour des matériaux amorphes et isolants ou semi-conducteurs basée sur un oscillateur de Lorentz et une densité d'états jointe de Tauc. Cette loi de dispersion comprend 5 variables (A le coefficient de Tauc, C la largeur du pic, E_g le gap optique, E_0 l'énergie centrale de

l'oscillateur et ε_∞la permittivité relative) dont les valeurs seront ajustées par un processus de minimisation afin que le spectre simulé puisse se superposer à celui obtenu expérimentalement. Dans le cas d'un modèle multicouche, la loi de dispersion est calculée en deux endroits, à l'interface film/surface et film/substrat. Les propriétés optiques de la couche étudiée sont donc définies par deux termes, top et down, respectivement.

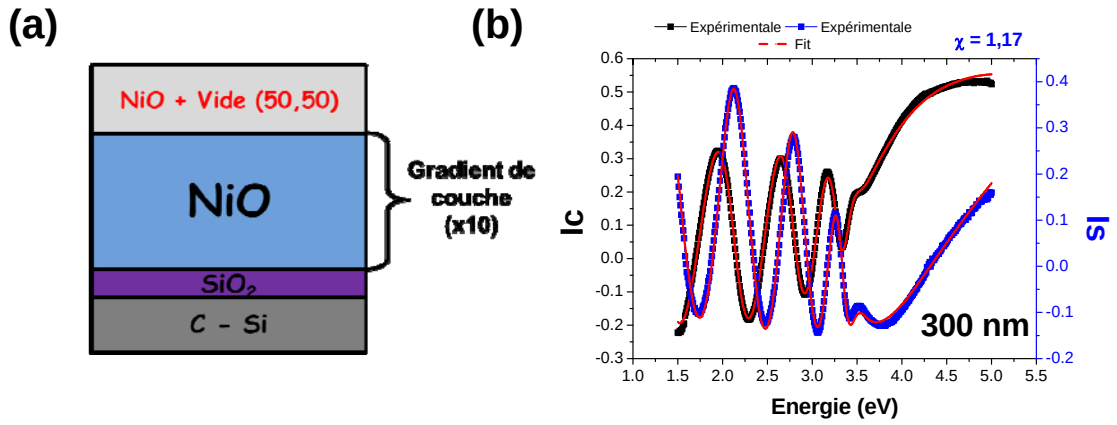


Figure V.17 : (a) Modèle morphologique et (b) comparaison données expérimentales et simulées avec un modèle de Tauc-Lorentz. Paramètres optimisés : Top : A = 263, C = 1.47, E_g = 3.24, E_0 = 3.70 et ε_∞= 3.53 ; Bottom : A = 19.14, C = 0.93, E_g = 0.46, E_0 = 4.65 et ε_∞= 4.31.

La Figure V.17. (b) présente un exemple de spectre simulé (trait plein) et expérimental (trait + symbole) pour une couche NiO (X = 1,05). La faible valeur de la fonction d'erreur (χ^2= 1,17) nous conforte sur le modèle utilisé. Tous les spectres expérimentaux pour les trois échantillons ont été simulés avec le même modèle ellipsométrique décrit précédemment. Les paramètres optiques, en l'occurrence le gap électronique et l'épaisseur des films, ont été extraits de ces simulations. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-2 et comparés à ceux obtenus par UV-visible. On constate que ce modèle est parfaitement adapté pour tous les dépôts, avec un facteur d'erreur proche de 1. De plus, les épaisseurs obtenues avec le modèle coïncident avec celles mesurées par MEB.

Echantillon	Epaisseur (nm)	$E_{g\text{-top}}$ (eV)	$E_{g\text{-down}}$ (eV)	E_g (UV-visible)	χ^2
X = 0,96	250	3,28	0,29	3,53	3,20
X = 1,05	283	3,24	0,47	3,50	1,17
X = 1,14	273	3,18	1,12	3,40	1,05

Tableau V-2 : Résumé des propriétés optiques de films de NiO obtenus par ellipsométrie.

Il est intéressant de noter que le résultat des simulations nous révèle la présence d'un gradient de gap électronique entre la surface du film et l'interface avec le substrat. En effet, au niveau de la surface, la couche possède un gap électronique proche de celui obtenu par UV-visible (dispersion de 8 %) et du NiO en général. A l'inverse, la couche à proximité du SiO_2 tend à avoir un gap électronique très faible, environ 1 eV. Cette inhomogénéité des propriétés

optiques au sein du film a déjà été observée pour un revêtement d'oxyde de nickel déposé par HiPIMS [63]. La tendance d'un abaissement du gap avec la teneur en oxygène se confirme également avec ces mesures.

Ainsi, les mesures optiques ont permis d'une part d'extraire des valeurs de band gap autour de 3,2 à 3,6 eV pour nos revêtements d'oxyde de nickel et d'autre part d'observer un abaissement du gap avec la teneur en oxygène. Ce comportement semble être induit par la présence d'une densité plus importante de centres colorés.

V.2.6. Structure de bande

Il est dorénavant possible de reconstruire la structure de bande des couches minces de NiO en fonction de la teneur en oxygène. En considérant le niveau de Fermi comme référence, la position énergétique du minimum de la bande de conduction est obtenue par la relation suivante :

$$E_{c-min} = E_{V-max} + E_g$$

Avec $E_{v\text{-}max}$ la position du maximum de la bande de valence et E_g le gap électronique. Le résultat est présenté par la Figure V.18.

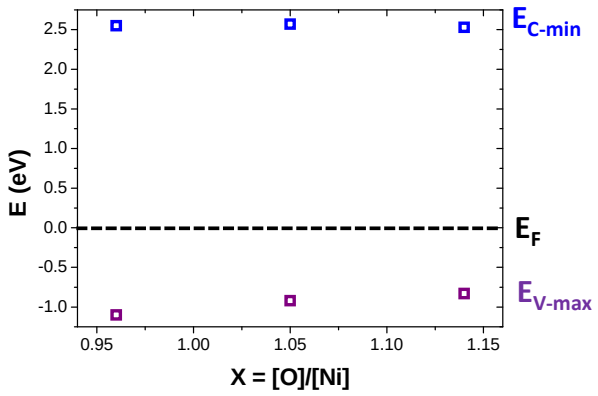


Figure V.18 : Illustration de la structure de bande du NiO en fonction de la teneur en oxygène

On peut remarquer que tous les revêtements d'oxyde de nickel sont des semi-conducteurs de type p avec un rapprochement du maximum de la bande de valence vers le niveau de Fermi pour les échantillons sur-stœchiométriques en oxygène. De plus, la position du minimum de la bande de conduction par rapport au niveau de Fermi reste pratiquement inchangée avec la stœchiométrie du composé ($2{,}53 < E_{c\text{-}min} < 2{,}57$ eV), ce qui est en bon accord avec l'hypothèse de la présence de niveaux discrets accepteurs d'électrons.

Ces mesures nous ont donc permis de confirmer le caractère de type p des oxydes élaborés par notre procédé. Cependant, l'étude par XPS n'a pas permis d'observer un signal caractéristique de la présence d'impuretés métalliques ou de valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+}. Cette absence peut s'expliquer par la très faible résolution spatiale de la technique et par un nombre de liaison trop faible pour être détecter. Après une étude bibliographique, de nombreuses

études font état de la présence d'une faible contribution ferromagnétique (FM) dans l'oxyde de nickel sur-stœchiométrique en oxygène. Or, l'oxyde de nickel est réputé pour son caractère antiferromagnétique (AF). L'origine de cette anomalie magnétique proviendrait d'un couplage d'échange entre l'oxyde de nickel massif (AF) et la présence d'impuretés et/ou de défauts ponctuels (FM) [65–71]. La mesure du moment magnétique peut donc se révéler être une moyen non conventionnel pour confirmer macroscopiquement ces éléments dans nos revêtements.

Pour cela, nous avons réalisé une campagne de mesure avec la collaboration de Christophe Payen de l'IMN. Les mesures de moments magnétiques ont été obtenues avec un magnétomètre à SQUID (*Quantum Design MPMSXL7*) sur un substrat de silicium. Préalablement aux mesures sur NiO, nous avons réalisé une mesure sur un échantillon de nickel dont la réponse magnétique est plus importante, le résultat est présenté sur la Figure V.19.(a). Comme attendu, on peut distinguer la réponse ferromagnétique attendue du nickel.

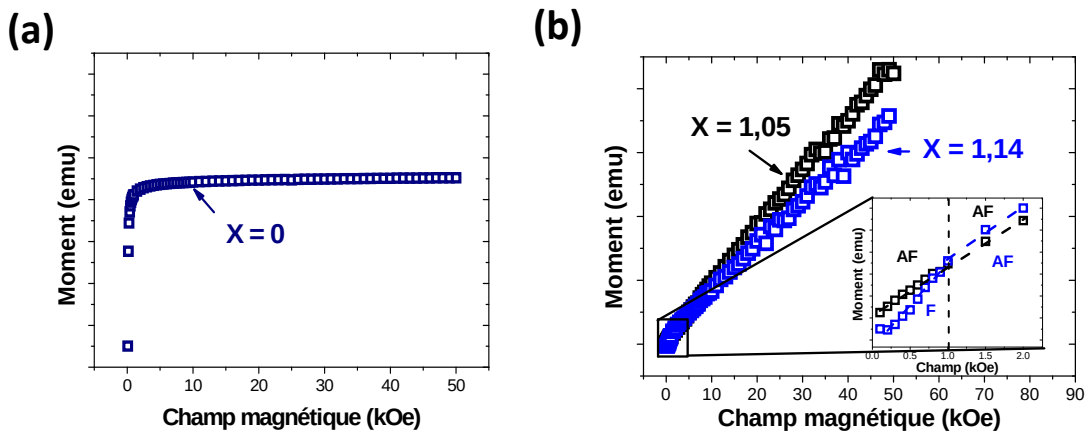


Figure V.19 : Moment magnétique du nickel (a) et de l'oxyde de nickel (b) à température ambiante.

Ce résultat confirme la possibilité de mesurer le moment magnétique d'un matériau élaboré sous forme d'une couche mince. L'opération a été répétée pour deux échantillons d'oxyde de nickel, stœchiométrique (X = 0,96) et sur-stœchiométrique (X = 1,14). La réponse magnétique des deux couches minces de NiO est présentée sur la Figure V.19.(b), le graphique présent sur le coin inférieur droit de la figure est un zoom de la région de faible champ magnétique (100 à 5 kOe). Au sein de cette région, on peut distinguer une disparité entre ces deux matériaux, l'oxyde de nickel sur-stœchiométrique affiche une très faible contribution ferromagnétique à l'inverse du NiO proche de la stœchiométrie, dont le comportement est celui attendu pour un NiO classique. Ce résultat confirme bien l'existence d'impuretés métalliques et/ou de défauts dans les composés sur-stœchiométriques en oxygène. Cependant, dans l'état actuel des choses, il n'est pas possible de discerner les contributions respectives de la valence mixte Ni^{2+}/Ni^{3+} et du nickel métallique dans cette anomalie. Pour la suite de ce chapitre, le terme impureté englobera dorénavant la notion de nickel métallique et de défauts ponctuels.

Ainsi, la reconstruction de la structure de bande a permis de confirmer le caractère de type p de l'ensemble des oxydes synthétisés. La comparaison des moments magnétiques a permis de révéler la présence de défauts ponctuels au sein des composés sur-stœchiométrique en oxygène.

V.2.7. Propriétés électriques

Nous allons dans cette partie présenter les résultats concernant le comportement électrique à l'échelle macroscopique (4 pointes) puis à l'échelle locale (AFM conducteur) en fonction de la teneur en oxygène. Pour les mesures quatre pointes, un substrat de verre a été employé tandis que pour les mesures par AFM il s'agit d'un substrat de silicium avec une barrière anti-diffusion à base de TiN. Comme observé sur la Figure V.20, la résistivité mesurée macroscopiquement obéit à deux tendances. Pour de faibles teneurs en oxygène ($0 < X < 1$), elle croît de façon exponentielle jusqu'à atteindre une valeur maximale de 10^6 Ω cm pour une condition proche de la stœchiométrie, soit 10 ordres de grandeur plus élevés que le nickel. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature où des valeurs de résistivité de l'ordre de $10^{7\text{-}8}$ Ω cm [72], 10^{13} Ω cm [73] ont été mesurées pour un cristal de NiO stœchiométrique.

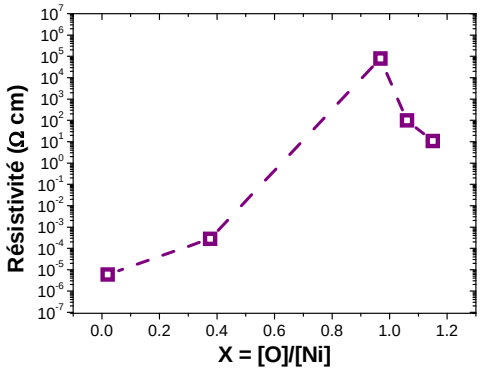


Figure V.20 : Evolution de la résistivité électrique à température ambiante en fonction de la teneur en oxygène.

Il est intéressant de remarquer que l'échantillon avec une teneur X = 0,37 possède une résistivité proche de celle d'un métal (environ 2 ordres de grandeur plus élevé que le nickel) malgré la forte présence de NiO dans le film (environ 82 % selon les mesures obtenues par XPS). On suppose que la quantité du nickel métallique (environ 18 %) présent dans la couche soit suffisante pour passer le seuil de percolation et ainsi augmenter grandement la conductivité électrique du revêtement.

Pour des teneurs en oxygène plus élevées ($X > 1$), la résistivité diminue d'environ cinq ordres de grandeurs pour atteindre une valeur de 12 Ω cm. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue pour un cristal de NiO sur-stœchiométrique en oxygène (10 Ω cm) [74]. Dans le cadre de cette étude, on suggère que ce comportement électrique est attribué principalement à l'abaissement du niveau de Fermi induit par une densité plus élevée de défauts ponctuels de type lacune de nickel au sein de la maille cristalline. Les mesures n'ayant

pas exclu sa présence, il faut garder à l'esprit que des impuretés métalliques Ni° peuvent aussi être présentes et influencer leurs conductivités électriques dans les couches d'oxydes.

En complément de ces acquisitions, nous avons analysé la caractéristique I-V locale des cinq échantillons à partir du mode conducteur du microscope à force atomique (AFM – *Nanoscope V de Bruker*). Cette mesure bénéficiant de la résolution spatiale de l'AFM, elle nous permet de sonder les propriétés électriques de l'extrême surface de nos couches. Les résultats sont reportés sur la Figure V.21. La caractéristique courant-tension du nickel est typique de celle d'un contact ohmique métal-métal (Figure V.21.(a)). A l'inverse, la caractéristique de tous les semi-conducteurs y compris pour l'échantillon intermédiaire (X = 0,37) est typique d'une diode Schottky (métal-semiconducteur). Dans nos conditions, la présence d'une fine couche de pollution ne modifie en rien la conductivité des échantillons, les porteurs de charges pouvant passer à travers celle-ci par effet tunnel [75]. Dans un dernier point, on remarque que le courant collecté par la pointe augmente avec le dopage du semi-conducteur, ce qui confirme les mesures précédentes.

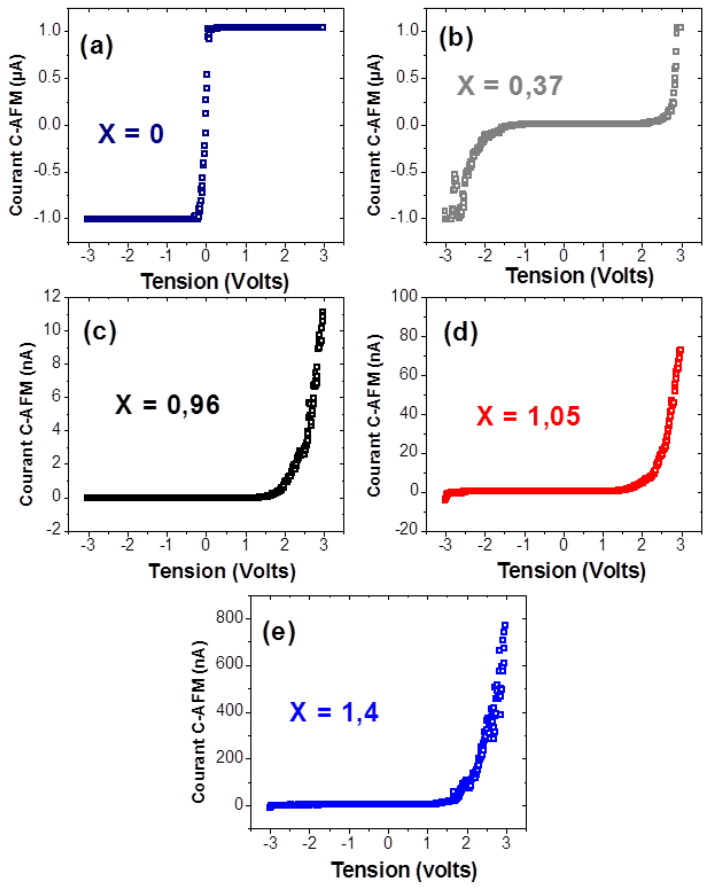


Figure V.21 : Caractéristiques I-V local sur des échantillons avec une teneur en oxygène de : (a) X = 0, (b) X = 0,37, (c) X = 0,96, (d) X = 1,05 et (e) X = 1,14, respectivement.

En ajustant la teneur en oxygène au sein du film, il est donc possible de moduler finement la concentration des porteurs de charges et de surcroît la conductivité électrique d'une couche mince d'oxyde de nickel. Ainsi, les mesures électriques ont

révélé la transition d'un NiO semi-conducteur de type p isolant à conducteur pour des couches sur-stœchiométrique en oxygène.

V.2.8. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré

Les mécanismes de corrosion sont intrinsèquement liés aux cinétiques de transfert de charges dans le revêtement. La résistivité du matériau représente sa capacité à s'opposer à la circulation de ce courant électrique. Par conséquent, le choix de l'oxyde de nickel stœchiométrique (10^6 Ω cm) a été préféré par rapport à celui de l'oxyde sur-stœchiométrique (10 Ω cm). Dans cette partie, nous avons étudié le comportement électrochimique de cet oxyde ainsi que celui du nickel dans un milieu chloré. Pour cela des courbes de polarisation stationnaires ont été tracées. La réponse de ces deux échantillons a été comparée à celle d'un substrat en acier nu. L'épaisseur des revêtements est fixée à 2 µm et le substrat utilisé est un verre d'ITO. La Figure V.22 présente les courbes de polarisation pour ces trois échantillons. Comme attendu, le courant de corrosion de l'oxyde de nickel est plus faible que celui du nickel ainsi que de l'acier nu. On remarque un décalage important du potentiel de corrosion vers des valeurs plus élevée (E_{corr} = -0,35 V/ECS) qui traduit d'un anoblissement des revêtements oxydés. Ces deux résultats nous confirment l'effet bénéfique des oxydes pour la réduction du transfert de charges dans les phénomènes de corrosion. De plus, on distingue un caractère plus noble du revêtement de nickel (E_{corr} = -0,74 V/ECS) par rapport au substrat d'acier (E_{corr} = -0,8 V/ECS). L'analyse de l'environnement chimique par XPS après immersion (non présenté ici) a confirmé une inertie chimique de l'oxyde de nickel dans le milieu considéré.

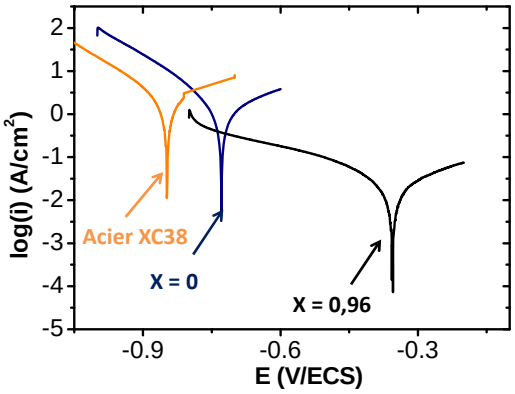


Figure V.22 : Courbes de polarisation de l'acier nu, du nickel (X = 0) et de l'oxyde de nickel (X = 0,96) dans une solution de NaCl (0,5M).

V.2.9. Conclusion partielle

Dans cette partie, l'influence du débit d'oxygène sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques, électriques et électrochimiques a été étudiée sur des films misent en forme par pulvérisation réactive DC. L'introduction progressive de l'oxygène permet de passer d'un revêtement métallique (Ni) à un revêtement biphasé (Ni et NiO) (% O_2 = 7) vers un matériau d'oxyde de nickel (NiO) (% O_2 ≥ 15). Cette transition est marquée par

l'apparition d'une morphologie colonnaire et de la formation d'un matériau semi-conducteur de type p dont la stœchiométrie et la densité des porteurs de charges évolue en fonction de la pression partielle en oxygène. Le revêtement métallique est caractérisé par une morphologie très dense et possède une réponse électrochimique en milieu salin plus noble que celle de l'acier. De l'autre, la forte résistivité intrinsèque du NiO stœchiométrique (10^7 Ω cm) permet à ce matériau de posséder a priori une résistance plus élevée vis-à-vis de la corrosion que le nickel et une bonne inertie chimique assurée par la couche de passivation native.

V.3. Influence de l'azote sur le NiO

Le principal inconvénient avec les matériaux oxydes provient principalement de leur faible dureté mécanique liée à la présence de liaison ionique faible. A l'inverse, les matériaux à base de nitrure possèdent un nombre de liaisons covalentes bien plus important, qui leur confère une dureté plus élevée [76]. Dans le but d'associer l'inertie chimique de l'oxyde à la dureté du nitrure, il apparaît judicieux d'étudier des matériaux intermédiaires entre l'oxyde et le nitrure.

V.3.1. Conditions expérimentales de l'étude

Dans cette étude, nous allons analyser l'impact de la présence simultanée du dioxygène O_2 et de l'azote N_2 sur les caractéristiques intrinsèques du revêtement et de la décharge. Ces deux gaz ont à priori une affinité identique à former un composé à l'extrême surface de la cible, ce qui tend à complexifier le procédé. Pour pallier ce problème, deux voies sont possibles : la première consiste à fixer pour un des deux gaz réactifs (ex : N_2), un débit constant (10 sccm) et à étudier l'effet de l'ajout du second gaz à débit variable (ex : O_2 avec $0 < P_{O_2} < 10\ sccm$). Dans ce cas la pression totale ($P_{totale} = P_{non-réactif}\ (10\ sccm) + P_{réactif}\ (variable)$) évolue en fonction de l'ajout du deuxième gaz réactif. En conséquence, le libre parcours moyen sera modifié ce qui peut induire des erreurs d'interprétation. La deuxième solution consiste à maintenir le débit de gaz réactif constant (ex : $P_{réactif}$ = 5 sccm) avec une variation du rapport $\frac{O_2}{N_2}$. C'est cette dernière que nous avons utilisé dans cette étude.

Tous les dépôts proposés dans cette section ont été réalisés dans le réacteur 1. Les conditions expérimentales pour la synthèse d'oxynitrure de nickel par le procédé DC sont les mêmes que celles employées lors de l'étude de l'oxyde de nickel. Le substrat a été mis au potentiel flottant et aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué durant la procédure de dépôt. Préalablement aux dépôts, un processus de nettoyage de la cible a été appliqué pendant une durée de 5 minutes, afin d'éliminer les possibles contaminants en surface.

L'atmosphère de l'enceinte est composée d'un gaz noble d'argon (Ar) et de deux gaz réactifs : l'azote (N_2) et le dioxygène (O_2). Le débit d'argon et de gaz réactifs ont été fixés à 10 et 5 sccm, respectivement. Les résultats seront présentés en fonction de η, rapport du débit d'azote sur le débit réactif total : $\eta = \frac{P_{N_2}}{(P_{N_2}+P_{O_2})}$.

V.3.2. Analyse de la décharge

De manière analogue à l'étude dans le mélange Ar/O_2, nous allons dans un premier temps analyser la variation des paramètres de la décharge en fonction de la variation simultanée des gaz réactifs. Pour cela, nous avons suivi l'évolution de la tension de décharge (Figure V.23.(a)) et de la vitesse de dépôt (Figure V.23.(b)) en fonction de η. A partir de ces figures, nous avons extrait trois états différents du processus de pulvérisation.

La zone I est caractérisée par une augmentation (en valeur absolue) de la tension de décharge (U_D) et parallèlement à un début d'augmentation de la vitesse de dépôt (60 à 70 nm.min^{-1}). Pour information, la forte valeur de la tension ($|U_D| = 450\,V$) dans le régime oxydé ($\eta = 0$) comparée à celle obtenue dans le mélange Ar/O_2 s'explique par le fait que ces mesures ont été réalisées avec une cible neuve. Un pic de tension est atteint à la fin de cette zone I pour un rapport η de 0,4 avec une valeur égale à -520 Volts.

Contrairement à l'étude réactive Ar/O_2 où la vitesse de dépôt semblait être dépendante de la tension de décharge, ici la zone II est caractérisée par une augmentation brutale de celle-ci jusqu'à atteindre une valeur maximale de 140 nm.min^{-1} alors que la tension de décharge diminue. Il est intéressant de remarquer que cette valeur coïncide avec celle obtenue dans le régime de pulvérisation élémentaire du nickel (139 nm.min^{-1}). Il est probable que le taux de non-recouvrement de la cible élémentaire par les composés oxydés et nitrurés soit supérieur dans cette région. La zone III est marquée par une chute de la vitesse de dépôt (142 à 110 nm.min^{-1}) et par une diminution progressive de la tension correspondant à une deuxième transition.

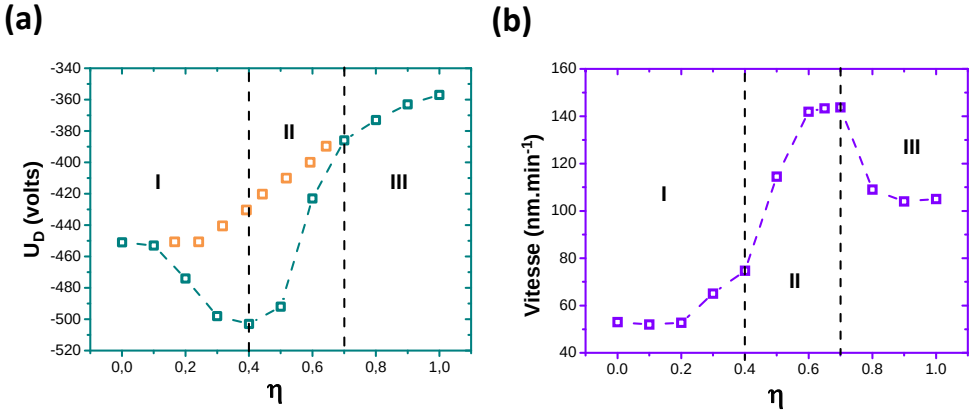


Figure V.23 : Evolution de : (a) de la tension de décharge et (b) de la vitesse de dépôt en fonction du rapport η.

Au début de l'expérience (zone I), la décharge est dans un régime complètement oxydé avec l'extrême surface de la cible composé d'une très fine couche d'oxyde de nickel produite de manière continue. Ce régime est caractérisé par une faible vitesse de dépôt et un rendement d'émission d'électron secondaire (γ_e) élevé. Au fur et à mesure que l'on augmente la proportion d'azote dans la décharge, γ_e diminue et donc la tension de décharge augmente

(en valeur absolue). Ce changement d'état de la cible engendre un début d'augmentation de la vitesse de dépôt.

Pour expliquer l'importante augmentation de la vitesse de dépôt dans la zone II, nous avons calculé, à l'aide du code SRIM, le rendement de pulvérisation du nickel par des ions Ar^+, pour six natures de cible : (1) le nickel pur, (2) l'oxyde de nickel sur-stœchiométrique (NiO_x avec X = 1,2), (3) l'oxyde de nickel stœchiométrique et le nitrure de nickel observé dans la littérature avec trois stœchiométries selon la pression partielle en azote : (4) Ni_3N [77], (5) Ni_2N [78] et (6) Ni_4N [79].

Les résultats sont présentés sur la Figure V.24.(a) en fonction de l'énergie de l'ion incident et la Figure V.24.(a) pour une énergie fixe de 400 eV (tension de décharge moyenne entre $0 < \eta < 1$). On remarque que le rendement de pulvérisation du nickel est bien plus faible pour les composés oxydes que nitrures. Le rapport de rendement entre l'oxyde de nickel sur-stœchiométrique (x = 1,2) et un composé de nitrure Ni_3N étant proche de 2,5.

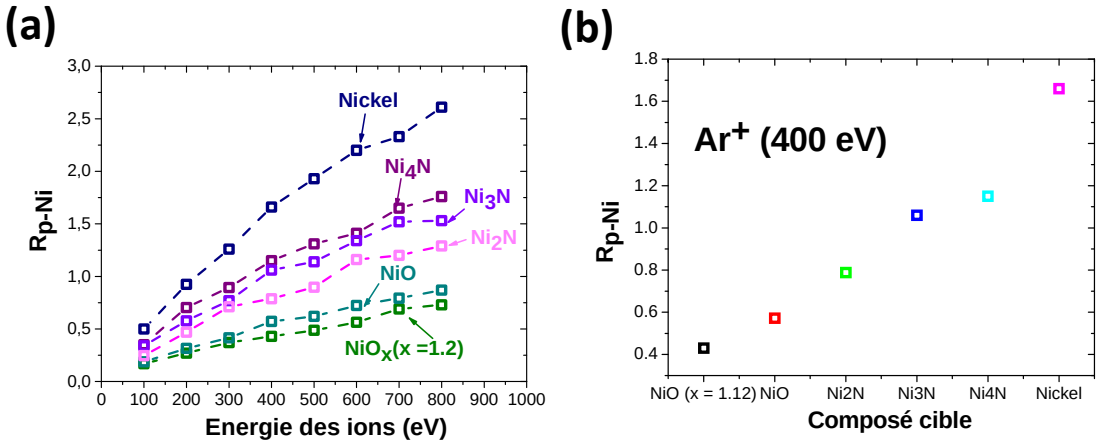


Figure V.24 : (a) Rendement de pulvérisation du nickel par des ions Ar^+ avec une énergie incidente variable pour différentes natures de composés, calculés avec le logiciel TRIM ; (b) évolution du rendement en fonction de la nature du composé pour une énergie incidente de 400 eV.

Ce résultat démontre que, dans ces conditions, la vitesse de dépôt est principalement influencée par la nature chimique du composé présent à l'extrême surface de la cible et confirme que le régime de pulvérisation tend à devenir complètement nitruré. Ce dernier point est aussi confirmé par la diminution de vitesse de dépôt et de la tension de décharge dans la zone III. En effet, D. Depla et al [80] ont démontré que le rendement d'émission d'électrons secondaires d'un composé nitruré formé par les principaux métaux de transition (Ti, Cr, Cu, Al, Mo, Nb, Ta) pouvait être sensiblement supérieur à celui d'un oxyde.

L'analyse des paramètres de la décharge et de la vitesse de dépôt nous ont permis de mettre en évidence trois régimes distincts : un régime oxydé *O* ($0 < \eta < 0{,}4$), un régime intermédiaire *T* ($0{,}4 < \eta < 0{,}7$) et un régime nitruré *N* ($0{,}7 < \eta < 1{,}0$).

V.3.3. Composition chimique

A notre connaissance, aucune étude sur les oxynitrures de nickel n'a à ce jour été publiée. C'est pourquoi, il nous a semblé judicieux de caractériser un nombre d'échantillon plus conséquent par rapport à l'étude sur les oxydes de nickel. La composition chimique des films de NiO_xN_y a été déterminée par EDX pour une tension d'accélération de 5 kV. L'épaisseur des couches analysées est fixée à 300 nm sur un substrat de silicium. Le Tableau V-3 présente les concentrations atomiques des éléments Ni, O et N, le rapport des éléments non-métalliques sur le nickel ainsi que la composition chimique des films de NiO_xN_y en fonction du rapport η. Nous avons représenté graphiquement ces mesures sur la Figure V.25.(a).

η	Ni (% at)	O (% at)	N (% at)	(O+N)/Ni	Composition chimique
0	46.15	53.13	0.71	1.167	$NiO_{1.15}N_{0.02}$
0.2	44.42	53.04	2.53	1.250	$NiO_{1.19}N_{0.06}$
0.3	44.70	52.52	2.76	1.236	$NiO_{1.17}N_{0.06}$
0.4	44.63	52.11	3.25	1.240	$NiO_{1.16}N_{0.07}$
0.5	44.57	51.57	3.84	1.243	$NiO_{1.15}N_{0.09}$
0.6	44.46	50.07	4.89	1.249	$NiO_{1.14}N_{0.1}$
0.7	43.34	48.61	8.04	1.307	$NiO_{1.12}N_{0.19}$
0.8	63.54	20	16.46	0.574	$NiO_{0.31}N_{0.26}$
0.9	75	6	19	0.333	$NiO_{0.08}N_{0.25}$
1.0	80	0	20	0.250	$NiN_{0.25}$

Tableau V-3 : Concentration atomique et composition chimique mesurée par EDX de films de NiO_xN_y en fonction du rapport η.

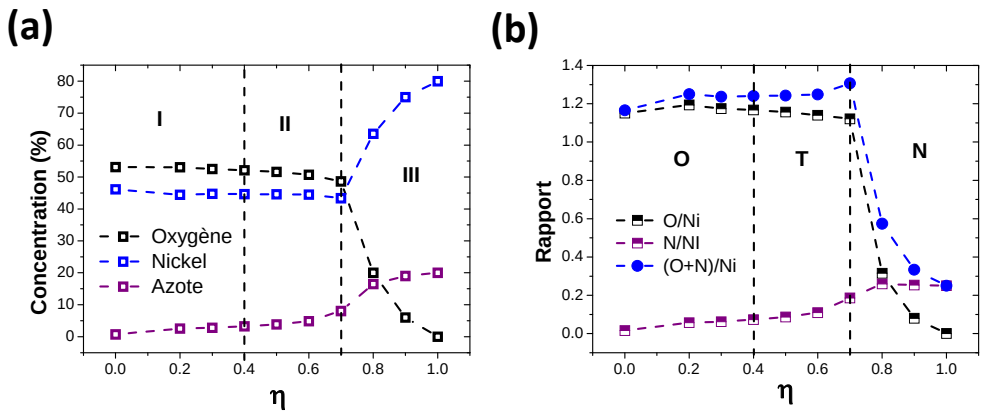


Figure V.25 : (a) concentration atomique du Ni, O et N et (b) rapport des espèces non-métallique sur le nickel en fonction du rapport η.

On remarque tout d'abord que la présence de l'oxygène est strictement supérieure à celle de l'azote dans le régime oxydé ($0 < \eta < 0{,}4$) et intermédiaire ($0{,}4 < \eta < 0{,}7$) avec une concentration qui oscille autour de 52 %. Ce résultat, bien que surprenant, s'explique par une plus grande affinité chimique du nickel à se lier avec l'oxygène par rapport à l'azote. Cette affinité provient, d'une manière générale, d'une enthalpie de formation des oxydes plus

faible que pour celle des nitrures [81–83]. Ces résultats sont en accord avec des modèles numériques proposés par D.A. Duarte [84,85] et J.M. Ngaruiya [81].

Dans un même temps, on remarque une stabilisation de la concentration en nickel autour de 45 % et d'une concentration très faible en azote dans le film, entre 0 et 8 %. L'augmentation de l'azote semble être au détriment de l'oxygène. Cette dernière remarque nous laisse suggérer que le rôle de l'azote dans ces deux zones est celui d'un dopage chimique et plus particulièrement celui d'une substitution de l'oxygène. Ce point a d'ailleurs été confirmé d'une part avec des analyses par DRX (non présenté ici) avec une amélioration de la texturation des couches selon l'orientation (111) et de la cristallinité des revêtements avec une augmentation de la taille des grains et d'autre part avec une analyse de l'environnement chimique par XPS (plus de détails voir annexe C).

Finalement, le régime nitruré est caractérisé par une forte diminution de la concentration en oxygène (de 48,6 à 0 %) et dans un même temps par une augmentation progressive de l'azote (8 à 20 %) et d'une croissance plus forte pour le nickel (43 à 80 %). Dans ces conditions, la composition des films nous laisse supposer la formation d'un composé nitruré Ni_4N.

Dans un deuxième temps, nous avons calculé le rapport de concentration des espèces non-métalliques (O et N) à celle du nickel en fonction du rapport η (Figure V.25.(b)). La tendance est claire, au sein de la zone *O* et *T*, le remplacement de l'oxygène par l'azote dans le volume tend à augmenter le rapport $\frac{(0+N)}{Ni}$. Ceci peut être attribué soit à la formation de lacunes de nickel ou à la présence d'un excès d'anions (O^{2-}, N^{3-}) dans la maille. Toutefois, en observant plus attentivement le rapport $\frac{O}{Ni}$ et $\frac{N}{Ni}$, on constate que la diminution du rapport $\frac{O}{Ni}$ est bien compensée par l'augmentation de $\frac{N}{Ni}$, ce qui semble confirmer la présence d'un excès d'anions dans la maille. La zone *N* est marquée par une chute brutale du rapport $\frac{(0+N)}{Ni}$.

Ces mesures ont donc confirmé la transition d'un régime oxydé vers un régime nitruré au-delà d'un rapport η de 0,7 et révélé une affinité chimique du nickel envers l'oxygène. De plus, il semble que la composition chimique du nitrure de nickel tende vers Ni_4N. Pour synthétiser cette partie, nous avons représenté sur la Figure V.26 la composition chimique des couches déposées sous la forme d'un diagramme ternaire.

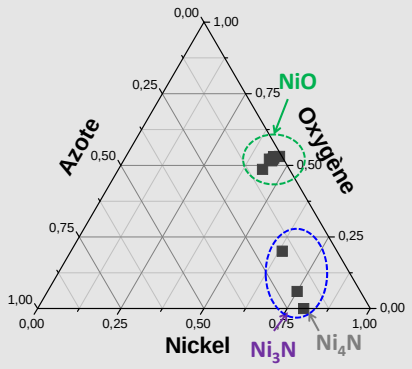


Figure V.26 : Diagramme ternaire des films obtenus.

V.3.4. Morphologie de cross-section et de surface

La Figure V.27 présente les acquisitions MEB de la tranche des revêtements en fonction du rapport η. Dans cette étude, cinq échantillons ont été sélectionnés, lesquels sont issus des trois régimes précédemment évoqués. Les épaisseurs des revêtements sont comprises entre 300 et 400 nm, le substrat utilisé est à base de silicium. Comme on peut le constater, les revêtements déposés dans le régime oxydé et intermédiaire possèdent tous une morphologie colonnaire. Ce résultat est en accord avec l'analyse par DRX qui n'a révélée aucun changement de la structure. La morphologie du revêtement nitruré semble être composée d'un amas de grains de grande dimension (Figure V.27.(e)). Ce changement intervient avec l'apparition de la phase Ni_3N (confirmé par DRX) et peut être induit par l'incorporation de l'azote.

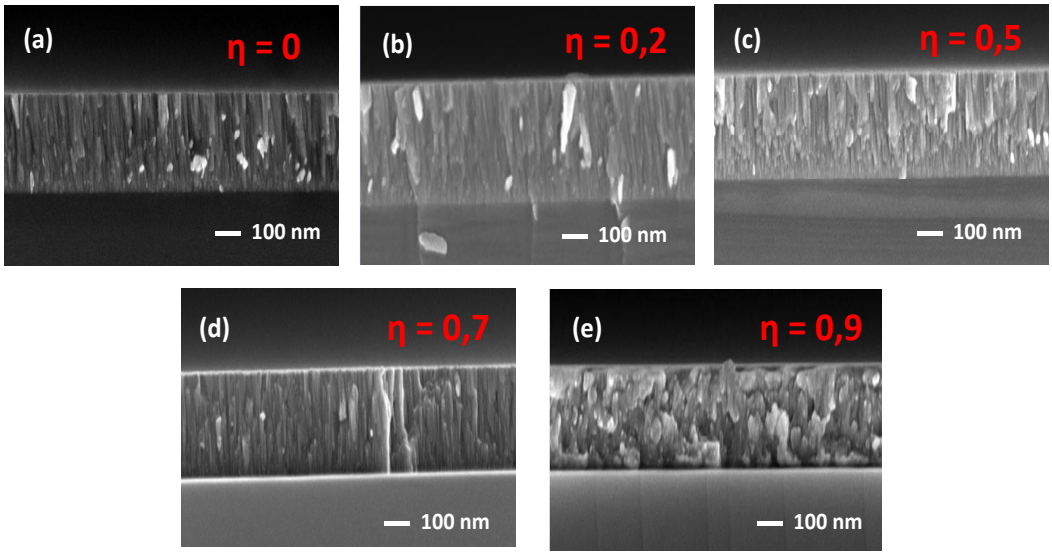


Figure V.27 : Images MEB de la tranche des films en fonction du rapport η.

Malgré ces quelques différences, la topographie de surface de tous les revêtements se compose de têtes de colonnes formées d'agrégats de forme circulaire dont la rugosité moyenne est comprise entre 1,8 et 2,2 nm (Figure V.28).

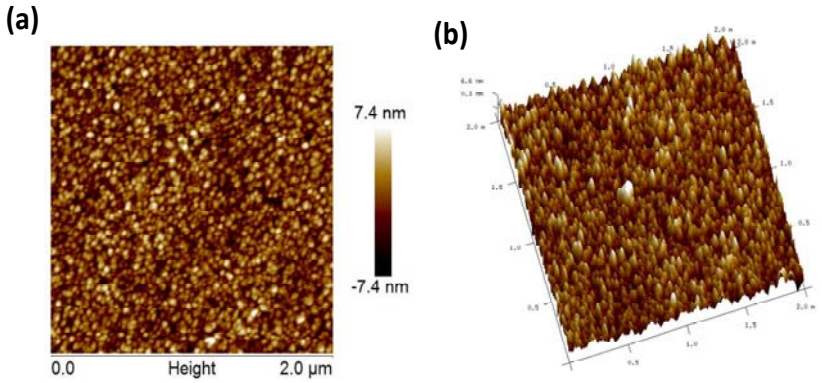


Figure V.28 : (a) Image 2D et (b) 3D de la surface de l'oxyde de nickel non dopé (η = 0,3).

V.3.5. Propriétés électriques

L'analyse des propriétés électriques de l'extrême surface des revêtements a été réalisée à partir du microscope à force atomique en mode conducteur. L'épaisseur des revêtements est fixée à 300 nm et le substrat utilisé est à base de silicium.

La Figure V.29 présente la caractéristique courant-tension de huit échantillons : quatre dans le régime oxydé (η = 0, 0,2, 0,3 et 0,4) ; trois dans le régime intermédiaire (η = 0,5, 0,6 et 0,7) et un dans le régime nitruré (η = 0,9). Tous les échantillons à l'exception du revêtement nitruré (η = 0,9) possèdent une allure typique d'une diode Schottky soit l'équivalent d'un contact métal-semi-conducteur. Ces résultats sont en accord avec la structure de bande extraite pour l'ensemble de ces échantillons, leurs allures sont décrites plus en détail dans l'annexe D. Le comportement électrique du revêtement nitruré s'apparente à celui d'un contact métal-métal, la résistivité électrique mesurée pour ces revêtements est proche de 10^{-4} Ω cm.

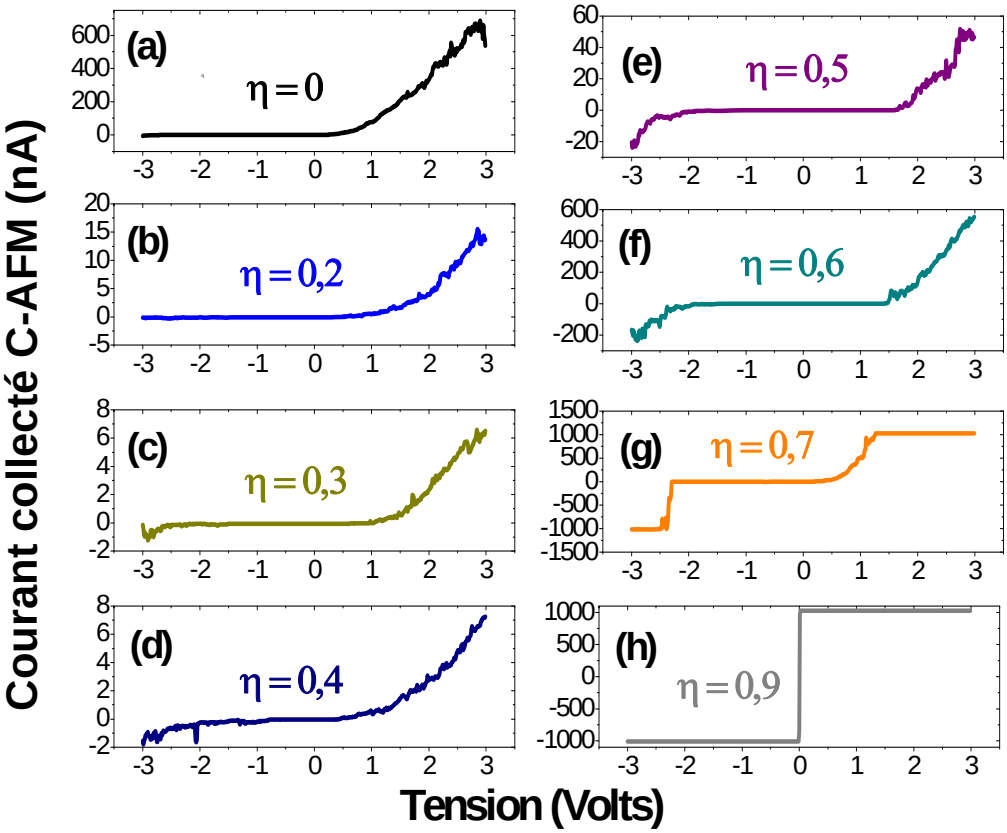


Figure V.29 : Caractéristiques I-V local sur des échantillons avec une teneur en oxygène de : (a) η = 0, (b) η = 0,2, (c) η = 0,3, (d) η = 0,4, (e) η = 0,5, (f) η = 0,6, (g) η = 0,7 et (h) X = 0,9, respectivement.

Il est intéressant de noter que, pour des échantillons déposés dans le régime intermédiaire, l'intensité du courant collecté dans la région de tensions négatives croît en fonction du rapport η, (Figure V.29.(d),(e),(f) et (g)). Cette augmentation de la conductivité

peut être reliée à la formation de niveaux accepteurs (niveau N 2p) et donneurs en électrons (lacune d'oxygène) (pour plus de détails, se référer à l'Annexe D) et à la présence de liaisons Ni-N jugées plus conductrices.

Afin de visualiser l'influence du dopage de l'azote sur la conductivité électrique du NiO, nous avons représenté le courant moyen collecté en fonction du rapport η. Ces valeurs de courant sont toutes obtenues pour une tension de 3 volts et constituent une moyenne de 50 acquisitions. Dans le but de situer ces matériaux par rapport aux oxydes de nickel étudiés dans la première partie, nous avons introduit en complément deux valeurs : l'oxyde de nickel stœchiométrique (X = 0,96) et sur-stœchiométrique (X = 1,05). Les résultats sont présentés sur la Figure V.30

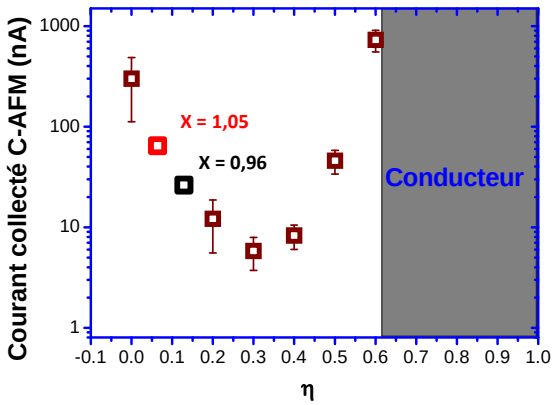


Figure V.30 : Courant moyen collecté par le microscope à force atomique.

On remarque que le courant collecté par la pointe diminue fortement pour un rapport η compris entre $0 < \eta < 0{,}3$. L'analyse de l'environnement chimique par XPS (Annexe C) et de la structure électronique (Annexe D) laissent suggérer que l'introduction d'une faible quantité en azote permettrait de former un oxyde de nickel stœchiométrique avec néanmoins une séparation plus importante entre la bande de valence et le niveau de Fermi (1,21 eV pour η = 0,3 contre 1,1 pour le NiO stoechiométrique (X = 0,96)). On constate que l'oxynitrure de nickel déposé avec un rapport η = 0,3 est de loin le matériau le plus isolant, le courant collecté est environ un ordre de grandeur plus faible que le NiO (X = 0,96) dont la valeur de résistivité macroscopique avait été évaluée à 10^7 Ω cm. Des comportements similaires ont été observés dans les travaux de thèse de D. Pech [86] sur l'oxyde de silicium élaboré par PACVD. L'insertion d'azote semble donc accroître la résistivité du NiO.

Au delà, pour un rapport η compris entre $0{,}4 < \eta < 0{,}6$, la conductivité croît de manière exponentielle. La substitution de l'oxygène par l'azote dans le régime intermédiaire semble améliorer la conductivité du revêtement et nous constatons une élévation progressive du courant collecté jusqu'à atteindre les limites de l'appareillage pour un rapport η = 0,7. Les mesures optiques (Annexe D) laisse suggérer que la substitution de l'oxygène par l'azote entraîne la création de niveaux d'énergie intermédiaires N 2p au-dessus de la bande de valence et de lacunes d'oxygène responsables de la création de niveaux donneurs en électrons placés en dessous de la bande de conduction. Par conséquent, l'introduction de niveaux

intermédiaires dans le gap de l'oxyde de nickel tend à augmenter la conductivité des revêtements.

L'analyse des propriétés électriques a révélé que le contrôle du dopage en azote permet de moduler la résistivité électrique d'un oxyde de nickel. Un faible dopage en azote, typiquement dans le régime oxydé permet de diminuer le nombre de lacunes de nickel et de surcroît d'accroître la résistivité de ces revêtements. De l'autre, un dopage plus élevé en azote est capable de générer des défauts localisés dans le gap responsables de l'abaissement de la résistivité électriques des revêtements.

V.3.6. Propriétés mécanique

Dans cette partie nous allons regarder l'impact du dopage en azote sur la dureté du NiO. Toutes les mesures ont été réalisées avec une force constante de 0,05 HV, soit l'équivalent de 50 grammes. L'épaisseur des revêtements est de 2 µm et le substrat utilisé est de l'acier préalablement poli. Les valeurs de dureté sont présentées sur la Figure V.31. Deux tendances sont clairement observées : (1) le régime oxydé qui est caractérisé par une diminution de la dureté, la valeur minimale est atteinte pour un rapport de $\eta = 0,3$, avec une valeur proche de 350 HV ; (2) les régimes intermédiaire et nitruré qui sont caractérisés par une augmentation linéaire de la dureté. Cette augmentation peut être influencée par l'augmentation du nombre de liaisons N-Ni. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons représenté ces valeurs en fonction de la contribution N-Ni calculée à partir de l'extraction des modèles des spectres expérimentaux N_{1s} de ces échantillons (pour plus de détails, se référer à l'annexe C) (Figure V.31.(b)). On vérifie bien la relation de proportionnalité entre la dureté et la densité de liaisons N-Ni.

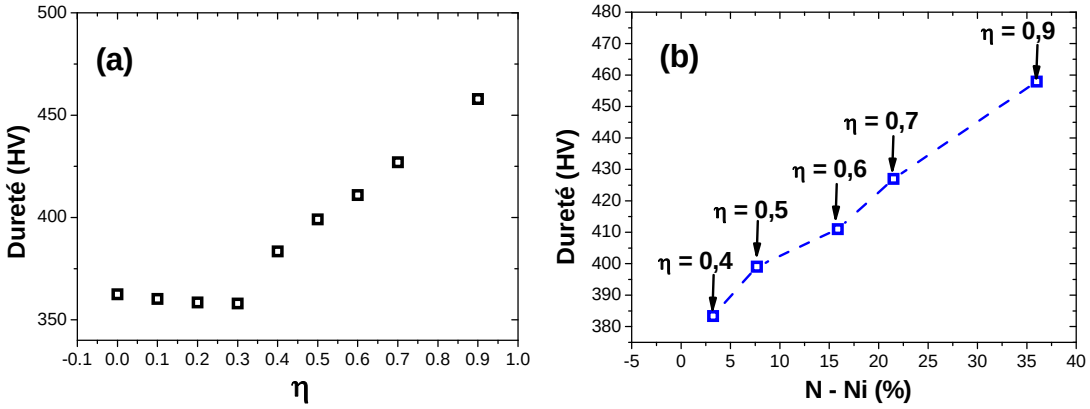


Figure V.31 : Evolution de la dureté mécanique : (a) en fonction du rapport η et (b) contribution des liaisons chimique N-Ni.

V.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré

L'étude sur l'oxyde de nickel nous avait révélé que l'utilisation de revêtements isolants pouvait être une alternative efficace pour réduire le transfert de charge dans les phénomènes de corrosion. La présente étude a révélé que l'introduction d'une très faible

quantité d'azote au sein des revêtements élaborés dans le régime oxydé permettait d'obtenir des matériaux encore plus isolants. On peut supposer que la réponse électrochimique de ces derniers soit meilleure.

La réactivité de surface de ces revêtements vis-à-vis d'un milieu chloré a été analysée pour quatre échantillons à différente teneur en azote, respectivement η =0, 0,2, 0,6 et 1,0. La réponse des échantillons a été comparée à celle d'un substrat en acier nu (référence) et de l'oxyde de nickel stœchiométrique (X = 0,96). Dans cette partie, les revêtements sont élaborés sur une surface en verre d'ITO, avec une épaisseur de 2 µm. La Figure V.32.(a) présente la courbe de polarisation des échantillons analysés en milieu NaCl 30 g/L.

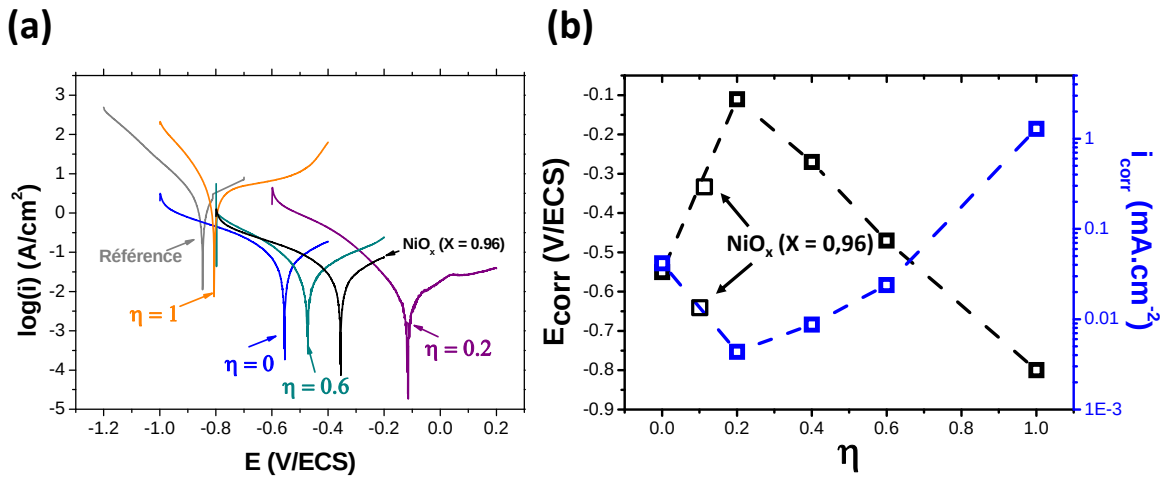


Figure V.32 : (a) Courbe de polarisation et (b) évolution de E_{corr} et i_{corr} en fonction du rapport η.

De manière attendue, on remarque un anoblissement de tous les revêtements à base oxyde en comparaison de la référence en acier. De plus, on remarque que l'échantillon η = 0,2 possède le potentiel de corrosion le plus éloigné ainsi que la plus faible densité de courant de corrosion mesurée (Figure V.32.(b)). Ces analyses confirment de nouveau la relation qui relie la résistivité intrinsèque du revêtement et la densité du courant de corrosion et suggèrent que l'incorporation d'azote dans les revêtements d'oxyde de nickel permet de décroître la réactivité de ces matériaux dans le milieu considéré. Ces résultats vont dans le même sens que les observations faites par D. Pech [86] et M. Fenker et al [87] à partir de revêtement à base SiO_2 et Nb_2O_3, respectivement.

De l'autre, la réponse électrochimique du nitrure de nickel (η = 1) est cohérente avec son comportement conducteur, à savoir une faible valeur de potentiel de corrosion (E_{corr} = -0,8 V/ECS) et une vitesse de corrosion proche de celle du substrat en acier. Cette faible différence avec le substrat peut être un avantage, rappelons que dans le cas d'une corrosion galvanique, l'intensité de la pile électrochimique formée est égale à la différence de potentiel de corrosion entre ces deux matériaux. Par conséquent, dans le cas du nitrure de nickel et dans l'hypothèse d'un démarrage du phénomène de corrosion au sein du substrat en acier, la vitesse de corrosion sera très faible en comparaison de celle d'un couplage NiO-acier.

V.3.8. Conclusion partielle

Cette partie a démontré que l'incorporation d'azote dans les revêtements d'oxyde de nickel permettait de moduler leurs propriétés intrinsèques. On retient qu'un faible dopage de cet élément va permettre d'accroître la résistivité électrique des oxydes de nickel mais ceci au détriment d'une faible tenue mécanique. L'emploi en anticorrosion de ces revêtements semble très prometteur car très peu réactif vis-à-vis d'un milieu chloré. A l'inverse, une teneur plus élevée en azote va conduire à la formation d'un nombre plus élevé de liaisons Ni-N dans la matrice de NiO, lequel possède une meilleure tenue mécanique mais en contrepartie une résistivité plus faible. De plus, l'incorporation de l'azote peut induire la formation de défauts localisés dans le gap (niveaux intermédiaires N 2p et lacunes d'oxygène) de l'oxyde de nickel entraînant un abaissement de la résistivité électrique.

V.4. Conclusion générale

Dans ce chapitre, l'objectif a été d'étudier les propriétés intrinsèques de revêtements élaborés dans un premier temps dans un milieu Ar/O_2 puis dans un deuxième temps dans un milieu conjugué $Ar/O_2:N_2$.

Dans un milieu Ar/O_2, il nous a été possible de déterminer avec précision la transition entre un régime élémentaire et celui complètement oxydé à partir de l'analyse des paramètres de la décharge (pression totale, tension de décharge et intensité des raies atomiques). Celle-ci intervient pour une pression partielle en oxygène égale à 17 %. Par la suite, nous avons sélectionné cinq points de fonctionnement qui correspondent aux cinq états différents du processus de pulvérisation.

Les revêtements élaborés dans la zone I sont métalliques, pourvus d'une morphologie extrêmement dense et sont de très bons conducteurs électriques ($\rho = 10^{-5}\ \Omega$ cm). La réponse électrochimique de ces revêtements est définie comme plus noble que l'acier. Par conséquent, cette famille s'avère être un très bon candidat comme barrière à la corrosion.

Les revêtements élaborés dans la zone II sont biphasés avec une matrice de NiO entourée par des grains métalliques. Ils sont caractérisés par une morphologie colonnaire et conservent un comportement conducteur ($\rho = 10^{-4}\ \Omega$ cm) probablement induit par une teneur en nickel suffisamment élevée pour passer le seuil de percolation.

Au-delà, les revêtements élaborés dans les zones III, IV et V sont tous à base d'oxyde de nickel de type p dont la stœchiométrie et de surcroît la résistivité électrique évolue avec la pression partielle en oxygène. En outre, ils possèdent tous une morphologie colonnaire et exhibent un comportement antiferromagnétique.

Les oxydes de nickel mis en forme dans la zone III sont les plus proches de la stœchiométrie et sont caractérisés par une faible absorbance de la lumière (80 % de transmission) et un comportement d'isolant électrique ($\rho = 10^{7}\ \Omega$ cm). Cette dernière caractéristique les rend chimiquement inertes au milieu chloré. Par conséquent, ce matériau peut être un sérieux candidat comme barrière de corrosion en limitant l'auto-entretien de ce

phénomène. Les oxydes synthétisés dans les zones IV et V sont caractérisés par une sur-stœchiométrie en oxygène et par une densité en porteurs de charge qui augmente en fonction de la pression partielle en oxygène. Ces défauts structuraux de type lacune de nickel vont introduire des niveaux discrets accepteurs en électrons entraînant un abaissement du niveau de Fermi vers la bande de valence, une diminution de la transparence du matériau et de la résistivité électrique (ρ compris entre 100 et 10 Ω cm). En comparaison avec les propriétés du NiO stœchiométrique, ces oxydes ne semblent pas très intéressants pour nos applications visées. Toutefois, le nombre important de porteurs de charges de type trous et les bonnes propriétés optiques de ces matériaux les rendent très attractifs pour des applications dans le domaine du photovoltaïque [8,9,88] et de l'électrochromisme [89,90].

L'incorporation d'azote dans l'oxyde de nickel a permis d'une part, de diminuer de manière conséquente la densité de courant de corrosion par rapport à l'oxyde de nickel stœchiométrique et, d'autre part, d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Malheureusement, ces deux comportements évoluent de façons antagonistes. Un faible dopage en azote permet d'accroître la résistivité d'un revêtement d'oxyde de nickel stœchiométrique d'un ordre de grandeur. De l'autre, un dopage plus élevé en azote a montré la présence d'un nombre de liaison N-Ni plus important dans le revêtement associé à un renforcement mécanique et à un abaissement de la résistivité électrique du matériau. Par conséquent, les paramètres de décharge nécessitent d'être optimisés afin de trouver un compromis judicieux.

V.5. Références

[1] A. Karpinski, A. Ferrec, M. Richard-Plouet, L. Cattin, M.A. Djouadi, L. Brohan, et al., Deposition of nickel oxide by direct current reactive sputtering: Effect of oxygen partial pressure, Thin Solid Films. 520 (2012) 3609–3613. doi:10.1016/j.tsf.2011.12.068.

[2] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part III: the prediction of the critical reactive gas mole fraction, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 196–203. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.008.

[3] D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties, Thin Solid Films. 517 (2009) 2825–2839. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.108.

[4] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering, Surf. Coat. Technol. 183 (2004) 190–195. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.007.

[5] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, Thin Solid Films. 476 (2005) 215–230. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.051.

[6] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R. De Gryse, Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides, J. Appl. Phys. 101 (2007) 013301. doi:10.1063/1.2404583.

[7] K. Wittmaack, Ion-induced electron emission as a means of studying energy-and angle-dependent compositional changes of solids bombarded with reactive ions: I. Oxygen bombardment of silicon, Surf. Sci. 419 (1999) 249–264.

[8] A. Karpinski, Couches interfaciales TiO2 et NiO déposées par CSD et PVD, pour cellules solaires organiques, Nantes, 2011. http://www.theses.fr/2011NANT2076 (accessed October 15, 2015).

[9] D.-T. Nguyen, Utilisation d'un oxyde comme couche tampon à l'interface électrode/semi-conducteur organique dans une cellule photovoltaïque, Nantes, 2013. http://www.theses.fr/2013NANT2067 (accessed October 15, 2015).
[10] D. Depla, R. De Gryse, Influence of oxygen addition on the target voltage during reactive sputtering of aluminium, Plasma Sources Sci. Technol. 10 (2001) 547.
[11] I. Hotový, J. Huran, J. Janík, A. Kobzev, Deposition and properties of nickel oxide films produced by DC reactive magnetron sputteringfn2, Vacuum. 51 (1998) 157–160. doi:10.1016/S0042-207X(98)00190-0.
[12] H.Z. Yu, C.V. Thompson, Stress engineering using low oxygen background pressures during Volmer–Weber growth of polycrystalline nickel films, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 33 (2015) 021504. doi:10.1116/1.4902957.
[13] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, Characterization of sputtered NiO thin films, Surf. Coat. Technol. 198 (2005) 138–142. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.032.
[14] H.-L. Chen, Y.-S. Yang, Effect of crystallographic orientations on electrical properties of sputter-deposited nickel oxide thin films, Thin Solid Films. 516 (2008) 5590–5596. doi:10.1016/j.tsf.2007.07.035.
[15] W.-L. Jang, Y.-M. Lu, W.-S. Hwang, T.-L. Hsiung, H.P. Wang, Point defects in sputtered NiO films, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 062103. doi:10.1063/1.3081025.
[16] D.S. Kim, H.C. Lee, Nickel vacancy behavior in the electrical conductance of nonstoichiometric nickel oxide film, J. Appl. Phys. 112 (2012) 034504. doi:10.1063/1.4742993.
[17] S. Seo, M.J. Lee, D.H. Seo, E.J. Jeoung, D.-S. Suh, Y.S. Joung, et al., Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5655. doi:10.1063/1.1831560.
[18] S. Nandy, B. Saha, M.K. Mitra, K.K. Chattopadhyay, Effect of oxygen partial pressure on the electrical and optical properties of highly (200) oriented p-type Ni1−x O films by DC sputtering, J. Mater. Sci. 42 (2007) 5766–5772. doi:10.1007/s10853-006-1153-x.
[19] J.-L. Yang, Y.-S. Lai, J.S. Chen, Effect of heat treatment on the properties of non-stoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering, Thin Solid Films. 488 (2005) 242–246. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.061.
[20] A.L. Thomann, P.A. Cormier, V. Dolique, N. Semmar, R. Dussart, T. Lecas, et al., Energy transferred to the substrate surface during reactive magnetron sputtering of aluminum in Ar/O2 atmosphere, Thin Solid Films. 539 (2013) 88–95. doi:10.1016/j.tsf.2013.05.075.
[21] P.-A. Cormier, Etude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface, Université d'Orléans, 2012. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00919254/ (accessed October 15, 2015).
[22] J.M. Andersson, E. Wallin, E.P. Münger, U. Helmersson, Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O[sub 2] mixtures, J. Appl. Phys. 100 (2006) 033305. doi:10.1063/1.2219163.
[23] R. Snyders, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot, M. Hecq, Mass spectrometry diagnostic of dc magnetron reactive sputtering, J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 618. doi:10.1039/b300438d.
[24] C.A. Davis, A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment, Thin Solid Films. 226 (1993) 30–34. doi:10.1016/0040-6090(93)90201-Y.
[25] H.A.. Hagelin-Weaver, J.F. Weaver, G.B. Hoflund, G.N. Salaita, Electron energy loss spectroscopic investigation of Ni metal and NiO before and after surface reduction by Ar+ bombardment, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 134 (2004) 139–171. doi:10.1016/j.elspec.2003.10.002.

[26] J.M. McKay, V.E. Henrich, Surface electronic structure of NiO: Defect states, O 2 and H 2 O interactions, Phys. Rev. B. 32 (1985) 6764.
[27] K.S. Kim, N. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment, Surf. Sci. 43 (1974) 625–643. doi:10.1016/0039-6028(74)90281-7.
[28] M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A. Gerson, R.S.C. Smart, X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems, Surf. Interface Anal. 41 (2009) 324–332. doi:10.1002/sia.3026.
[29] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, J. Patscheider, Tuning the crystallographic and electronic properties of chromium oxynitride films, J. Appl. Phys. 109 (2011) 053720. doi:10.1063/1.3549115.
[30] H. Najafi, A. Karimi, P. Dessarzin, M. Morstein, Correlation between anionic substitution and structural properties in AlCr(OxN1−x) coatings deposited by lateral rotating cathode arc PVD, Thin Solid Films. 520 (2011) 1597–1602. doi:10.1016/j.tsf.2011.08.075.
[31] A. Pélisson-Schecker, H.J. Hug, J. Patscheider, Complex phase compositions in nanostructured coatings as evidenced by photoelectron spectroscopy: The case of Al–Si–N hard coatings, J. Appl. Phys. 108 (2010) 023508. doi:10.1063/1.3460099.
[32] R. Sanjinés, O. Banakh, C. Rojas, P.E. Schmid, F. Lévy, Electronic properties of Cr1−xAlxN thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 420–421 (2002) 312–317. doi:10.1016/S0040-6090(02)00830-1.
[33] A. Renaud, L. Cario, X. Rocquelfelte, P. Deniard, E. Gautron, E. Faulques, et al., Unravelling the origin of the giant Zn deficiency in wurtzite type ZnO nanoparticles, Sci. Rep. 5 (2015) 12914. doi:10.1038/srep12914.
[34] A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre, New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides, Surf. Sci. 600 (2006) 1771–1779. doi:10.1016/j.susc.2006.01.041.
[35] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995. http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-03150-6 (accessed October 15, 2015).
[36] M.A. Van Veenendaal, G.A. Sawatzky, Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy core-level line shapes of transition metal compounds, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 2459.
[37] L. Sangaletti, L.E. Depero, F. Parmigiani, On the non-local screening mechanisms in the 2p photoelectron spectra of NiO and La2NiO4, Solid State Commun. 103 (1997) 421–424. doi:10.1016/S0038-1098(97)00185-3.
[38] P.S. Bagus, R. Broer, W.A. De Jong, W.C. Nieuwpoort, F. Parmigiani, L. Sangaletti, Atomic many-body effects for the p-shell photoelectron spectra of transition metals, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 2259.
[39] G. Tyuliev, P. Stefanov, M. Atanasov, On the origin of temperature effects in the photoemission spectra of NiO, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 63 (1993) 267–281. doi:10.1016/0368-2048(93)87008-N.
[40] R.J.O. Mossanek, I. Preda, M. Abbate, J. Rubio-Zuazo, G.R. Castro, A. Vollmer, et al., Investigation of surface and non-local screening effects in the Ni 2p core level photoemission spectra of NiO, Chem. Phys. Lett. 501 (2011) 437–441. doi:10.1016/j.cplett.2010.11.050.
[41] L. Soriano, I. Preda, A. Gutiérrez, S. Palacín, M. Abbate, A. Vollmer, Surface effects in the Ni 2 p x-ray photoemission spectra of NiO, Phys. Rev. B. 75 (2007). doi:10.1103/PhysRevB.75.233417.

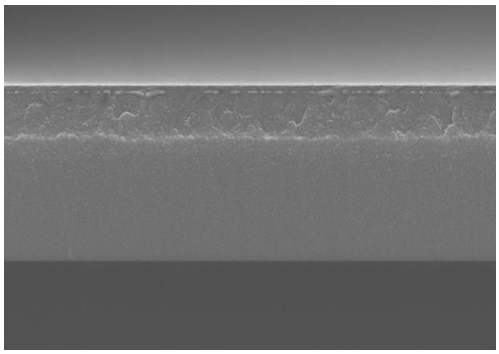
[42] M. Taguchi, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, A. Chainani, Y. Takata, et al., Revisiting the Valence-Band and Core-Level Photoemission Spectra of NiO, Phys. Rev. Lett. 100 (2008). doi:10.1103/PhysRevLett.100.206401.
[43] A.F. Carley, S.D. Jackson, J.N. O'Shea, M.W. Roberts, The formation and characterisation of Ni3+ — an X-ray photoelectron spectroscopic investigation of potassium-doped Ni(110)–O, Surf. Sci. 440 (1999) L868–L874. doi:10.1016/S0039-6028(99)00872-9.
[44] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, H.-J. Freund, The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO, J. Phys. Condens. Matter. 4 (1992) 7973. doi:10.1088/0953-8984/4/40/009.
[45] I. Preda, R.J.O. Mossanek, M. Abbate, L. Alvarez, J. Méndez, A. Gutiérrez, et al., Surface contributions to the XPS spectra of nanostructured NiO deposited on HOPG, Surf. Sci. 606 (2012) 1426–1430. doi:10.1016/j.susc.2012.05.005.
[46] I. Preda, M. Abbate, A. Gutiérrez, S. Palacín, A. Vollmer, L. Soriano, Study of the growth of NiO on highly oriented pyrolytic graphite by X-ray absorption spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156-158 (2007) 111–114. doi:10.1016/j.elspec.2006.11.030.
[47] I. Preda, A. Gutiérrez, M. Abbate, F. Yubero, J. Méndez, L. Alvarez, et al., Interface effects in the Ni 2 p x-ray photoelectron spectra of NiO thin films grown on oxide substrates, Phys. Rev. B. 77 (2008). doi:10.1103/PhysRevB.77.075411.
[48] M. Tomellini, A comment on "Final states after Ni2p photoemission in NiO," J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 58 (1992) 75–78.
[49] T.C. Leung, C.T. Chan, B.N. Harmon, Ground-state properties of Fe, Co, Ni, and their monoxides: Results of the generalized gradient approximation, Phys. Rev. B. 44 (1991) 2923.
[50] T. Jo, G.A. Sawatzky, Ground state of ferromagnetic nickel and magnetic circular dichroism in Ni 2p core x-ray-absorption spectroscopy, Phys. Rev. B. 43 (1991) 8771.
[51] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K.P. Jain, P. Thiry, et al., Resonant photoemission in nickel metal, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1632.
[52] R.J. Powell, W.E. Spicer, Optical Properties of NiO and CoO, Phys. Rev. B. 2 (1970) 2182–2193. doi:10.1103/PhysRevB.2.2182.
[53] G.A. Sawatzky, J.W. Allen, Magnitude and origin of the band gap in NiO, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 2339.
[54] A. Fujimori, F. Minami, Valence-band photoemission and optical absorption in nickel compounds, Phys. Rev. B. 30 (1984) 957.
[55] A. Galtayries, J. Grimblot, Formation and electronic properties of oxide and sulphide films of Co, Ni and Mo studied by XPS, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 98 (1999) 267–275.
[56] I.N. Shabanova, A.V. Kholzakov, V.S. Kraposhin, XPS study of transition metal electronic structure in crystalline and liquid states, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88 (1998) 453–455.
[57] S. Hüfner, G.K. Wertheim, x-Ray photoemission studies of the 3d metals from Mn to Cu, Phys. Lett. A. 47 (1974) 349–350.
[58] B. Chavillon, Synthèse et caractérisation d'oxydes transparents conducteurs de type p pour application en cellules solaires à colorant., Université de Nantes, 2011. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00674543/ (accessed October 15, 2015).
[59] A. Karpinski, N. Ouldhamadouche, A. Ferrec, L. Cattin, M. Richard-Plouet, L. Brohan, et al., Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering, Thin Solid Films. 519 (2011) 5767–5770. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.203.

[60] A.M. Reddy, A.S. Reddy, K.-S. Lee, P.S. Reddy, Growth and characterization of NiO thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering, Solid State Sci. 13 (2011) 314–320. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.019.
[61] L. Ai, G. Fang, L. Yuan, N. Liu, M. Wang, C. Li, et al., Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 2401–2405. doi:10.1016/j.apsusc.2007.09.051.
[62] A.M. Reddy, A.S. Reddy, K.-S. Lee, P.S. Reddy, Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films, Ceram. Int. 37 (2011) 2837–2843. doi:10.1016/j.ceramint.2011.04.121.
[63] D.T. Nguyen, A. Ferrec, J. Keraudy, M. Richard-Plouet, A. Goullet, L. Cattin, et al., Ellipsometric and XPS characterization of transparent nickel oxide thin films deposited by reactive HiPIMS, Surf. Coat. Technol. 250 (2014) 21–25. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.014.
[64] G.E. Jellison, F.A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371. doi:10.1063/1.118064.
[65] I. Sugiyama, N. Shibata, Z. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Ferromagnetic dislocations in antiferromagnetic NiO, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 266–270. doi:10.1038/nnano.2013.45.
[66] R. Master, M. Karandikar, A. Jambhale, Tarachand, D.K. Shukla, R.J. Choudhary, et al., Zn doping induced ferromagnetism in NiO, J. Phys. Conf. Ser. 534 (2014) 012025. doi:10.1088/1742-6596/534/1/012025.
[67] Y.-J. Zhang, Y.-D. Luo, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, Anisotropic ferromagnetic behaviors in highly orientated epitaxial NiO-based thin films, AIP Adv. 5 (2015) 077107. doi:10.1063/1.4926386.
[68] Z. Yang, D. Gao, K. Tao, J. Zhang, Z. Shi, Q. Xu, et al., A series of unexpected ferromagnetic behaviors based on the surface-vacancy state: an insight into NiO nanoparticles with a core–shell structure, RSC Adv. 4 (2014) 46133–46140. doi:10.1039/C4RA06472K.
[69] G. Yang, D. Gao, J. Zhang, J. Zhang, Z. Shi, Z. Zhu, et al., Synthesis and characterization of shape-controlled mesoporous Co_3O_4 hierarchical nanostructures, RSC Adv. 3 (2013) 508–512. doi:10.1039/C2RA20794J.
[70] H. Bi, S. Li, Y. Zhang, Y. Du, Ferromagnetic-like behavior of ultrafine NiO nanocrystallites, J. Magn. Magn. Mater. 277 (2004) 363–367. doi:10.1016/j.jmmm.2003.11.017.
[71] J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg, Origin of superparamagnetism in nickel oxide, J. Appl. Phys. 70 (1991) 6977. doi:10.1063/1.349826.
[72] L. Brownlee, E. Mitchell, On the Variations of Lattice Parameters of Some Semiconducting Oxides, Proc. Phys. Soc. Lond. Sect. B. 65 (1952) 710–716. doi:10.1088/0370-1301/65/9/308.
[73] F.J. Morin, Electrical Properties of NiO, Phys. Rev. 93 (1954) 1199–1204. doi:10.1103/PhysRev.93.1199.
[74] J.H. de Boer, E.J.W. Verwey, Semi-conductors with partially and with completely filled 3 d -lattice bands, Proc. Phys. Soc. 49 (1937) 59. doi:10.1088/0959-5309/49/4S/307.
[75] Y. Zhang, Study of Schottky contact between Au and NiO nanowire by conductive atomic force microscopy (C-AFM): The case of surface states, Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures. 69 (2015) 109–114. doi:10.1016/j.physe.2015.01.029.

[76] R. Sanjinés, P. Hones, F. Lévy, Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V2N, Cr2N and δ-MoN, Thin Solid Films. 332 (1998) 225–229. doi:10.1016/S0040-6090(98)00991-2.
[77] D. Vempaire, S. Miraglia, J. Pelletier, D. Fruchart, E.K. Hlil, L. Ortega, et al., Structural and magnetic properties of Ni3N synthesized by multidipolar microwave plasma-assisted reactive sputtering, J. Alloys Compd. 480 (2009) 225–229. doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.066.
[78] M. Kawamura, Y. Abe, K. Sasaki, Formation process of Ni–N films by reactive sputtering at different substrate temperatures, Vacuum. 59 (2000) 721–726. doi:10.1016/S0042-207X(00)00339-0.
[79] G.J.W.R. Dorman, M. Sikkens, Structure of reactively sputtered nickel nitride films, Thin Solid Films. 105 (1983) 251–258. doi:10.1016/0040-6090(83)90290-0.
[80] D. Depla, X.Y. Li, S. Mahieu, R. De Gryse, Determination of the effective electron emission yields of compound materials, J. Phys. Appl. Phys. 41 (2008) 202003. doi:10.1088/0022-3727/41/20/202003.
[81] J.M. Ngaruiya, O. Kappertz, C. Liesch, P. M►ller, R. Dronskowski, M. Wuttig, Composition and formation mechanism of zirconium oxynitride films produced by reactive direct current magnetron sputtering, Phys. Status Solidi A. 201 (2004) 967–976. doi:10.1002/pssa.200306774.
[82] S.H. Mohamed, A. Anders, Structural, optical, and electrical properties of WOx(Ny) films deposited by reactive dual magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2977–2983. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.06.008.
[83] S. Venkataraj, H. Kittur, R. Drese, M. Wuttig, Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering, Thin Solid Films. 514 (2006) 1–9. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.320.
[84] D.A. Duarte, J.C. Sagás, A.S. da Silva Sobrinho, M. Massi, Modeling the reactive sputter deposition of N-doped TiO2 for application in dye-sensitized solar cells: Effect of the O2 flow rate on the substitutional N concentration, Appl. Surf. Sci. 269 (2013) 55–59. doi:10.1016/j.apsusc.2012.10.048.
[85] D.A. Duarte, M. Massi, A.S. da Silva Sobrinho, Development of Dye-Sensitized Solar Cells with Sputtered N-Doped Thin Films: From Modeling the Growth Mechanism of the Films to Fabrication of the Solar Cells, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014) 1–13. doi:10.1155/2014/839757.
[86] S.D. Pech, Etude du comportement anti-corrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma., Ecole Polytechnique, 2006. http://theses.insa-lyon.fr/publication/2006ISAL0092/these.pdf (accessed October 6, 2015).
[87] M. Fenker, H. Kappl, P. Carvalho, F. Vaz, Thermal stability, mechanical and corrosion behaviour of niobium-based coatings in the ternary system Nb–O–N, Thin Solid Films. 519 (2011) 2457–2463. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.021.
[88] A.F. D. T. Nguyen, Effect of the deposition conditions of NiO anode buffer layers in organic solar cells, on the properties of these cells, Appl. Surf. Sci. 311 (2014). doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.020.
[89] H. Huang, J. Tian, W.K. Zhang, Y.P. Gan, X.Y. Tao, X.H. Xia, et al., Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO3 complementary electrochromic window, Electrochimica Acta. 56 (2011) 4281–4286. doi:10.1016/j.electacta.2011.01.078.
[90] X.H. Xia, J.P. Tu, J. Zhang, X.L. Wang, W.K. Zhang, H. Huang, Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 92 (2008) 628–633. doi:10.1016/j.solmat.2008.01.009.

Chapitre VI :

Dépôt de nitrures et nanocomposites de nickel



Sommaire

VI.1. Introduction **170**

VI.2. Nitrure de Nickel (Ni_xN) **170**

VI.2.1. Conditions expérimentales 170
VI.2.2. Point de fonctionnement 170
VI.2.3. Composition chimique 173
VI.2.4. Propriétés structurales 176
VI.2.5. Environnement chimique 179
VI.2.6. Morphologie de cross section et de surface 181
VI.2.7. Propriétés électriques 183
VI.2.8. Propriétés mécaniques 183
VI.2.9. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 184
VI.2.10. Conclusion partielle 186

VI.3. Nanocomposite $Ni_{1-x}Si_xN$ **186**

VI.3.1. Conditions expérimentales de l'étude 186
VI.3.2. Composition chimique 187
VI.3.3. Morphologie de cross-section et de surface 187
VI.3.4. Propriétés structurales 191
VI.3.5. Environnement chimique 193
VI.3.6. Propriétés électriques 197
VI.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré 198
VI.3.8. Conclusion partielle 201

VI.4. Conclusion générale **201**

VI.5. Références **202**

VI.1. Introduction

L'étude sur les oxydes et oxynitrures nous a permis de mettre en évidence l'influence positive de l'azote sur les propriétés mécaniques des revêtements à base de nickel. Le cahier des charges fixé pour ce projet prévoit l'élaboration de revêtements protecteurs à la corrosion avec de bonnes propriétés mécaniques. Or, les nitrures à base de métaux de transition ont été étudiés puis utilisés dans l'industrie principalement pour leurs propriétés mécaniques. C'est donc tout naturellement que nous avons décidé d'étudier les propriétés intrinsèques des nitrures à base de nickel. Cette étude est appuyée par la littérature qui démontre une meilleure résistance de cette famille de matériaux dans un milieu corrosif salin. La deuxième partie du présent chapitre portera sur l'analyse de l'influence du silicium sur les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques des revêtements à base de nickel.

VI.2. Nitrure de Nickel (Ni_xN)

VI.2.1. Conditions expérimentales

Tous les revêtements proposés dans cette étude ont été élaborés dans le réacteur 1 avec un procédé DC, les conditions expérimentales sont rappelées dans le Tableau VI-1. La cible utilisée est en nickel de diamètre 2 pouces et de pureté 99,99%. Le substrat a été mis au potentiel flottant et à une tension de polarisation de -100 V, aucun chauffage intentionnel n'a été appliqué durant la procédure de dépôt. Ce choix de -100 V s'est révélé être un bon compromis entre la vitesse de dépôt et la qualité morphologique des couches. Préalablement aux mesures, une procédure de nettoyage de la cible a été appliquée pendant une durée de 5 minutes afin d'éliminer les possibles contaminants en surface. L'atmosphère de l'enceinte est composée d'argon (Ar) et d'azote (N_2). Le débit de l'argon est fixé à 10 sccm et celui de l'azote évolue progressivement de 0 à 15 sccm.

	Puissance (Watts)	Pression de travail (Pa)	Distance inter-électrode (cm)
Conditions	**100**	**0,67**	**4**

Tableau VI-1 : Conditions expérimentales

De la même manière que pour le mélange Ar/O_2, le pourcentage d'azote introduit dans la décharge Ar/N_2 est défini comme suit :

$$\% N_2 = \frac{débit\ N_2}{débit\ N_2 + débit\ Ar}$$

VI.2.2. Point de fonctionnement

L'évolution de la tension de la cible en fonction de l'introduction du gaz réactif est présentée sur la Figure VI.1. On remarque une augmentation progressive de la tension de décharge (en valeur absolue) au moment où l'azote est introduit dans le réacteur.

Contrairement au mélange Ar/O_2, les différents régimes de pulvérisation n'apparaissent pas de façon claire et évidente. Ce comportement trouve en partie son origine dans le débitmètre de masse utilisé pour ce gaz dont la sensibilité nous empêche de distribuer un débit avec un pas inférieur à 0,5 sccm. Cette quantité d'azote est suffisamment importante pour qu'une partie d'entre elle vienne réagir ou s'implanter à la surface de la cible. Or, la faible présence d'atome d'azote suffit à influencer la tension de décharge. Ce comportement a été confirmé par D. Depla et De Gryse sur une cible d'argent [1]. De plus, ce pas important nous empêche d'obtenir la courbe de pression totale. La deuxième cause provient d'une faible différence de rendement d'émission d'électrons secondaires (γ_e) entre le nickel et son nitrure. La troisième cause est une affinité chimique très faible entre le nickel et l'azote qui limite la formation d'un composé.

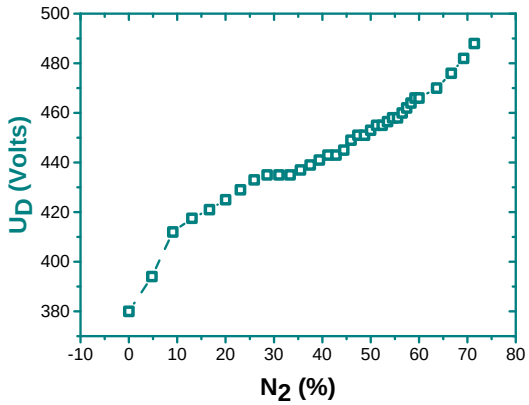


Figure VI.1 :Evolution de la tension de décharge en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Pour tenter de mettre en évidence la transition métal-nitrure, nous avons analysé la variation relative des concentrations de nickel et d'azote par spectroscopie d'émission optique. Pour cela, nous avons sélectionné la raies Ni et N_2, situées respectivement à 351,6 nm et 337,1 nm. La Figure VI.2.(a) présente le résultat de ces mesures. De façon attendue, on observe une diminution et une augmentation respective du nickel et de l'azote. De plus, on peut remarquer que l'allure de la courbe de la raie de l'azote coïncide exactement avec celle de la tension de décharge. Il existe donc une relation de causalité entre ces deux paramètres. Ce comportement peut être induit par deux mécanismes : l'implantation d'ions N_2^+ dans la cible et la formation d'un composé par chimisorption de l'azote moléculaire et atomique. Ces deux mécanismes entraineront une modification de l'état de surface de la cible en fonction du pourcentage d'azote. Ceci est confirmé par la variation de la raie du nickel, qui est un indicateur de la quantité d'atomes métalliques pulvérisés au niveau de la cible, lequel décroit progressivement. Cependant, il est intéressant de remarquer que son intensité n'est jamais égale à zéro. Ceci implique que la pulvérisation du nickel est présente même pour des pourcentages en azote très élevés ce qui laisse suggérer la présence d'un composé sur-stœchiométrique en nickel à l'extrême surface de la cible. Malgré tout, il n'est pas possible de discerner précisément la transition entre le régime métallique et le régime nitruré. En se basant sur la méthode utilisée par I. Pana et al [2], nous avons représenté le taux de variation (dérivée) de l'intensité de ces deux raies en fonction du pourcentage en azote (Figure

VI.2.(b)). Cette figure contient des valeurs négatives et positives qui représentent respectivement la diminution et l'augmentation de l'intensité de la raie de l'azote moléculaire et du nickel. On distingue très clairement trois zones numérotées de I à III.

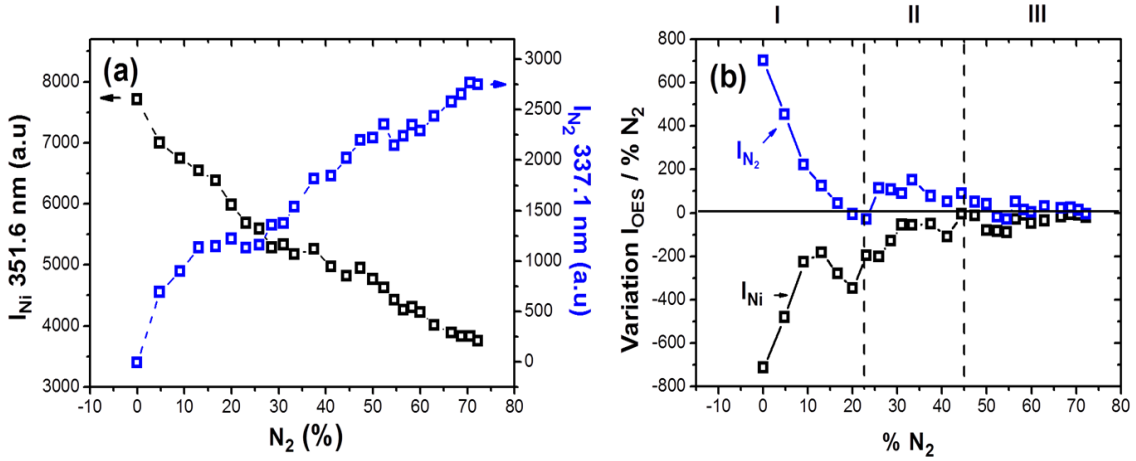


Figure VI.2 : (a) Variation de l'intensité du nickel et de l'azote moléculaire, et (b) taux de variation de l'intensité de la raie du nickel et de l'azote en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

La zone I ($0 < \% N_2 < 22$) est caractérisé par une modification importante de l'intensité de la raie du nickel et de l'azote moléculaire. Dans ces conditions, la quantité d'azote moléculaire dans le plasma ainsi que l'état de surface de la cible évoluent fortement. C'est pourquoi, la quantité d'atomes métalliques pulvérisés diminue et celle de l'azote moléculaire augmente. La présence d'une valeur maximale du taux de variation pour la raie du nickel et de l'azote, pour de faibles pourcentages d'azote, nous indique d'un changement brutal dans la composition du plasma. A la fin de la zone I (20% N_2), le taux de variation de la raie de l'azote se stabilise à une valeur minimale suggérant la mise en place d'un ou plusieurs processus qui limitent sa progression, principalement la consommation du gaz réactif par les parois de l'enceinte, la surface du substrat, le système de pompage et la surface de la cible. Ce fait tend à suggérer que le régime de pulvérisation est toujours métallique.

La zone II ($22 < \% N_2 < 45$) est caractérisée par des taux de variation similaires des intensités des raies du nickel et de l'azote. A cet instant, le régime a atteint un seuil qui lui permet de compenser la consommation d'azote, on le définit comme intermédiaire.

La zone III ($\% N_2 > 45$) est marquée par un taux de variation relativement constant des deux raies qui nous laisse suggérer que l'état de surface de la cible continue à évoluer chimiquement jusqu'à 60% d'azote, au delà la cible est complètement nitrurée.

Pour confirmer cette transition entre le régime métallique et nitruré, nous avons comparé l'évolution de la vitesse de dépôt avec celle du taux de variation des raies optiques et de la tension de décharge (Figure VI.3).

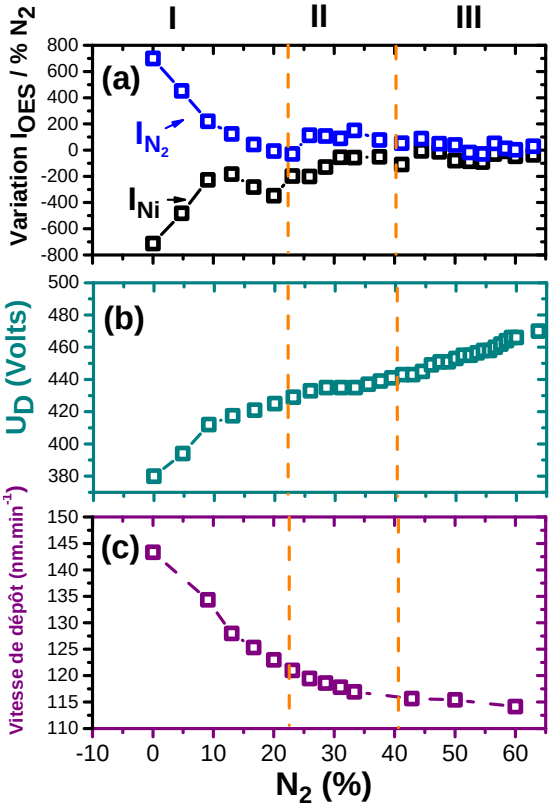


Figure VI.3 : (a) taux de variation de l'intensité de la raie du nickel et de l'azote, (b) tension de décharge, et (c) vitesse de dépôt en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le réacteur.

On remarque le bon accord avec l'analyse du plasma. La vitesse de dépôt semble majoritairement influencée par la pulvérisation du nickel, elle-même influencée par le taux de couverture du composé nitruré à l'extrême surface de la cible.

En conclusion, cette étude a permis de déterminer la quantité d'azote nécessaire pour passer d'un régime métallique à un régime nitruré. Celui-ci intervient pour un pourcentage en azote supérieure à 40 %. Le taux de recouvrement de l'extrême surface de la cible semble continuer à évoluer jusqu'à 60% d'azote introduit.

VI.2.3. Composition chimique

La composition chimique des couches élaborées avec un pourcentage d'azote compris entre 0 et 60% a été mesurée par XPS avant et après une étape de décapage ionique de la surface pendant un temps de 120 secondes et à une tension d'accélération de 0.5 kV. Le substrat est en silicium et l'épaisseur des revêtements est autour de 300 nm. Les variations de composition chimique sont présentées sur la Figure VI.4.

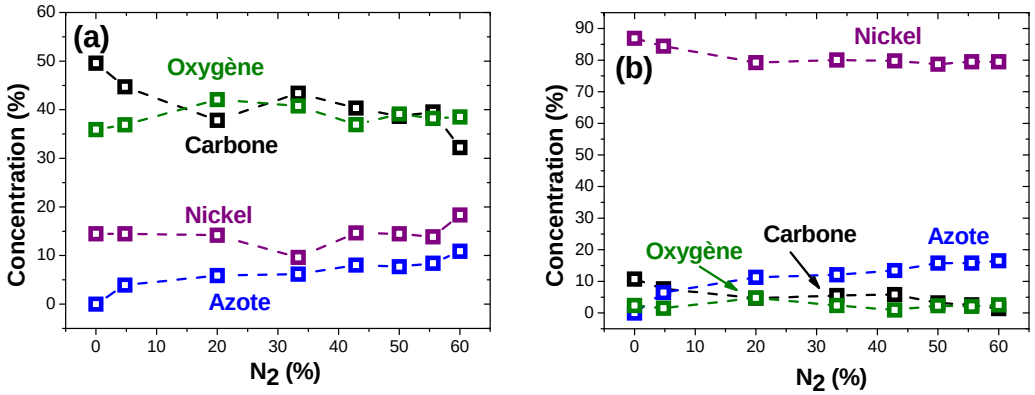


Figure VI.4 : Composition chimique des dépôts de NiN mesurée par XPS : (a) avant et (b) après érosion ionique en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le réacteur.

La surface des échantillons avant érosion (Figure VI.4.(a)) est caractérisée par la présence d'oxygène et de carbone dont la proportion est supérieure à celle de l'azote et du nickel. La concentration en oxygène et en nickel reste plus ou moins stable en fonction du pourcentage d'azote. En revanche, la concentration en azote tend à augmenter au détriment de la concentration en carbone.

La surface après érosion (Figure VI.4.(b)) est constituée principalement de nickel dont la teneur est comprise entre 80 et 90 %. Les concentrations d'oxygène et de carbone diminuent fortement mais restent quand même égales à quelques pourcents prêt (3% pour l'oxygène et 4 % pour le carbone). Ce résultat démontre l'incapacité de l'érosion ionique à éliminer complètement ces contaminants. Conformément à l'analyse par émission optique, l'introduction de l'azote dans le réacteur tend à diminuer la teneur en nickel dans les couches. Au-delà de 40 % de N_2, la teneur en azote dans les films est environ de 20 %, ce qui correspond à un composé nitruré sur-stœchiométrique en nickel de formulation Ni_4N.

Dans un second temps, nous avons mesuré la composition chimique en volume de ces mêmes revêtements par EDX. La tension d'accélération a été fixée à 5 kV. Ces évolutions sont présentées sur la Figure VI.5.

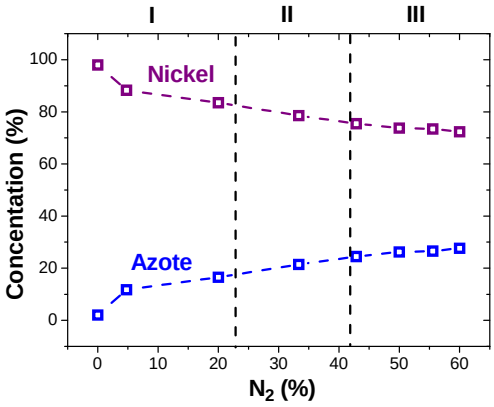


Figure VI.5 : Composition chimique des dépôts de NiN mesurée par EDX en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le réacteur.

On observe une tendance analogue à celle observée par XPS après érosion. Toutefois, on remarque que les valeurs de concentration atomique de l'azote obtenues avec cette technique d'analyse sont bien supérieures à celles mesurées par XPS. En effet, pour un pourcentage de 50 % de gaz réactif, le taux d'azote mesuré est de 16 % par XPS et 28 % par EDX.

La comparaison entre les rapports N/Ni déterminés à partir de ces deux techniques d'analyse (Figure VI.6.(a)) a révélé une importante dispersion entre ces deux résultats quel que soit le pourcentage d'azote.

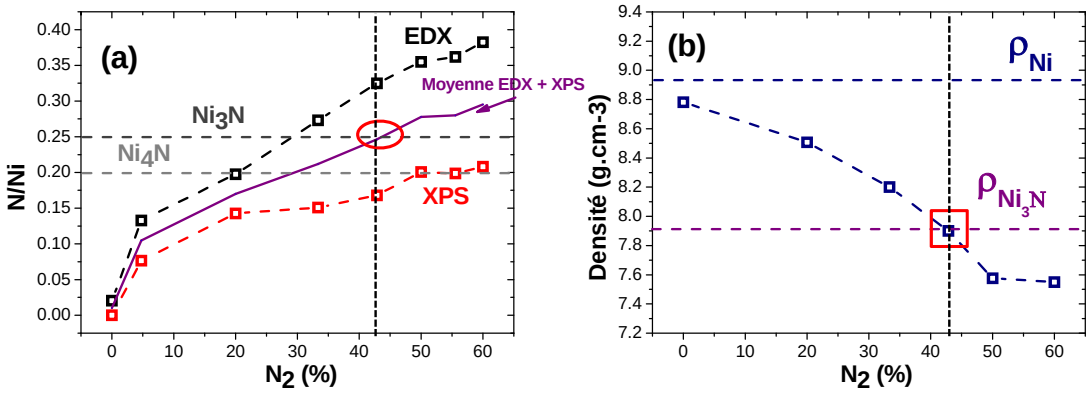


Figure VI.6 : (a) Comparaison du rapport taux d'azote sur le taux de nickel mesuré par XPS et par EDX et (b) densité des dépôts en fonction du pourcentage introduit dans le réacteur (ρ_{Ni} et ρ_{Ni_3N} repris de [3]).

On remarque que les rapports N/Ni sont très supérieur en EDX en comparaison de ceux obtenu par XPS. Ce dernier révèle la présence d'un composé Ni_4N pour des pourcentages en azote supérieurs à 50 %. A l'inverse, l'EDX obtient cette même composition pour un pourcentage proche de 20% et tend vers un composé dont la stœchiométrie va bien au-delà du Ni_3N. La question est de savoir si cette différence est induite soit par une sous-estimation en XPS ou au contraire par une surestimation en EDX de la concentration atomique de l'azote dans les couches. Nous pensons que ces deux causes sont présentes dans notre étude. Il est vrai que l'EDX possède une faible sensibilité vis-à-vis des éléments légers comme l'azote et de l'autre l'érosion par XPS est susceptible de provoquer la pulvérisation préférentielle de l'azote dont la densité est plus faible que le nickel. Par conséquent, on suggère que la valeur qui se rapproche le plus de la réalité est une moyenne des mesures par XPS et EDX. Cette courbe est représentée sur la Figure VI.6.(a) par un trait plein violet. Elle nous révèle la présence d'un composé Ni_3N pour un pourcentage d'azote au-delà de 42 %, ce qui est en accord avec nos mesures de densité obtenues par gravimétrie (Figure VI.6.(b)).

Cette partie confirme que la nitruration est très progressive et que l'azote se lie difficilement avec le nickel. Il semble impossible d'obtenir des composés NiN stœchiométriques. Le dosage de l'azote peut être obtenu en faisant la moyenne entre les mesures XPS et EDX. Le Ni_4N apparaît à partir de 20% d'azote et le Ni_3N à partir de 42%.

VI.2.4. Propriétés structurales

L'analyse DRX de six échantillons élaborés avec différents pourcentages d'azote est présentée sur la Figure VI.7. Chaque zone (I, II et III) est représentée par deux échantillons. Le substrat utilisé est un verre classique.

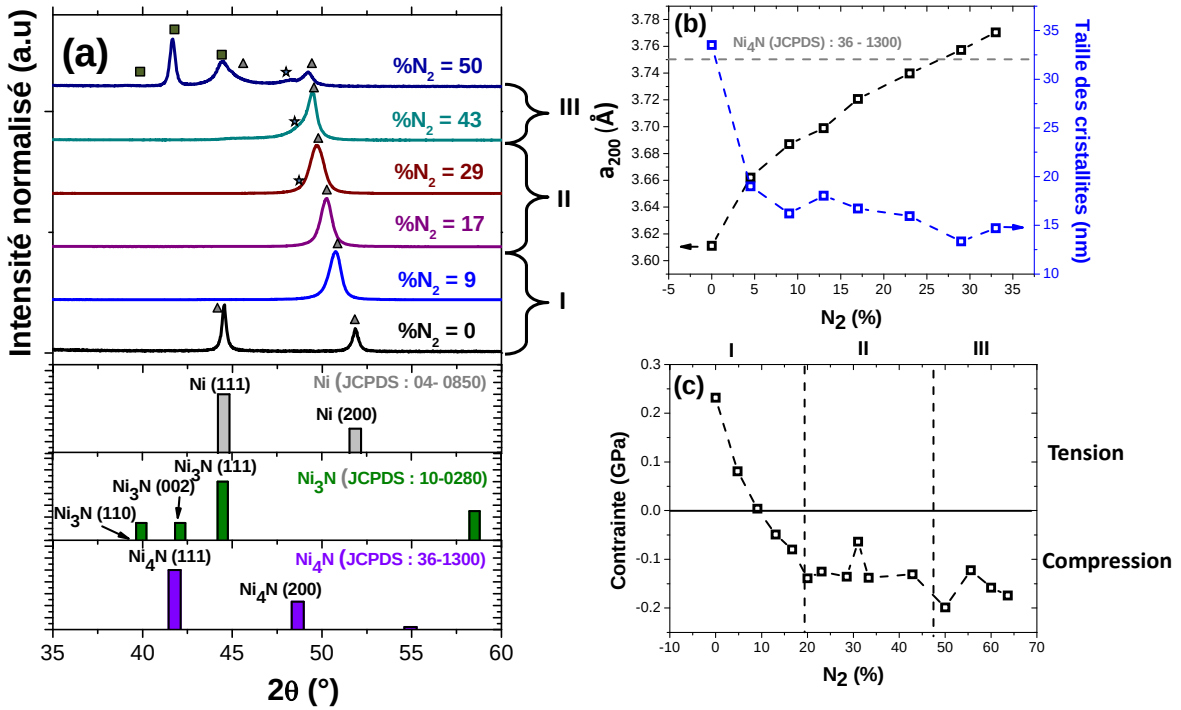


Figure VI.7 : (a) Diagrammes DRX des dépôts de NiN, (b) évolution du paramètre de maille et de la taille des cristallites selon la direction (200), et (c) évolution des contraintes résiduelles mesurés par la méthode des rayons de courbures en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Pour une couche métallique, une phase cristalline de nickel possédant une maille cubique à faces centrées est observée. Elle contient deux pics à des valeurs 2θ de 44, 5 et 51,9 ° et est texturée selon l'orientation (111) (JCPDS 04-0850). L'ajout de 9 % d'azote entraîne d'une part un décalage important vers des angles plus faibles et d'autre part un élargissement des pics de diffraction. Dans un même temps, on remarque que la couche est fortement texturée selon (200), l'intensité du pic est environ dix fois supérieure à celle d'une couche métallique. Néanmoins, il subsiste encore une orientation cristalline de nickel (111) mais de très faible intensité (Figure VI.7). L'ajout d'un pourcentage plus élevé d'azote (13 et 17 %) marque la disparition du Ni (111) (Figure VI.7.(a)) et accentue le décalage ainsi que l'élargissement du pic de diffraction (Figure VI.7.(b)). Ce dernier est un indicateur de la diminution de la taille des cristallites et de la présence de microdéformation dans la maille cristalline avec la teneur en azote (Figure VI.7.(b)). Des mesures supplémentaires par figures de pôle et « rocking curve » (non présentées ici), réalisées par Dr B. Girault de l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) de Saint-Nazaire ont révélé que bien que se rapprochant des positions angulaires du Ni_4N, aucune de ces couches ne présente une structure Ni_4N mais plutôt une structure déformée du nickel pur cubique. L'azote semble se

placer dans les sites interstitiels et induire une expansion de la maille du nickel (Figure VI.7.(b)). Ce comportement est en accord avec la littérature [4–7]. Ce décalage peut aussi provenir d'une augmentation des contraintes résiduelles. Pour le confirmer, nous avons mesuré les contraintes résiduelles de ces couches à partir de la méthode du rayon de courbure. Les résultats sont présentés sur la Figure VI.7.(c).

On remarque que pour un pourcentage d'azote inférieur à 10 %, les contraintes mesurées sont tout d'abord en tension puis au-delà évoluent en compression. L'ajout d'un pourcentage en azote plus élevé tend à augmenter les valeurs de contraintes. Cette augmentation est majoritairement reliée à la teneur en azote, toutes les couches ayant une épaisseur de 300 nm. D'une manière générale, les couches sont très peu contraintes, les valeurs ne dépassant pas 0,2 GPa.

Pour les couches déposées avec des pourcentages de 29 et 43 %, le pic (200) est caractérisé par la présence d'une asymétrie vers les petits angles qui augmente avec la teneur en azote. A partir de la fiche standard du Ni_4N (PCPDS : 36-1300), on suggère qu'il s'agit d'un développement d'une seconde phase de Ni_4N en complément de la structure nickel déformée. Cette nouvelle phase serait aussi orientée préférentiellement dans la direction (200). L'obtention de ce composé nitruré Ni_4N, déjà évoqué par l'analyse en composition, est confirmé avec l'évaluation du paramètre de maille *a* (Figure VI.7.(b)). Au-delà de 25 % d'azote introduit, le paramètre de maille calculé à partir du pic (200) nous révèle d'une valeur égale voire supérieure à celle de la fiche standard de Ni_4N.

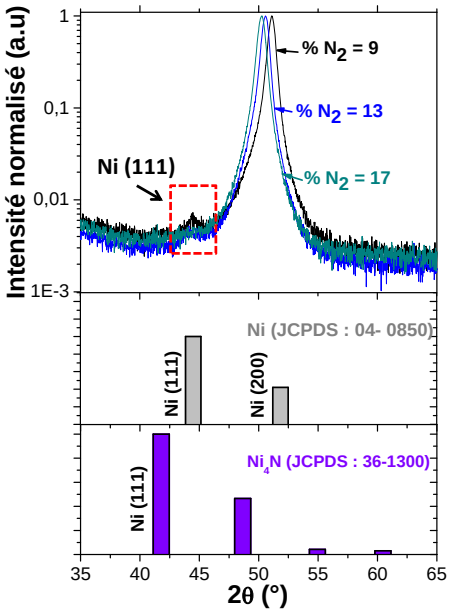


Figure VI.8 : Diagrammes de DRX avec une échelle logarithmique de trois dépôts de NiN élaborés avec un pourcentage d'azote de 9, 13 et 17 %.

Pour des pourcentages d'azote supérieurs à 50 %, trois pics supplémentaires sont observés à des valeurs 2θ de 44,57°, 41,74 ° et 39,22° et correspondent respectivement aux orientations (111), (002) et (110) de la structure hexagonale du Ni_3N (JCPDS 10-0280). Dans

ces conditions, la couche est texturée selon l'orientation (002). Le composé Ni_3N possède comme paramètre de maille : *a* = 4,743 Å et c = 4,433 Å. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs standard : *a* = 4,621 Å et *c* = 4,304 Å (JCPDS 10-0280) et à celles de la littérature : *a* = 4,622 Å et *c* = 4,305 Å [8] *a* = 4,628 Å et *c* = 4,309 Å [9]. Ces différences peuvent provenir d'une transformation incomplète du nickel cubique au nitrure de nickel Ni_3N. Le pic (111) semble présenter une asymétrie vers des valeurs 2θ élevées correspondant soit à une contribution supplémentaire d'une phase Ni (111) (JCPDS : 04-0850), soit à une phase Ni_2N (110) [4,6]. L'augmentation d'un pourcentage en azote supplémentaire ne permet pas d'obtenir du Ni_3N pur.

La Figure VI.9 présente les diagrammes de DRX de couches nitrurées élaborées avec une tension de polarisation de -100V et un pourcentage en azote compris entre 0 et 60 %. Ces diagrammes sont obtenus à partir de revêtements déposés sur un substrat de silicium (100) et présentant une épaisseur de 1 µm. De manière générale, on constate une évolution similaire à ceux déposés au potentiel flottant, à savoir la transition d'une phase nickel pur, puis nickel déformé + Ni_4N jusqu'à un mélange de phases nitrurées (Ni_3N + Ni_4N) et métallique en fonction du pourcentage d'azote. Néanmoins, on observe quelques différences : (1) apparition de la phase Ni_4N et d'un composé nitruré Ni_3N accompagné, selon toutes vraisemblances, de Ni_2N (pic à un 2θ de 50.10° indexé par un ?) à des pourcentages en azote supérieurs à 33 % ; (2) contribution quasi identique de la phase nickel déformée et nitrurée Ni_3N pour des revêtements élaborés avec un pourcentage en azote supérieur à 50 % ; (3) orientation préférentielle du composé Ni_3N selon (111), conformément à la fiche standard JCPDS : 10-0280.

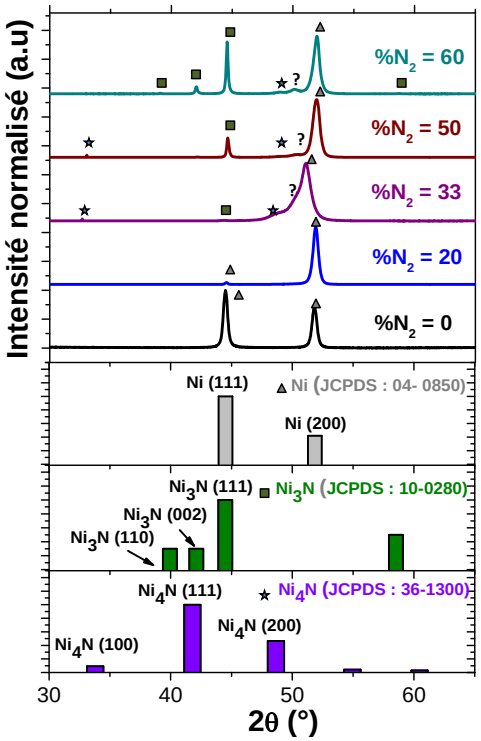


Figure VI.9 : Diagrammes DRX pour des dépôts NiN élaborés avec une tension appliquée au substrat de -100V en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le réacteur.

Le retard dans l'apparition de la phase Ni_4N ainsi que la présence d'une forte contribution métallique, quelle que soit la teneur en azote, semble lié à la polarisation qui provoque une pulvérisation sélective de l'azote au moment de la croissance de la couche, comme suggéré par M. Kawamura et al [6].

Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence une déformation de la maille du nickel en fonction du pourcentage d'azote et de l'apparition de composés multiphasés Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N au-delà de 20 % de N_2. L'emploi d'une tension de polarisation entraîne un retard dans la formation des composés nitrurés induit par une pulvérisation sélective de l'azote.

VI.2.5. Environnement chimique

L'influence de l'azote sur l'environnement chimique de la surface d'un revêtement élaboré au flottant a été analysée par XPS. Nous avons mené une étude sur l'influence du décapage ionique avant analyse et nous sommes arrivés à la conclusion qu'une tension d'accélération de 0,5 kV et un temps de décapage de 120 secondes étaient les conditions optimales.

La Figure VI.10 présente le spectre de zone du nickel Ni 2p pour cinq échantillons élaborés avec une gamme de pourcentage en azote comprise entre 0 et 60 %.

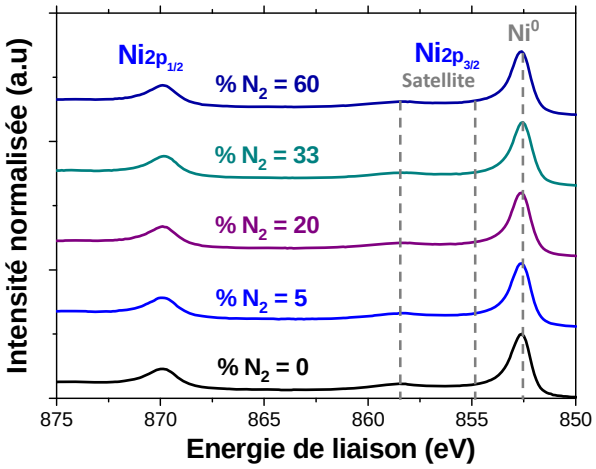


Figure VI.10 : Evolution du spectre de zone du Ni_{2p} en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Etonnement, on constate que l'environnement du nickel est indépendant de la teneur en azote. En effet, tous les spectres sont caractérisés par la présence des pics caractéristiques du nickel élémentaire Ni^0 et par une absence d'un décalage de la composante principale du spectre. Il est fort probable que ce comportement soit associé d'une part à la pulvérisation préférentielle de l'azote et d'autre part au fait qu'on soit en présence de composés sur-stœchiométriques en nickel dont l'environnement Ni-Ni masque la présence de liaison Ni-N. Ces dernières étant de nature ionique, elles sont donc plus faciles à rompre. Afin d'analyser l'évolution de la liaison Ni-N, nous avons tenté de modéliser les spectres expérimentaux de l'azote N 1s à partir des six composantes introduites dans le chapitre précédent.

La Figure VI.11.(a) présente un exemple de spectre expérimental N_{1s} ainsi que son modèle associé pour un échantillon nitruré élaboré avec un pourcentage de 60 % d'azote. Contrairement à l'oxygène, modéliser le spectre de l'azote s'est révélé plus complexe. En effet, le modèle comporte six composantes. La première composante, notée N_a et située à 396,2 eV, est attribuée à la substitution de l'oxygène par l'azote et correspond à la liaison Ni-N-O [10–14]. La deuxième composante, N_b et situé à 397,6 eV, est attribuée à la liaison chimique N-Ni [10,15]. La seconde partie du spectre, entre 398 et 403 eV est sujet à de nombreuses hypothèses. La composante N_c, située à 399 eV, est usuellement attribuée à la liaison N-C [10,11,16]. L'origine du point de divergence concerne la composante N_D situé à 400 eV. Pour certains, il s'agit simplement de la réponse de l'azote chimisorbé en surface [11,12,17–22], alors que pour d'autres ce pic est relatif à une composante de l'azote interstitiel [10,16,23–25]. La composante N_e, situé entre 401-402 eV est usuellement attribuée à la liaison N-O [11,16]. Concernant la dernière composante N_f, situé à 403,2 eV, aucune étude ne fait référence à ce pic, nous supposons qu'il est attribué à des liaisons avec des espèces de pollution (N-H, NH_2, NH_3,…). En appliquant cette décomposition sur tous les spectres (pour plus de détails sur les paramètres de modélisation, se référer à l'Annexe E), il nous est possible de visualiser l'évolution des composantes attribuées aux liaisons chimiques Ni-N et Ni-N-O en fonction du pourcentage en azote introduit (Figure VI.11.(b)). Ces deux composantes augmentent notablement entre 0 et 20 % d'azote puis se stabilisent jusqu'à 42 % d'azote. Cette stabilisation peut s'expliquer par l'insertion de l'azote dans les sites interstitiels de la maille cristalline du nickel. Au-delà de 42 %, la composante attribuée à la liaison Ni-N possède une évolution linéaire en fonction du taux d'azote dans les couches.

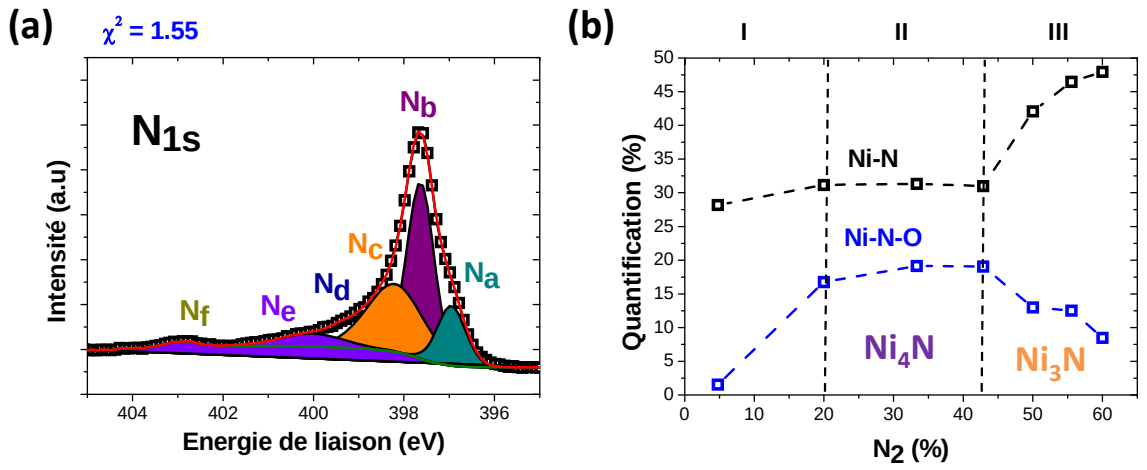


Figure VI.11 : (a) Spectre de zone expérimentale et modélisé du N 1s pour un échantillon de nitruré élaboré avec un pourcentage de 60 % et (b) évolution des composantes attribuées aux liaisons Ni-N et Ni-N-O en fonction du pourcentage d'azote introduit.

A l'inverse, la teneur en liaison Ni-N-O diminue avec l'augmentation du taux d'azote. Ce résultat démontre d'une part que dans ces conditions l'azote à tendance à se lier préférentiellement au nickel et d'autre part que le système Ni-N possède une concentration seuil nécessaire pour pouvoir former ses composés nitrurés Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N, laquelle est autour de 42 %. Ce point est en accord avec les conclusions de l'analyse par DRX.

VI.2.6. Morphologie de cross section et de surface

Nous avons analysé la morphologie de nos revêtements en fonction du pourcentage d'azote et selon deux conditions, au potentiel flottant et avec une tension de polarisation de -100 volts. La Figure VI.12 présente des clichés MEB de la tranche des revêtements élaborés au potentiel flottant. Les épaisseurs des revêtements observées sont comprises entre 300 et 400 nm.

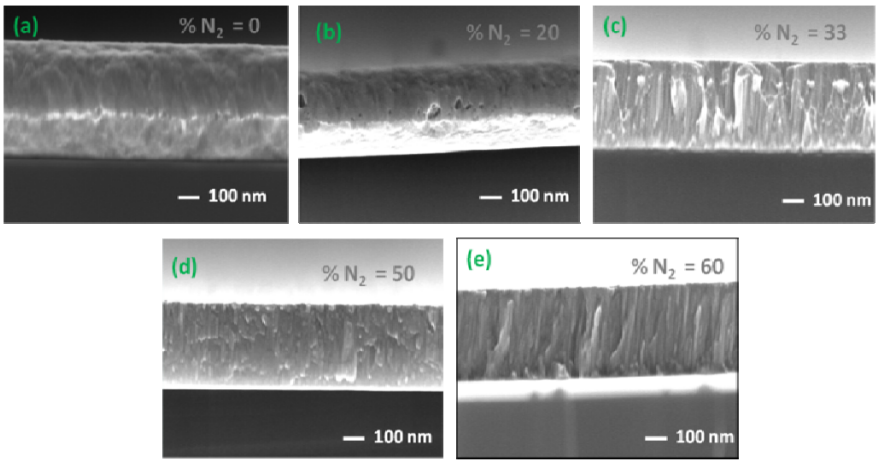


Figure VI.12 : Images MEB de la tranche de dépôts NiN élaboré au potentiel flottant en fonction du pourcentage d'azote introduit.

On peut constater une évolution de la morphologie en fonction de la teneur en azote. Pour une teneur comprise entre 0 et 20%, la morphologie est très dense et dépourvue de colonnes (Figure VI.12.(a) et (b)). Au-delà de 20 %, la morphologie évolue vers une microstructure colonnaire avec des colonnes très fines dont l'ensemble forme une structure compacte (Figure VI.12.(c), (d) et (e)). La morphologie de surface de ces revêtements a été analysée par AFM en mode Tapping (*Nanowizard II JPK*) (Figure VI.13).

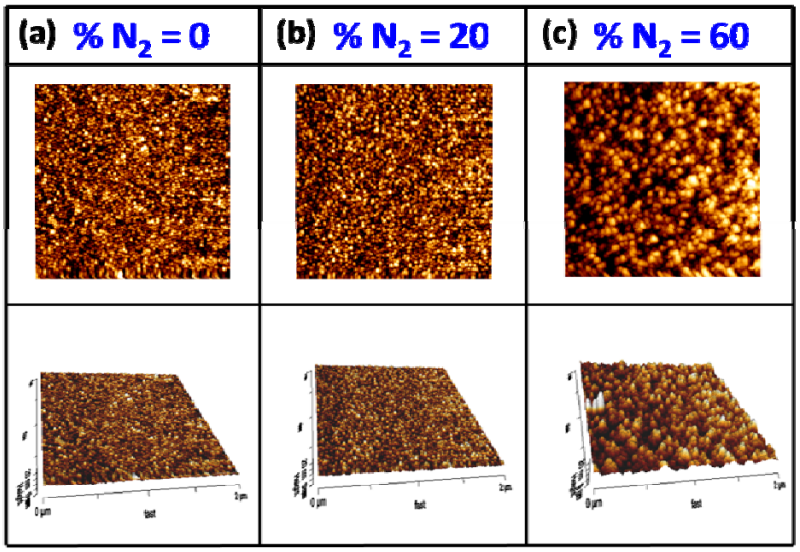


Figure VI.13 : Images AFM 2D et 3D de la surface des trois échantillons avec un pourcentage en azote : (a) % N_2 = 0, (b) % N_2 = 20 et (c) % N_2 = 60.

On constate que la surface de tous les échantillons présente des hauts de colonnes formés d'agrégats de grains de formes circulaires avec une valeur de rugosité très faible, comprise entre 0,4 nm et 2,4 nm. Celle-ci ne semble pas être affectée par la teneur en azote pour des pourcentages compris entre 0 et 20 % (Figure VI.14).

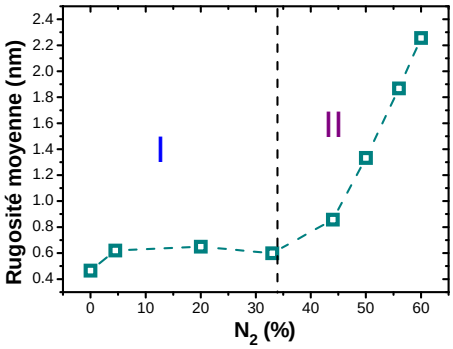


Figure VI.14 : Evolution de la rugosité moyenne en fonction du pourcentage d'azote introduit.

On distingue très clairement deux régimes de croissance de grains. Le premier régime (I), entre 0 et 33 % d'azote, est caractérisé par une rugosité autour de 0,5 nm. La présence d'azote dans le revêtement ne semble pas modifier sa microstructure. Ce résultat confirme les analyses DRX et XPS. A l'inverse, le deuxième régime (II), est défini par une augmentation linéaire de la rugosité en fonction de la teneur en azote. Cette augmentation intervient dans des conditions propices à l'apparition des phases Ni_4N et Ni_3N et de la structure colonnaire. Ce résultat en lien avec l'analyse DRX confirme que l'apparition de composés nitrurés tend à modifier la microstructure des couches minces.

L'influence sur la morphologie de revêtements d'une tension de polarisation de -100 volts appliquée au porte substrat est présentée sur la Figure VI.15. Quelle que soit la teneur en azote, on confirme que l'utilisation d'une tension de polarisation tend à densifier les couches minces. Ce dernier point est donc un excellent résultat pour les applications visées.

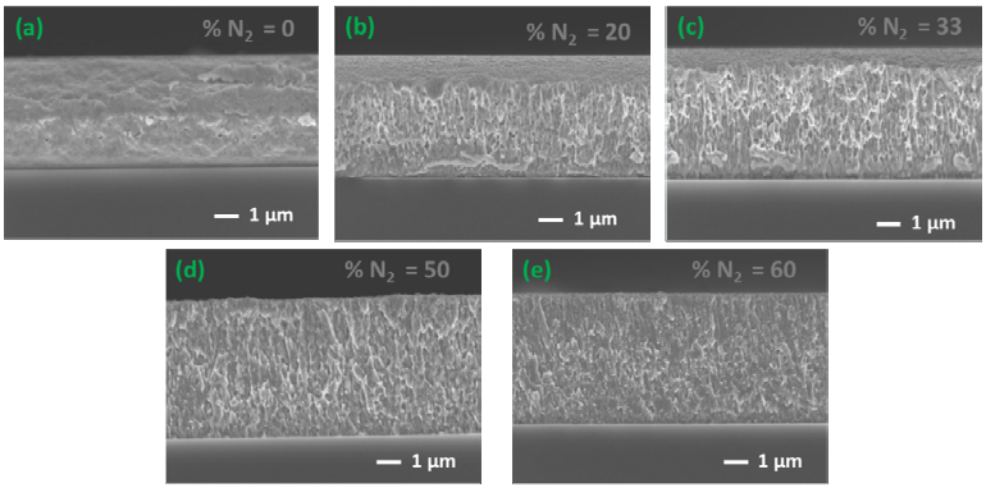


Figure VI.15 : Images MEB de la tranche de dépôts NiN élaboré avec une tension appliquée au substrat de -100V en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Ainsi, cette étude a permis d'analyser la morphologie de revêtement à base de nickel en fonction de la teneur en azote et d'une tension appliquée au substrat. Le revêtement métallique possède une morphologie dépourvue de colonne. Au-delà d'une certaine teneur en azote, la morphologie tend à devenir colonnaire. Néanmoins, les couches synthétisées restent relativement denses et compactes, en comparaison des revêtements élaborés dans le mélange Ar/O_2. Finalement, l'application d'une tension de polarisation densifie les couches minces.

VI.2.7. Propriétés électriques

L'analyse des propriétés électriques des revêtements nitrurés a été réalisée à partir de mesures quatre pointes à température ambiante sur des échantillons élaborés au potentiel flottant. Le substrat utilisé est du silicium (100) et l'épaisseur est fixée à 300 nm. La Figure VI.16 présente l'évolution de la résistivité en fonction du pourcentage d'azote.

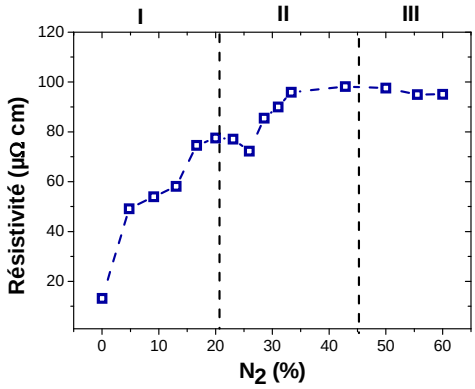


Figure VI.16 : Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage d'azote introduit.

D'après ces mesures, on peut identifier deux régimes de comportements électriques. Le premier, entre 0 et 30 % d'azote, est caractérisé par une augmentation brutale de la résistivité en fonction de la teneur en azote. Cette augmentation semble être liée à une diminution de la taille des cristallites ainsi que la présence de défauts ponctuels tels que des atomes d'azote en positions interstitielles. Le deuxième régime démarre au-delà de 30 % d'azote et est marqué par une stabilisation de la valeur de la résistivité autour de 100 µΩ cm. Ce maintien semble être corrélé avec la transition entre une couche mince possédant une structure nickel déformée vers une structure composée d'un mélange de phases nitrurées Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N. Ce comportement électrique est en accord avec celui observé par différents auteurs N. Popovic et al [26], N. Kawamura et al [6] et D. Vempaire et al [5]. Néanmoins, la valeur de résistivité mesurée dans le cas d'une couche de Ni_3N par ses auteurs est plus faible que celle obtenue dans notre étude. M. Kawamura et al [6] et D. Vempaire et al [5] ont relevé respectivement une valeur de 45 µΩ cm et 80 µΩ cm.

VI.2.8. Propriétés mécaniques

Nous avons mesuré la dureté mécanique de revêtements denses élaborés avec une tension de polarisation de – 100V. Ces couches ont été déposées sur un substrat d'acier

préalablement poli. L'épaisseur des revêtements est autour de 2 µm et la force appliquée est de 0,05 HV (50 mg). Les valeurs de dureté sont présentées sur la Figure VI.17.

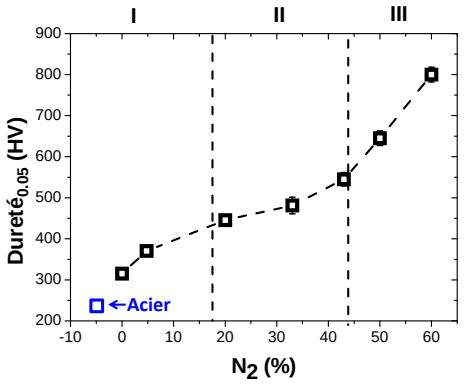


Figure VI.17 : Evolution de la dureté en fonction du pourcentage d'azote introduit.

On peut constater une augmentation quasi-linéaire de la dureté en fonction de la teneur en azote. Pour environ 60 % d'azote, la dureté mesurée est 3 fois supérieure à celle d'une couche de nickel pure et 4 fois supérieure à celle du substrat utilisé. Cette augmentation semble être reliée à l'évolution microstructurale de ces couches. Cependant, la dureté mesurée reste très faible comparée aux principaux nitrures de métaux de transition. En effet, la plus forte valeur de dureté est mesurée à 800 HV soit environ 8 GPa (en considérant 1 HV = 10^{-2} GPa), ce qui est très inférieur aux valeurs obtenues avec le TiN (23 GPa) [27,28], le NbN (42 GPa) [29], le WN (40 GPa) [30], le HfN (35 GPa) [31] et le CrN (29 GPa) [32–34].

Cette importante différence peut provenir de deux causes : (1) l'absence de liaisons covalentes M-N, jugées plus dures que des liaisons métalliques et ioniques et (2) l'absence de contraintes résiduelles élevées (supérieures au GPa).

L'analyse a donc montré que les revêtements à base nickel ne sont pas de bons candidats pour des applications dans le domaine de la protection d'outillage mais à toutefois validé le renforcement des propriétés mécaniques à partir de la teneur en azote.

VI.2.9. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré

Dans cette dernière partie, nous avons étudié la réponse électrochimique des revêtements nitrurés en milieu salin en fonction de la teneur en azote. Pour cela, nous avons sélectionné cinq échantillons élaborés dans les mêmes conditions que pour l'analyse de la dureté mécanique. Néanmoins, le substrat utilisé pour ces mesures est un substrat de verre recouvert d'une fine couche d'ITO. La Figure VI.18 présente les courbes de polarisation de ces échantillons ainsi que celui de l'acier de référence. Tous les revêtements présentent un potentiel de corrosion plus noble que celui de l'acier. De plus, pour un pourcentage en azote inférieur ou égal à 20 %, l'incorporation d'azote entraîne un anoblissement du potentiel de corrosion des revêtements. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature (études proposées par J. Creus et al [35], H.A. Jehn et al [36] et A. Perez [37]. L'ajout d'azote

augmente le domaine de passivation du revêtement. Au-delà, le potentiel de corrosion se décale vers des valeurs plus négatives.

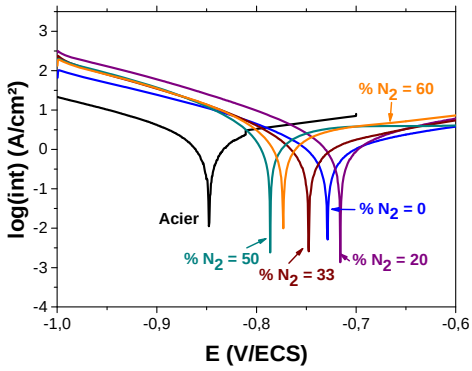


Figure VI.18 : Courbes de polarisation des revêtements NiN en milieu salin.

Ensuite, nous avons extrait de ces courbes, deux paramètres électrochimiques : le potentiel (E_{cor}) et la densité de courant (i_{corr}) de corrosion dont les valeurs sont regroupées sur la Figure VI.19.(a) et (b), respectivement.

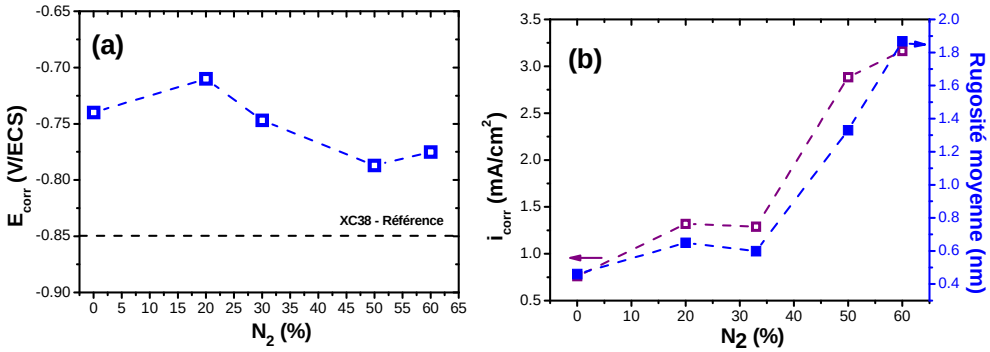


Figure VI.19 : Evolution du : (a) potentiel de corrosion (E_{corr}) et (b) du courant de corrosion (i_{corr}) en fonction du pourcentage d'azote introduit.

De manière générale, on constate une augmentation de la densité de courant de corrosion et une diminution du potentiel de corrosion avec le pourcentage d'azote. Ce comportement électrochimique peut être relié à un changement d'état de surface et plus particulièrement à l'influence de la rugosité de surface (Figure VI.19.(b)). En effet, R. Walter et al [38] ont constaté à partir de mesures électrochimiques et de topographie de surface par AFM que la rugosité jouait un rôle déterminant dans la résistance à la corrosion d'alliages à base de magnésium. L'auteur a relevé une augmentation de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la rugosité. Ce résultat va dans le même sens que les observations faites par W. Li et al sur des surfaces de cuivre [39] qui ont démontré que ce comportement était provoqué par une diminution du travail de sortie des électrons en fonction de la rugosité de surface. Or, les phénomènes électrochimiques sont basés essentiellement sur des transferts de charges entre la surface du revêtement et l'électrolyte. Par conséquent, la diminution du travail de sortie provoquera une libération plus importante des électrons à travers l'électrolyte,

entrainant une diminution du potentiel de corrosion et une augmentation et de la densité de courant de corrosion. Ce raisonnement est en accord avec nos résultats (Figure VI.19.(b)).

Nous avons montré que tous les échantillons présentent un caractère noble comparé à l'acier et que le courant de corrosion est stable entre 0 et 30 % d'azote puis augmente linéairement pour des pourcentages supérieurs. Cette augmentation a été attribuée à un changement du travail de sortie de nos matériaux.

VI.2.10. Conclusion partielle

Dans cette partie, l'influence du débit d'azote sur les propriétés structurales, électriques et morphologiques a été étudiée. L'introduction progressive de l'azote permet de passer d'une structure métallique à une structure nickel déformée ($\% N_2 \geq 5$) vers des composés multiphasé de nitrure de nickel (Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N) ($\% N_2 \geq 20$).Ces derniers entraînent un renforcement des propriétés mécaniques du revêtement mais possèdent en contrepartie une morphologie colonnaire et compacte. De plus, la réponse électrochimique de ces composés nitrurés a révélé une réactivité plus élevée vis-à-vis du milieu salin qui semble être reliée à une diminution de leurs travaux de sortie. Néanmoins, tous les revêtements étudiés dans cette partie ont un comportement électrochimique plus noble que l'acier.

VI.3. Nanocomposite $Ni_{1-x}Si_xN$

D'après l'étude bibliographique, l'insertion d'un élément métalloïde dans les revêtements nitrurés peut selon sa concentration atomique entraîner une modification radicale de la microstructure tout en conservant la bonne tenue mécanique. C'est pourquoi, dans cette partie, nous allons étudier l'impact du silicium sur les propriétés intrinsèques (structurales, morphologiques, électriques, chimiques) d'un revêtement à base de nickel élaboré dans un mélange Ar/N_2. Pour cela, deux cibles frittées à base de nickel et contenant 5 et 15 % de silicium atomique ont été utilisées. Le choix de ces concentrations est justifié par la littérature qui indique que l'optimum des propriétés intrinsèques se trouve entre ces deux valeurs.

VI.3.1. Conditions expérimentales de l'étude

Tous les revêtements proposés dans cette étude ont été élaborés dans le réacteur 1 avec un procédé DC, les conditions de décharge sont rappelées dans le Tableau VI-2. Dans le but d'obtenir des couches aussi denses que possible, une tension de – 100 Volts a été appliquée au niveau du porte substrat et le pourcentage d'azote introduit dans le réacteur est compris entre 0 et 60 %. Le temps de dépôt a été fixé à 10 minutes et le substrat utilisé est du silicium (100).

	Puissance (Watts)	Pression de travail (Pa)	Distance inter-électrode (cm)
Conditions	**100**	**0,67**	**4**

Tableau VI-2: Conditions expérimentales.

Contrairement aux études précédentes, nous n'avons pas souhaité étudier le plasma par émission optique car il nous a semblé plus judicieux de repartir dans les mêmes conditions de décharges réactives que celles utilisées lors de l'étude du NiN.

VI.3.2. Composition chimique

La composition chimique des couches minces ($0 < N_2 < 60$ %) a été évaluée par EDX. L'épaisseur des films est autour de 1 µm et la tension d'accélération a été fixée à 5 kV. Les évolutions sont présentées respectivement sur la Figure VI.20.(a) et (b). A noter qu'il n'a pas été possible de mesurer la composition par XPS, à cause d'une importante pulvérisation sélective de l'azote et du silicium.

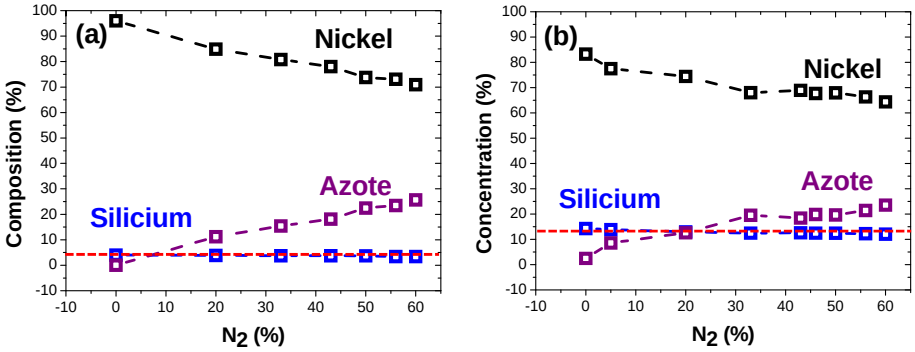


Figure VI.20: Composition chimique par EDX de revêtements élaborés avec une cible fritée contenant : (a) 5% et (b) 15% atomique de silicium en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

Quelle que soit la composition de la cible, l'augmentation du pourcentage d'azote entraîne une diminution du taux de nickel inséré dans la couche. Pour une cible contenant 5 % de silicium, les couches minces présentent un taux de nickel variant entre 95 et 70 % pour un pourcentage d'azote de 0 à 60%. De l'autre, pour une cible contenant 15 % de silicium, les couches minces possèdent un taux de nickel variant de 85 à 65 % pour un pourcentage d'azote de 0 à 60 %. De même, on constate une diminution du taux de silicium, lequel démarre à 14,3 % pour terminer à 12 %. On peut noter que ces comportements sont très semblables à ceux observés pour les couches de NiN et sont donc assimilés à la nitruration partielle de l'extrême surface de la cible. Il est important de souligner l'écart très faible entre la concentration en silicium dans les cibles (pointillés rouge) et au sein des couches.

On retrouve le taux de silicium des cibles dans les couches déposées quel que soit le pourcentage d'azote. L'évolution des concentrations en nickel et azote est identique à celle observée dans le cas du NiN.

VI.3.3. Morphologie de cross-section et de surface

VI.3.3.1. Revêtements avec 5 % de silicium

La Figure VI.21 représente les coupes transverses des échantillons élaborés avec une cible frittée contenant 5 % de silicium atomique et avec différents pourcentages d'azote. Les épaisseurs des revêtements observés diffèrent peu, entre 1,3 et 1,5 µm.

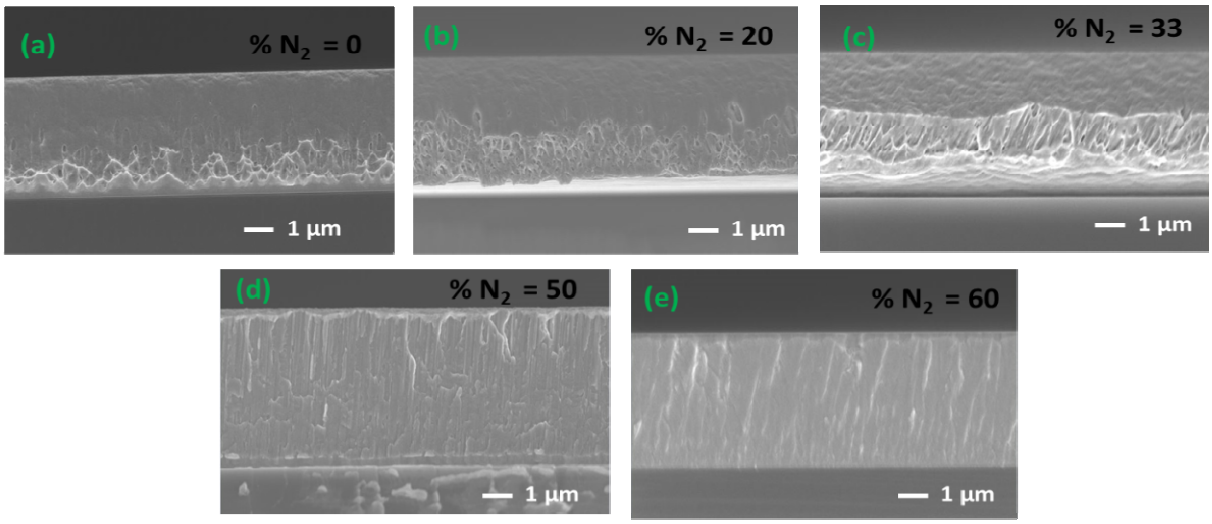


Figure VI.21 : Images MEB de la tranche de dépôts de NiN avec 5 % de silicium en fonction du pourcentage d'azote introduit.

De manière analogue à une cible de nickel pur, l'ajout d'azote modifie grandement la morphologie des films. On peut remarquer que jusqu'à un pourcentage en azote de 33%, la morphologie des revêtements est dense, compacte et dépourvue de colonnes. Au-delà, la morphologie évolue vers une structure colonnaire très dense. L'introduction d'une faible concentration atomique en silicium tend à densifier la morphologie des revêtements. Si l'on compare ces résultats avec ceux de l'étude sur le NiN, on peut remarquer que le changement de structure s'opère avec un pourcentage en azote plus élevé, supérieur à 33 %. Il est donc probable que le silicium capte une partie de l'azote et ralentisse la formation des composés nitrurés.

La Figure VI.22 présente des images 2D et 3D de la morphologie de surface de trois échantillons élaborés avec un pourcentage en azote de 0, 20 et 60 %.

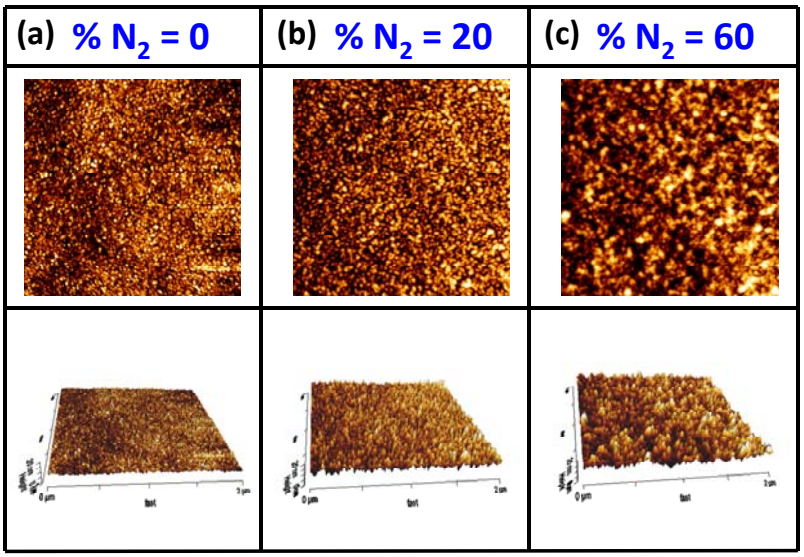


Figure VI.22 : Images AFM 2D et 3D de la surface des trois échantillons élaborés avec un pourcentage en azote : (a) % N_2 = 0, (b) % N_2 = 20 et (c) % N_2 = 60.

La surface de tous les échantillons est formée d'un agrégat de grains de forme circulaire dont la valeur de rugosité moyenne est dépendante de la teneur en azote. En effet, on remarque que l'ajout d'azote tend à augmenter progressivement la taille des grains en surface. Cette dernière varie de 0,9 à 2,7 nm, de manière analogue au NiN.

VI.3.3.2. Revêtements avec 15 % de silicium

La Figure VI.23 présente les coupes transverses des échantillons élaborés avec une cible frittée de 15 % de silicium. Les épaisseurs des revêtements observées diffèrent peu, entre 1,3 et 1,5 µm. Comme attendu, l'échantillon dépourvu d'azote présente une structure dense et compacte. A 20 % et 33 % d'azote, on peut noter la présence d'une structure granulaire aux premiers instants de la croissance du revêtement.

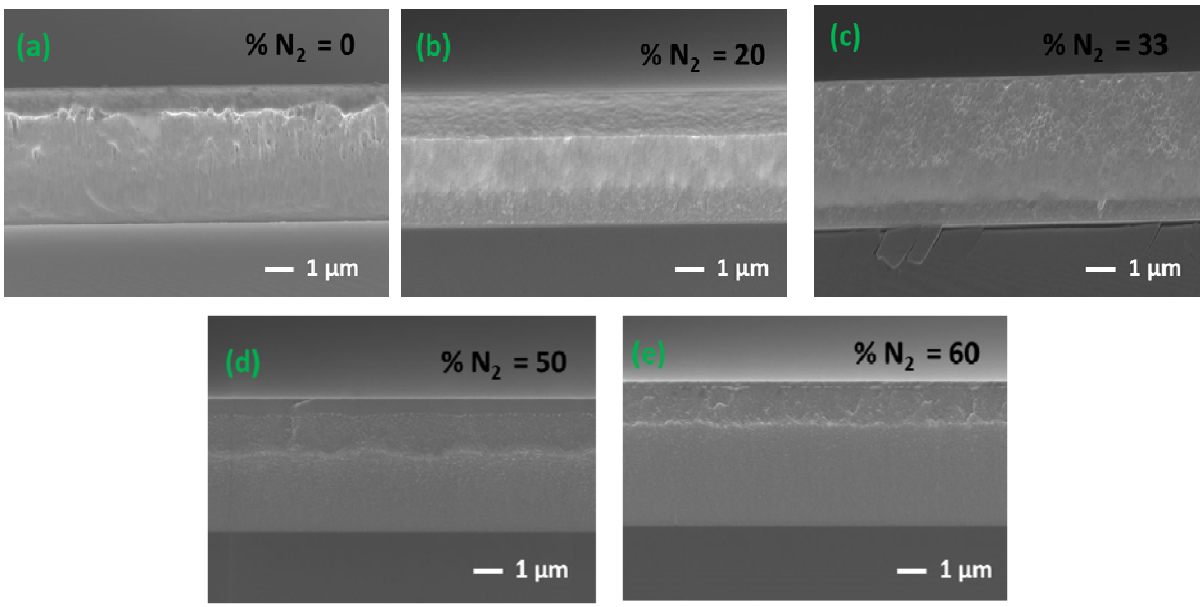


Figure VI.23 : Images MEB de la tranche de dépôts de NiN avec 15 % de silicium en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Au-delà, la morphologie des films évolue vers une structure composée de grains de très petite dimension (limite de l'appareillage), fortement compactés et remarquablement dense. Ce type de morphologie a déjà été observé dans la littérature [40–44] et est généralement assigné à des revêtements nanocomposites MeN/a-SiN_x (Me = Ti, Al, Cr, …) où les grains de taille nanométrique et de nature métallique sont séparés les uns des autres par une matrice amorphe de SiN_x. Cette importante densité est obtenue par l'absence de joints de grains remplacés par la matrice amorphe. La topographie de surface en deux et trois dimensions de ces revêtements est présentée sur la Figure VI.24.

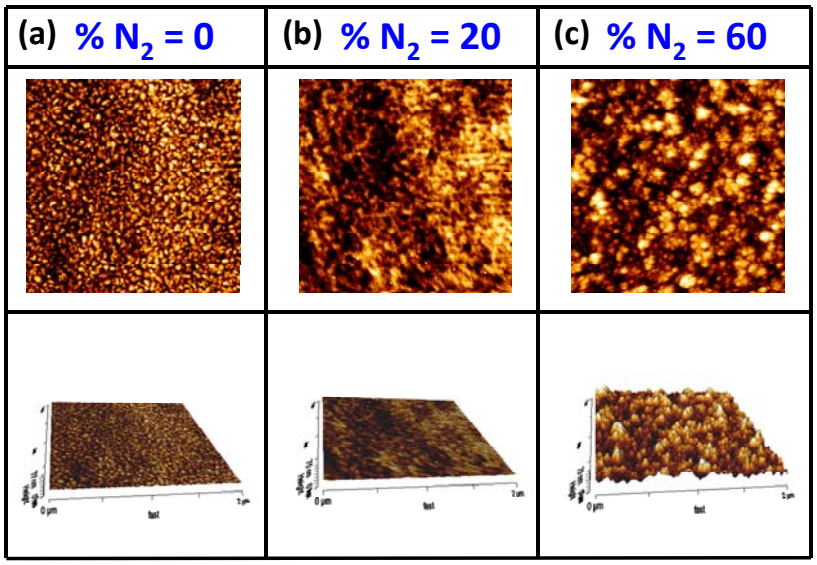


Figure VI.24 : Images AFM 2D et 3D de la surface des trois échantillons élaborés avec un pourcentage en azote : (a) % N_2 = 0, (b) % N_2 = 20 et (c) % N_2 = 60.

Pour un revêtement dépourvu d'azote, la surface est formée d'un agrégat de grains de forme circulaire avec une valeur de rugosité de 1 nm. Pour un pourcentage de 20 %, on remarque l'absence de grains ce qui entraîne une diminution de la rugosité (environ 0,6 nm). A l'inverse, pour un pourcentage d'azote de 60 %, la topographie évolue vers une surface composée d'une distribution granulométrique large. La mesure de la rugosité moyenne a été répétée sur tous les échantillons. L'évolution de ce paramètre en fonction du pourcentage d'azote est présentée sur la Figure VI.25.

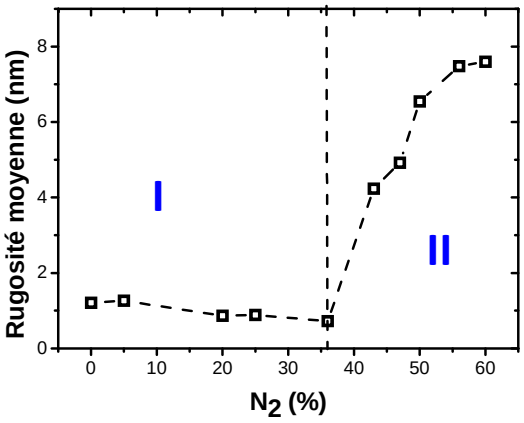


Figure VI.25 : Evolution de la rugosité de surface en fonction du pourcentage en azote.

On peut distinguer deux régimes de croissance de grains : le régime I ($0 < N_2 <$ 36 %) est caractérisé par une diminution très faible de la rugosité moyenne avec la teneur en azote dont les valeurs sont proches de 1 nm. A l'inverse, le régime II ($36 < N_2 < 60$ %) est marqué par une augmentation linéaire de la rugosité, laquelle atteint une valeur seuil de 8 nm autour de 55 % d'azote. Ce changement intervient avec l'apparition de la structure granulaire.

Nous avons vu qu'avec une cible frittée avec 5 % de silicium, la concentration en silicium n'est pas suffisante pour atteindre le seuil de solubilité et entraîner un changement de microstructure. A l'inverse, pour une cible frittée avec 15 % de silicium l'analyse de la morphologie de surface a révélé un haut degré de compacité caractéristique d'une structure nanocomposite.

VI.3.4. Propriétés structurales

VI.3.4.1. Revêtements avec 5 % de silicium

Les diagrammes DRX des revêtements élaborés avec une cible frittée composée de 5% atomique de silicium avec différents pourcentages en azote sont présentés sur la Figure VI.26. Le substrat utilisé est du silicium (100). Pour une couche sans azote, une phase cristalline de nickel à maille cubique faces centrées est observée. Elle contient deux pics à des valeurs 2θ de 44. 5 et 51,9 ° et est texturée selon l'orientation (111), conformément à la fiche standard Ni JCPDS 04-0850. A 20 % d'azote, on remarque une forte texturation selon (200) et un décalage important du pic correspondant vers des angles plus faibles.

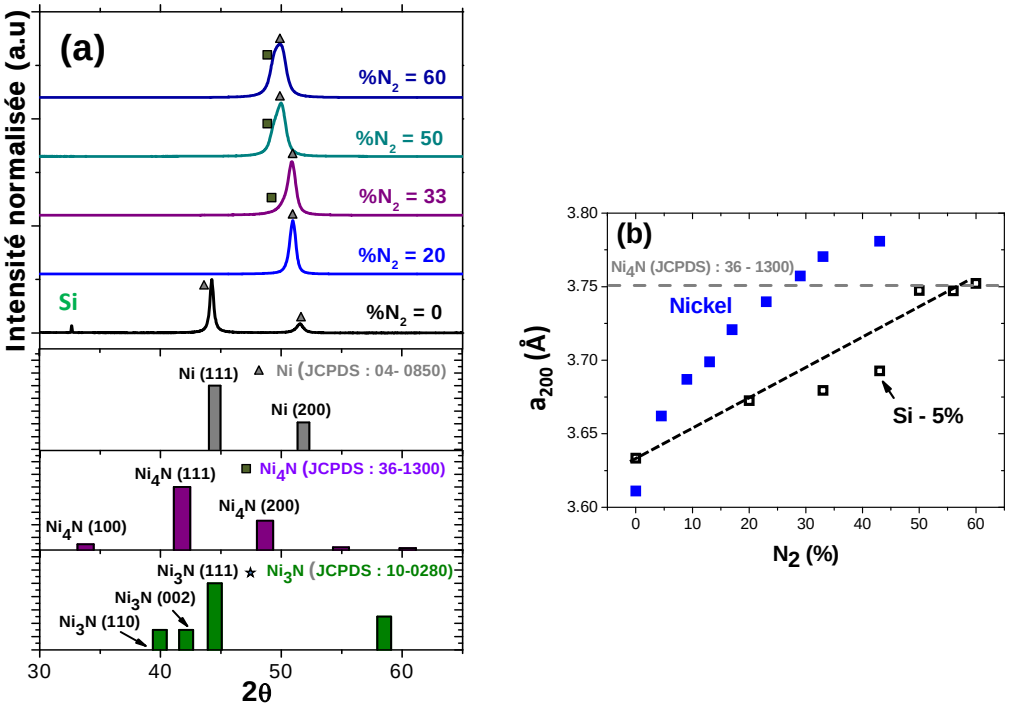


Figure VI.26 : Diagrammes DRX des revêtements élaborés avec une cible frittée de 5 % atomique de silicium et à différents pourcentages en azote.

L'ajout d'un pourcentage plus élevé d'azote accentue ce décalage ainsi que l'élargissement du pic de diffraction. Ce comportement analogue aux couches de NiN suggère la formation d'une structure déformée de nickel cubique induite par l'insertion d'azote dans les sites interstitiels entraînant une distorsion de la maille par rapport à la valeur standard (Figure VI.26.(b)). A 33 % d'azote, le pic (200) est caractérisé par la présence d'une asymétrie vers les faibles valeurs angulaires que l'on attribue à une seconde phase d'un

composé nitruré Ni_4N à maille cubique faces centrées selon la fiche standard JCPDS : 36-1300. La proportion de cette phase dans le pic tend à augmenter avec le pourcentage en azote. Il paraît important de souligner que pour un pourcentage d'azote de 60 %, aucune phase d'un composé nitruré de Ni_3N n'a été observée. Il est probable que cette phase apparaisse à des teneurs plus élevées en azote.

Ces résultats démontrent que le comportement de la structure cristalline en fonction de l'ajout d'azote reste très proche de celui observé avec une cible de nickel. Toutefois, l'utilisation d'une cible frittée avec une faible concentration en silicium entraîne de manière générale un ralentissement dans la formation des composés nitrurés. Il est probable que le silicium capte une partie de l'azote. De plus, l'absence de phase relative au silicium nous laisse suggérer que cet élément doit se substituer au nickel dans le réseau cristallin [45]. En effet, le paramètre de maille calculé dans ces conditions reste inférieur à celui obtenu avec une cible de nickel pure (Figure VI.26.(b)). Cette contraction de la maille peut provenir d'un rayon ionique plus faible du silicium par rapport au nickel [42].

VI.3.4.2. Revêtements avec 15 % de silicium

Les diagrammes DRX des revêtements élaborés avec une cible frittée à 15 % atomique de silicium et à différentes teneurs en azote sont présentés sur la Figure VI.27.(a).

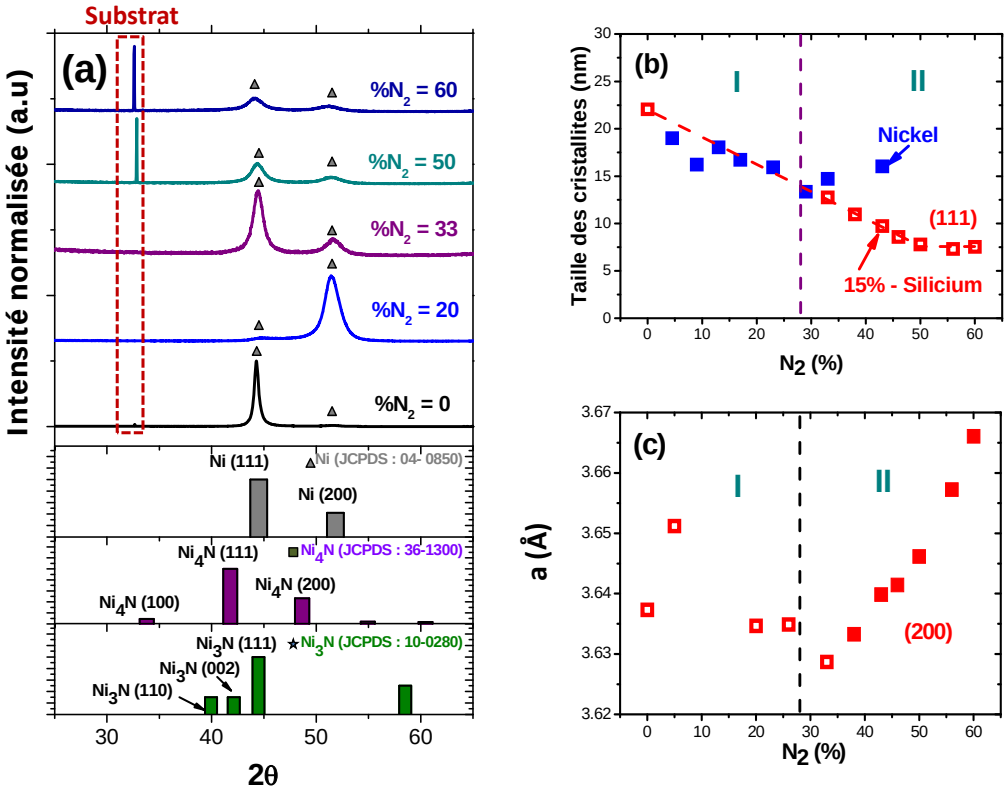


Figure VI.27 : (a) Diagrammes DRX, (b) évolution de la taille des cristallites et (c) évolution du paramètre de maille des revêtements élaborés avec une cible frittée de 15 % atomique de silicium et à différent pourcentage en azote.

Tout comme précédemment, le substrat utilisé est du silicium (100). Dans ces conditions, l'ajout du silicium modifie profondément la structure cristallographique des

revêtements. En effet, quelle que soit la teneur en azote, seuls deux pics de diffractions sont observés à 2θ ~ 49, 29° et 2θ ~ 51,57°. Ces pics correspondent respectivement aux orientations (111) et (200) du nickel (JCPDS : 04-0850). L'absence de phase relative aux composés nitrurés laisse présager que l'azote est lié préférentiellement au silicium pour former du SiN_X. Cependant, aucun pic lié à ce dernier n'est pour autant détecté par l'analyse DRX. Cette remarque suggère donc la présence d'une phase de nitrure de silicium amorphe. Or, d'après le modèle de C.S. Sandu et al [42], cette matrice amorphe va se former préférentiellement au niveau des joints de grains et entraîner une diminution de la taille des cristallites.

L'évolution de la taille des cristallites en fonction du pourcentage d'azote est présentée sur la Figure VI.27.(b). On remarque que l'augmentation du pourcentage d'azote induit une diminution linéaire de la taille des cristallites. Dans le but de discrétiser le rôle de l'azote dans la diminution de la taille des cristallites, nous avons inséré en référence les résultats obtenus avec une cible de nickel. On remarque très clairement deux régions. La région I ($0 < N_2 < 28\ \%$) est caractérisée par un chevauchement quasi parfait entre les valeurs obtenues avec les deux cibles. Cet accord suggère que dans ces conditions, la fraction volumique du nitrure de silicium n'est pas suffisante pour induire un changement microstructural. Ainsi, une grande partie du silicium se substitue au Ni. Cette remarque est appuyée par une diminution du paramètre de maille dans cette région (Figure VI.27.(c)). A l'inverse, dans la région II ($28 < N_2 < 60\ \%$), les deux cibles ont des comportements opposés. Dans le cas de la cible de nickel, la taille des cristallites augmente avec le pourcentage d'azote tandis que pour la cible frittée, la taille des cristallites continue à diminuer progressivement jusqu'à atteindre une valeur seuil de 7 nm pour un pourcentage de 55 %. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par AFM et la littérature [41,42,45,46].

On confirme ainsi que dans cette région la fraction volumique du SiN_x est suffisamment importante pour transformer la microstructure en nano-cristallites de nickel entourées par une matrice amorphe de SiN_X. Cette transformation microstructurale s'accompagne d'une forte diminution de la cristallinité des couches. L'ajout d'un pourcentage plus élevé en azote (jusqu'à 80 %) n'a pas permis de former une structure nanocomposite classique MeN/a-Si_3N_4 où les cristallites sont formées par des nitrures de métaux de transition. Ce comportement inhabituel s'explique par la présence, d'une part, de composés nitrure de nickel (Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N) métastables et, d'autre part, d'une affinité chimique de l'azote plus forte envers le silicium.

En conclusion, l'analyse par DRX a révélé que la formation d'une structure nanocomposite à base nickel dans un mélange Ar/N_2 était possible pour une concentration seuil en silicium supérieure à 5 %. Cette structure se compose d'une phase nano-cristallisée riche en métal entourée par une matrice amorphe de SiN_X.

VI.3.5. Environnement chimique

L'analyse de l'environnement chimique a été réalisée par XPS sur deux échantillons élaborés avec une cible frittée de 15 % et avec un pourcentage en azote de 0 et 50 %. Ce choix est dicté par la volonté de confirmer la présence du composé SiN_X. De manière similaire à

l'étude avec les revêtements NiN, nous avons réalisé un décapage ionique avant analyse, pendant 5 minutes avec une tension d'accélération de 0,5 kV.

La Figure VI.28.(a) présente les évolutions de la composition chimique des couches. On remarque que la concentration en azote atteint une valeur maximale de 5 % ce qui est très faible comparé aux 25% mesurés par EDX.

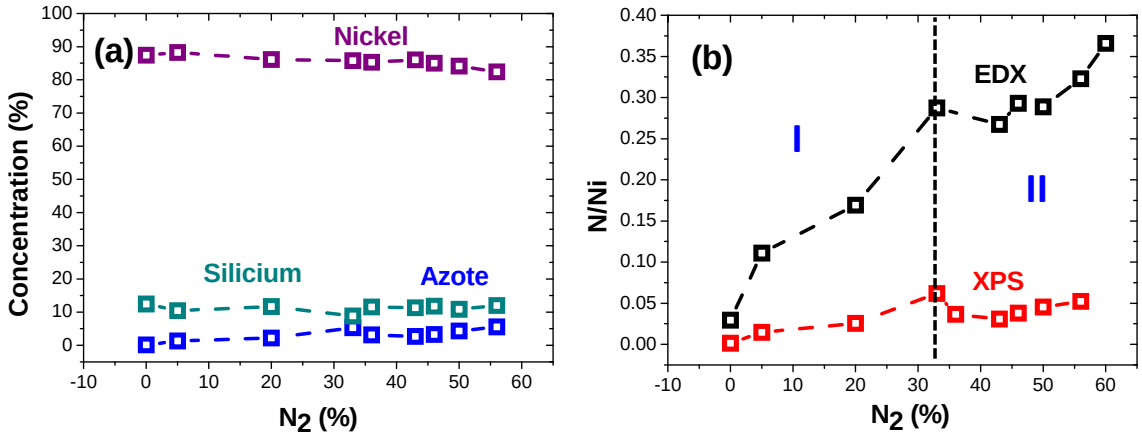


Figure VI.28 : (a) Evolution de la composition chimique après décapage ionique des couches minces élaborées avec une cible frittée de 15% de silicium et (b) comparaison du rapport taux d'azote sur le taux de nickel mesuré par XPS et EDX en fonction du pourcentage en azote

Par contre le taux de nickel croît de façon spectaculaire comparé aux résultats obtenus par EDX. De la même manière que pour le NiN, nous avons représenté sur la Figure VI.28.(b) le rapport N/Ni calculé à partir des deux techniques d'analyse en fonction du pourcentage en azote. En moyenne, le rapport N/Ni obtenu par EDX est 7 fois supérieur à celui obtenu par XPS. Cet écart est très supérieur à celui obtenu avec le NiN qui était proche de 2. Ce résultat nous permet donc d'éliminer l'hypothèse d'une erreur de mesure par la méthode utilisée (EDX ou XPS) et laisse donc supposer une érosion préférentielle de l'azote et du silicium lors du décapage ionique jusqu'à voir émerger la phase nano-cristalline de nickel en surface. Un comportement similaire a d'ailleurs été observé par A-A. El Mel [47] dans le cas d'un revêtement nanocomposite Ni/a-C.

L'environnement chimique des éléments Ni 2p et Si 2p a été étudié avant et après érosion à partir d'acquisitions de spectres larges. Tous les spectres avant érosion ont été calibrés à partir de la raie C_{1s} du carbone (énergie de liaison est fixée à 285 eV). La Figure VI.29.(a) et (b) présente le spectre large du nickel Ni 2p pour un échantillon élaboré avec des pourcentages d'azote de 0 et 50 %. Quelle que soit la composition des revêtements on distingue, avant érosion, la présence de pics caractéristiques de deux contributions distinctes : le nickel élémentaire avec trois composantes et de l'hydroxyde de nickel ($Ni(OH)_2$) avec six composantes. Il est important de souligner que la teneur en hydroxyde tend à augmenter avec le pourcentage d'azote.

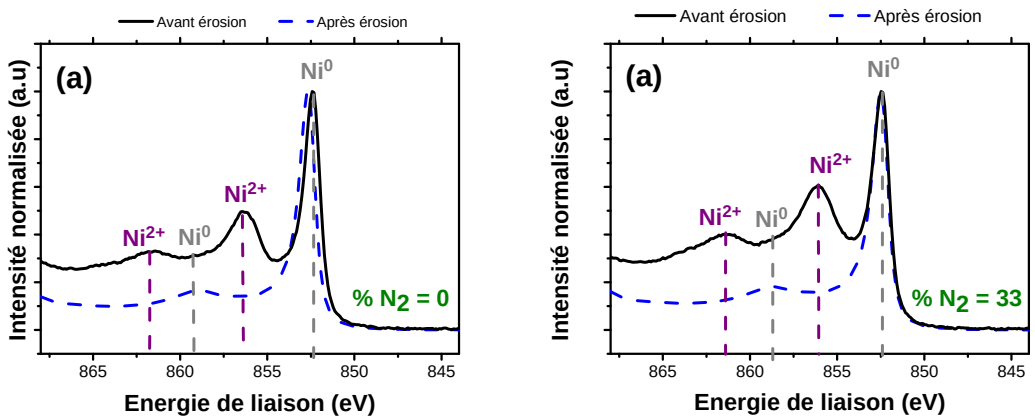


Figure VI.29 : Evaluation du spectre de zone du Nickel Ni 2p avant et après érosion ionique pour un revêtement élaboré avec un pourcentage en azote de : (a) 33% et (b) 50 %.

Après érosion, on ne distingue plus qu'une seule contribution, celle du nickel métallique. Cette dernière se compose d'une composante principale, situé à 852,6 eV et de deux autres pics satellites, situés respectivement à 856 et 858,2 eV. Ceci confirme la disparition de la couche de pollution. De plus nous n'observons pas de contributions associées aux liaisons Ni-Si et Ni-N. Les raisons étant les mêmes que celles données avec une cible de nickel, à savoir une prédominance des liaisons Ni-Ni associée à la pulvérisation sélective pendant le décapage des éléments plus légers que le nickel.

La Figure VI.30.(a) et (b) présente le spectre de zone du silicium Si 2p pour un échantillon élaboré avec des pourcentages d'azote de 0 et 50 %.

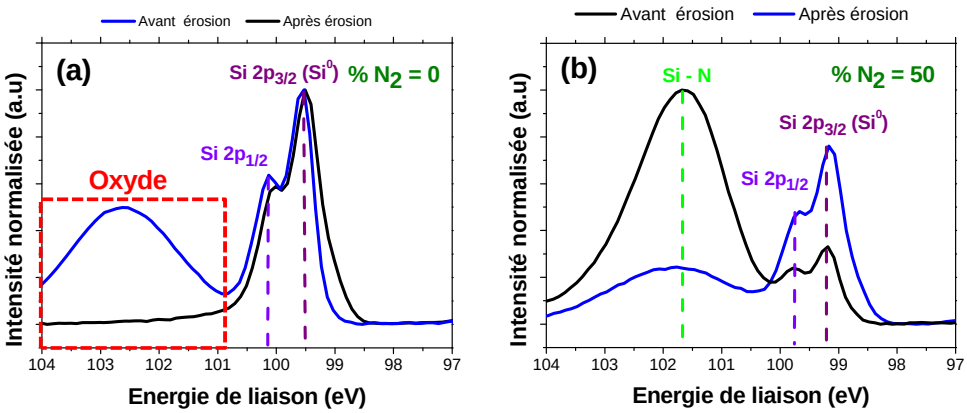


Figure VI.30 : Evaluation du spectre de zone du Nickel Si 2p avant et après érosion ionique pour un revêtement élaboré avec un pourcentage en azote de : (a) 0 % et (b) 50 %.

Avant érosion, tous les spectres expérimentaux se composent de trois pics bien définis. Le premier, situé à une énergie de liaison de 99,3 eV, est attribué au niveau de cœur Si $2p_{3/2}$ des atomes de silicium dans la liaison Si-Si [46,48,49]. Le second, détecté à une énergie de 99,7 eV, est attribué au niveau de cœur Si $2p_{1/2}$ des atomes de silicium dans la liaison Si-Si. L'attribution du troisième pic varie en fonction de la composition du revêtement. Pour un film dépourvu d'azote, on l'attribue à des liaisons chimiques Si-O issues de la présence d'oxyde en

surface et correspondant à quatre degrés d'oxydation du silicium : Si^{+} pour Si_2O (100,5 eV), Si^{2+} pour SiO (101 eV), Si^{3+} pour Si_2O_3 (102,2 eV) et Si^{4+} pour SiO_2 (103,5 eV) [50,51].

Après érosion, on remarque sa disparition complète ce qui confirme la présence en surface de composés à base d'oxyde de silicium. Concernant le revêtement nitruré, la présence d'une largeur importante du pic peut laisser supposer deux contributions : (1) du composé Si_3N_4 avec une composante située à 101,5 eV [46,52–54] et (2) du composé Si_xO_y avec les 4 composantes précédemment citées. L'application du modèle à 7 composantes (2 Si-Si + 1 Si_3N_4 + 4 Si_xO_y) a révélé une contribution majoritaire de la liaison Si-N dans le spectre total (63 %). Après érosion, on constate d'une part que l'intensité du pic associé au Si_3N_4 diminue brutalement mais reste néanmoins toujours visible et d'autre part que le rapport entre les deux environnements chimiques Si- N et Si-Si s'est inversé avec le décapage ionique. Ce changement peut être relié à une pulvérisation préférentielle du composé SiN_x, à la présence d'une quantité de silicium non négligeable dans les nano-cristallites métalliques et/ou d'une interface composée de Ni/Si non cristallisé entre les cristallites de nickel et la matrice amorphe de Si_3N_4 [55–57].

Ce résultat confirme donc la présence d'un composé de nitrure de silicium sous forme amorphe puisque les diagrammes de diffraction des rayons X n'ont révélé aucune phase cristallisée. De plus, la forte contribution du pic attribué au Si_3N_4 dans le spectre expérimental démontre que la grande majorité du silicium se retrouve liée à l'azote. D'ailleurs, l'allure du spectre est en excellent accord avec une étude proposée par J. Falta et al sur la formation du nitrure de silicium par nitruration d'un substrat de silicium à haute température [58] dont le spectre de zone Si 2p de la surface nitruré est présenté sur la Figure VI.31. Cette forte analogie avec nos résultats atteste d'une part d'une bonne qualité chimique de la matrice amorphe de SiN_x et d'autre part d'une saturation du silicium en azote.

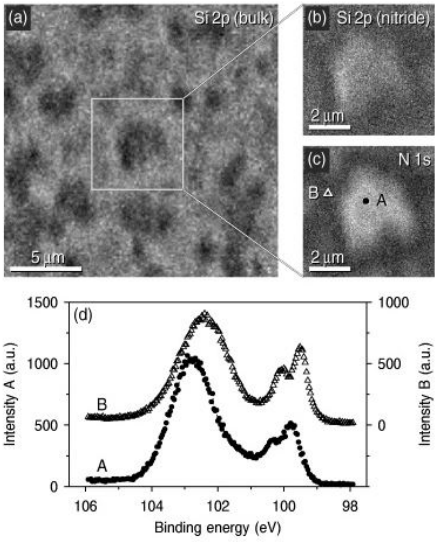


Figure VI.31 : Spectre de zone du Si 2p sur une surface de silicium nitruré [58].

En conclusion, l'analyse de l'environnement chimique par XPS a confirmé la présence d'une matrice amorphe de SiNx pour des échantillons élaborés avec un pourcentage en azote supérieur à 33 %. L'extrême surface de ces échantillons est formée d'une couche

de pollution composée à part égale d'une structure métallique et d'une matrice amorphe de Si_3N_4. L'emploi d'un décapage ionique a révélé une pulvérisation sélective de la matrice amorphe pour aboutir à l'émergence d'une surface composée en majorité de nickel. En guise de synthèse, la Figure VI.32 présente un modèle morphologique simplifié de la surface avant et après érosion.

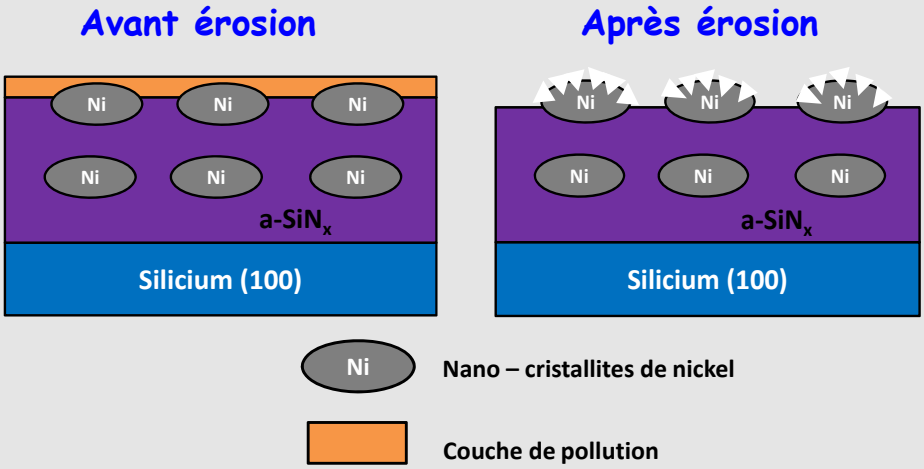


Figure VI.32 : Modèle morphologique de l'effet de l'érosion ionique par XPS sur la surface d'une couche Ni/a-Si_3N_4 en se basant sur une structure composé de nano-cristallites de nickel enrobé par une matrice amorphe de Si_3N_4.

VI.3.6. Propriétés électriques

L'analyse des propriétés électriques des couches minces $Ni_{1-x}Si_xN$ a été réalisée à partir de mesures quatre pointes à température ambiante. Le substrat utilisé est une lame de microscope et l'épaisseur des revêtements est de 1 µm. La Figure VI.33.(a) présente l'évolution de la résistivité électrique pour deux concentration en silicium (5 et 15%) en fonction du pourcentage d'azote (entre 0 et 60 %). A titre de comparaison, les résultats obtenus à partir d'une cible de nickel ont été intégrés dans la figure. On peut remarquer que, quelle que soit la concentration en silicium les échantillons sont tous conducteurs. On distingue néanmoins des changements de comportement de la résistivité en fonction de la concentration du métalloïde. Pour un taux de 5 % de silicium, on remarque deux tendances claires : (1) le maintient d'une valeur très faible de la résistivité (autour de 1 µΩ cm) pour un pourcentage d'azote compris entre 0 et 33 % et (2) une augmentation brutale de la résistivité pour atteindre une valeur seuil de 50 µΩ cm. L'allure de cette augmentation rappelle d'ailleurs celle du NiN. Pour un taux de 15 % de silicium, on observe une augmentation très faible de la résistivité en fonction de la concentration en azote, les valeurs de résistivité sont comprises entre 40 et 60 µΩ cm.

Les propriétés électriques d'un matériau sont fonction de ses éléments constitutifs, mais aussi de sa microstructure. En effet, la taille des cristallites est un paramètre important qui influence la mobilité des porteurs de charge. C'est pourquoi, nous avons souhaité représenter sur la Figure VI.33.(b) l'évolution de la résistivité en fonction de l'inverse de la taille des cristallites pour les trois natures de cible. La taille des cristallites est rapportée des analyses faites par DRX.

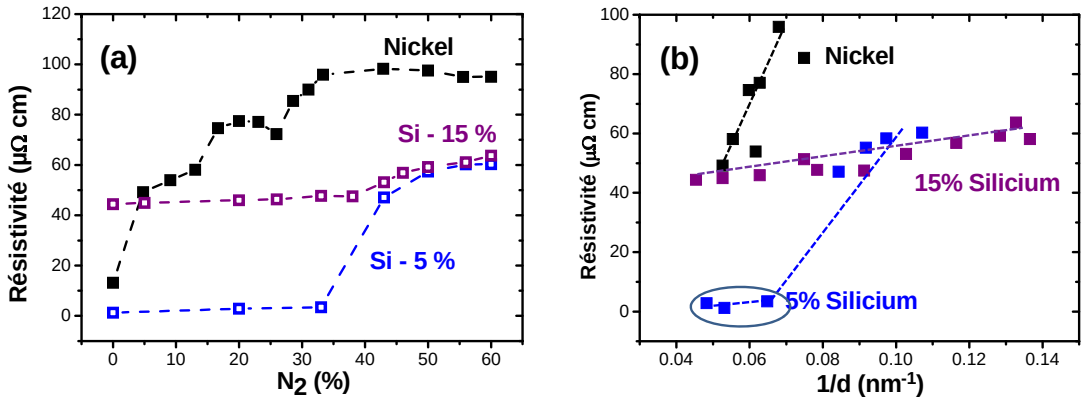


Figure VI.33 : Evolution de la résistivité en fonction du pourcentage d'azote introduit pour deux natures de cible, nickel pur, 5% et 15 % de silicium.

Pour un taux de silicium de 5 %, on distingue deux comportements électriques. Le régime I est défini par une invariance de la résistivité en fonction de la taille des cristallites et de la composition chimique. Les valeurs mesurées dans ces conditions (1 µΩ cm) sont plus faible que celles obtenues pour un monocristal de NiSi [59] et pour des couches minces de Ni_2Si et NiSi [60] et sont dues à la substitution du nickel par le silicium. Le régime II est caractérisé par une augmentation brutale de la résistivité avec la taille des cristallites. Dans ces conditions, la mobilité des porteurs de charges est influencée par l'augmentation de la densité des joints de grains et la présence de défauts ponctuels de type azote en position intersticielle, etc...

Dans le cas de revêtements avec 15 % de silicium, la mobilité des porteurs de charge est très peu influencée par le pourcentage d'azote et la taille des cristallites. Ce qui semble suggérer la percolation fréquente des cristallites de nickel [45] et la présence d'une faible épaisseur de couche amorphe [61].

Ces observations confirment les tendances observées lors de l'analyse par DRX et révèlent une dépendance des propriétés électriques en fonction de la composition chimique et de la microstructure. Pour des couches avec un taux de silicium inférieur au seuil de solubilité, la résistivité est principalement influencée par la densité de défauts ponctuels, elle-même contrôlée par le taux d'azote. De l'autre, pour des couches avec un taux de silicium supérieur au seuil de solubilité, le changement de comportement électrique des couches Ni/a-Si_3N_4 est exclusivement attribué à la microstructure. D'autre part, ces observations ont démontré un comportement conducteur quelle que soit la composition des couches

VI.3.7. Réactivité en surface vis-à-vis d'un milieu chloré

Dans cette partie, nous avons sélectionné six échantillons dont trois sont élaborés dans des conditions non-réactives et trois autres avec un pourcentage en azote de 60 %. Comme précédemment, les revêtements ont une épaisseur de 2 µm et sont déposés sur un substrat de verre recouvert d'une fine couche d'ITO. La Figure VI.34 présente les courbes de polarisation

de trois échantillons avec une concentration en silicium variable et déposés dans des conditions non-réactives. La courbe de polarisation de l'acier est introduite en tant que référence.

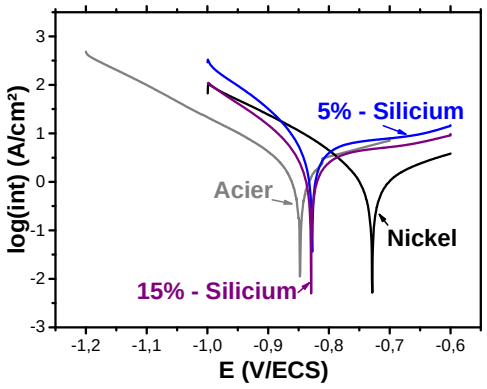


Figure VI.34 : Courbes de polarisation des revêtements $Ni_{1-x}Si_x$ en milieu salin.

On peut constater que tous les revêtements possèdent un comportement électrochimique plus noble que celui de l'acier. L'incorporation du silicium dans la matrice de nickel a tendance à augmenter la réactivité du revêtement dans le milieu salin. Pour une cible de nickel, le potentiel de corrosion est estimé à -0,73 V/ECS et se décale vers des valeurs plus négatives (-0,82 V/ECS et -0,83 V/ECS) pour des films avec 5 et 15 % de silicium. Les valeurs de potentiel (E_{corr}) et de densité de corrosion (i_{corr}) extraites de ces mesures sont sur la Figure VI.35. On remarque une augmentation de la densité de courant de corrosion avec l'introduction du silicium. Un comportement électrochimique similaire a été observé par A. Perez [37] avec des revêtements à base d'aluminium dopé au silicium. On suggère que la diminution de E_{corr} et l'augmentation de i_{corr} en fonction du pourcentage en silicium en milieu non-réactif est induit par l'association d'une faible résistivité électrique (dans le cas de 5% de silicium) et d'autre part une augmentation de la rugosité moyenne (dans le cas de 15% de silicium) (Figure VI.35.(b)).

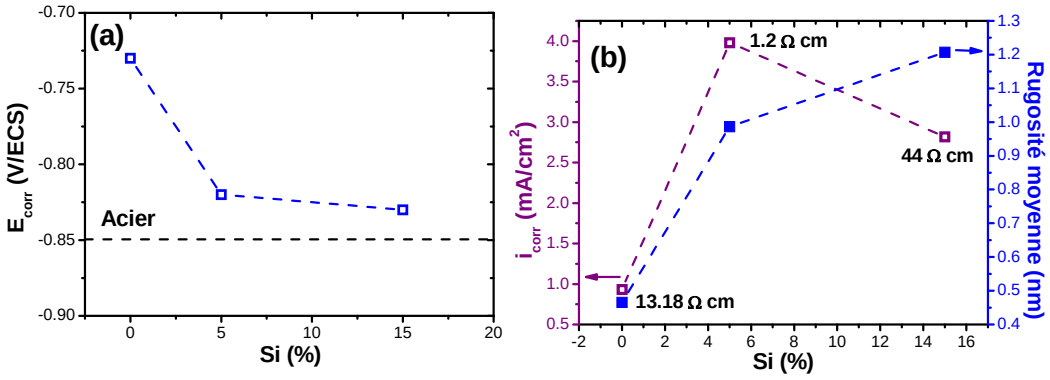


Figure VI.35 : Evolution du : (a) potentiel de corrosion (E_{corr}) et (b) du courant de corrosion (i_{corr}) en fonction du pourcentage de silicium en milieu non-réactif.

La Figure VI.36 se compose de quatre courbes de polarisation correspondantes au NiN, $Ni_{0.95}Si_{0.05}N$, $Ni_{0.85}Si_{0.15}N$ et à l'acier. De manière analogue aux conditions non-réactives, l'insertion du silicium dans les couches a tendance à augmenter leurs réactivités dans la solution saline. En effet, lorsque le pourcentage de silicium augmente de 0 à 15 %, le potentiel de corrosion (E_{corr}) a tendance à se décaler vers des valeurs plus négatives (Figure VI.37.(a)) tandis que la densité de courant (i_{corr}) augmente de manière linéaire (Figure VI.37.(b)).

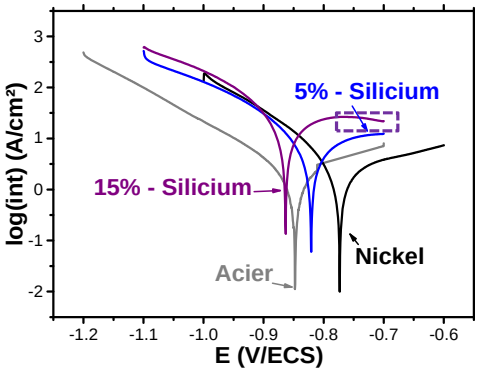


Figure VI.36 : Courbes de polarisation des revêtements $Ni_{1-x}Si_xN$ en milieu salin (60%N_2).

En outre, on remarque que ce comportement électrochimique est amplifié en présence d'azote. Le cas le plus remarquable concerne le revêtement avec 15% de silicium qui dispose dorénavant d'un caractère sacrificiel vis-à-vis du substrat d'acier. Ce phénomène a déjà été observé par J. Creus et al [62] pour des revêtements binaires à base d'aluminium et déposés par pulvérisation magnétron. L'auteur a rapporté que l'incorporation d'un élément au-delà du seuil de solubilité et présentant un caractère électrochimique moins noble que la structure mère métallique, entraîne généralement un décalage du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives. Ce changement de mode de corrosion peut aussi être lié à un changement de microstructure et notamment avec une forte augmentation de la rugosité de surface (Figure VI.37.(b)) qui peut amener à une diminution du travail de sortie, à une résistivité électrique plus faible et à la dissolution possible d'une phase riche en silicium.

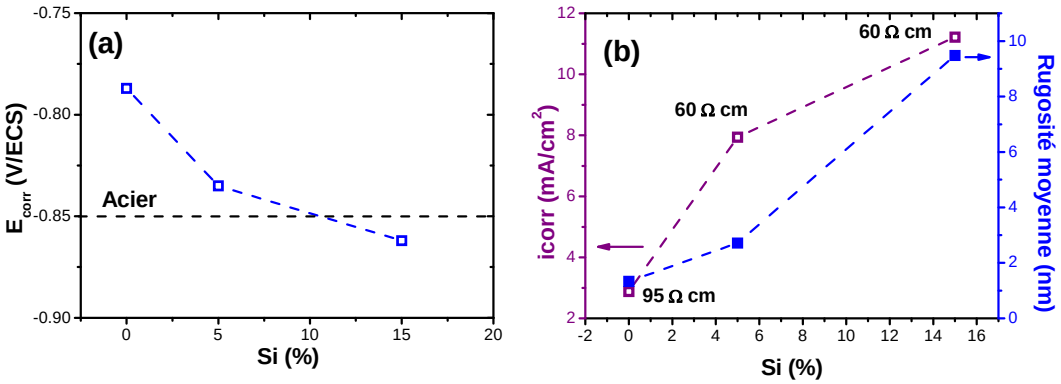


Figure VI.37 : Evolution du : (a) potentiel de corrosion (E_{corr}) et (b) du courant de corrosion (i_{corr}) en fonction du pourcentage de silicium en milieu réactif.

Nous avons montré que l'incorporation du silicium dans la matrice de nickel a tendance à augmenter la réactivité du revêtement dans un milieu salin. Pour des revêtements dépourvus d'azote, le comportement électrochimique est plus noble que celui de l'acier. A l'inverse, pour un revêtement nanocomposite de nickel avec 15 % de silicium et 60 % d'azote, le comportement électrochimique devient sacrificiel. Cette transition semble être induite par la combinaison d'un abaissement du travail de sortie et de la dissolution d'une phase riche en silicium dont le potentiel électrochimique est plus faible que celui du nickel.

VI.3.8. Conclusion partielle

Cette partie a confirmé que l'incorporation du silicium dans les revêtements de nitrure de nickel entraîne une modification radicale de leurs microstructures. Cette transformation est dépendante d'un seuil de solubilité du silicium, lequel est atteint dans nos conditions pour une concentration en silicium supérieure à 5 %. Cette nouvelle microstructure se compose de nano-cristallites de nickel dans une matrice amorphe de SiN_x. L'absence de nano-cristallites de composés nitrurés (Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N) est interprétée par une affinité plus forte de l'azote envers le silicium. Cette microstructure s'accompagne d'un changement de comportement électrochimique du revêtement qui devient sacrificiel et d'une stabilisation de la résistivité électrique.

VI.4. Conclusion générale

Dans ce chapitre, l'objectif a été d'étudier les propriétés intrinsèques de revêtements élaborés dans un mélange Ar/N_2 avec deux natures de cibles, nickel et frittée NiSi dont les concentrations en silicium sont de 5 et 15 %.

La première partie s'est focalisée sur la recherche d'un point de fonctionnement entre un régime élémentaire et le régime nitruré d'une cible de nickel en analysant les paramètres de la décharge plasma. Cette tâche fut plus ardue que pour l'étude des oxydes mais après avoir évalué le taux de variation de l'intensité des raies du nickel et de l'azote moléculaire, il a toutefois été possible d'extraire trois régimes : (1) métallique ($0 < \% N_2 < 22$), (2) intermédiaire ($22 < \% N_2 < 40$) et (3) nitruré ($40 < \% N_2 < 70$).

L'analyse de la composition chimique et des propriétés structurales ont révélé d'une part une faible affinité chimique entre le nickel et l'azote et d'autre part l'impossibilité d'élaborer un composé nitruré stœchiométrique. A l'inverse, le procédé est capable de produire, au-delà de 20 % d'azote, des revêtements de nitrure de nickel métastables et sur-stœchiométrique en nickel (Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N). L'introduction progressive de l'azote s'accompagne d'une transformation microstructurale caractérisée avec l'apparition d'une morphologie colonnaire compacte et d'un renforcement des propriétés mécaniques dont les valeurs sont trois fois supérieures à celles d'un revêtement de nickel. Toutes les couches possèdent une très faible résistivité dont la valeur atteint un seuil de 100 µΩ cm au moment de l'apparition des composés nitrurés. En ce qui concerne le comportement électrochimique, il semblerait que le changement de microstructure s'accompagne d'un abaissement du travail de

sortie de ces revêtements, ce qui entraîne une libération plus efficace des électrons au sein de l'électrolyte et une réactivité plus prononcée pour ces matériaux au milieu considéré. Malgré tout, tous les films conservent un caractère plus noble que l'acier.

La deuxième partie du chapitre s'est focalisée sur l'influence du silicium vis-à-vis des propriétés intrinsèques de composés de nitrures de nickel à partir de cibles frittées Ni/Si contenant 5 et 15 % de silicium. Cette étude a révélé une affinité chimique plus forte envers l'azote et le silicium au détriment du nickel entraînant à terme l'apparition de deux phases distinctes. En effet, les analyses XPS, DRX et MEB ont révélé que la microstructure nanocomposite du $Ni_{1-x}Si_xN$ est composée de nano-cristallites de nickel entourés par une matrice amorphe de SiN_x et est caractérisée par une morphologie granulaire et dense. Celle-ci s'obtient pour un seuil de solubilité supérieur à 5 % de silicium et pour une pression partielle en azote supérieure à 33 %. Sous ce seuil de solubilité, le silicium a tendance à ralentir la formation des composés nitrurés et à densifier les revêtements. De manière analogue aux nitrures de nickel, les couches $Ni_{1-x}Si_xN$ possèdent une très faible résistivité (inférieure à 100 $\mu\Omega$ cm). D'un point de vue électrochimique, l'incorporation d'un élément métalloïde moins noble que le nickel dans les revêtements nitrurés conduit à une augmentation de leur réactivité dans le milieu salin jusqu'à obtenir un comportement sacrificiel pour un composé nanocomposite nc-Ni/a-SiN_x.

VI.5. Références

[1] D. Depla, R. De Gryse, Target voltage measurements during DC sputtering of silver in a nitrogen/argon plasma, Vacuum. 69 (2003) 529–536. doi:10.1016/S0042-207X(02)00602-4.

[2] I. Pana, C. Vitelaru, N.C. Zoita, M. Braic, Tunable Optical Properties of SiNx Thin Films by OES Monitoring in a Reactive RF Magnetron Plasma, Plasma Process. Polym. (2015) n/a–n/a. doi:10.1002/ppap.201400202.

[3] F. Uslu, Structural and optical properties of copper- and nickel-oxynitride films, Dissertation, RWTH AACHEN, 2008. http://publications.rwth-aachen.de/record/50600/files/Uslu_Fahri.pdf.

[4] G.J.W.R. Dorman, M. Sikkens, Structure of reactively sputtered nickel nitride films, Thin Solid Films. 105 (1983) 251–258. doi:10.1016/0040-6090(83)90290-0.

[5] D. Vempaire, F. Fettar, L. Ortega, F. Pierre, S. Miraglia, A. Sulpice, et al., Nonmagnetic thin layers of Ni[sub 3]N, J. Appl. Phys. 106 (2009) 073911. doi:10.1063/1.3238290.

[6] M. Kawamura, Y. Abe, K. Sasaki, Formation process of Ni–N films by reactive sputtering at different substrate temperatures, Vacuum. 59 (2000) 721–726. doi:10.1016/S0042-207X(00)00339-0.

[7] D. Vempaire, S. Miraglia, J. Pelletier, D. Fruchart, E.K. Hlil, L. Ortega, et al., Structural and magnetic properties of Ni3N synthesized by multidipolar microwave plasma-assisted reactive sputtering, J. Alloys Compd. 480 (2009) 225–229. doi:10.1016/j.jallcom.2009.02.066.

[8] S. Desmoulins-Krawiec, C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, F. Weill, S. Gorsse, J. Etourneau, et al., Synthesis of nanostructured materials in supercritical ammonia: nitrides, metals and oxides, J. Mater. Chem. 14 (2004) 228. doi:10.1039/b310806f.

[9] Z. Wang, W. Yu, J. Chen, M. Zhang, W. Li, K. Tao, Facile synthesis of a metastable nanocrystalline Ni3N from nickel nanoparticle, J. Alloys Compd. 466 (2008) 352–355. doi:10.1016/j.jallcom.2007.11.031.

[10] M.A. Baker, H. Fakhouri, R. Grilli, J. Pulpytel, W. Smith, F. Arefi-Khonsari, Effect of total gas pressure and O2/N2 flow rate on the nanostructure of N-doped TiO2 thin films deposited by reactive sputtering, Thin Solid Films. 552 (2014) 10–17. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.111.

[11] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, et al., N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity, Chem. Mater. 22 (2010) 3704–3711. doi:10.1021/cm100653q.

[12] L. Zhu, J. Xie, X. Cui, J. Shen, X. Yang, Z. Zhang, Photoelectrochemical and optical properties of N-doped TiO2 thin films prepared by oxidation of sputtered TiNx films, Vacuum. 84 (2010) 797–802. doi:10.1016/j.vacuum.2009.10.040.

[13] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO 2 Rutile and Anatase, Phys. Rev. Lett. 96 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.96.026103.

[14] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 11414–11419. doi:10.1021/jp051756t.

[15] A.B. Jorge, J. Fraxedas, A. Cantarero, A.J. Williams, J. Rodgers, J.P. Attfield, et al., Nitrogen Doping of Ceria, Chem. Mater. 20 (2008) 1682–1684. doi:10.1021/cm7028678.

[16] D.A. Duarte, M. Massi, A.S. da Silva Sobrinho, Development of Dye-Sensitized Solar Cells with Sputtered N-Doped Thin Films: From Modeling the Growth Mechanism of the Films to Fabrication of the Solar Cells, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014) 1–13. doi:10.1155/2014/839757.

[17] N.C. Saha, H.G. Tompkins, Titanium nitride oxidation chemistry: An x□ray photoelectron spectroscopy study, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3072–3079. doi:10.1063/1.351465.

[18] S.H. Cheung, P. Nachimuthu, A.G. Joly, M.H. Engelhard, M.K. Bowman, S.A. Chambers, N incorporation and electronic structure in N-doped TiO2(1 1 0) rutile, Surf. Sci. 601 (2007) 1754–1762. doi:10.1016/j.susc.2007.01.051.

[19] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, Z. Liu, M. Salmeron, In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O2 on gold nanoparticles deposited on TiO2 and SiO2, J. Catal. 283 (2011) 119–123. doi:10.1016/j.jcat.2011.06.022.

[20] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO2-xNx Powders, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 5483–5486. doi:10.1021/jp030133h.

[21] S. Hoang, S.P. Berglund, N.T. Hahn, A.J. Bard, C.B. Mullins, Enhancing Visible Light Photo-oxidation of Water with TiO2 Nanowire Arrays via Cotreatment with H2 and NH3: Synergistic Effects between Ti3+ and N, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 3659–3662. doi:10.1021/ja211369s.

[22] K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto, Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO2 thin films under visible light, Chem. Phys. 339 (2007) 124–132. doi:10.1016/j.chemphys.2007.07.044.

[23] B. Liu, L. Wen, X. Zhao, The structure and photocatalytic studies of N-doped TiO2 films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 92 (2008) 1–10. doi:10.1016/j.solmat.2007.07.009.

[24] J. Graciani, L.J. Álvarez, J.A. Rodriguez, J.F. Sanz, N Doping of Rutile TiO2 (110) Surface. A Theoretical DFT Study, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 2624–2631. doi:10.1021/jp077417c.

[25] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, S.D. Walck, J.T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO2(110) in Visible Light, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 6004–6008. doi:10.1021/jp031267y.
[26] N. Popović, ž. Bogdanov, B. Goncić, S. Štrbac, Z. Rakočević, Reactively sputtered Ni, Ni(N) and Ni3N films: Structural, electrical and magnetic properties, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4027–4032. doi:10.1016/j.apsusc.2008.10.076.
[27] P. Roquiny, A. Poulet, Y. Leys, J.-C. Descamps, F. Bodart, P. VandenBrande, Comparative study of thin film physical properties for TiNx deposited by DC magnetron sputtering under temperatures less than 100°C on monocrystalline silicon and polycrystalline iron substrates, Thin Solid Films. 355–356 (1999) 357–362. doi:10.1016/S0040-6090(99)00460-5.
[28] F. Vaz, J. Ferreira, E. Ribeiro, L. Rebouta, S. Lanceros-Méndez, J.A. Mendes, et al., Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films, Surf. Coat. Technol. 191 (2005) 317–323. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.01.033.
[29] Z. Han, X. Hu, J. Tian, G. Li, G. Mingyuan, Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 179 (2004) 188–192. doi:10.1016/S0257-8972(03)00848-X.
[30] T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering, Wear. 262 (2007) 655–665. doi:10.1016/j.wear.2006.07.010.
[31] B.O. Johansson, J.-E. Sundgren, U. Helmersson, Reactively magnetron sputtered Hf-N films. II. Hardness and electrical resistivity, J. Appl. Phys. 58 (1985) 3112. doi:10.1063/1.335813.
[32] Z. Han, X. Hu, J. Tian, G. Li, G. Mingyuan, Magnetron sputtered NbN thin films and mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 179 (2004) 188–192. doi:10.1016/S0257-8972(03)00848-X.
[33] H.N. Shah, R. Jayaganthan, D. Kaur, R. Chandra, Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, Thin Solid Films. 518 (2010) 5762–5768. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.095.
[34] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, F. Rick, J. Holland, PVD Cr x N coatings for tribological application on piston rings, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 661–668.
[35] J. Creus, A. Billard, F. Sanchette, Corrosion behaviour of amorphous Al–Cr and Al–Cr–(N) coatings deposited by dc magnetron sputtering on mild steel substrate, Thin Solid Films. 466 (2004) 1–9. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.315.
[36] H.A. Jehn, Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating–substrate systems, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 212–217.
[37] A. Perez, Influence de la nanostructuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD, Université de La Rochelle, 2011. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00697016/ (accessed October 6, 2015).
[38] R. Walter, M.B. Kannan, Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of magnesium alloy, Mater. Des. 32 (2011) 2350–2354. doi:10.1016/j.matdes.2010.12.016.
[39] W. Li, D.Y. Li, Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior, Acta Mater. 54 (2006) 445–452. doi:10.1016/j.actamat.2005.09.017.
[40] N. Ghafoor, I. Petrov, D.O. Klenov, B. Freitag, J. Jensen, J.E. Greene, et al., Self-organized anisotropic (Zr1−xSix)Ny nanocomposites grown by reactive sputter deposition, Acta Mater. 82 (2015) 179–189. doi:10.1016/j.actamat.2014.09.029.
[41] A. Flink, T. Larsson, J. Sjölén, L. Karlsson, L. Hultman, Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions

and their thermal stability, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1535–1542. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.08.096.

[42] C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, Model for the evolution of Nb–Si–N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 2897–2903. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.06.003.

[43] J.-W. Lee, Y.-C. Chang, A study on the microstructures and mechanical properties of pulsed DC reactive magnetron sputtered Cr–Si–N nanocomposite coatings, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 831–836. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.066.

[44] C.S. Sandu, R. Sanjinés, F. Medjani, Control of morphology (ZrN crystallite size and SiNx layer thickness) in Zr–Si–N nanocomposite thin films, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2278–2281. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.09.003.

[45] D. Oezer, G. Ramírez, S.E. Rodil, R. Sanjinés, Electrical and optical properties of Ta-Si-N thin films deposited by reactive magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 112 (2012) 114302. doi:10.1063/1.4766904.

[46] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Effect of Si incorporation on the properties of niobium nitride films deposited by DC reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 435–439. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.048.

[47] A.-A. El Mel, Etude de nanocomposites métal/carbone synthétisés par procédé plasma hybride: des couches minces aux nanofibres, Thèse de doctorat, École doctorale Matériaux, Matières, Molécules en Pays de la Loire, 2011.

[48] O. Sublemontier, C. Nicolas, D. Aureau, M. Patanen, H. Kintz, X. Liu, et al., X-ray Photoelectron Spectroscopy of Isolated Nanoparticles, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 3399–3403. doi:10.1021/jz501532c.

[49] R. Kärcher, L. Ley, R.L. Johnson, Electronic structure of hydrogenated and unhydrogenated amorphous Si N x (0≤ x≤ 1. 6): A photoemission study, Phys. Rev. B. 30 (1984) 1896.

[50] O. Renault, D. Samour, J.-F. Damlencourt, D. Blin, F. Martin, S. Marthon, et al., HfO2/SiO2 interface chemistry studied by synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3627–3629. doi:10.1063/1.1520334.

[51] M.P. Seah, S.J. Spencer, Ultrathin SiO2 on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 515–524. doi:10.1002/sia.1565.

[52] C.D. Wagner, Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum–oxygen and silicon–oxygen compounds, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 933. doi:10.1116/1.571870.

[53] J.A. Taylor, G.M. Lancaster, J.W. Rabalais, Chemical reactions of N 2+ ion beams with group IV elements and their oxides, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 13 (1978) 435–444. doi:10.1016/0368-2048(78)85047-6.

[54] G.M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, C. Coluzza, X□ray photoelectron spectroscopy investigation on the chemical structure of amorphous silicon nitride (a□SiNx), J. Vac. Sci. Technol. A. 7 (1989) 3048–3055. doi:10.1116/1.576314.

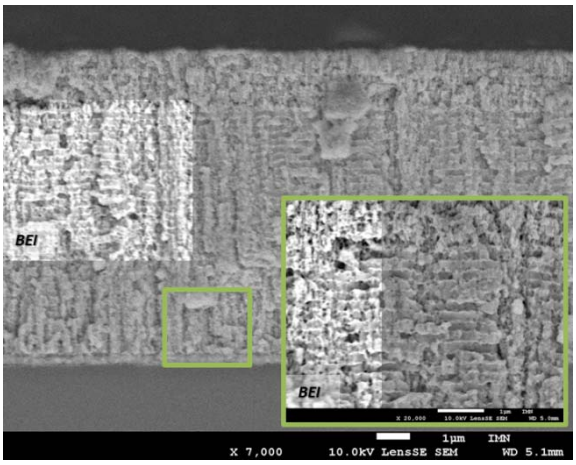
[55] X. Liu, F. Lu, S. Wu, Y. Ren, Effects of different nitrogen-to-titanium atomic ratios on the evolution of Ti–Si–N islands on TiN(001) surfaces: First-principle studies, J. Alloys Compd. 586 (2014) 431–435. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.083.

[56] S. Hao, B. Delley, S. Veprek, C. Stampfl, Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Impurities, Phys. Rev. Lett. 97 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.97.086102.

[57] V.I. Ivashchenko, S. Veprek, P.E.A. Turchi, V.I. Shevchenko, Comparative first-principles study of TiN/SiN x /TiN interfaces, Phys. Rev. B. 85 (2012). doi:10.1103/PhysRevB.85.195403.
[58] J. Falta, T. Schmidt, S. Gangopadhyay, T. Clausen, O. Brunke, J.I. Flege, et al., Ultra-thin high-quality silicon nitride films on Si(111), EPL Europhys. Lett. 94 (2011) 16003. doi:10.1209/0295-5075/94/16003.
[59] B. Meyer, U. Gottlieb, O. Laborde, H. Yang, J.C. Lasjaunias, A. Sulpice, et al., Some electronic properties of single crystalline NiSi, Microelectron. Eng. 37–38 (1997) 523–527. doi:10.1016/S0167-9317(97)00155-X.
[60] E.G. Colgan, M. Mäenpää, M. Finetti, M.A. Nicolet, Electrical characteristics of thin Ni2Si, NiSi, and NiSi2 layers grown on silicon, J. Electron. Mater. 12 (1983) 413–422.
[61] C.S. Sandu, N. Cusnir, D. Oezer, R. Sanjinés, J. Patscheider, Influence of bias voltage on the microstructure and physical properties of magnetron sputtered Zr–Si–N nanocomposite thin films, Surf. Coat. Technol. 204 (2009) 969–972. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.06.042.
[62] J. Creus, C. Berziou, S. Cohendoz, A. Perez, C. Rébéré, M. Reffass, et al., Reactivity classification in saline solution of magnetron sputtered or EBPVD pure metallic, nitride and Al-based alloy coatings, Corros. Sci. 57 (2012) 162–173. doi:10.1016/j.corsci.2011.12.021.

Chapitre VII :

Niveau de performance des traitements par PVD



Sommaire

VII.1. Introduction **208**

VII.2. Optimisation de la préparation de surface **208**

VII.2.1. Influence du décapage mécanique *ex-situ* 208

VII.2.2. Influence du décapage ionique *in-situ* 215

VII.3. Ingénierie des surfaces **223**

VII.3.1. Cible de nickel pur 226

VII.3.2. Cible frittée de NiSi 230

VII.4. Comparaison des niveaux de performances **232**

VII.5. Conclusion générale **235**

VII.6. Références **236**

VII.1. Introduction

Les deux précédents chapitres se sont focalisés sur les propriétés intrinsèques (structurales, morphologiques, électriques, mécaniques et électrochimiques) de revêtements à base nickel élaborés selon deux conditions réactives. A partir de ces études, nous avons désormais à notre disposition un spectre large de revêtements susceptibles de répondre au cahier des charges fixé initialement. Par conséquent, dans ce chapitre, nous allons présenter les voies de recherches adoptées afin d'optimiser le niveau de performance de nos traitements.

L'étude bibliographique nous a révélé que l'efficacité d'un traitement ne reposait pas uniquement sur les propriétés microstructurales du revêtement mais aussi sur la qualité de l'état de surface du substrat à traiter. Cette dernière est donc un point essentiel auquel il faut porter une attention toute particulière. C'est la raison pour laquelle la première partie de ce chapitre est consacrée à la préparation de surface. Pour cela, trois voies ont été explorées : (1) un pré-nettoyage *ex-situ* avec un polissage mécanique, (2) la combinaison d'un décapage mécanique *ex-situ* suivi d'un décapage ionique *in-situ* au niveau du porte-substrat, et enfin (3) un décapage mécanique *ex-situ* suivi d'un décapage ionique métallique réalisé en HiPIMS.

Une fois cette étape validée, nous passerons à la seconde partie qui porte sur l'ingénierie des surfaces dans laquelle nous allons réaliser différents agencements en fonction du choix des matériaux et de l'architecture des revêtements. Dans cette thèse, quatre configurations ont été retenues : (1) monocouche, (2) bicouche, (3) multicouche et (4) multicouche avec couche diélectrique intercalée. L'objectif consiste à obtenir des niveaux de performance comparables voire supérieurs à ceux des traitements à base de chrome hexavalent Cr(VI) réputés cancérigènes et incompatibles avec les nouvelles normes européennes. Dans le but de quantifier le niveau de performance de nos traitements, des essais de vieillissement en brouillard salin (BS) ont été réalisés avec la collaboration de la société SDI, notre partenaire industriel dans ce projet IRT. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec Axel Ferrec, post-doctorant sur ce projet à l'IRT Jules-Verne.

VII.2. Optimisation de la préparation de surface

VII.2.1. Influence du décapage mécanique *ex-situ*

La surface que l'on souhaite protéger des attaques corrosives est un acier au carbone semi-doux (% C = 0,38 $\pm$ 0.03 %), nommé XC38 et utilisé pour la fabrication de pièces diverses nécessitant une bonne résistance mécanique (Figure VII.1.(a)). Les échantillons ont tous une dimension de 1,8 x 1,8 cm^2 dont la découpe a été réalisée par laser. Le potentiel de corrosion de l'XC38 est de -0,84 V/ECS dans une solution saline de NaCl 3 % (Figure VII.1.(b)), ce qui en fait une structure moins noble que la plupart des revêtements étudiés au cours de cette thèse (excepté le NiSiN (N_2 = 60 %) qui est sacrificiel par rapport à l'acier). Par conséquent, dans l'éventualité d'un départ de corrosion, le couplage galvanique acier/revêtement nous informe que l'acier sera dans ce cas l'anode. Il est donc capital que l'épaisseur du revêtement soit strictement supérieure à la rugosité du substrat afin d'éviter tout contact entre les agents corrosifs et la surface du substrat.

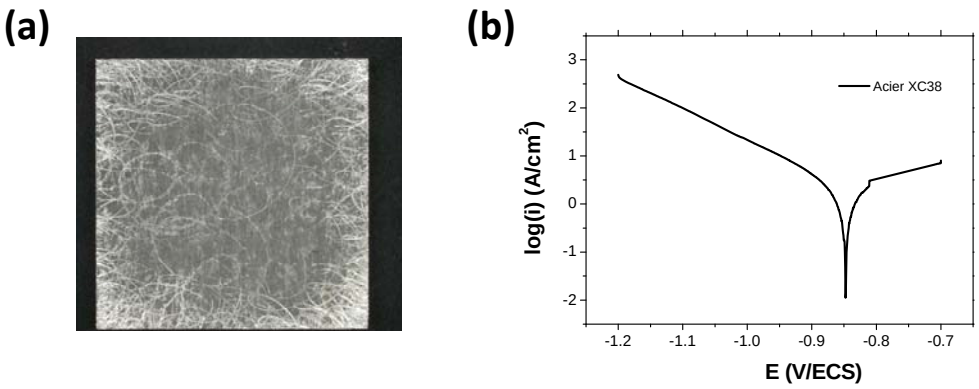


Figure VII.1 : (a) Micrographie optique en surface d'un acier XC38 non poli et (b) courbe de polarisation de l'acier après 1 heure d'immersion en solution NaCl 30 g/L.

Pour avoir une estimation de l'ordre de grandeur de la rugosité de l'acier, nous avons réalisé une cartographie 2D de la surface d'un échantillon non poli par profilométrie (Figure VII.2). Préalablement à la mesure, l'échantillon a été nettoyé dans un bain à ultrasons contenant une solution d'éthanol. La rugosité moyenne d'un acier non poli est de R_q = 4 µm mais comme on peut le distinguer sur la Figure VII.2, il apparait des irrégularités dont les valeurs peuvent parfois atteindre entre 14 et 25 µm. La présence de ces défauts en surface peut être préjudiciable à l'adhérence des revêtements mais aussi à la résistance à la corrosion.

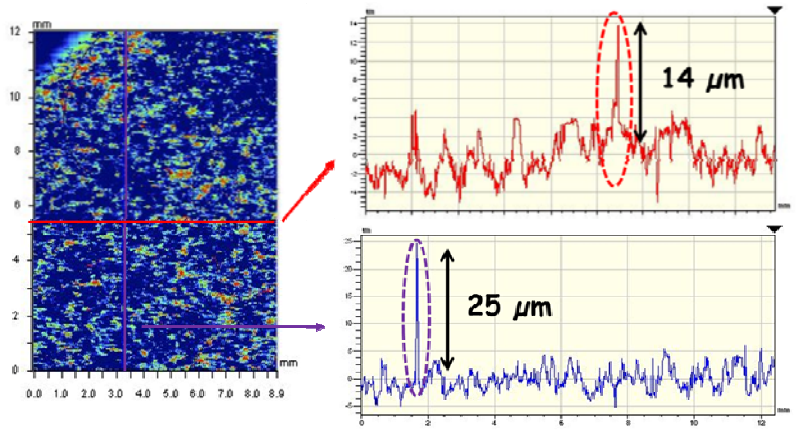


Figure VII.2 : Analyse 2D de la rugosité de surface d'un substrat d'acier XC38 sans polissage mécanique.

Pour le vérifier, nous avons utilisé la procédure suivante : dégraissage chimique du substrat avec une solution d'éthanol (20 min aux Ultra Sons) suivi d'un dépôt de nickel d'une épaisseur de 2 µm. Les conditions de synthèse du revêtement sont résumées dans le Tableau VII-1 .

Echantillon	Débit Argon (sccm)	Puissance (Watts)	Pression (Pa)	V_{bias} (Volts)	Epaisseur (µm)
Nickel	10	100	0,6	-50	2

Tableau VII-1 : Conditions expérimentales

L'éprouvette est ensuite placée dans le BS (concentration en NaCl 5 % ± 1 %) à une température de 35°C ± 2°C. Dans le BS, la plaque est maintenue par un aimant, lui-même accroché sur un support métallique ou en bois peint permettant une bonne orientation dans la chambre de test. Pour cet essai, la plaque a été introduite pendant une durée de 24 heures. Des observations visuelles avec des photos ont été réalisées en deux temps : après 1 heure d'immersion et à la sortie du test. Avant chaque observation, l'échantillon est rincé à l'eau déminéralisée afin de stabiliser la corrosion et de débarrasser la pièce de tout résidu salin.

La Figure VII.3.(a) présente l'aspect visuel de l'échantillon traité au nickel après 1 et 24 heures d'exposition en brouillard salin. Les photographies font apparaître la présence de produits de corrosion sous forme de piqûres dès 1 heure d'immersion. A 24 heures, on remarque que 70 % de la surface de l'éprouvette est corrodée. Ce test semble indiquer que la protection anticorrosion n'est pas homogène sur 100 % de la surface. Effectivement, des observations par microscopie électronique à balayage couplée à des analyses chimiques par EDX ont révélé la présence de zones non revêtues par le procédé plasma (Figure VII.3.(b)). Ce point est en accord avec les mesures de rugosités obtenues précédemment.

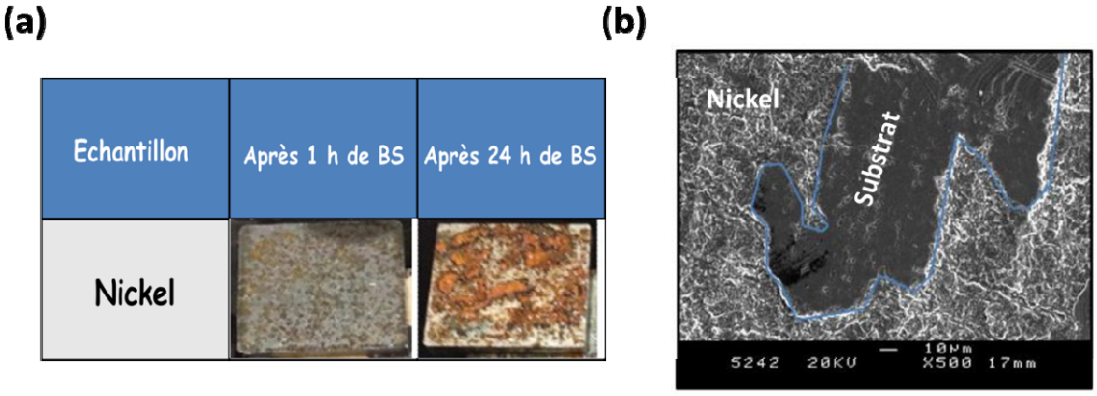


Figure VII.3 : (a) Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel après 1 et 24 h en brouillard salin et (b) image MEB de la surface d'une plaque traité par un revêtement de nickel avant insertion dans un brouillard salin.

Les produits de corrosion formés ont ensuite été analysés par XPS. La Figure VII.4 présente une cartographie chimique (2D) de l'état de surface d'un revêtement de nickel après immersion dans le BS pendant une durée de 24 heures. Ce résultat a été obtenu grâce à l'aide précieuse de Vincent Fernandez pour les expériences et Neil Fairley pour le traitement des données. Cette cartographie laisse apparaître une répartition homogène de l'oxygène et met en évidence la présence locale de fer au niveau du produit de corrosion. Il est intéressant de remarquer l'absence de nickel au niveau de cette zone corrodée.

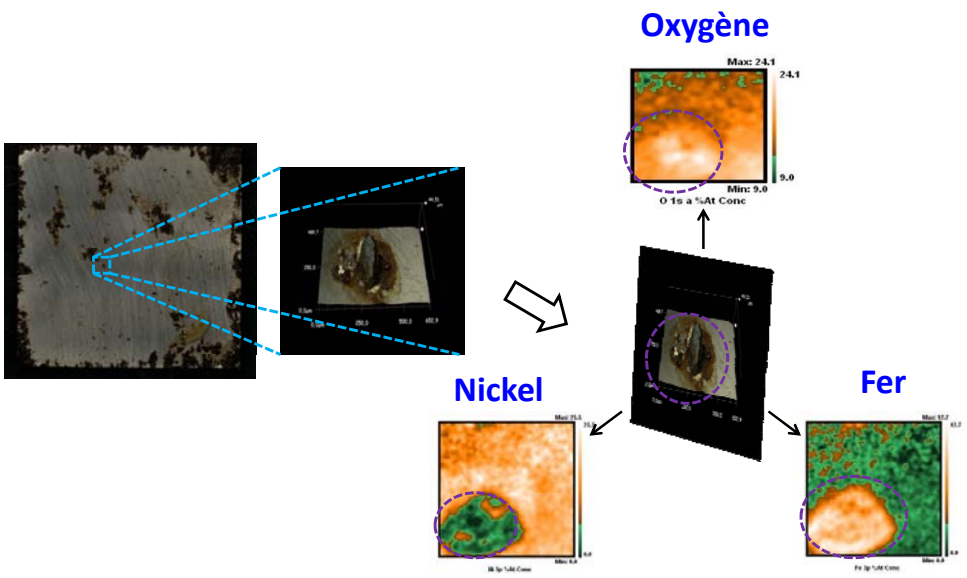


Figure VII.4 : Analyse par imagerie chimique d'un produit de corrosion formé

Pour confirmer la présence du fer, nous avons complété cette mesure par une analyse fine de la composition chimique, estimée à partir de l'intégration des pics Ni_{2p}, O_{1s} et Fe_{2p} et résolue spatialement. Pour cela, onze points de mesure répartis autour de deux zones non corrodées et une zone corrodée ont été réalisés (Figure VII.5.(a)). La Figure VII.5.(b) présente l'évolution de la composition chimique entre ces trois zones.

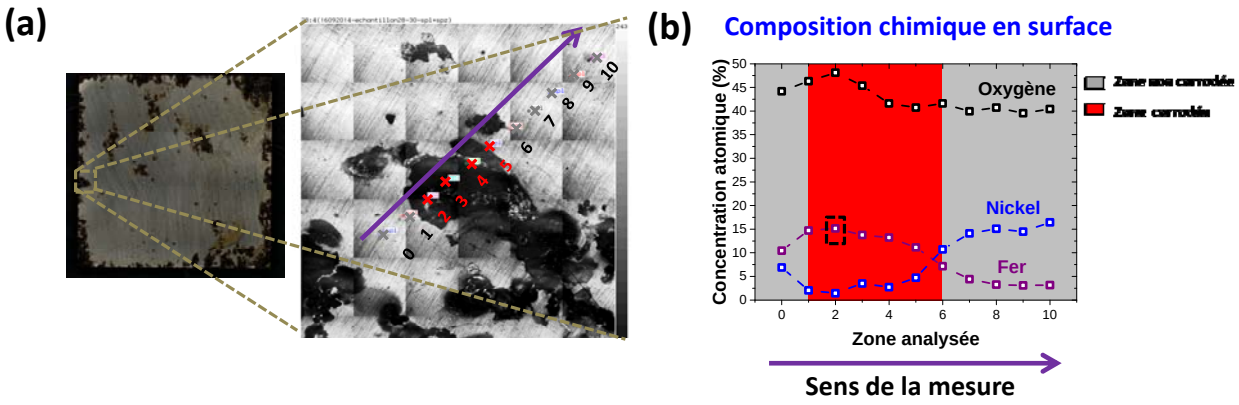


Figure VII.5 : Evolution de la composition chimique résolue spatialement

Ces mesures font apparaître une zone corrodée dépourvue en nickel et caractérisé par la présence d'un produit de corrosion riche en fer et en oxygène. A l'inverse, la zone non corrodée est dépourvue d'élément métallique à base de fer et se compose uniquement de nickel. De manière générale, l'oxygène est présent sur toute la surface (entre 45 et 50 %). Toutefois, on peut remarquer un pic d'intensité autour de la zone corrodée, ce qui signifie la formation d'un produit de corrosion à base d'oxyde et/ou d'hydroxyde de fer. Cette analyse a été répétée et vérifiée à d'autres endroits de l'éprouvette. Ainsi, ce résultat démontre clairement que le produit de corrosion formé se compose d'une couche d'oxyde de fer relativement épaisse qui résulte de l'interaction chimique entre les agents corrosifs et les

atomes métalliques qui composent l'extrême surface du substrat d'acier. Le protocole mis en place n'est donc pas adapté pour offrir une protection optimale.

A partir des observations visuelles et de l'analyse chimique, nous avons deux possibilités : (1) on dépose un revêtement dont l'épaisseur est au moins égale à 25 µm ou (2) on diminue la rugosité de surface à partir d'une étape de décapage mécanique afin de conserver une épaisseur de revêtement faible. Le premier choix est le plus simple à mettre en œuvre mais pas le plus adapté dans l'hypothèse d'un transfert industriel. En effet, nos vitesses de dépôt sont de l'ordre de 3,6 µm.h^{-1}, il faudrait donc environ 8 heures de traitement pour atteindre l'épaisseur voulue. Dans le cadre de cette thèse, nous avons donc opté pour le deuxième choix qui est généralement utilisé dans la littérature.

L'étape de décapage mécanique a été réalisée de façon manuelle sur une machine de polissage. Le papier abrasif utilisé est à base de carbure de silicium avec un diamètre de grains allant du P120 (120 µm) au P2400 (10 µm). La Figure VII.6.(a) présente la rugosité de surface moyenne mesurée à partir d'une analyse 2D par profilométrie en fonction du diamètre du grain du papier abrasif. On remarque que pour un diamètre inférieur à 25 µm (P600), la rugosité se stabilise autour d'une valeur de 250 nm. C'est pourquoi, nous avons décidé de nous arrêter à un diamètre de 14 µm soit un disque abrasif P1200. Outre la possibilité de diminuer la rugosité de surface, l'étape de polissage mécanique permet d'enlever la couche superficielle et d'avoir ainsi accès au cœur du matériau. La Figure VII.6.(b) présente l'aspect visuel d'un substrat acier XC38 après l'étape de polissage mécanique.

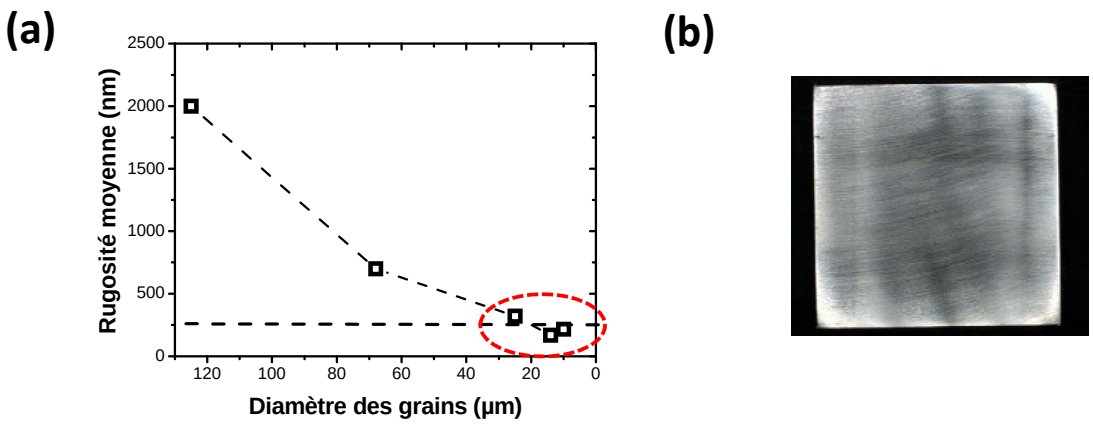


Figure VII.6 : (a) évolution de la rugosité moyenne de surface en fonction du diamètre des grains du papier abrasif et (b) micrographie optique en surface d'un acier XC38 poli.

La nouvelle procédure de traitement par plasma est présentée sur la Figure VII.7. Elle se compose de trois étapes : (1) un décapage mécanique pour atteindre une faible valeur de rugosité suivie (2) d'un dégraissage chimique pour éliminer les résidus issus du polissage et (3) mise en place d'un revêtement d'une épaisseur de 5 µm. Pour ce test, nous avons étudié le comportement de deux revêtements : un revêtement de nickel et d'oxyde de nickel stœchiométrique (% O_2 = 15 %). Pour ce dernier, il a été nécessaire de déposer une couche d'accroche de nickel de 300 nm. Comme précédemment, les éprouvettes ont été immergées dans le BS pendant une durée de 24 heures.

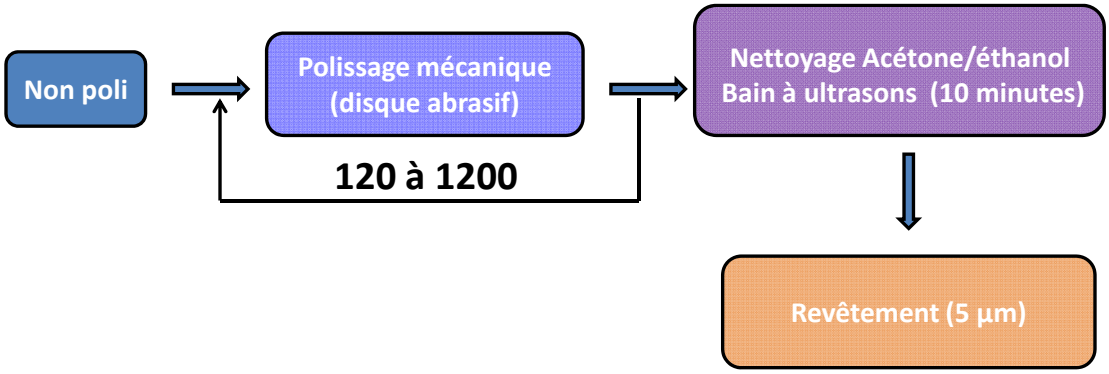


Figure VII.7 : Protocole expérimentale du traitement de surface avec polissage mécanique

Préalablement aux essais de vieillissement, nous avons vérifié par des observations MEB et AFM (Figure VII.8) que l'épaisseur du revêtement était suffisamment élevée pour recouvrir l'ensemble du substrat de façon homogène.

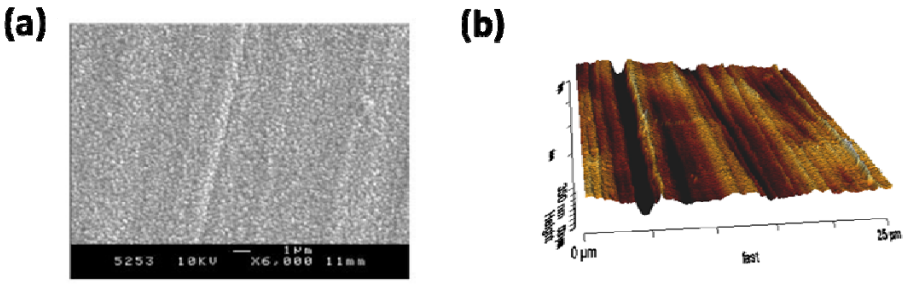


Figure VII.8 : Analyse de la surface d'un revêtement de nickel déposé sur un substrat d'acier poli par : (a) MEB et (b) AFM.

La Figure VII.9.(a) présente l'aspect visuel des échantillons après 24 heures d'immersion en brouillard salin. On constate une diminution notable de la surface corrodée avec l'étape de polissage et un meilleur comportement pour le revêtement d'oxyde de nickel (10 % de surface corrodée) par rapport à celui du nickel (50 % de surface corrodée). La forte résistivité du matériau doit ralentir la diffusion des électrons lors du phénomène de corrosion et par conséquent son auto-entretien.

Par ailleurs, les extrémités des deux plaquettes semblent être plus fortement corrodées que leur centre. Comme on peut le constater, ce lot ne dispose pas d'un mastic de protection capable d'isoler les faces non traitées (les flancs) ainsi que les bords de l'échantillon disposant d'une épaisseur de revêtement plus faible de l'atmosphère saline. Il est donc probable qu'un départ de corrosion soit initié préférentiellement sur les flancs et se propage sur les bords de l'éprouvette.

Toutefois, on peut noter la présence de corrosion par piqures au centre de ces deux dépôts. Des observations par microscopies électroniques à balayage ont révélé la présence de défauts ponctuels après l'étape de polissage mécanique (Figure VII.9.(b)) ce pourrait expliquer la corrosion par piqures.

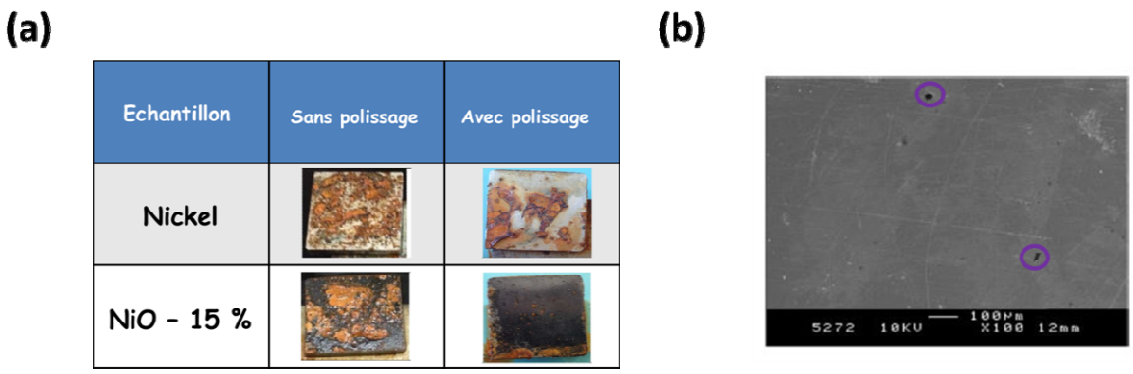


Figure VII.9 : (a) Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel et NiO après 24 h en brouillard salin et (b) image MEB de la surface d'un substrat d'acier poli avant traitement par plasma.

Ces observations ont été confortées par des mesures topographiques de surface par profilométrie révélant la présence de salissures dont la rugosité peut atteindre 6 µm (Figure VII.10). De plus, il est probable que le décapage mécanique induise des blessures pouvant causer la formation de défauts de croissance de type cavité ou nodule (chapitre I). Quelle que soit la nature du défaut, celui-ci va permettre aux agents corrosifs (Cl^-) de venir s'infiltrer au travers du revêtement et ainsi amorcer un phénomène de corrosion, donnant lieu à des produits de corrosion localisés.

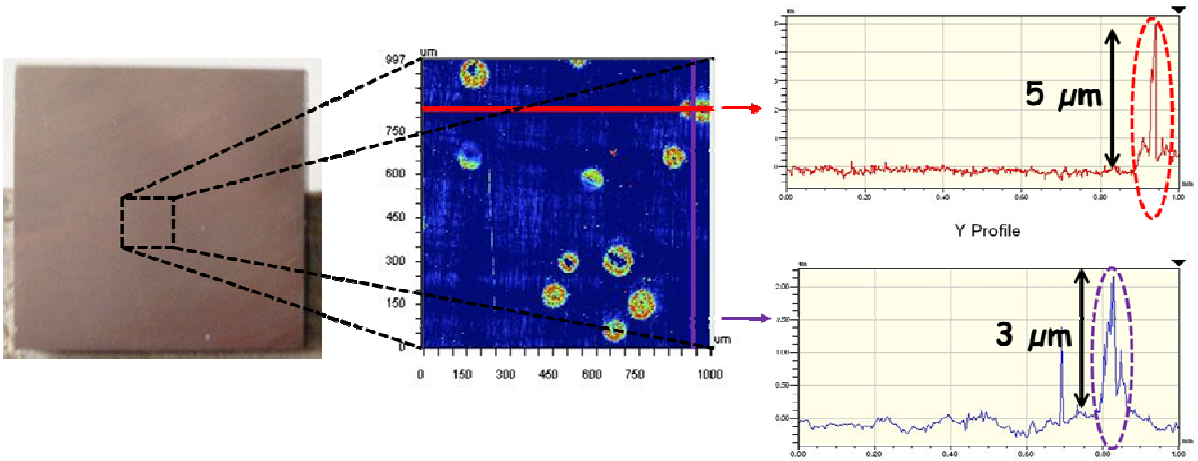


Figure VII.10 : Analyse 2D de la rugosité de surface d'un substrat d'acier XC38 après polissage mécanique

Ce test a donc confirmé qu'un décapage mécanique était une solution intéressante dans la chaîne des opérations de préparation de surface. Il permet de réduire efficacement la rugosité native de l'acier tout en éliminant dans un même temps la couche d'oxyde natif. De plus, ce procédé a permis de diminuer le nombre de départs de corrosion. Néanmoins, ce polissage mécanique reste une méthode grossière et agressive pour l'acier. Il subsiste à la suite de cette étape une densité importante de défauts (salissures, blessures) pouvant perturber localement la croissance du revêtement et induire des chemins préférentiels pour le départ de corrosion. Outre l'étape de mise en forme du revêtement, le procédé de pulvérisation cathodique peut nous permettre de réaliser un nettoyage/décapage *in-situ* de la surface de l'acier. Ce nettoyage constitue la dernière étape dans la préparation de la surface et permet

d'éliminer le reste d'impuretés qui subsiste après le polissage mécanique et dégraissage chimique. On parle d'opération de décapage ionique.

VII.2.2. Influence du décapage ionique *in-situ*

Pour le décapage ionique, on applique une polarisation au porte-substrat suffisante pour allumer un plasma. Les ions Ar^+ issus du plasma bombardent la surface de l'acier avec une énergie proche de la tension de polarisation (900 eV) (Figure VII.11.(a)). Pour pouvoir amorcer et maintenir le plasma, il est nécessaire d'augmenter considérablement la pression de travail (13 Pa) (Figure VII.11.(b)).

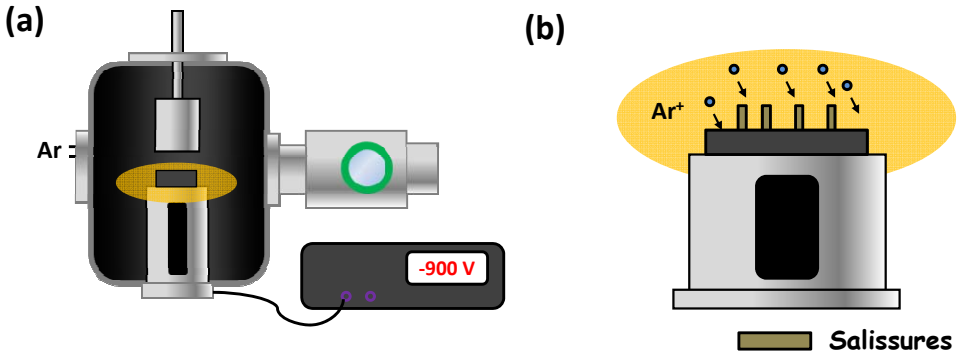


Figure VII.11 : (a) Illustration de l'opération de décapage ionique dans le réacteur 1 et (b) illustration du décapage ionique avec un plasma Ar.

La nouvelle procédure de traitement par plasma est résumée par la Figure VII.12. Elle comprend trois opérations de nettoyage : (1) polissage mécanique pour atteindre une rugosité de 250 nm suivi (2) d'un nettoyage chimique dans une solution d'alcool afin d'éliminer les contaminants de surface créés lors de la précédente étape et (3) d'un décapage ionique pendant une durée de 20 minutes. Le traitement se termine par une opération de mise en forme d'un revêtement de nickel d'une épaisseur de 2 µm. L'éprouvette a ensuite été placée dans le BS pendant une durée de 192 heures soit l'équivalent de 8 jours. Des observations visuelles avec des photographies ont été réalisées toutes les 24 heures (Figure VII.13).

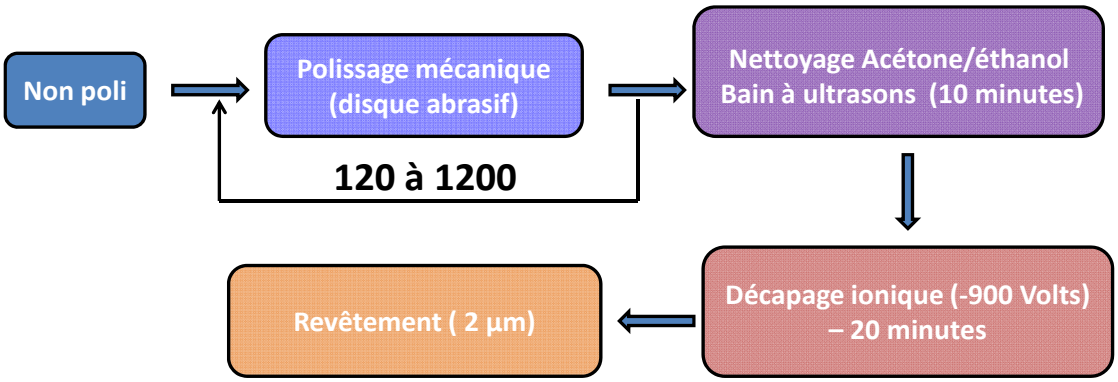


Figure VII.12 : Protocole expérimentale du traitement de surface avec décapage ionique.

On remarque l'apparition, au bout de 192 heures, de légères piqures et d'un départ de corrosion sur les trois côtés de l'échantillon. On estime la surface corrodée à 5 %, ce qui est

très inférieur à celle évaluée lors du précédent test où celle-ci atteignait une valeur proche de 50 %. Pour comparaison, la réponse du lot avec et sans polissage mécanique est introduite dans la présente figure. Au vu de ces résultats, il est clair que le décapage ionique offre une réelle valeur ajoutée dans la protection à la corrosion, en réduisant drastiquement la densité des défauts superficiels et en limitant ainsi le nombre de départs de points de corrosion. Ce test confirme que le revêtement de nickel peut protéger efficacement l'acier d'un milieu corrosif.

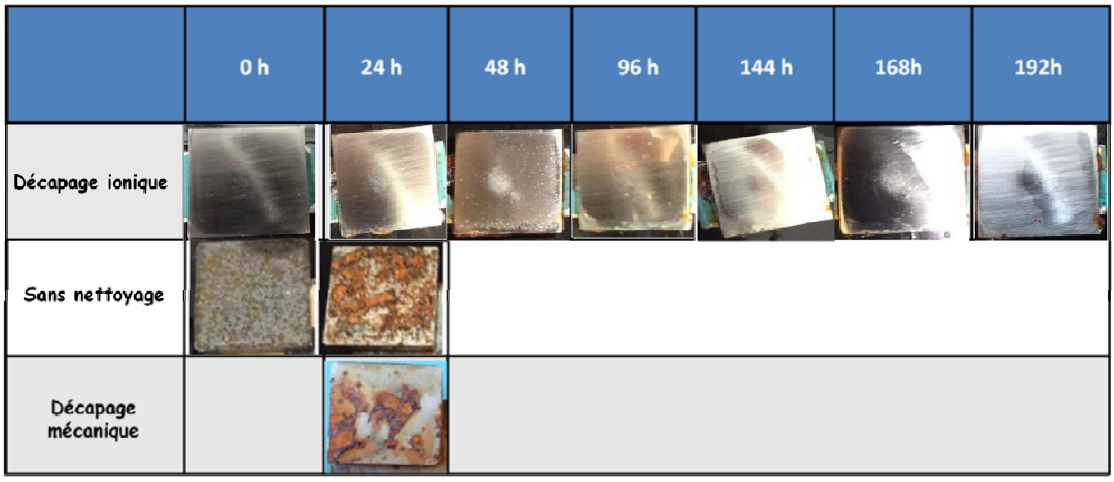


Figure VII.13 : Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel.

A l'issue de ce résultat encourageant, nous avons souhaité valider le protocole en démontrant sa reproductibilité. Pour cela, sept plaques ont été traitées de manière similaire au lot précédent et on été immergées dans le BS pendant une durée de 24 heures (Figure VII.14). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à retrouver un niveau de performance équivalent. En effet, toutes les plaques présentent un nombre élevées de piqures de corrosion avec parfois un décollement du revêtement.

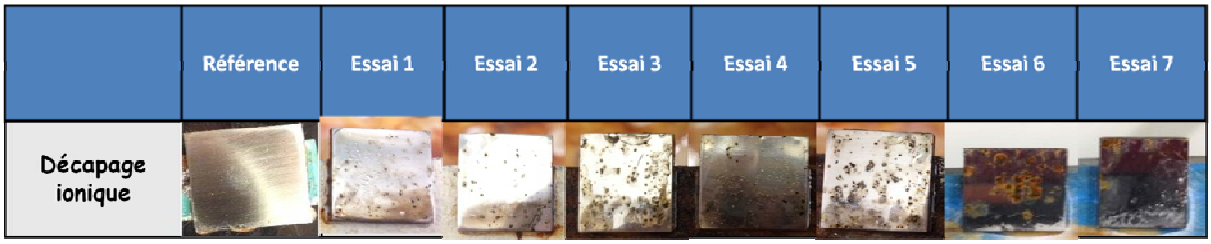


Figure VII.14 : Photographies de l'état de surface d'une plaque traitée avec un revêtement de nickel.

Cet échec est intervenu au moment où nous avons eu des problèmes techniques récurrents avec le système de polarisation, lesquels se manifestaient par la présence d'instabilités (arcs, coupure du plasma) et un courant de substrat très faible. Ce dernier point nous a laissé supposer que le flux ionique n'était pas suffisamment important pour offrir un nettoyage optimal.

Le problème persistant, nous avons opté pour un transfert de toutes les conditions de synthèse des revêtements (Ni, NiO, NiN, NiSiN) sur le réacteur 2 (voir chapitre III). Ce bâti de dépôt (appelé « Cluster ») est équipé d'un système de polarisation plus fiable et permet de

traiter un nombre plus important de plaques. Les points de fonctionnement de tous les matériaux optimisés dans ce nouveau bâti sont à retrouver dans l'annexe F.

Comme nous venons de le préciser, le réacteur 2 dispose d'un système de polarisation compatible avec l'opération de décapage ionique par bombardement d'ion Ar^+ (BIA). Cependant, le chapitre IV a révélé que cette procédure de nettoyage pouvait être améliorée grâce à la présence d'ions métalliques issus d'un plasma généré par une alimentation HiPIMS. C'est pourquoi, nous avons décidé de comparer le niveau de performance de ces deux méthodes dans ce réacteur. Concernant la méthode BIA, les conditions expérimentales sont similaires à celles employées dans le réacteur 1, à savoir une pression de travail de 13 Pa et une tension de polarisation de – 1000 volts. Le courant collecté au niveau du porte substrat est sensiblement le même (quelques $mA.cm^{-2}$) et aucun problème technique n'a été relevé lors de la procédure de nettoyage. En ce qui concerne la préparation HiPIMS, il a été nécessaire de réaliser au préalable une étude visant à déterminer la valeur seuil de tension de polarisation du substrat nécessaire pour réaliser un nettoyage. En effet, la particularité de cette méthode est d'utiliser les ions métalliques issus de la cible (Figure VII.15), si l'énergie des ions incidents n'est pas suffisamment élevée alors le nettoyage sera remplacé par le dépôt d'un revêtement. Dans cette étude, nous avons fait varier la tension de polarisation du substrat depuis le flottant jusqu'à – 1000 Volts les autres paramètres expérimentaux étant laissés constants. Les paramètres intrinsèques à la décharge HiPIMS (largeur de pulse, fréquence de répétition) sont ceux extraits de l'étude par spectrométrie de masse (Annexe A) optimisant le nombre d'ions métalliques. Les conditions expérimentales sont reportées dans le Tableau VII-2.

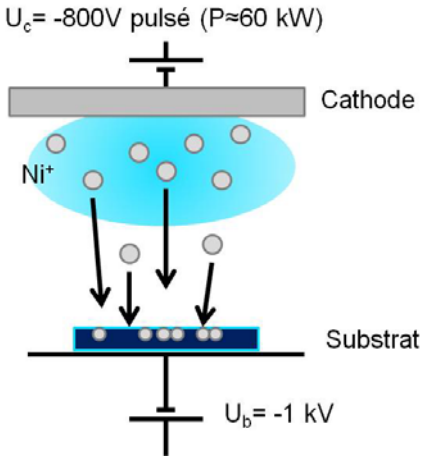


Figure VII.15 : Schéma illustrant le principe de décapage par HiPIMS.

La dimension de la cathode étant plus importante que celle du réacteur 1, nous avons élevé la puissance moyenne à 300 watts afin d'obtenir une densité de puissance moyenne identique de 5 $W.cm^{-2}$. Une série de tests électriques a permis de retrouver les conditions de fonctionnement. Un exemple est présenté sur la Figure VII.16.(a). Nous pouvons constater que le signal de tension appliqué est bien rectangulaire et constant jusqu'à l'amorçage de la décharge. Comme précédemment, le délai d'initiation du courant dépend des conditions de décharge (pression, fréquence de répétition essentiellement).

	Puissance (Watts)	Pression (Pa)	Largeur de pulse (µs)	Fréquence (Hz)	Distance (cm)	V_{bias} (Volts)
Décapage HiPIMS	300	0,6	30	1000	8	V_f à - 1000

Tableau VII-2 : Conditions expérimentales lors du décapage ionique par HiPIMS.

On a constaté que l'application d'une tension de polarisation pouvait induire une très légère perturbation de la tension de la décharge (Figure VII.16.(b)) mais sans aucun effet sur le courant de substrat dont la valeur est de 21 mA. A noter que cette valeur est deux fois plus importante que celle collectée lors d'un BIA.

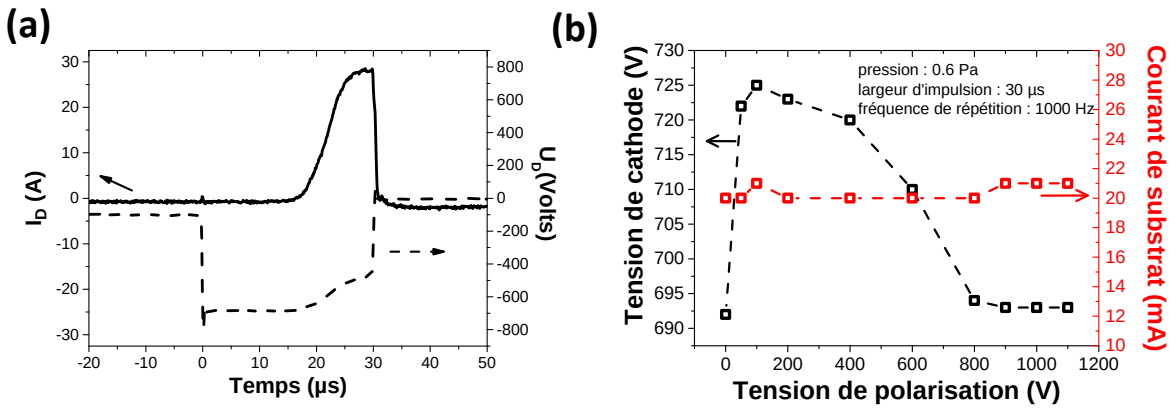


Figure VII.16 : (a) Caractéristiques courant-tension d'une décharge HiPIMS obtenu avec une cible de nickel et (b)

Afin d'évaluer la tension seuil nécessaire pour réaliser un nettoyage efficace, on a balayé la tension de polarisation entre 0 et -1000V lors de l'élaboration d'un revêtement de nickel sur silicium et acier d'une durée de 30 minutes.

La Figure VII.17 présente l'évolution de la vitesse de dépôt d'un revêtement de nickel élaboré sur un substrat de silicium en fonction de la tension de polarisation du substrat.

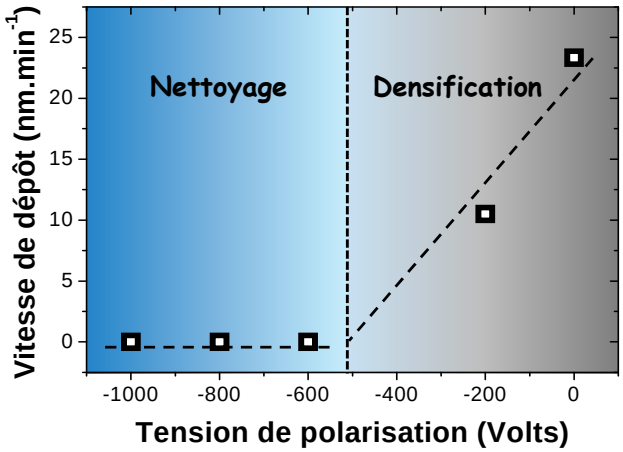


Figure VII.17 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la tension de polarisation au substrat

Celle-ci possède deux régions, tout d'abord une décroissance linéaire pour une tension de polarisation comprise entre 0 et – 500 V suivie de l'absence de dépôt pour une tension supérieure à – 600 V. Dans la première région, les ions incidents communiquent une partie de leurs énergies aux atomes présents en surface du substrat et conduit à la densification de la couche. Dans la seconde région, la collision entre l'ion et la surface du substrat entraîne la mise en place d'un régime de pulvérisation et/ou d'implantation ionique, le procédé est donc dans un mode de nettoyage ionique.

Ce dernier régime est d'ailleurs marqué par une réorganisation atomique de la surface du substrat comme l'atteste la Figure VII.18 (a) avec l'apparition de plusieurs phases cristallographiques pouvant s'apparenter à un mélange de phase de Ni_2Si et de NiSi. Les clichés MEB de la Figure VII.18.(b) prouvent que l'implantation des ions métalliques conduit à une structure très dense et constituée de grains.

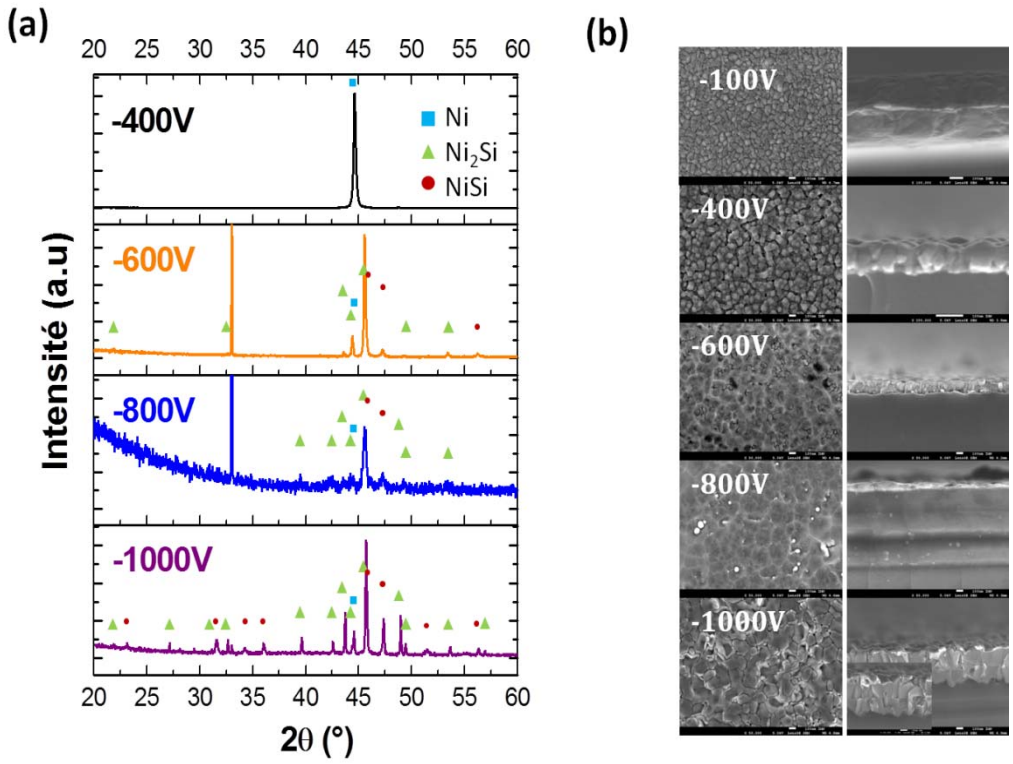


Figure VII.18 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X et (b) morphologie des revêtements synthétisés par HiPIMS en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

Pour statuer quant à la mise en place d'un mode de décapage ionique en condition d'usage, nous avons répété ces conditions sur un substrat d'acier préalablement poli puis analysé la composition chimique de l'extrême surface par XPS. La Figure VII.19.(a) présente le spectre large d'un substrat d'acier décapé par HiPIMS sous une tension de polarisation de – 600 volts pendant une durée de 30 minutes. L'état de surface se compose de quatre éléments chimiques : le carbone C_{1s}, l'oxygène O_{1s}, le nickel Ni_{2p} et le fer Fe_{2p}. D'ailleurs, la teneur en nickel diminue au fur et à mesure que la tension de polarisation augmente (Figure VII.19.(b)). Ce résultat confirme que les conditions de nettoyage sont transférables sur un substrat d'acier.

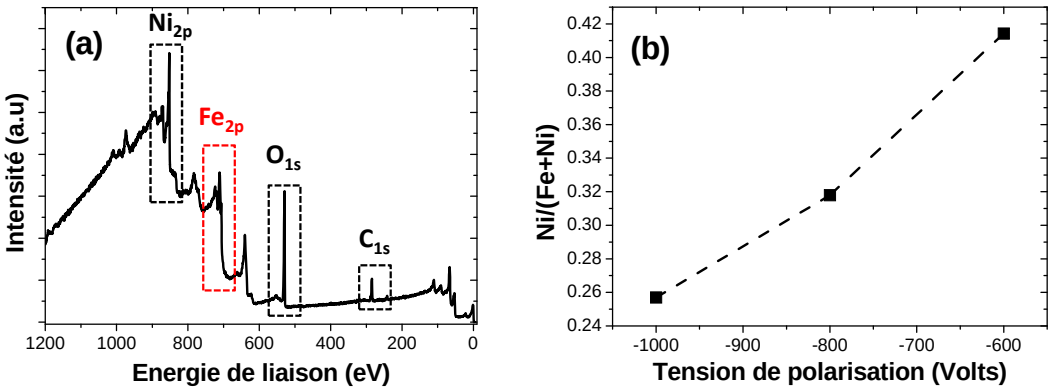


Figure VII.19 : (a) Spectre large d'une surface d'acier traitée par HiPIMS avec une tension de polarisation de –600V et (b) teneur en nickel à l'extrême surface d'un acier en fonction de la tension de polarisation appliqué au substrat.

Ensuite, nous avons souhaité évaluer le niveau de performance de quatre procédures de nettoyage *in-situ* disponibles avec le réacteur 2 : (1) décapage BIA, (2) décapage HiPIMS, (3) chauffage du substrat et (4) décapage HiPIMS + chauffage du substrat. Le protocole de préparation *ex-situ* est identique à celui présenté sur la Figure VII.12. Une fois les opérations de nettoyage réalisées, toutes les plaques sont revêtues d'un film de 2 µm de nitrure de nickel (N_2 = 60%). Les conditions expérimentales du traitement (nettoyage + mise en forme) sont résumées dans le Tableau VII-3. Ce lot a ensuite été placé dans le BS pendant une durée totale de 96 heures.

Description	Température	Décapage	Cathode	Tension substrat	Durée
Traitement unique + NiN 2 µm					
Décapage ionique		Glow discharge	--	-1000V	30 minutes
		HIPIMS	30µs / 1060 Hz	-1000 V	30 minutes
		HIPIMS	30µs / 1060 Hz	-800 V	30 minutes
		HIPIMS	30µs / 1060 Hz	-600 V	30 minutes
Température	500°C				30 minutes
	300°C				30 minutes
Traitements combinés + NiN 2 µm					
	300°C	HiPIMS	30 µs / 1060 Hz	-600 V	30 minutes
NiN 2 µm sans traitement					
NiN seul				-50 V	45 min

Tableau VII-3 : Conditions expérimentales

La Figure VII.20 présente l'aspect visuel des échantillons traités après 2, 6, 36 et 96 heures d'exposition. D'un point de vue général, les départs de corrosion apparaissent préférentiellement sur les flancs des éprouvettes, ces derniers ne sont revêtus que d'une très fine couche de NiN et malheureusement aucun mastic de protection n'a été posé avant immersion. Néanmoins, nous pouvons constater une certaine reproductibilité des essais avec

notamment un état de dégradation similaires pour les deux éprouvettes n'ayant subi aucune procédure de nettoyage in-situ (NiN-1 et 2).

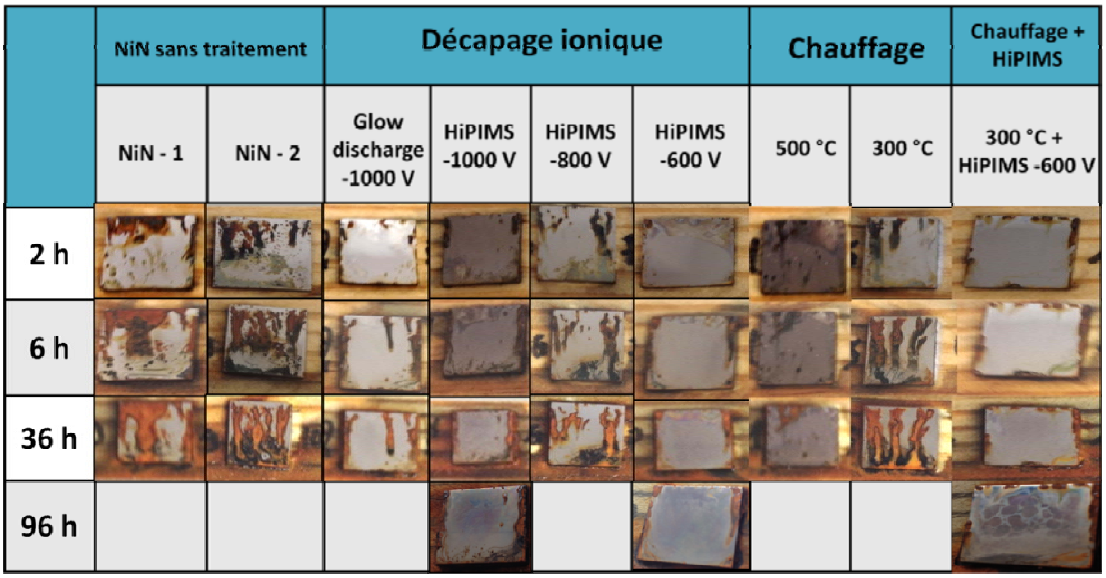


Figure VII.20 : Aspect visuel des éprouvettes traitées avec différentes conditions de nettoyage ionique après 2, 6, 36 et 96 heures de brouillard salin.

Afin d'évaluer le niveau de performance de ces traitements, les éprouvettes sont évaluées visuellement pour estimer la surface totale corrodée. L'évaluation des surfaces corrodées est limitée à la zone bleue de la Figure VII.21.(a). Cette zone écarte le risque de prendre en compte un départ de corrosion issu des flancs de l'éprouvette. Le traitement est considéré comme non conforme lorsque la surface corrodée est supérieure à 10 %. Le résultat est représenté par un diagramme en barre selon un code couleur défini sur la Figure VII.21.(b).

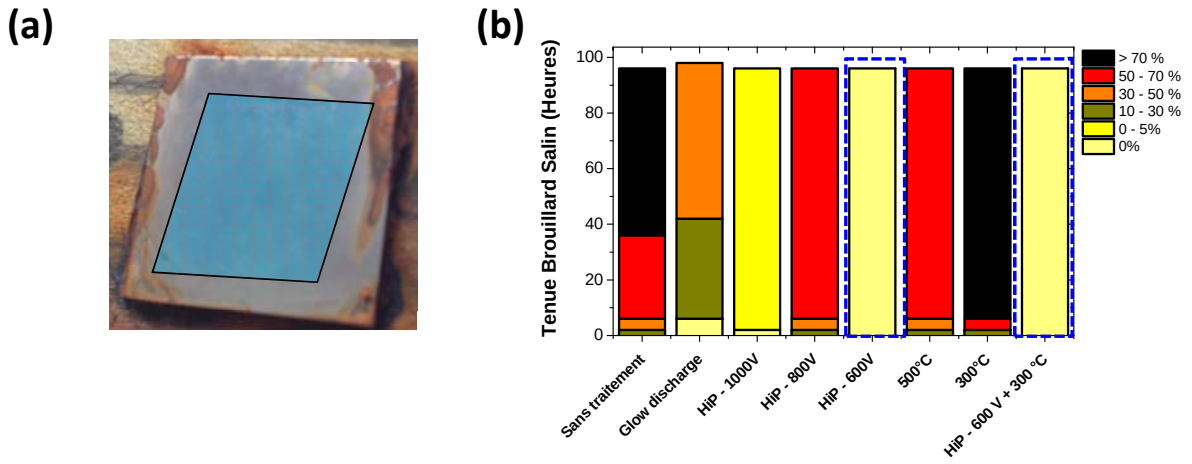


Figure VII.21 : (a) Surface analysée pour la comparaison des niveaux de performances des éprouvettes traitées et (b) diagrammes en barres des performances aux essais brouillard salin en fonction des opérations de pré-nettoyage *in-situ*.

Pour une éprouvette sans étape de nettoyage *in-situ*, on peut remarquer que le niveau de protection est très faible. En effet, la surface corrodée atteint une valeur supérieure à 50 %

pour un temps d'immersion de 6 heures, de même pour les éprouvettes traitées avec un chauffage in-situ (300 et 500°C) et avec un nettoyage HiPIMS pour une tension de polarisation de -800 V. L'opération de décapage BIA offre un niveau de performance honorable avec un pourcentage de surface corrodée inférieur à 50 %. A l'inverse, les éprouvettes traitées avec un décapage ionique par HiPIMS avec une tension de polarisation de - 1000 V, -600 V et - 600 V couplé avec un chauffage à 300°C exhibent une surface corrodée inférieure au critère de conformité. Ce résultat confirme que le nettoyage par HiPIMS est plus efficace qu'un nettoyage BIA.

De plus, tout porte à croire que la meilleure performance des plaques traitées par HiPIMS est reliée à la réduction significative de la densité de défauts en surface, comme en témoigne les clichés MEB présentés sur la Figure VII.22 et d'une interface optimale.

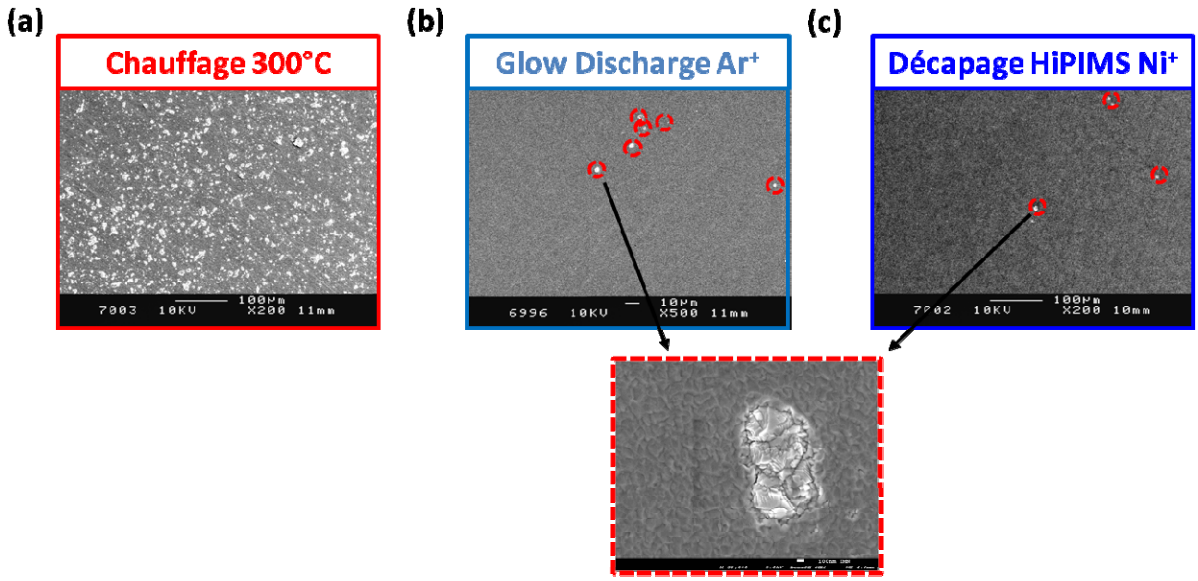


Figure VII.22 : Clichés MEB de l'état de surface d'acier traité en fonction de trois opérations de nettoyage in-situ : (a) chauffage du substrat à 300°C, (b) décapage ionique par bombardement d'argon et (c) décapage ionique par HiPIMS avec une tension de polarisation de 600 volts.

Suite à ces résultats, nous avons retenu comme procédure de nettoyage *in-situ* celle par HiPIMS avec une tension de polarisation de – 600 V.

Cette première partie a permis de mettre en évidence la nécessité d'atteindre un état de surface quasi-parfait des substrats, celui-ci étant déterminant pour obtenir un niveau de performance élevé dans la protection à la corrosion. En premier lieu, l'utilisation d'un simple dégraissage chimique avec une solution d'alcool a révélé la présence de défauts d'une rugosité maximale de 25 µm. Le choix adopté dans cette thèse a été de les éliminer à partir d'une opération de décapage mécanique manuel. Malheureusement, cette opération s'est révélée être grossière et agressive pour l'acier. Une seconde opération a été explorée et repose sur l'utilisation d'un nettoyage ionique assisté par plasma. Cette procédure, plus sophistiquée, s'est révélée être très performante et plus particulièrement lorsque le nettoyage est réalisé en présence d'un plasma dominé par les ions métalliques. En guise de synthèse, la Figure VII.23 présente le protocole

expérimental retenu pour la seconde partie du chapitre. Il se compose de quatre étapes, deux opérations *ex-situ* comprenant un polissage mécanique et un dégraissage chimique suivi de deux autres opérations *in-situ* comprenant un nettoyage ionique par HiPIMS et la mise en forme d'un revêtement dont l'épaisseur est comprise entre 6 et 10 µm. Cette gamme d'épaisseur est conditionnée par une probabilité non nulle de présence d'un défaut en surface suite aux opérations de nettoyage.

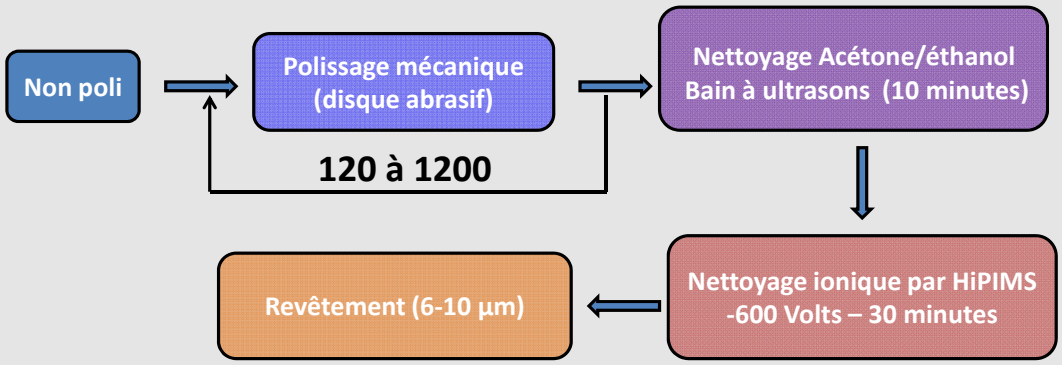


Figure VII.23 : Protocole expérimentale du traitement de surface par plasma optimisé

VII.3. Ingénierie des surfaces

La précédente partie a permis de sélectionner un protocole expérimental capable d'atteindre un état de surface quasi-parfait de l'acier. Dans cette partie, il s'agit d'optimiser la seconde étape du procédé plasma, à savoir la mise en forme du revêtement.

Au cours de cette thèse, nous avons pu étudier les propriétés intrinsèques de nombreux revêtements élaborés selon deux principaux mélanges réactifs, Ar/O_2 et Ar/N_2. Le premier mélange permet de synthétiser des revêtements à base d'oxyde dont les propriétés électriques sont modulables en fonction de la stœchiométrie du composé. Le second mélange, Ar/N_2, a démontré la possibilité de produire des revêtements avec une tenue mécanique quatre fois supérieure à celle d'un substrat d'acier non traité.

Une troisième étude a été initiée pour étudier l'impact de l'insertion d'un métalloïde (Si) vis-à-vis de la microstructure d'un revêtement à base de nickel. Au-delà d'un seuil de solubilité supérieur à 5% de silicium, le revêtement nitruré exhibe une microstructure nanocomposite formée de nano-cristallites de nickel enrobées par une matrice amorphe de nitrure de silicium le tout caractérisé par une morphologie dense et granulaire. Cette microstructure peut se révéler être très efficace pour limiter la diffusion des agents corrosifs au sein du revêtement. Dans un dernier point, il est intéressant de souligner que les revêtements élaborés en conditions non-réactives (Ni et NiSi) disposent d'une morphologie extrêmement dense.

A la lecture des propriétés mentionnées, il est possible de référencer les matériaux synthétisés en deux catégories : (1) barrière contre la corrosion (Ni, NiSi, NiO, NiSiO, NiSiN) et (2) renforcement mécanique (NiN et NiSiN).

En ce qui concerne la première catégorie, les revêtements peuvent avoir deux rôles distincts. La première sous-classe de revêtement (Ni, NiSi et NiSiN) se destine à empêcher

l'oxydation du fer en limitant la propagation des agents corrosifs à travers le revêtement (étape I voir Figure VII.24). La deuxième sous-classe de revêtement (NiO, NiO : N et NiSiO) se destine à limiter la diffusion des électrons après initiation du phénomène de corrosion afin de réduire la vitesse de réduction du gaz dissout (étape II voir Figure VII.24).

L'objectif de cette partie est d'établir une stratégie innovante pour parvenir à élaborer la meilleure barrière possible à partir des propriétés (conductivité électrique, morphologie, dureté, potentiel électrochimique) de chacun des matériaux susmentionnés. La seule contrainte technique dans sa réalisation est l'utilisation d'une seule cathode. Pour cela, deux natures de cible ont été sélectionnées, une cible de nickel pur et une cible frittée à base de nickel avec 15 % atomique de silicium.

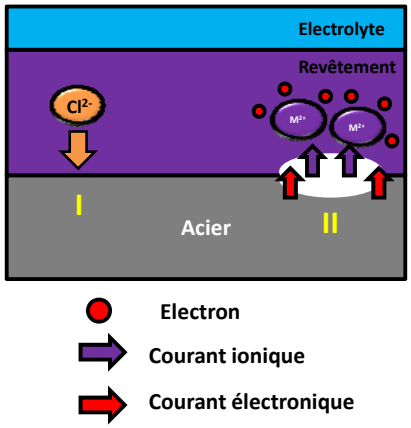


Figure VII.24 : Illustration des deux étapes

Le Tableau VII-4 recense les six revêtements retenus pour cette étude avec respectivement leurs conditions d'élaborations et les propriétés intrinsèques de chacun. Malgré son comportement sacrificiel, nous avons décidé de retenir le NiSiN car il possède une microstructure très adaptée et peut se révéler (avec confirmation des mesures de dureté) être un bon candidat pour renforcer les propriétés mécaniques de la barrière.

Matériaux	Morphologie	Caractère électrique	Dureté (HV)	Etat électrochimique	Potentiel électrochimique (V/ECS)
Cible de nickel					
Ni	Dense	Conducteur	315	Noble	-0,73
NiN (N_2 = 60 %)	Colonnaire	Conducteur	800	Noble	-0,77
NiO (O_2 = 15 %)	Colonnaire	Isolant	357	Noble	-0,3
Cible de $NiSi_x$ (X = 0,15)					
NiSi	Dense	Conducteur		Noble	-0,83
NiSiN (N_2 = 60 %)	Dense + Granulaire	Conducteur		Sacrificielle	-0,86
NiSiO (O_2 = 12 %)	Colonnaire	Isolant		Noble	> 0,7

Excellent pour l'application
Mauvais pour l'application
Neutre
Exotique

Tableau VII-4 : Matériaux retenus pour deux natures de cible

La stratégie mise en place dans cette étude repose sur l'utilisation de quatre configurations d'empilement illustrées sur la Figure VII.25. Elle comprend une architecture monocouche conventionnelle, une architecture bicouche définie par une couche interfaciale de faible épaisseur, une architecture multicouche définie par la mise en forme d'un empilement régulier de deux revêtements et enfin d'une architecture multicouche similaire à la précédente mais contenant plusieurs couches d'oxyde intercalées. Le Tableau VII-5 présente les avantages et inconvénients de chacune des configurations.

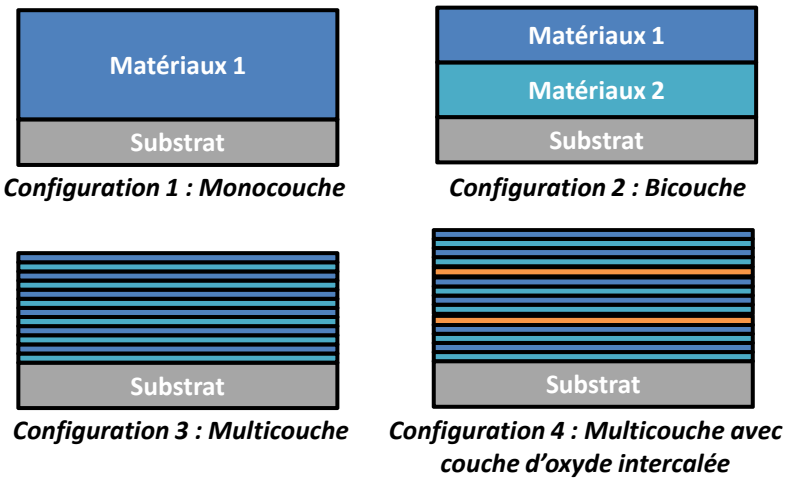


Figure VII.25 : Configurations d'empilements retenues dans cette thèse.

	Avantages	Inconvénients
Configuration 1	• Simple à mettre en œuvre. • Rapidité d'exécution. • Excellente reproductibilité. • Rapidement transférable à l'échelle industrielle.	• Revêtement très dense. • Etat de surface quasi-parfait. • Epaisseur élevé (> 6 µm).
Configuration 2	• Simple à mettre en œuvre. • Rapidité d'exécution. • Excellente reproductibilité. • Rapidement transférable à l'échelle industrielle.	• Revêtements très dense. • Etat de surface quasi-parfait. • Epaisseur élevé (> 6 µm).
Configuration 3	• Nombre d'interface élevé. • Tenue mécanique. • Faible épaisseur des couches (< 1 µm)	• Complexité du procédé. • Réacteur disposant d'un logiciel de mise en forme automatique. • Durée du dépôt.
Configuration 4	• Nombre d'interface élevé • Tenue mécanique. • Faible épaisseur des couches (< 1 µm) • Procédé innovant.	• Complexité du procédé. •Réacteur disposant d'un logiciel de mise en forme automatique. • Durée du dépôt.

Tableau VII-5 : Avantages et inconvénients des configurations d'empilements retenues.

De manière générale, la configuration monocouche se révèle être une opération très simple à mettre en œuvre et facile à transférer industriellement mais cet avantage est compensé par le besoin de mettre en forme un revêtement extrêmement dense. Les revêtements métalliques Ni et NiSi sont donc de parfait candidats pour répondre aux critères de sélection de cette configuration. Cependant, la faible dureté de ces revêtements implique qu'ils seront donc uniquement destinés à protéger l'acier de son environnement extérieur.

Un moyen d'améliorer les propriétés mécaniques du revêtement tout en conservant la facilité de mise en œuvre consiste à élaborer une configuration bicouche composée d'une couche d'accroche de métal suivie d'un revêtement plus épais à base de nitrure. Cette dernière doit posséder une morphologie susceptible d'empêcher toute diffusion de l'agent corrosif. Ce critère est respecté pour le cas d'une cible frittée de NiSi mais pas pour celui d'une cible de nickel (structure colonnaire). Ainsi, seule la cible frittée de NiSi a été choisie pour tester la configuration bicouche.

La configuration multicouches est une opération plus élaborée qui vise à accroître les performances mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion du revêtement. Elle consiste à empiler un nombre important de couches dont l'épaisseur peut parfois descendre à 100 nm afin d'obtenir un nombre élevé d'interfaces pour piéger et/ou limiter la diffusion des agents corrosifs à travers le revêtement. Dans ces conditions, la morphologie du revêtement importe peu. C'est pourquoi l'empilement Ni/NiN et NiSi/NiSiN sera privilégié.

La dernière configuration testée, constitue un des points innovants en associant dans un même revêtement tout le savoir-faire acquis au cours de ce projet. A notre connaissance aucune étude ne s'est intéressée à analyser l'impact d'une couche d'oxyde intercalée sur les propriétés anticorrosion d'une architecture multicouche. Pourtant, elle peut se révéler être un candidat très sérieux dans la protection à la corrosion en limitant à la fois la vitesse d'oxydation du fer et la réduction du gaz dissout. Le Tableau VII-6 résume les nuances sélectionnées pour chacune des configurations.

	Cible de Nickel	Cible $NiSi_x$ (X = 0.15)
Configuration 1	Ni	NiSi
Configuration 2		NiSi/NiSiN (N_2 = 60 %)
Configuration 3	Ni/NiN (N_2 = 60 %)	NiSi/NiSiN (N_2 = 60 %)
Configuration 4	Ni/NiN (N_2 = 60 %) + NiO (O_2 = 15%)	NiSi/NiSiN (N_2 = 60 %) + NiSiO (O_2 = 12%)

Tableau VII-6 : Choix des matériaux en fonction des quatre configurations

Après cette présentation exhaustive des architectures retenues, nous allons analyser leurs niveaux de performance en immersion dans un BS.

VII.3.1. Cible de nickel pur

Cette première série de dépôts a été réalisée dans le réacteur 2. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau VII-7. Toutes les plaques ont été traitées avec un revêtement d'épaisseur 10 µm élaboré sous une tension de polarisation de - 50 volts. Pour chaque configuration, le traitement a été réalisé sur une plaque polie et non polie. D'après l'étude bibliographique, l'abaissement de la période dans une architecture multicouche tend à accroître ses performances en termes de résistance à la corrosion. Pour une même épaisseur, l'augmentation du nombre d'interface tend à piéger/limiter la diffusion des agents corrosifs. Il

nous a donc semblé pertinent d'explorer cette voie d'élaboration d'autant plus que le réacteur dont nous disposons permet de programmer les successions d'alternatives métal/nitrure. Pour cela, trois architectures multicouches ont été testées avec une période respective de 1 µm (10 couches au total), 500 nm (20 couches au total) et 250 nm (40 couches au total). Par manque de temps, nous n'avons pas pu tester la configuration 4 sur cette nature de cible.

Préparation substrat	Architecture	Description	Période	Epaisseur
Décapage HiPIMS tension U_b = -600V 30 min	Monocouche	*Nickel*	--	10 µm
		NiN (% N_2 = 60 %)	--	10 µm
	Multicouches	*Ni / NiN*	Λ = 2 µm (x5)	10 µm
		Ni / NiN	Λ = 1 µm (x10)	10 µm
		Ni / NiN	Λ = 0.5 µm (x20)	10 µm
		Ni / NiN	Λ = 0.25 µm (x40)	10 µm

Tableau VII-7 : Conditions expérimentales de la série de dépôt

Dans le but de valider le critère d'exigence de l'architecture monocouche, nous avons comparé les performances d'une monocouche de nickel et de nitrure de nickel. La morphologie de cette dernière ainsi que celles des architectures multicouches sont présentées dans la Figure VII.26. Pour information, ces acquisitions sont réalisées à partir de revêtements élaborés sur un substrat de silicium. Comme nous l'avons démontré précédemment, le revêtement de nitrure de nickel présente une morphologie colonnaire mais relativement dense. Toutes les acquisitions ont été réalisées par imagerie en électrons rétrodiffusés afin de pouvoir détecter le contraste chimique entre les deux nuances de couches qui compose l'architecture multicouche. D'ailleurs ces empilements sont bien discernables comme en témoigne les strates observées sur les clichés MEB présentés sur la Figure VII.26.(b-d). De plus, on remarque une densification des multicouches lorsque la période des multicouches diminue. D'un autre côté, le nombre élevé d'empilement tend à accroître la densité de défauts de croissance de type fissurations et nodules, ce qui peut être préjudiciable pour les bonnes performances des revêtements. Les flancs de toutes les éprouvettes ont été protégés avec une peinture époxy et un joint à base de polymère modifié silane.

Les éprouvettes ont ensuite été placées dans le brouillard salin pendant une durée de 1125 heures soit un équivalent de 50 jours. Cette décision de stopper le test est dictée par un manque flagrant de protection du mastic au niveau des flancs de l'éprouvette, ce qui nous empêche ainsi de statuer sur l'efficacité du revêtement au-delà de 1000 heures de BS. La méthode de protection employée dans ce test ne semble pas optimale et tend même à faciliter la propagation de la corrosion. En outre, une panne du brouillard salin est intervenue à 554 heures d'immersion obligeant un arrêt momentané des tests et le maintient des plaques à l'air libre pendant une durée de 96 heures. L'aspect visuel des plaques au moment du redémarrage est codifié par le titre « redémarrage». Des observations visuelles avec des photographies ont été réalisées à un intervalle de temps de 24 heures. L'aspect visuel des plaques polies et non polies est présenté dans l'annexe G.

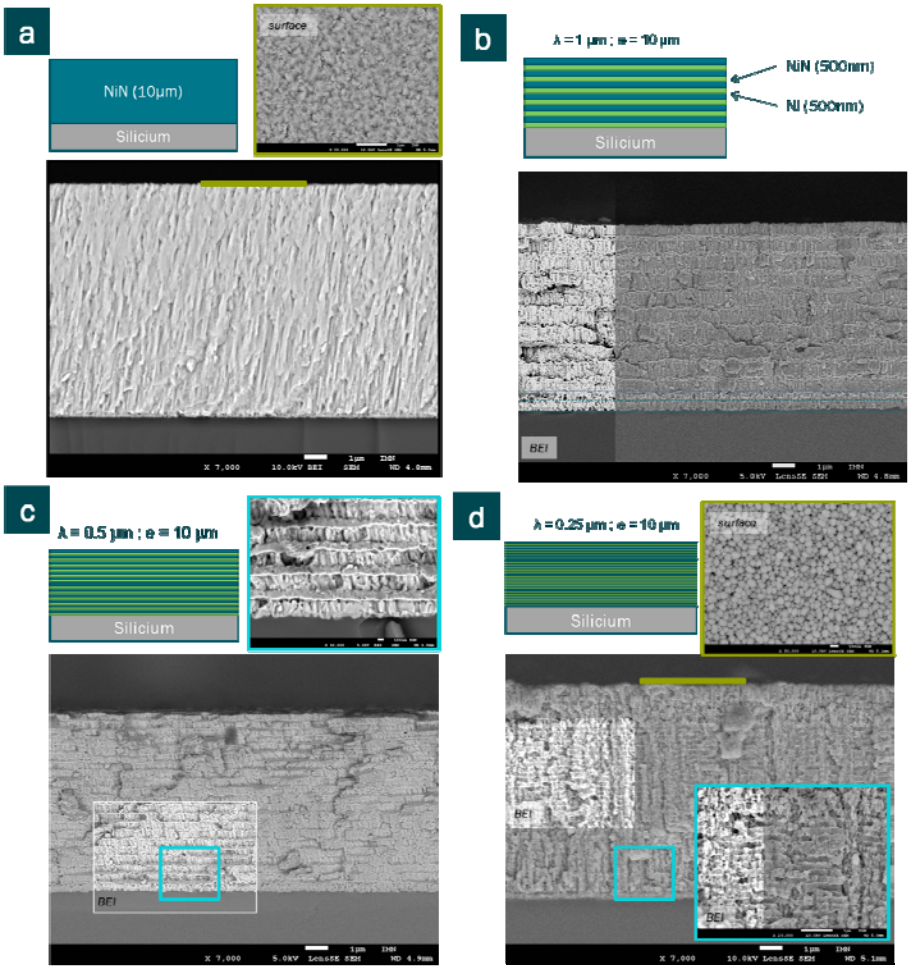


Figure VII.26 : Clichés MEB de la tranche et de la surface d'une architecture : (a) monocouche de NiN et multicouche avec une période égale : (b) 2 µm, (c) 500 nm et (d) 250 nm.

A partir de ces deux résultats, nous avons estimé la surface totale corrodée au-delà de 1000 heures de brouillard salin. Le résultat d'une éprouvette polie est présenté sur la Figure VII.27.(a) et celui d'une plaque non polie est présenté sur la Figure VII.27.(b).

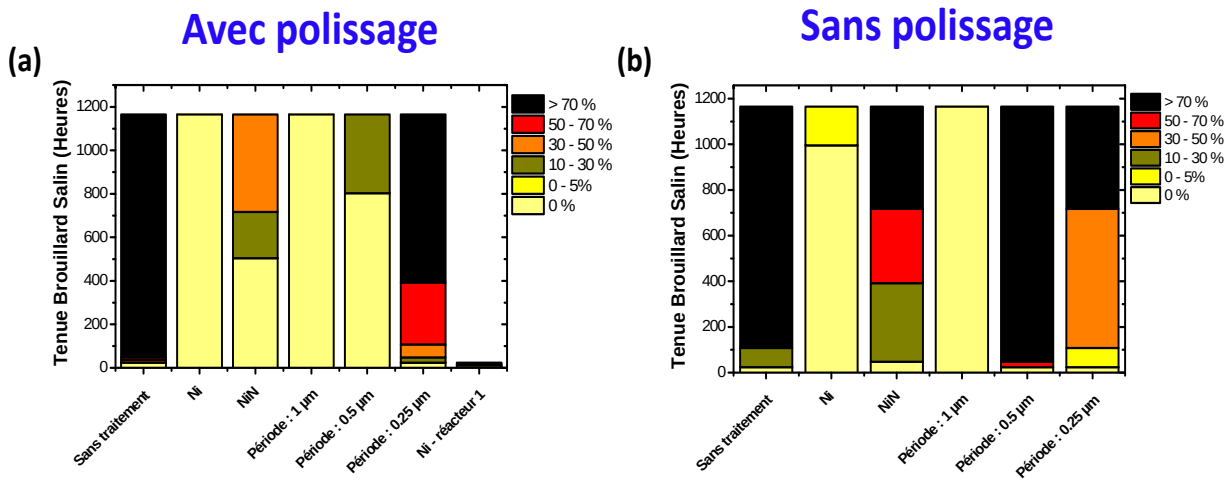


Figure VII.27 : Niveau de performance de plaques (a) polies et (b) non polies à partir d'une cible de nickel pure

D'après ces résultats, il s'avère que nos prédictions en termes de résistance à la corrosion n'ont pas été complètement remplies. En effet, nous constatons que les performances des revêtements multicouches avec une faible période sont en deçà de celui avec une période de 1 µm et d'un revêtement monocouche de nickel. Les premiers départs de corrosion apparaissent à 800 heures pour une période de 500 nm et bien avant 100 heures de BS pour une période de 250 nm. Ces comportements sont d'ailleurs amplifiés pour une plaque non polie où le critère de conformité ne correspond plus dès 100 heures de brouillard salin. Ces mauvaises performances laissent présager que le nombre important de défauts de croissance est un handicap majeur dans la bonne tenue à la corrosion. Ces résultats sont en désaccord avec les conclusions de l'étude bibliographique. Comme nous l'avons anticipé, le revêtement NiN exhibe une moins bonne performance que le revêtement de nickel avec la présence de départs de corrosion après 500 heures de brouillard salin pour une plaque polie et 100 heures pour une plaque non polie.

Malgré ces quelques points de désaccord, ce test révèle une excellente résistance à la corrosion pour le revêtement monocouche de nickel et multicouche avec une période de 1 µm. En effet, aucun départ de corrosion n'a été décelé même après sortie du brouillard salin. Vu l'aspect visuel de ces deux configurations, nous pouvons penser que ces plaques supporteraient aisément un nombre d'heures plus conséquent. La deuxième remarque dans ce test concerne le comportement des plaques non polies qui exhibent une réponse quasi-identique à celle des plaques polies. En effet, pour la configuration monocouche et multicouche avec une période de 1 µm, le critère de conformité est respecté même au-delà de 1000 heures de BS.

Il est clair que ce résultat est le fruit de l'excellente préparation de surface opéré par le décapage ionique HiPIMS où les ions métalliques sont capables d'une part de réduire la rugosité de surface et de l'autre d'en épouser la forme. Pour le confirmer, nous avons introduit dans la Figure VII.27 la réponse d'une plaque d'acier poli traitée avec une opération de décapage ionique par bombardement d'argon et une monocouche de nickel d'épaisseur 10 µm. Après 2 heures d'immersion, la plaque est corrodée sur environ 30 % de sa surface.

Ces essais ont démontré que les configurations et les nuances de matériaux sélectionnés permettent d'obtenir des niveaux de performance très élevés, compris entre 500 heures pour la monocouche de nitrure de nickel et au-delà de 1000 heures pour la configuration monocouche de nickel et multicouche avec une période de 1 µm. Par contre, les performances des revêtements multicouches avec une faible période (500 et 250 nm) n'ont pas donné les résultats attendus. Il semble que le nombre important de défauts de croissance soit responsable d'une plus faible tenue à la corrosion.
De plus, les résultats obtenus avec une plaque non polie laissent suggérer que l'opération de décapage ionique par HiPIMS permet de s'affranchir d'une étape de polissage mécanique *ex-situ*.

VII.3.2. Cible frittée de NiSi

Cette deuxième série de dépôts a été réalisée dans le réacteur 2. Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau VII-8. Toutes les plaques ont été traitées avec un revêtement d'épaisseur 10 µm élaboré sous une tension de polarisation de - 50 volts. Pour chacune des configurations, le traitement a été réalisé sur une plaque polie et non polie. Ce lot contient deux monocouches, une bicouche et des multicouches. Comme précédemment, la configuration multicouche a été testée avec plusieurs périodes : 2 µm, 1 µm, 500 nm et 250 nm. Le présent lot contient deux éprouvettes (polies et non polies) traitées avec la configuration 4. Celle-ci a été réalisée selon une architecture multicouche avec une période de 1 µm contenant des couches d'oxyde NiSiO intercalées. Afin d'évaluer l'impact de ces couches, nous avons inséré huit couches dans l'un des traitements et quatre dans le second.

Préparation substrat	Architecture	Description	Période	Epaisseur
Décapage HiPIMS U_b = -600V 30 min	Monocouche	NiSi	--	10 µm
		NiSiN		10 µm
	Bicouche	NiSi (2µm)/NiSiN (8 µm)	--	10 µm
	Multicouches	NiSi / NiSiN	Λ = 2 µm (x5)	10 µm
		NiSi / NiSiN	Λ = 1 µm (x10)	10 µm
		NiSi / NiSiN	Λ = 0.5 µm (x20)	10 µm
		NiSi / NiSiN	Λ = 0.25 µm (x40)	10 µm
		NiSi / NiSiN + NiSiO (x 8)	Λ = 1.0 µm (x20)	10 µm
		NiSi / NiSiN + NiSiO (x 4)	Λ = 1.0 µm (x20)	10 µm

Tableau VII-8 : Conditions expérimentales de la série de dépôt

La morphologie de certaines configurations élaborées sur un substrat de silicium est présentée sur la Figure VII.28. Comme on peut le constater, pour une épaisseur très élevée, le NiSiN (Figure VII.28.(a)) adopte une structure très dense dès les premiers instants de la croissance puis adopte une morphologie granulaire à la seconde et troisième étape de son développement. Dans le cas des multicouches, on distingue parfaitement les empilements à partir du changement de microstructure du NiSi et NiSiN. Ces multicouches forment une structure dense et compacte.

Préalablement à l'immersion dans le BS, tous les flancs des éprouvettes ont été protégés avec une peinture époxy et un joint à base de polymère modifié silane. Les éprouvettes ont ensuite été placées dans le BS pendant une durée de 528 heures soit l'équivalent de 22 jours. Cette décision se base sur les mêmes arguments que ceux cités précédemment. De manière analogue, ce test a aussi subi un arrêt momentané survenu à 98 heures d'immersion et nécessitant d'exposer à l'air libre les plaques traitées pendant une durée de 96 heures. L'aspect visuel des plaques au moment du redémarrage est codifié par le titre « redémarrage». Des observations visuelles avec des photographies ont été réalisées à un intervalle de temps de 24 heures. L'aspect visuel des plaques polies et non polies est présenté dans l'annexe G.

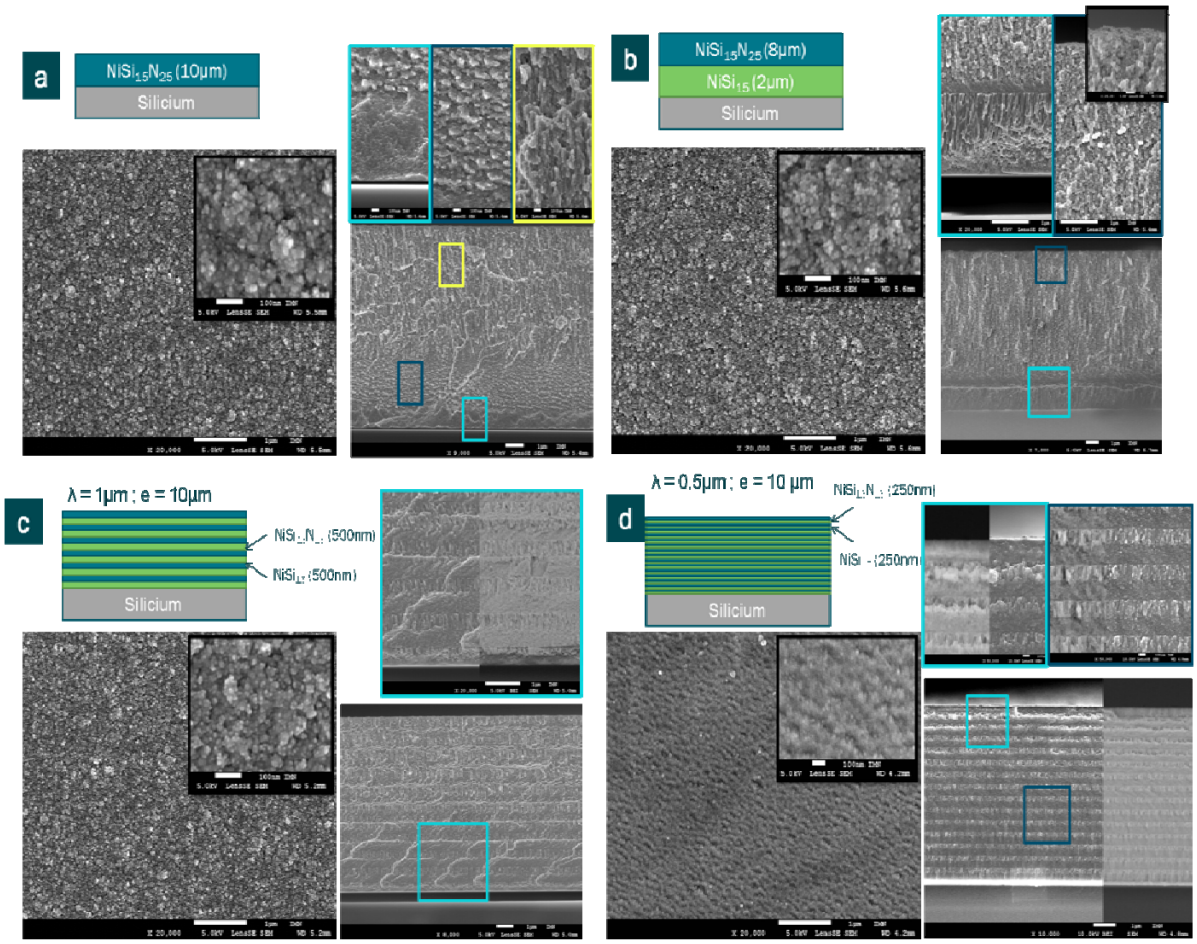


Figure VII.28 : Clichés MEB de la tranche et de la surface d'une architecture : (a) monocouche de NiSiN, (b) bicouche NiSi/NiSiN et multicouche avec une période égale : (c) 1 µm et (d) 500 nm.

La Figure VII.29 présente le niveau de performance des architectures proposées dans cette deuxième série de dépôts. Pour les plaques polies, la majorité des configurations, à l'exception de la multicouche avec une période de 250 nm, respecte le critère de conformité jusqu'au terme de l'étude. En revanche, pour les plaques non polies, on distingue seulement trois configurations qui respectent encore le critère de conformité, à savoir la monocouche de NiSiN, la bicouche NiSi/NiSiN et la multicouche avec une période de 1 µm. Sur la base de ces résultats, nous ne pouvons pas statuer sur une meilleure tenue à la corrosion de ces films. Néanmoins, les résultats semblent très prometteurs avec une tenue à la corrosion au moins égale à 528 heures. Ces bonnes propriétés semblent être corrélées avec la morphologie dense du composé NiSi et NiSiN et avec le nombre élevé d'interfaces présentes dans la configuration multicouches.

A l'issue de ce test, deux remarques peuvent être formulées. Tout d'abord, pour les plaques polies, tous les départs de corrosion apparaissent sur les flancs des plaques d'acier. Elles se propagent ensuite sur l'ensemble de la structure (y compris la surface traitée) sous la forme d'une corrosion généralisée pouvant dans le pire des cas entraîner un décollement du film protecteur. Ainsi, ce que nous prenons pour une mauvaise performance peut être dans certains cas seulement induit par une mauvaise isolation des flancs non traitées.

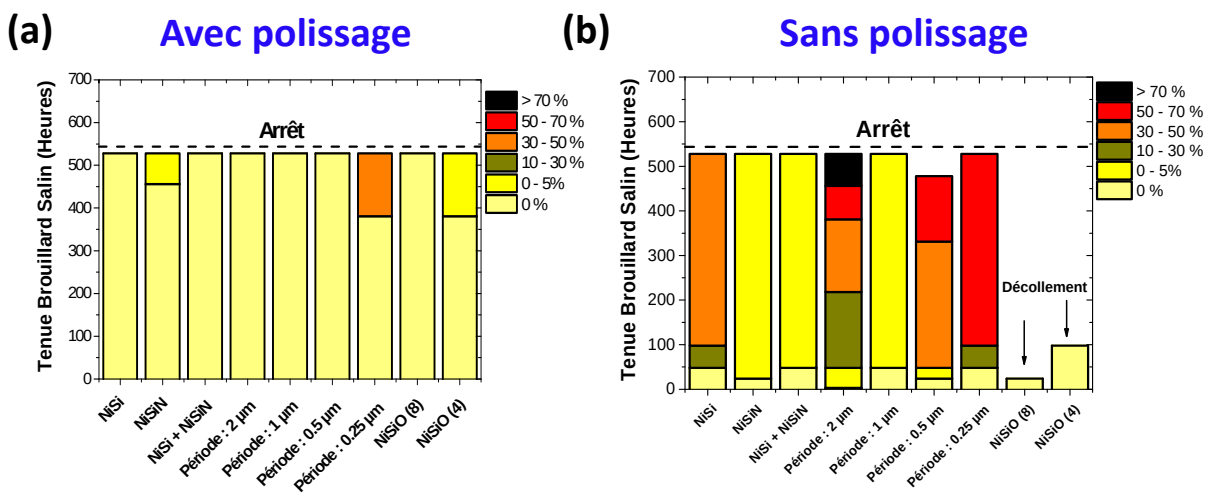


Figure VII.29 : Niveau de performance de plaques (a) polies et (b) non polies à partir d'une cible frittée de NiSi.

En guise de perspective, il serait judicieux de tester à nouveau ce lot en ne laissant que la surface traitée au contact du milieu salin. La seconde remarque concerne le changement d'aspect des plaques traitées avec la configuration 4. En effet, pour chacune d'entre elles, au-delà de 218 heures d'immersion, la surface est caractérisée par l'apparition de franges d'interférences caractéristique de la formation d'une fine couche d'oxyde transparente.

La deuxième série de tests à partir d'une cible frittée de NiSi a donné des résultats très encourageants avec une tenue à la corrosion supérieure à 500 heures en BS pour l'ensemble des configurations (mis à part celle de la multicouche avec une période de 250 nm) pour des plaques polies et non polies. Toutefois, le test a dû être interrompu à cause d'un problème technique.

VII.4. Comparaison des niveaux de performances

A ce stade de l'étude, il est important de comparer les niveaux de performances obtenus au cours de cette étude avec ceux de la communauté plasma et des procédés actuels. L'objectif de cette comparaison est de démontrer que nos résultats sont d'une part à l'état de l'art vis-à-vis des procédés de pulvérisation cathodique et d'autre part suffisamment prometteurs pour envisager un remplacement des méthodes de traitements de surface actuels jugées incompatibles avec les nouvelles normes environnementales.

La première comparaison concerne les niveaux de performances des revêtements PVD observés dans la littérature. Afin que la comparaison soit représentative, nous avons émis plusieurs critères de sélection : (1) l'épaisseur des revêtements doit être supérieure à 3 µm, (2) les tests de corrosion réalisés en BS, (3) l'environnement corrosif à base de NaCl, (4) le substrat à base d'acier et (5) si possible, les performances doivent être validées par des photographies. A partir de ces critères, nous avons sélectionné un total de 6 études comprenant 3 revêtements nobles : W-Ti-N (7,5 µm – 120 heures) [1], CrN (6 µm - 300 heures) [2], TiMgGdN (4 µm – 360 heures) [3] et 3 revêtements sacrificiels : Zn (5 µm) – 131

heures) [4], Zn + ZnMg (8 µm – 672 heures) [5] et ZnMg (15,8% Mg) (3 µm – 600 heures) [6]. Le niveau de performance pour ce procédé est compris entre 131 et 672 heures.

La deuxième comparaison concerne les méthodes actuelles à base de chrome hexavalent Cr(VI). Les traitements de surface les plus utilisés jusqu'à présent sont la conversion chimique et l'oxydation anodique.

La chromatation est le traitement de conversion chimique le plus couramment utilisé car facile à mettre en œuvre sur tout type de substrats métalliques et fait preuve d'une grande efficacité dans la protection à la corrosion et dans l'adhérence de la couche de peinture. Les traitements de chromatation consistent à tremper une pièce métallique, préalablement décapée, dans une solution acide à base de sels de chrome hexavalent Cr(VI). A la surface de la pièce se forme une couche passivante et inerte chimiquement composée d'oxydes de chrome. Le traitement complet (décapage et conversion) est généralement produit par immersion dans une succession de bains toujours suivie d'une opération de rinçage. Le nombre total d'opérations est entre 7 et 10.

Le traitement chromatation Alodine®, actuellement le plus utilisé dans l'industrie, permet d'obtenir des niveaux de performances d'environ 168 heures au test BS [7]. Le procédé de chromatation peut être réalisé sur un certain nombre de métaux et leurs alliages tels que le zinc électrolytique ou galvanisé, l'aluminium... Les dépôts de zinc alliés revêtus de différents type de chromatation sont capables d'atteindre de très hauts niveaux de performance, environ 1000 heures de BS pour une épaisseur totale de 10 µm. [8]. La Figure VII.30 recense le nombre d'opérations pour un traitement de zingage colmaté au sel de chrome VI.

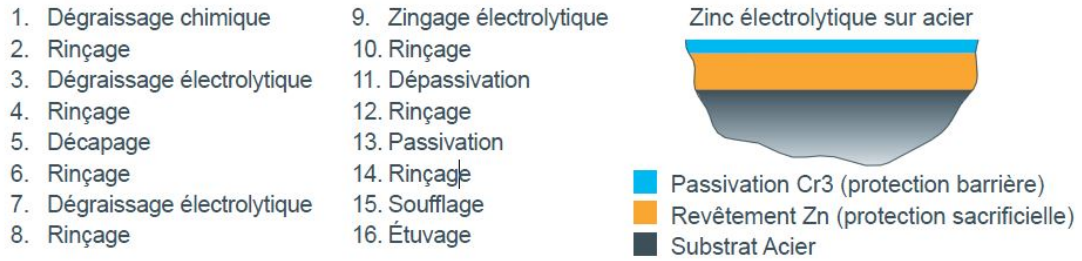


Figure VII.30 : Chaîne d'opération pour un traitement de zingage avec une couche de finition par chromatation [9].

De nombreuses recherches ont été menées afin de remplacer l'utilisation du Cr(VI) avec plus ou moins de succès, car n'offrant pas les mêmes niveaux de performances. Les systèmes de passivation à base de chrome trivalent Cr(III) (produit SurTec®) se sont révélés, jusqu'à l'heure actuelle, ceux offrant des caractéristiques les plus proches du Cr(VI) [10].

L'oxydation anodique est le deuxième procédé de type conversion le plus utilisé dans l'industrie. Il consiste en une oxydation contrôlée du substrat en milieu acide. Deux procédés sont couramment utilisés et se différencient en fonction de la nature de l'acide : chromique (Oxydation Anodique Chromique - OAC) et sulfurique (Oxydation Anodique Sulfurique -

OAS). L'épaisseur du film d'oxyde obtenue varie généralement entre 5 et 25 µm. La couche d'oxyde est principalement constituée d'une structure poreuse. En fonction des propriétés recherchées (par exemple tenue à la corrosion), l'anodisation peut être suivie par une opération de colmatage, opération visant à rendre étanche la couche poreuse par hydratation dans de l'eau bouillante contenant du sel de chrome Cr(VI). Sans colmatage, le traitement possède de bonnes propriétés anti corrosion (100 heures au BS) et constitue une bonne base d'accrochage des peintures et des adhésifs. Après colmatage au sel de chrome Cr(VI), la tenue à la corrosion est améliorée (750 heures au BS) tout en conservant une bonne adhérence vis-à-vis des revêtements organiques [11].

Actuellement, plusieurs voies sont explorées pour développer un procédé alternatif à l'utilisation du Cr VI. Parmi les candidats potentiels figurent le nickel chimique et le sol-gel.

Le nickel chimique est un procédé chimique de dépôt de nickel allié au phosphore ou au bore, obtenu sans aucune source extérieure de courant. Le traitement Kanigen® consiste à immerger un substrat à traiter dans un bain contenant des sels de nickel et un réducteur. Les ions nickel vont se réduire en nickel métal et se déposer sur le substrat. L'agent réducteur est de l'hypophosphite produisant un alliage nickel/phosphore. L'épaisseur des revêtements est généralement de 5 à 50 µm. Le revêtement obtenu par nickelage chimique possède diverses qualités, supérieures à celles des dépôts électrolytiques classique, la principale étant l'homogénéité sur une surface à géométrie complexe. Pour une épaisseur de 50 µm et un taux de phosphore égale à 10,5 %, la résistance à la corrosion des revêtements Kanigen®après traitement thermique à 280 °C est de 960 heures de BS [12].

Le sol-gel est un procédé chimique capable de mettre en forme, à basse température, des matériaux de formes différentes (revêtements, particules, fibres) à partir de précurseurs en solution. Actuellement, le procédé sol-gel trouve ses principales applications dans l'élaboration de couches minces, et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide (CVD et PVD). Ses principaux avantages sont sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité d'exécution et la possibilité de revêtir simultanément les deux faces du substrat à protéger. Malgré tout, l'obtention de couches minces denses nécessite un traitement thermique (température de recuit d'environ 200 °C). Les méthodes de réalisation les plus courantes de couches minces avec contrôle de l'épaisseur, déposées sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). L'épaisseur des revêtements peut varier entre 100 nm à 10 µm.

Dernièrement, O. Jaubert [13] a mis au point des revêtements hybrides élaborés à partir d'un sol constitué de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), de tri-sec-butoxyde d'aluminium (ASB), eau, d'alcool et de nitrate de cérium utilisé comme inhibiteur de corrosion. Ces travaux ont révélé des niveaux de performance très élevés, jusqu'à 800 heures de BS pour un revêtement de 6 µm.

La comparaison entre nos résultats et ceux mentionnés précédemment est montré sur la Figure VII.31. De manière générale, le niveau de performance de nos traitements est clairement à l'état de l'art vis-à-vis des méthodes actuelles (chromatation, anodisation

chromique, sulfurique et PVD). En effet, la figure montre que les performances de nos traitements sont comparables voire supérieures à tous les procédés mentionnés précédemment y compris le sol-gel qui est pourtant réputé comme le meilleur candidat pour le remplacement des procédés à base de Cr(VI). Il est important de faire remarquer que nos performances sont acquises avec une chaîne d'opérations comprenant trois voire quatre étapes contrairement aux procédés actuels (zingage + chromatation) qui comportent au minimum dix opérations pour obtenir un résultat similaire. Cette comparaison montre que le traitement de surface (préparation par HiPIMS + ingénierie de surface) développé au cours de cette thèse est très prometteur et peut être un sérieux candidat comme procédé de remplacement aux méthodes actuelles.

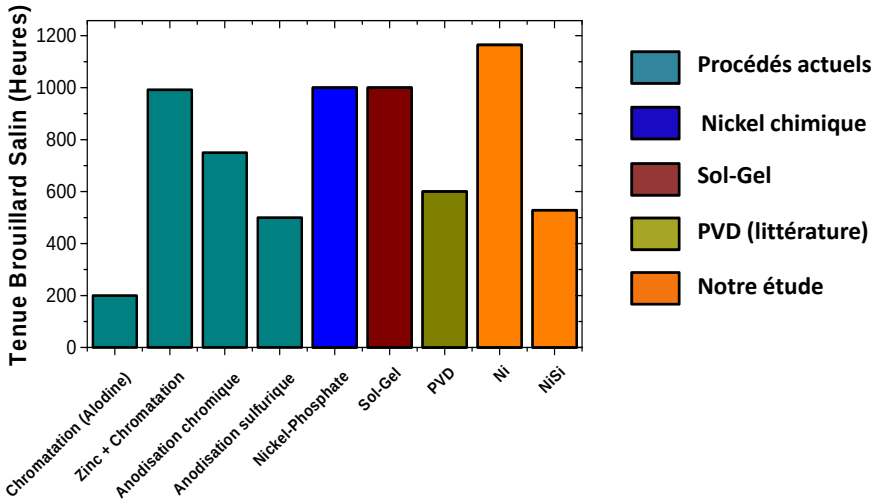


Figure VII.31 : Niveau de performance des traitements anticorrosion actuels (voie électrolytique), de la littérature (PVD) et de substitution (sol-gel).

VII.5. Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons optimisé deux étapes importantes dans le procédé de pulvérisation magnétron, à savoir la préparation de surface et la mise en forme du revêtement. Ces deux points ont été validés à partir de tests par immersion dans un brouillard salin. Dans un même temps, nous avons procédé au transfert des points de fonctionnement du réacteur 1 vers le réacteur 2.

La première partie concernant le traitement de surface, a permis de mettre en évidence l'efficacité de ce dernier et son rôle primordial pour la tenue à la corrosion. Cette partie a été l'occasion d'explorer différentes voies dans la chaîne des opérations de préparation de surface allant du simple dégraissage chimique à une méthode plus sophistiquée de nettoyage ionique assisté par plasma. Cette dernière s'est révélée être plus performante que le décapage mécanique et plus particulièrement lorsque le nettoyage est réalisé en présence d'un plasma dominé par les ions métalliques En effet, en appliquant une tension de polarisation élevée (-600 V), l'opération de décapage ionique par HiPIMS permet de préparer efficacement l'état de surface en éliminant la plupart des défauts en surface et en optimisant l'interface entre le substrat d'acier et le revêtement protecteur. Au terme de cette étude, nous avons sélectionné

une procédure qui comporte trois étapes, deux opérations *ex-situ* (dégraissage chimique avec une solution d'alcool et un décapage mécanique pour atteindre une rugosité de surface de 250 nm) et une opération *in-situ* de préparation par décapage ionique HiPIMS. L'analyse de la topographie de surface a révélé le besoin de déposer des revêtements d'une épaisseur supérieure à 6 µm.

Dans une seconde partie, nous avons testé, pour deux natures de cibles, Ni et NiSi, quatre configurations d'empilement : monocouche, bicouche, multicouches et multicouches avec couche d'oxyde intercalée. Les revêtements monocouches se sont révélés particulièrement performants, de même que les multicouches avec un nombre de période faible (2 et 1 µm) avec une résistance au test de brouillard salin supérieure à 1000 heures. Contrairement à ce que nous pouvions attendre, l'augmentation du nombre de périodes (500 et 250 nm) pourtant sensé limiter la diffusion des agents corrosifs a montré des performances très médiocres. L'observation de la tranche de ces revêtements a révélé un nombre important de défauts de croissance. En ce qui concerne la quatrième configuration, nous n'avons malheureusement pas pu évaluer ses potentialités malgré son caractère innovant.

Enfin, nous avons montré que l'élaboration de matériaux à base de nickel par pulvérisation magnétron associée avec la préparation de surface par HiPIMS peut remplacer avantageusement les méthodes électrochimiques à base de chrome hexavalent Cr(VI) et éviter l'étape de polissage mécanique particulièrement contraignante pour les géométries complexes. De plus, les performances obtenues avec notre procédé sont à l'état de l'art voire meilleures que celles des concurrents.

VII.6. Références

[1] J. Carlos Oliveira, A. Cavaleiro, C.M.A. Brett, Influence of sputtering conditions on corrosion of sputtered W–Ti–N thin film hard coatings: salt spray tests and image analysis, Corros. Sci. 42 (2000) 1881–1895. doi:10.1016/S0010-938X(00)00041-X.
[2] Données SmartCoatings, (n.d.). http://www.smartcoating.be/.
[3] H. Hoche, S. Groß, M. Oechsner, Development of new PVD coatings for magnesium alloys with improved corrosion properties, Surf. Coat. Technol. 259 (2014) 102–108. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.04.038.
[4] R. Münz, G.. Wolf, L. Guzman, M. Adami, Zinc/manganese multilayer coatings for corrosion protection, Thin Solid Films. 459 (2004) 297–302. doi:10.1016/j.tsf.2003.12.148.
[5] N.C. Hosking, M.A. Ström, P.H. Shipway, C.D. Rudd, Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel, Corros. Sci. 49 (2007) 3669–3695. doi:10.1016/j.corsci.2007.03.032.
[6] J. La, S. Lee, S. Hong, Synthesis of Zn–Mg coatings using unbalanced magnetron sputtering and theirs corrosion resistance, Surf. Coat. Technol. 259 (2014) 56–61. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.07.006.
[7] Données GIT (Galvanoplastie Industrielle Toulousaine), (n.d.). http://www.git.fr.
[8] Données Emile Maurin Fixation, (n.d.). http://www.emile-maurin.fr.
[9] Données Clufix, (n.d.). http://www.clufix.com.
[10] Données Surtec France, (n.d.). www.surtec-france.com.
[11] Données A3TS, (n.d.). http://www.a3ts.org/.
[12] Données Kanigen group, (n.d.). http://www.kanigen.eu.

[13] O. Jaubert, Revêtements hybrides multifonctionneles élaborés par voie sol-gel pour la protection d'alliages d'aluminium pour l'aéronautique (AA2024-T3), Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012. http://thesesups.ups-tlse.fr/2463/ (accessed October 13, 2015).

Conclusion générale

Cette thèse, a été menée dans le cadre du projet IRT COMIDAC (COuches MInces Dures et AntiCorrosion), qui avait pour objectif de proposer des revêtements innovants par PVD à base de nickel avec des propriétés anti-corrosion et mécaniques susceptibles de répondre au cahier des charges de la société SDI, partenaire industriel du projet. Les traitements proposés devaient avoir une résistance à la corrosion équivalente aux procédés faisant appel à l'utilisation du Cr(VI) (chromatation, oxydation anodique), substance classée CMR (Cancérigène, Mutagène et Reprotoxique) par la réglementation REACH. Un autre objectif consistait également à fournir un procédé de fabrication comportant moins d'étapes dans le but de simplifier la fabrication des produits et d'améliorer le rendement industriel.

L'étude bibliographique a révélé que la corrosion est un phénomène naturel qui intervient dans différents milieux (marin, urbain, industriel et rural), et entraîne la détérioration partielle voire totale de l'ensemble de la structure métallique suite à l'adsorption d'agents corrosifs à sa surface. L'origine du phénomène de corrosion provient du couplage de deux demi-réactions électrochimiques, d'un côté l'oxydation d'un métal et de l'autre la réduction du gaz dissout (dioxygène). Différentes méthodes sont connues pour protéger une surface contre la corrosion. Il existe dans le domaine du traitement de surface des revêtements dits « sacrificiels » lorsqu'un matériau de potentiel plus électronégatif que le matériau à protéger est ajouté à sa surface. Ce matériau « sacrificiel » est attaqué en premier par la corrosion, préservant ainsi la partie à protéger. Il existe par ailleurs des méthodes dites « barrières » dans lesquelles un revêtement protecteur revêt la surface du matériau à protéger. Dans le cadre du projet, nous avons opté pour cette dernière méthode en élaborant des revêtements à base nickel sur des substrats d'acier XC38.

Cette étude bibliographique a aussi permis de mettre en évidence la complexité de la tâche en relevant deux points critiques dans ce travail, d'une part la nécessité d'obtenir un état de surface idéalement dépourvu de salissures et de défauts et d'autre part de mettre en forme un revêtement capable de limiter la diffusion des agents corrosifs vers le substrat à protéger.

Préalablement, nous avons réalisé une étude comparative sur les technologies DC et HiPIMS en analysant les caractéristiques fondamentales du plasma et les propriétés intrinsèques d'un revêtement métallique. L'analyse du plasma par spectrométrie de masse et par spectrométrie d'émission optique a révélé que la décharge DC est composée majoritairement d'espèces gazeuses (Ar^+ et Ar^0) à proximité de la cible et au niveau du porte-substrat alors que de l'autre la décharge HiPIMS conduit à la mise en place d'un plasma dominé par la vapeur métallique composée d'atomes et d'ions multichargés. La présence de ces ions métalliques est un atout indéniable car il est possible de mettre en forme des revêtements plus denses, mieux cristallisés et surtout capables d'épouser toutes les formes d'un substrat de géométries complexes. Toutefois, cette étude n'a pas révélé de changement flagrant dans la morphologie, les couches minces de nickel étant intrinsèquement dépourvue de colonnes. Elle a cependant mis en évidence la faiblesse de l'HiPIMS, à savoir une faible

vitesse de dépôt, environ 50 % plus faible que celle d'une décharge DC. Cette différence est attribuée principalement à la mise en place d'un régime d'auto-pulvérisation responsable du confinement de la vapeur métallique à proximité de la cible. A la lecture des avantages et inconvénients propres de la technologie HiPIMS pour une cible de nickel et du cahier des charges pour ce projet, nous avons décidé que l'HiPIMS serait plus judicieusement employé lors de l'étape de préparation de surface et le DC pour la mise en forme des revêtements.

Partant de l'étude bibliographique, notre volonté a été de disposer d'un spectre large de matériaux dans le but d'élaborer des architectures originales et capables de former une barrière efficace à la corrosion. Pour cela, la première partie de se travail a consisté à étudier les propriétés intrinsèques (structurales, morphologiques, électriques et électrochimiques) d'un ensemble de composés binaires et ternaires élaborés dans différents mélanges réactifs, Ar/O_2, $Ar/O_2:N_2$ et Ar/N_2. Au cours de ces travaux, trois types de cibles de deux natures différentes ont été utilisées : Ni et NiSi avec deux concentrations en silicium, 5 et 15%.

La première étude a concerné la mise en forme de revêtements à base d'oxyde élaboré dans un mélange Ar/O_2 et avec une cible de nickel. L'analyse des paramètres de la décharge, de la vitesse de dépôt et de la composition chimique nous ont permis d'une part de mettre en évidence la transition entre un régime métallique et celui complètement oxydé de la cible et d'autre part d'extraire cinq zones du processus de pulvérisation. Le bilan des caractérisations des couches minces a validé la transition entre un revêtement nickel (zone I) vers un biphasé Ni et NiO (zone II) pour enfin obtenir un oxyde (zone III, IV et V) pour une pression partielle en oxygène supérieure à 14 %. Le revêtement nickel est pourvu d'une morphologie extrêmement dense et est un très bon conducteur électrique ($\rho = 10^{-5}$ Ω cm). Son comportement électrochimique est plus noble que celui de l'acier, ce qui en fait un excellent candidat comme barrière à la corrosion. L'introduction d'oxygène au sein du revêtement est marquée par un changement de morphologie, apparition de colonnes très fines. L'oxyde élaboré dans la zone III est proche de la stœchiométrie et présente une forte résistivité ($\rho = 10^{7}$ Ω cm). Son comportement électrochimique est encore plus noble que celui du nickel et la réduction de plusieurs décades de la densité de courant par rapport à l'acier nu semble indiquer d'un rôle très bénéfique sur la résistance à la corrosion. Cette nature de revêtement se destine donc à limiter la diffusion des électrons après l'oxydation du métal afin de réduire l'auto-entretien du phénomène de corrosion. Au-delà (zone IV et V), les oxydes sont sur-stœchiométriques en oxygène. La reconstruction de la structure de bande des oxydes, élaborés dans la zone III à V, a vérifié le caractère de type p de l'ensemble des matériaux et a démontré un abaissement du niveau de Fermi vers la bande de valence. Cette abaissement est induit par la présence de défauts structuraux de type lacune de nickel dont la densité est modulable en fonction de la pression partielle en oxygène introduite dans le réacteur. Le matériau produit dans la zone IV et V est défini par une plus faible résistivité (ρ compris entre 100 et 10 Ω cm) et avec une bonne transmission optique (supérieure à 60 %), ce qui en fait un parfait candidat pour le domaine de la conversion photovoltaïque [1,2].

Par la suite, l'incorporation d'azote dans les revêtements de NiO a révélé la possibilité d'élaborer des oxynitrures de nickel (NiO :N) de composition chimique et propriétés modulable en fonction du rapport oxygène sur azote introduit dans le réacteur. Pour un faible

dopage en azote, le NiO synthétisé est proche de la stœchiométrie avec une forte résistivité et un comportement électrochimique exacerbé en comparaison d'un oxyde dépourvu d'azote. Ce matériau présente de réelles potentialités pour les applications visées. De l'autre, l'insertion d'une concentration plus élevé en azote s'accompagne d'un renforcement des propriétés mécaniques mais induit en contrepartie une diminution de la résistivité électrique. En guise de perspectives, des études sont encore nécessaires pour synthétiser de façon reproductible le matériau précité et confirmer l'origine du changement de comportement électronique.

La deuxième étude a concerné la mise en forme de revêtements à base de nitrures élaborés dans un mélange Ar/N_2. L'analyse des paramètres de la décharge et de la vitesse de dépôt nous ont permis de mettre en évidence la transition entre un régime métallique et celui complètement nitruré de la cible de nickel et d'extraire trois zones du processus de pulvérisation. Le bilan des caractérisations des couches minces a révélé une faible affinité chimique entre le nickel et l'azote, empêchant la formation d'un nitrure de nickel stœchiométrique. Au cours de ces travaux, nous avons obtenu des couches minces sur-stœchiométriques en nickel formées par un mélange de phases nitrurées métastables (Ni_4N, Ni_3N et Ni_2N). L'introduction progressive de l'azote s'accompagne d'une transformation microstructurale observée par l'apparition d'une morphologie colonnaire compacte et d'un renforcement des propriétés mécaniques dont les valeurs soit trois fois supérieures à celles d'un revêtement de nickel. Par la suite, le comportement électrochimique de ces films a été analysé et il semblerait que le changement de microstructure s'accompagne d'un abaissement du travail de sortie et d'une plus forte réactivité vis-à-vis du milieu considéré. Malgré tout, tous les films conservent un caractère plus noble que l'acier. Par conséquent, nous avons classé les nitrures de nickel comme matériaux de renforcement mécanique. En guise de perspectives, il serait intéressant d'approfondir les mécanismes électrochimiques et de confirmer la tendance du travail de sortie en réalisant des mesures par microscopie à sonde de Kelvin (KFM), module adaptable sur un microscope à force atomique (AFM).

Dans le but de densifier les revêtements à base de nitrure, une approche a consisté à introduire un troisième élément, un métalloïde (silicium) reconnu pour se lier très difficilement avec le métal de base. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé deux cibles frittées de NiSi composé de 5 et 15 % de silicium et avons élaboré les revêtements dans un mélange Ar/N_2. A notre connaissance, aucune étude n'avait été faite auparavant sur la synthèse de ce type de matériau. L'étude a révélé une affinité plus forte entre l'azote et le silicium entraînant dans le régime nitruré une séparation de phase. En effet, la formation des composés NiN étant métastable, le système a tendance à former plus facilement des composés SiN_x. En partant de conditions expérimentales identiques à celles d'une cible de nickel, les analyses XPS, DRX et MEB ont permis de révéler une évolution microstructurale des couches nc-Ni/a-SiN_x en fonction du taux de silicium. Pour une teneur en silicium égale à 5 %, les couches formées possèdent une microstructure similaire à celles obtenues avec une cible de nickel avec toutefois une formation des composés nitrurés qui est ralentie et une morphologie des couches plus dense. Pour une teneur en silicium égale à 15 %, les couches sont formées d'une phase de nickel sous forme de nano-cristallites entourée par une matrice amorphe de SiN_x et sont caractérisées par une morphologie extrêmement dense caractéristique d'un

revêtement nanocomposite. D'un point de vue électrochimique, l'incorporation d'un élément métalloïde moins noble que le nickel dans les revêtements nitrurés conduit à une augmentation de leurs réactivités dans le milieu salin. Etonnamment, nous avons constaté que ces revêtements nanocomposites abordent un caractère sacrificiel par rapport à l'acier. A la lecture des informations mentionnées, nous avons classé ces revêtements comme barrière à la corrosion dont le rôle est d'empêcher la diffusion des agents corrosifs. Au terme de cette partie, plusieurs perspectives d'études sont identifiées :

- Il sera intéressant de réaliser des analyses par microscopie électronique à transmission en coupe sur une couche pour confirmer la non-miscibilité du nickel avec l'azote pour une cible frittée de 15 % de silicium.
- Historiquement, la mise en forme de nanocomposites permet d'augmenter les propriétés mécaniques du composé nitruré de base. Il sera intéressant de vérifier cette tendance en réalisant des mesures de dureté Vickers.
- Dans le cadre de cette thèse, nous avons constaté que le seuil de solubilité du silicium était compris entre 5 et 15 %. Il sera intéressant de déterminer avec précision cette valeur en utilisant par exemple deux cathodes en géométrie co-focal composées d'une cible de nickel et de silicium.
- Le rôle du silicium dans le changement de comportement électrochimique des revêtements nanocomposites nc-Si/a-SiN_x mérite également une étude approfondie.

Comme bilan à ces deux études, nous avons classifié dans la Figure 1 le potentiel de corrosion de l'ensemble des matériaux étudiés par rapport à notre référence en acier. La majorité des revêtements base nickel disposent d'une réponse électrochimique plus noble que celle de l'acier à l'exception des revêtements nanocomposites nc-Ni/a-SiN_x qui disposent d'un comportement électrochimique relativement sacrificiel. En outre, cette classification présente l'avantage d'offrir un outil de sélection des revêtements protecteurs en regard des propriétés intrinsèques de chacun mais aussi des applications visées.

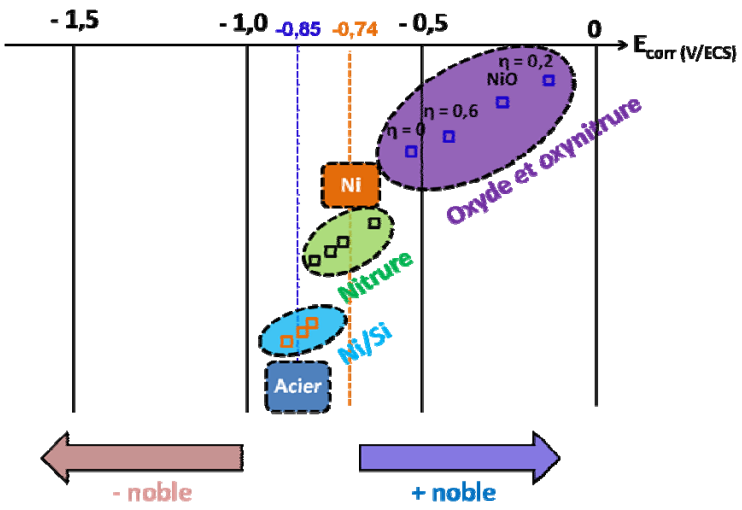


Figure 1 : Echelle des potentiels de corrosion en milieu salin de revêtements à base nickel.

La dernière étape de ce travail s'est focalisée sur l'optimisation du niveau de performance de nos traitements à partir de tests par immersion dans un brouillard salin. Dans une première approche, nous avons souhaité travailler sur l'étape de préparation de surface en balayant plusieurs techniques allant du décapage mécanique *ex-situ* au décapage ionique *in-situ*. Cette étude a permis de valider le fait que cette étape est cruciale sous peine de voir apparaître rapidement un produit de corrosion. L'étude a montré qu'il est possible d'obtenir un état de surface quasi-parfait en réalisant un décapage ionique par HiPIMS avec une tension de polarisation au substrat de - 600 V. Des observations visuelles après immersion ont par ailleurs révélé que ce nettoyage permettait d'éviter l'étape de polissage mécanique. Dans une seconde approche, nous avons testé la résistance à la corrosion de plusieurs configurations (monocouches, bicouches, multicouches et multicouches avec oxydes intercalés). Préalablement, pour des besoins de reproductibilité du système de polarisation du porte-substrat, toutes les conditions expérimentales ont été transférées sur un second réacteur de taille plus conséquente. L'objectif de cette partie a été de combiner tout le savoir-faire acquis au cours de ce travail dans le but de former la meilleure barrière qui soit tout en proposant un renforcement mécanique. L'ensemble pré-traitement par HiPIMS + mise en forme du revêtement protecteur (monocouches, bicouches, etc…) a démontré de très belles performances avec une résistance au test de brouillard salin (selon la norme NF 41-002) supérieure à 300 heures, avantageusement supérieure à 500 heures, et encore plus avantageusement supérieure à 800 heures ou supérieure à même 1000 heures. Au terme de cette partie, plusieurs perspectives d'études ont été identifiées :

- Les tests de brouillard salin sur des configurations base Ni/Si ont dû être interrompu à cause d'un problème technique. Il sera intéressant de relancer à nouveau ce lot.
- Les tests ont aussi révélé un manque de protection au niveau des flancs des éprouvettes traitées. Il semble intéressant de tester à nouveau ces lots avec toutefois un renforcement du mastic de protection.
- L'épaisseur des revêtements ont toutes été fixées à 10 µm. Avec le pré-traitement réalisé par HiPIMS, il nous semble possible de conserver un haut niveau de performance tout en diminuant la valeur de l'épaisseur. Dans une optique de rendement industriel, il sera judicieux d'optimiser l'influence de l'épaisseur sur le niveau de performance des différentes configurations.
- Le niveau de performance de la configuration multicouche avec couche d'oxyde intercalée pour une cible de nickel n'a malheureusement pas pu être évalué en brouillard salin. Des tests doivent être menés pour évaluer l'impact de cette couche intercalée sur les performances à la corrosion.
- Le rôle des multicouches dans le renforcement mécanique doit aussi être clarifié. Ceci passe par une étude de l'évolution de la dureté mécanique en fonction de la période des multicouches, de la nuance des matériaux et de l'épaisseur totale.
- Un point qui n'a pas été abordé dans la présente étude concerne l'ingénierie des contraintes. Afin de conserver une bonne adhérence des revêtements, il

nous semble crucial d'optimiser ce paramètre et plus particulièrement pour les configurations comportant trois nuances de matériaux (métal, nitrure, oxyde).

- Une faible tension de polarisation du substrat de -50 V a été appliquée lors de la mise en forme des revêtements protecteurs. Ce paramètre n'a pas été optimisé au cours de cette étude et il nous semble judicieux d'évaluer son impact sur la densité des défauts de croissance notamment pour des architectures multicouches.
- Le traitement HiPIMS mis en place dans la présente étude est très performant pour préparer l'état de surface. Il sera intéressant de transférer cette étape sur d'autres métaux de transition tels que le titane et le chrome réputés pour leurs propriétés mécaniques et ainsi évaluer leurs niveaux de performances en milieu salin.

L'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de la présente thèse se sont révélés très prometteurs en respectant les critères établis dans le cahier des charges. En effet, notre solution est capable de fournir un procédé de fabrication moins polluant pour l'environnement, comportant un nombre d'étapes réduit (3 au minimum et 4 au maximum) dont l'ensemble (préparation de surface et de mise en forme du revêtement) peut être réalisé tout *in-situ* et des revêtements anti-corrosion avec une durée de vie supérieure aux procédés électrolytiques. Ce travail a d'ailleurs donné lieu au dépôt d'un brevet.

Références :

[1] D.T. Nguyen, A. Ferrec, J. Keraudy, J.C. Bernède, N. Stephant, L. Cattin, et al., Effect of the deposition conditions of NiO anode buffer layers in organic solar cells, on the properties of these cells, Appl. Surf. Sci. 311 (2014) 110–116. doi:10.1016/j.apsusc.2014.05.020.

[2] J. Keraudy, J. García Molleja, A. Ferrec, B. Corraze, M. Richard-Plouet, A. Goullet, et al., Structural, morphological and electrical properties of nickel oxide thin films deposited by reactive sputtering, Appl. Surf. Sci. 357, Part A (2015) 838–844. doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.199.

Annexe A : Optimisation du flux ionique en HiPIMS

Dans cette section, l'analyse du flux ionique a été réalisée à partir d'un spectromètre de masse, dans le réacteur 1. Cette étude porte sur l'impact des conditions expérimentales (largeur de pulse, pression de travail, puissance moyenne) dans la composition et la distribution en énergie de l'ensemble des ions (métalliques et gazeux) présents dans une décharge HiPIMS. L'objectif est de trouver un point de fonctionnement capable de collecter un maximum d'ions métalliques.

A.I. Influence largeur de pulse

A.I.1. Cible de chrome

Historiquement, les premières alimentations HiPIMS disposaient d'une condition spécifique : un pulse long (t_{ON} >100 µs) suivie d'un temps de pause important (fréquence : 50 Hz). Actuellement, les alimentations disposent d'une option de contrôle de la largeur de pulse ainsi que de la fréquence de répétition. Ce qui est le cas pour l'alimentation HiP3 de Solvix. Pour une fréquence de répétition donnée, la variation de la largeur d'impulsion va conduire à la modification de la puissance instantanée injectée dans le plasma. C'est pourquoi, dans cette partie, nous allons étudier l'impact de la durée du pulse (10 à 100 µs) sur la dynamique du plasma. Pour cela, la fréquence de répétition a été fixée à 1 kHz, la puissance moyenne à 150 W et la pression de travail à 0,67 Pa.

La caractéristique courant-tension de la décharge HiPIMS est présentée sur la Figure A.1.(a). L'augmentation de la largeur de pulse tend à diminuer le courant de décharge maximal de 90 à 20 A et la valeur absolue de la tension de décharge de -1000 à - 375 V. Dans un même temps, pour une largeur d'impulsion respective de 10 à 100 µs, on remarque une augmentation du temps statistique d'établissement du courant. Pour une largeur de pulse de 100 µs, ce temps d'établissement est pratiquement égale à 48% du temps « ON ».

En poursuivant l'analyse, il est possible de discrétiser la forme du courant de décharge selon quatre étapes, lesquelles sont représentatives d'une largeur de pulse donnée : (1) initiation et augmentation du courant de décharge (10 µs), (2) pic du courant (30 µs) suivie (3) d'une décroissance (50 µs) et de la mise en place d'un plateau (100 µs). La Figure A.1.(b) est une illustration extraite de la publication de J.T. Gudmundsson et al [1] qui représente une classification des différentes décharges (DC, DC-pulsée, MPP et HIPIMS) en fonction de la densité de puissance appliquée ($W.cm^{-2}$). Pour les besoins de l'étude, nous avons intégré dans cette figure les valeurs calculées pour chacune des conditions. La valeur la plus à droite représente la densité de puissance pour une largeur de 10 µs. On remarque que l'augmentation de la largeur de pulse tend à écarter la décharge d'un régime HiPIMS. En effet, à 10 µs, la

densité de puissance est environ égale à 4 kW.cm^{-2} alors qu'elle n'est plus que de 321 W.cm^{-2} pour 100 µs. Selon la classification proposée, la décharge à 100 µs est proche de celle d'un régime DC (Figure A.1.(b)). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par D. Lundin et al [2] et A. Anders et al [3] qui ont tout deux constaté des allures de courant de décharge similaires. A partir de mesures électriques, D. Lundin a d'ailleurs constaté qu'au moment de l'apparition du plateau, la valeur du courant de décharge coïncidait avec celle d'une décharge DC.

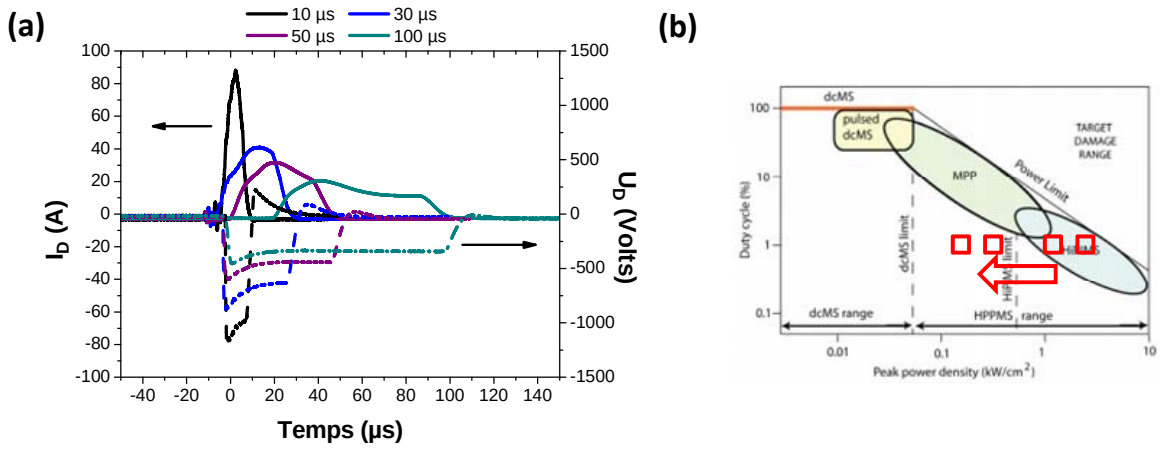


Figure A.1 : (a) Caractéristique courant-tension de la décharge HIPIMS, (b) sens d'évolution de la largeur de pulse.

La Figure A.2.(a) présente les fonctions de distributions en énergie des principaux ions (Cr^+, Cr^{2+}, Ar^+ et Ar^{2+}) du plasma.

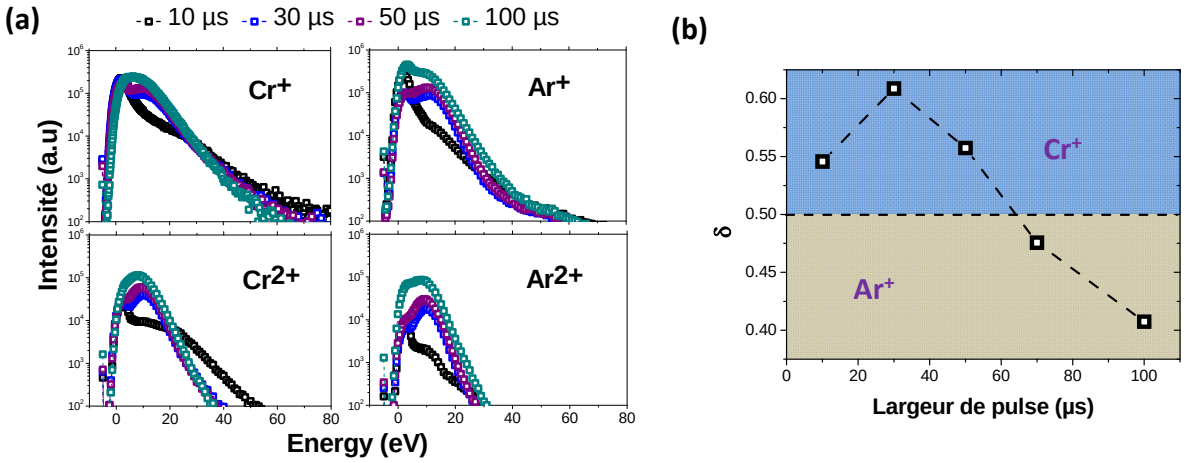


Figure A.2 : (a) fonction de distribution en énergie des ions issus de la décharge HiPIMS et (b) évolution du paramètre δ en fonction de la largeur de pulse.

Toutes les fonctions de distributions se composent d'un pic de faible énergie (3 eV), d'une contribution aux énergies intermédiaire (10 – 15 eV) et d'une queue de distribution. D'ailleurs, cette dernière ne semble pas influencée par la largeur de pulse (mis à part pour l'ion Cr^{2+} à 10 µs). A partir des fonctions de distributions de l'ion Cr^+ et Ar^+, un facteur δ a

été calculé, il s'agit du rapport du flux d'ions métalliques Cr^+ sur le flux d'ions gazeux Ar^+ ($\boldsymbol{\delta} = \frac{\Gamma_{Cr^+}}{\Gamma_{Cr^+}+\Gamma_{Ar^+}}$). L'évolution de ce facteur en fonction de la largeur de pulse est présenté sur la Figure A.2.(b). La fraction en ion métallique collecté par le spectromètre de masse atteint un pic à 30 µs puis décroît fortement. Au-delà de 50 µs, le flux d'ion est dominé par les ions Ar^+ avec une valeur de δ inférieure à 0,5. Ces premiers résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'un régime proche DC pour des impulsions larges.

Pour aller plus loin dans l'analyse, nous avons mesuré la fonction de distribution résolue en temps du Cr^+, Ar^+ et Cr^{2+} pour deux énergies, 10 et 2 eV. Les résultats sont proposés sur la Figure A.3. Pour information, les numérotations de 1 à 4 sont des repères visuels qui correspondent aux temps ON pour une largeur de pulse de 10 à 100 µs.

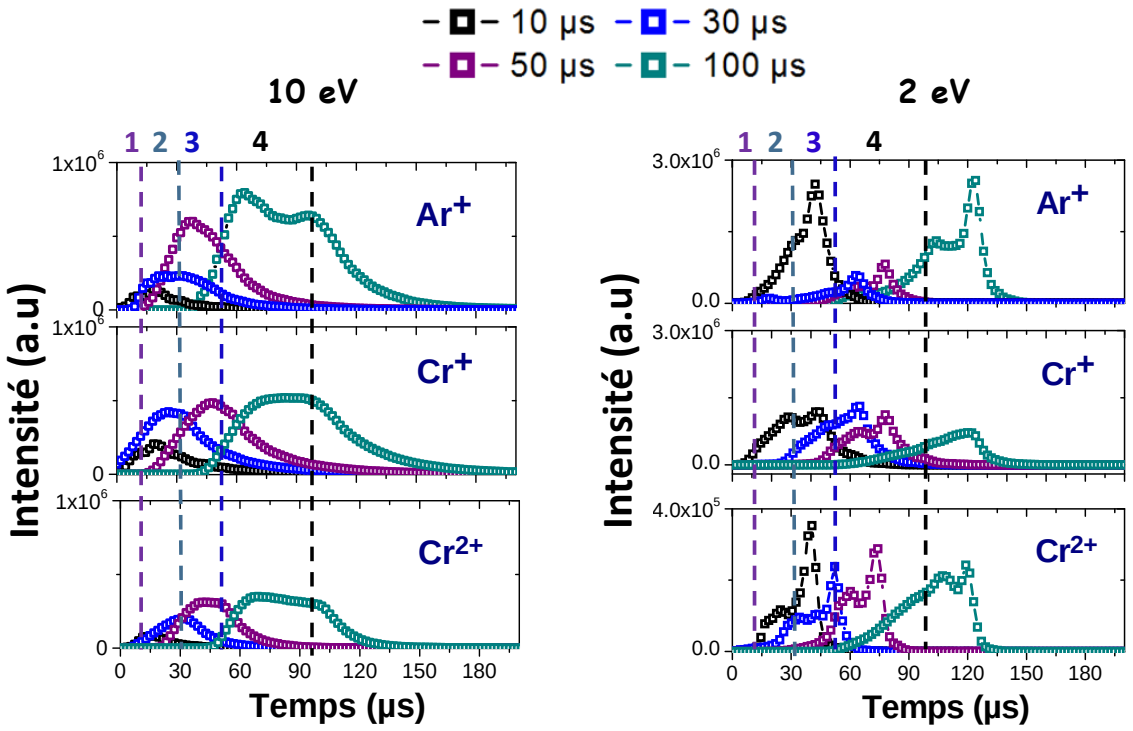


Figure A.3 : Evolution de la distribution résolue en temps de la population d'énergie intermédiaire (10 eV) et de faible énergie (2 eV) des ions (Cr^+, Cr^{2+} et Ar^+) en fonction du temps.

On remarque que la population d'ions à une énergie intermédiaire de 10 eV est majoritairement collectée pendant la phase active de la décharge, à l'inverse de la population à 2 eV qui est collectée pendant la post-décharge. Quelle que soit la nature de l'ion collecté, le flux d'ions de 10 eV croît avec la largeur de pulse. Ce constat est encore plus vrai pour les ions Ar^+ dont le flux augmente de manière exponentielle au-delà de 30 µs. Dans un même temps, le flux d'ions métalliques (Cr^+ et Cr^{2+}) semble se stabiliser. En outre, dans le cas d'une décharge à 50 et 100 µs, il est remarquable de constater que la distribution de l'ion Ar^+ suit parfaitement la tendance du courant de décharge (Figure A.1.(a)). Pour une décharge de 100 µs, la distribution se compose d'un pic à 60 µs suivie d'une décroissance en intensité pour un temps compris entre 60 et 80 µs qui peut laisser présager de la mise en place d'un régime de raréfaction et nous constatons au derniers instants de la décharge, une légère augmentation de

l'intensité entre 80 et 100 µs. Cette augmentation se produit au moment où la distribution de l'ion Cr^{2+} commence à diminuer (voir distribution du bas de la Figure A.3). Il est important de faire remarquer que la valeur du rapport $\boldsymbol{\delta} = \frac{\Gamma_{Cr^+}}{\Gamma_{Cr^+}+\Gamma_{Ar^+}}$ (rapport calculé à partir de l'intensité respective de la fonction de distribution de l'ions Cr^+ et Ar^+ à partir de la Figure A.3) est relativement proche de 1 au moment de la mise en place du plateau du courant à $t = 80\ \mu s$. Pour rappel, les ions collectés avec une énergie intermédiaire résultent de la thermalisation partielle d'une population d'ions d'énergies plus élevées, lesquels sont issus de la région à proximité de la cible. Par conséquent, ces résultats démontrent que le processus de pulvérisation d'une cible de chrome dans une décharge HiPIMS longue (t_{ON} > 30 µs) est dominé en partie par des ions métalliques (Cr^+ et Cr^{2+}) et par des ions gazeux (Ar^+ et Ar^{2+}). Ces résultats sont en excellent accord avec les conclusions de D. Lundin et al [2], A. Anders et al [3] et avec les mesures d'absorption optique résolue en temps de C. Vitaleru et al [4] (Figure A.4).

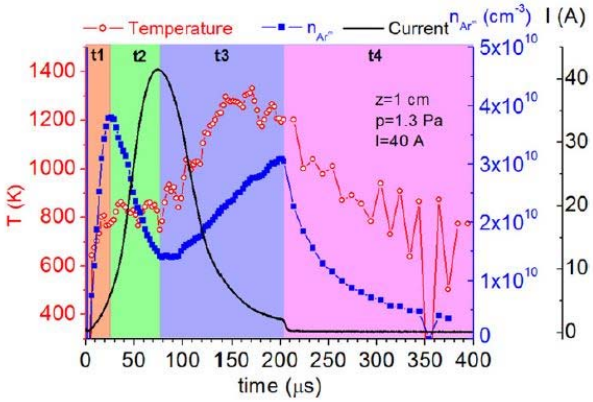


Figure A.4 : Mesure d'absorption optique résolue en temps d'une décharge HiPIMS [4].

Comme nous venons de l'indiquer, les décharges HiPIMS longues sont marquées par un régime de raréfaction pendant le temps ON. A ce moment, le flux d'ions à proximité de la cible est dominé par les ions métalliques Cr^+ et Cr^{2+}. Malheureusement, la proportion en ions Cr^{2+} dans le flux total n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'entretien de la décharge, ce qui a pour conséquence de réduire l'émission d'électrons secondaires. Cette chute progressive de la densité électronique à proximité de la cible va entraîner une diminution dans la production en ions métalliques entraînant à terme un retour de la vapeur gazeuse. Ce phénomène est appelé « gaz filling » ou remplissage du gaz [2]. Ces suites d'évènements ont pour conséquence de mettre en place un nouveau régime où le processus de pulvérisation s'opère conjointement avec les ions métalliques et gazeux. Toutefois, on peut remarquer que, pendant la post-décharge, les décharges longues ont l'inconvénient d'être dominées par une population d'ions Ar^+ de faible énergie (Figure A.3.(b)).

A l'inverse, dans le cas d'une décharge HiPIMS rapide (ex : 10 µs), celle-ci n'a pas suffisamment le temps de produire une quantité d'ions métalliques capable d'induire un régime de raréfaction du gaz d'argon. Par conséquent, le courant de décharge est toujours dans sa phase de montée (Figure A.1.(a)) et la post-décharge est dominée majoritement par les ions Ar^+ (Figure A.3.(b)).

C'est pourquoi, on suggère qu'une décharge HiPIMS initiée avec une largeur intermédiaire de 30 µs est un bon compromis car elle est suffisamment longue pour entraîner la raréfaction du gaz d'argon et en même temps trop courte pour induire un « gaz filling ». Ces remarques sont appuyées par la Figure A.3.(a) et (b) qui informent que le flux ionique est dominé par les ions métalliques à la fin de la phase active et pendant la post-décharge.

A.I.2. Cible de Nickel

Une étude similaire a été proposée dans le cas d'une décharge HIPIMS à base nickel avec un spectromètre d'émission optique. De manière similaire, la pression de travail est fixée à 0,67 Pa, la puissance moyenne à 150 W et la fréquence de répétition à 1 kHz. L'alimentation utilisée est cette fois-ci la Fast-HiPIMS. La caractéristique courant-tension est présentée sur la Figure A.5. Ici, la largeur d'impulsion a été balayée de 10 jusqu'à 200 µs. On peut remarquer que les tendances sont analogues à celles obtenues avec une cible de chrome (Figure A.1.(a)). Ce résultat démontre que les comportements de la décharge HiPIMS du nickel et du chrome sont similaires.

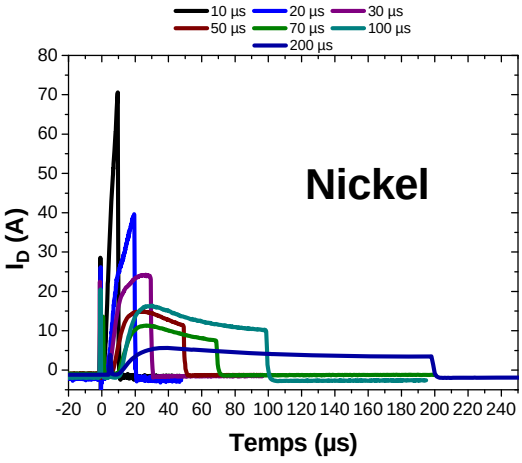


Figure A.5 : Caractéristique courant-tension de la décharge HIPIMS nickel.

La Figure A.6.(a) présente un spectre d'émission d'une décharge HiPIMS en fonction de la largeur de pulse (10 à 200 µs). La gamme de longueur d'onde est comprise entre 320 nm et 800 nm. Au cours de cette étude, l'analyse s'est focalisée sur la raie du nickel atomique ($\lambda_{Ni^0} = 351{,}6\,nm$) (encadré bleue) et celle de l'argon neutre ($\lambda_{Ar^0} = 750{,}2\ nm$) (encadré rouge). A partir de ces spectres, un facteur ζ a été calculé, il s'agit du rapport de la raie du nickel atomique Ni^0 sur la raie du nickel atomique Ar^0 ($\zeta = \frac{I_{Ni^0}}{I_{Ar^0}}$). L'évolution de ce facteur en fonction de la largeur de pulse est présenté sur la Figure A.6.(b). La proportion de nickel atomique semble atteindre un pic à 30 µs pour ensuite décroître et devenir minoritaire au-delà de 100 µs. Cette tendance est analogue à celle observée lors de l'étude du flux ionique et confirme que le comportement d'une décharge HiPIMS avec ces deux matériaux est similaire.

Par conséquent, à la lecture des informations précitées, **la largeur de pulse optimale a été sélectionnée à 30 µs**.

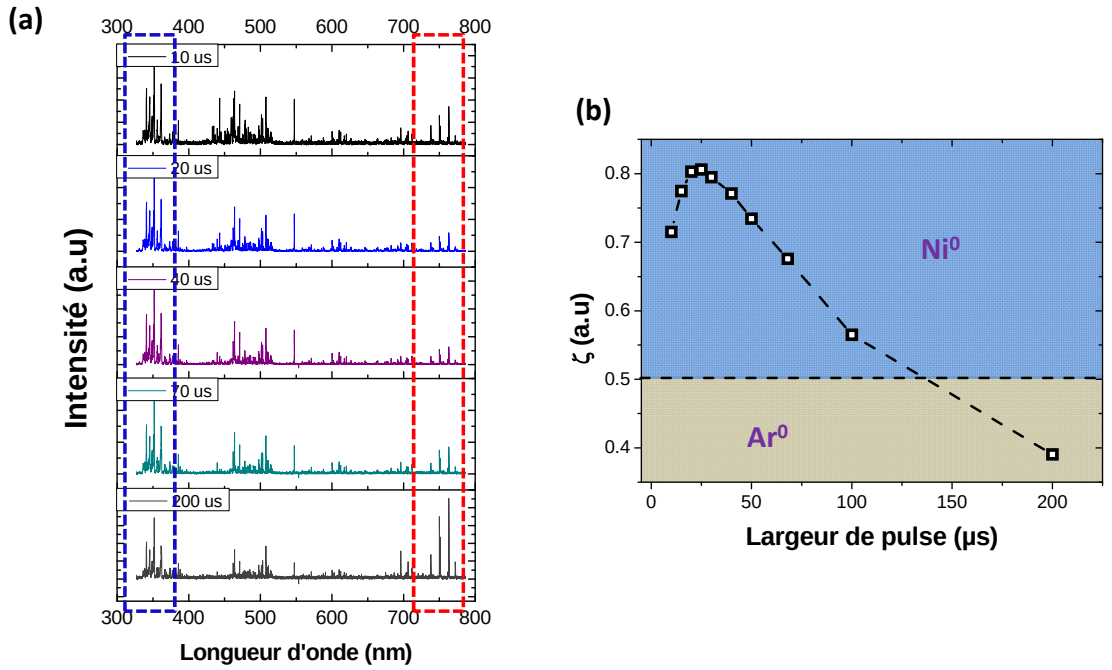


Figure A.6 : (a) Spectre d'émission optique d'une décharge HIPIMS et (b) évolution du rapport ζ et δ en fonction de la largeur de pulse.

A.II. Influence pression de travail

Dans cette partie, l'influence de la pression de travail (0,67 à 4 Pa) a été analysée. Pour chacune des conditions, la puissance moyenne est fixée à 150 W, la largeur de pulse et la fréquence de répétition sont fixés respectivement à 30 µs et 1 kHz. La caractéristique courant-tension de la décharge HiPIMS est présentée sur la Figure A.7.

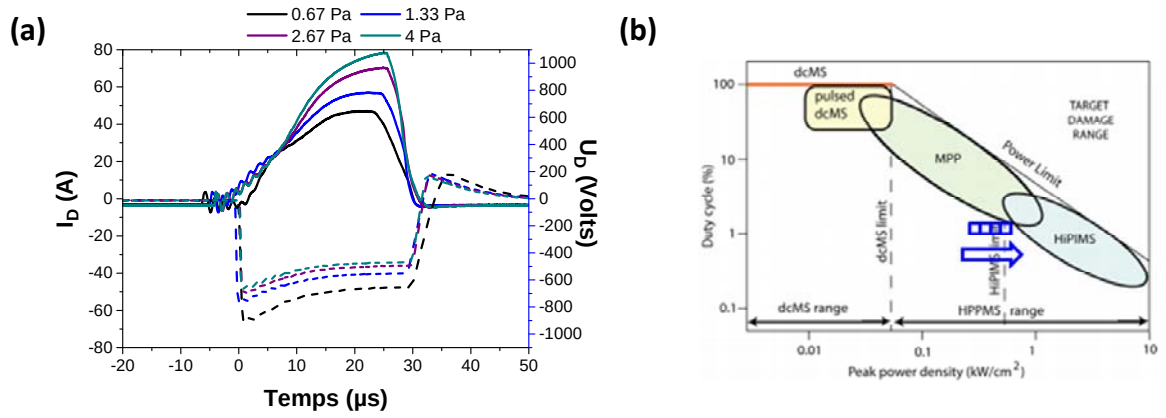


Figure A.7 : (a) Caractéristique courant-tension de la décharge HIPIMS, (b) sens d'évolution de la densité de puissance.

A première vue, l'augmentation de la pression de travail ne semble pas modifier significativement l'allure du courant de décharge. Cependant, on peut distinguer que la saturation du courant observé à 0,67 Pa tend à disparaître au-delà de 2,67 Pa. Or, cette saturation est le signe de la transition d'un régime de pulvérisation dominé par les ions Ar^+

vers un régime d'auto-pulvérisation. Ce résultat laisse présager que le régime d'auto-pulvérisation est absent pour des conditions de pression de travail élevées. Ce phénomène peut s'interpréter par un retour plus efficace de la vapeur gazeuse vers la cible [2]. Le temps statistique de montée du courant ainsi que la tension de décharge tendent à diminuer avec la pression de travail à l'inverse du courant de décharge qui croît linéairement. La puissance instantanée lors de la décharge HiPIMS augmente sensiblement avec la pression de travail (0,5 à 0,8 kW.cm^{-2}) (Figure A.7.(b)).

La Figure A.8.(a) présente les fonctions de distributions en énergie des principaux ions (Cr^{+}, Cr^{2+}, Ar^{+} et Ar^{2+}) issus du plasma. Pour une pression de travail de 0,67 Pa, la distribution des ions Cr^{+} et Ar^{+} se compose d'un pic de faible énergie (3 eV), suivie d'un plateau aux énergies intermédiaires (6 à 12 eV) et d'une queue de distribution aux énergies élevées (30 à 80 eV). De l'autre, la distribution des ions doublement chargés, Cr^{2+} et Ar^{2+}, se compose de deux pics, l'un de faible énergie (3 eV) et l'autre aux énergies intermédiaires (14-16 eV). Globalement, l'augmentation de la pression de travail entraîne un décalage des distributions vers de plus faibles énergies. Au-delà de 2,67 Pa, la queue de forte énergie de la fonction de distribution des ions gazeux (Ar^{+} et Ar^{2+}) et doublement chargé (Cr^{2+}) semble avoir totalement disparu. Ce qui n'est pas le cas de la fonction de distribution de l'ion Cr^{+}ou la queue s'écroule à une énergie de 60 eV.

A partir de ces distributions, il est possible de calculer le rapport $\frac{\Gamma_{Métal}}{\Gamma_{gaz}}$ avec $\Gamma_{Métal} = \Gamma_{Cr^{+}} + \Gamma_{Cr^{2+}}$ et $\Gamma_{gaz} = \Gamma_{Ar^{+}} + \Gamma_{Ar^{2+}}$ et l'énergie moyenne (ε_c) de tous les ions. Le résultat est présenté sur la Figure A.8.(b). La tendance est claire, l'élévation de la pression de travail entraîne une diminution de l'énergie moyenne d'un facteur proche de 1,5.

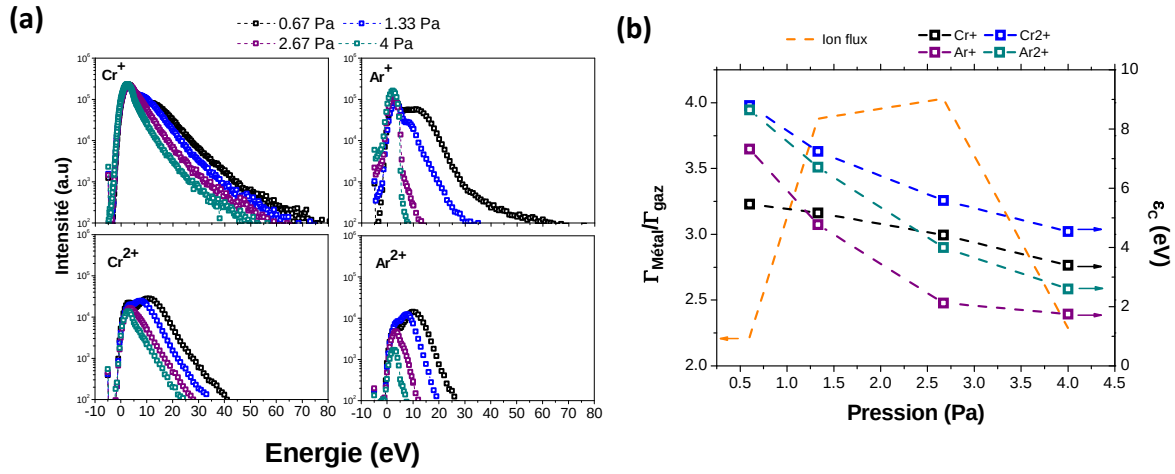


Figure A.8 : (a) Fonction de distribution en énergie des ions issus de la décharge HiPIMS et (b) paramètres extraits de ces fonctions (Γ et ε_c) en fonction de la pression de travail.

De l'autre, le rapport métal/gaz augmente par un facteur proche de 2 entre 0,67 à 1,33 Pa puis se stagne à 2,67 Pa pour ensuite décroître vers sa valeur d'origine. Cette augmentation importante du flux métallique s'explique principalement par une forte diminution du flux d'ions Ar^{+}, Cr^{2+} et Ar^{2+} en comparaison de celui de l'ion Cr^{+}. Pour le confirmer, l'échelle

logarithmique a été choisie pour interpréter la variation du flux en fonction de la pression de travail (P_T) selon la relation : $\Gamma_i = {P_T}^{\beta}$. Le résultat est présenté par la Figure A.9. Pour les ions Cr^+ et Ar^+, β est respectivement égale à -0,25 et -0,31. Dans le cas des ions doublement chargés Cr^{2+} et Ar^{2+}, β est respectivement égale à -0,84 et -1,60. La production d'ions doublement chargés est donc la plus impacté par la pression de travail.

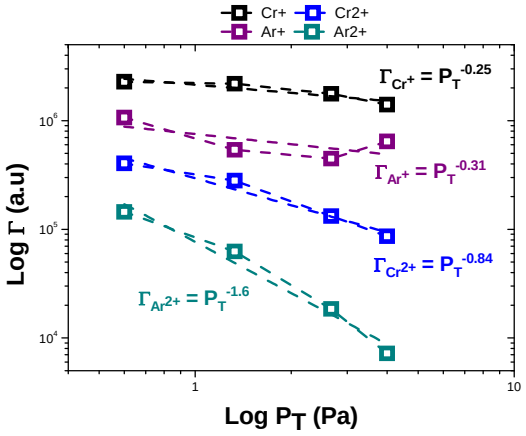


Figure A.9 : Evolution du flux d'ion métallique Cr^+ et Cr^{2+} en fonction de la pression de travail.

Le libre parcours moyen est une grandeur qui dépend de l'énergie et de la densité des espèces. Selon la relation des gaz parfaits, la pression de travail est fonction de cette densité. Dans la condition standard de température (T = 300 K), le libre parcours moyen pour une pression de 0.67 et 4 Pa est respectivement de 5 et 1 cm. Or, la distance inter-électrode est fixée à 5 cm. La probabilité qu'un ion subisse une ou plusieurs collisions avant son entrée dans le spectromètre de masse augmente avec la pression de travail. Ceci a plusieurs conséquences : (1) une réduction de l'énergie moyenne (ε_c) de l'ion collecté, (2) un temps de résidence dans le plasma plus important (valeurs de β négatives), (3) un refroidissement de la fonction de distribution en énergie des électrons [5] ce qui (4) provoque une réduction de la production d'ions avec un potentiel d'ionisation important (ex : Cr^{2+}, Ar^{2+}). Ce dernier point est confirmé par les valeurs de β (-0,84 pour Cr^{2+} et -1,60 pour Ar^{2+}). Le cas de l'ion Ar^+ est un peu spécial, en effet malgré une énergie d'ionisation plutôt élevé (15,76 eV), le flux augmente au-delà de 2,33 Pa. Cet écart s'interprète par une élévation de la probabilité d'ionisation de la vapeur gazeuse induite par une densité plus importante en atome d'argon ($P_{Ar}V = n_{Ar}RT$).

Malgré une proportion intéressante en ions métalliques, l'augmentation de la pression de travail peut poser deux problèmes: (1) une diminution de la population d'ions de forte énergie et (2) une réduction du flux ionique incident liés à une probabilité de collision nettement plus importante pour des valeurs élevées de pression de travail. Ces inconvénients peuvent entraîner à terme une réduction de la vitesse de décapage. Par conséquent, **la pression de travail qui nous semble optimale a été sélectionnée à 0,67 Pa**.

A.III. Influence puissance moyenne

Dans cette partie, l'influence de la puissance moyenne (100 à 250 W) a été analysée. D'après les conclusions de la précédente analyse, la pression de travail est fixée à 5 mTorr. De même, la largeur de pulse et la fréquence de répétition sont fixés respectivement à 30 µs et 1 kHz. La caractéristique courant-tension de la décharge HiPIMS est présentée sur la Figure A.10. L'augmentation de la puissance moyenne tend à élever la tension en valeur absolue (-600 à -780 V) et le courant (30 à 60 A) de décharge. Concernant ce dernier, il semble atteindre un seuil de manière plus rapide au fur et à mesure que l'on augmente la puissance moyenne. D'ailleurs, il est même possible de distinguer un début de décroissance à 250 W. Ces observations permettent de soumettre l'hypothèse que le régime d'auto-pulvérisation est présent pour des valeurs de puissance moyenne élevées. Ceci est appuyé par une augmentation importante de la puissance instantanée (0,5 à 1,4 kW.cm^{-2}) (Figure A.10.(b)).

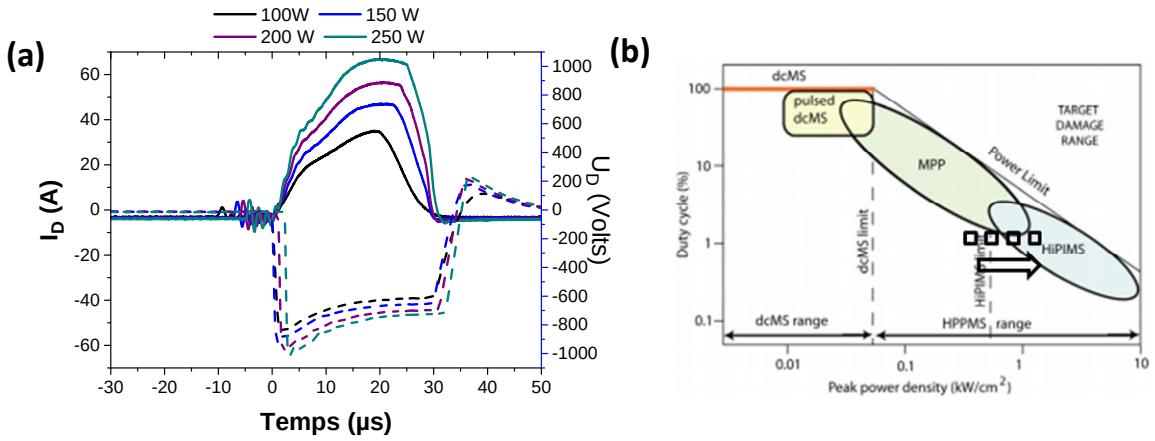


Figure A.10 : (a) Caractéristique courant-tension de la décharge HIPIMS, (b) sens d'évolution de la densité de puissance.

La Figure A.11.(a) présente les fonctions de distributions en énergie des principaux ions (Cr^+, Cr^{2+}, Ar^+ et Ar^{2+}) issus du plasma.

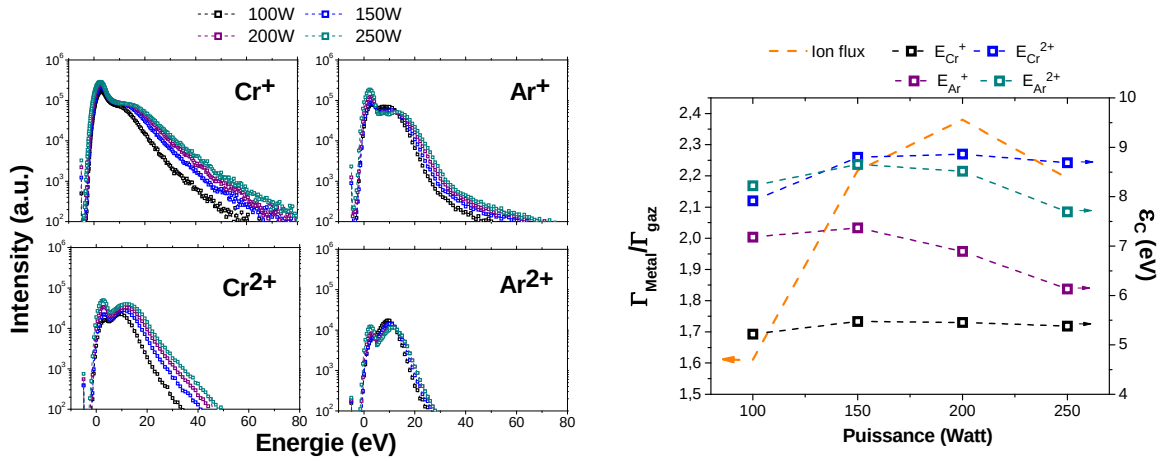


Figure A.11 : (a) Fonction de distribution en énergie des ions issus de la décharge HiPIMS et (b) paramètres extraits de ces fonctions (Γ et ε_c) en fonction de la puissance moyenne.

Globalement, l'augmentation de la puissance moyenne induit (1) un décalage de la queue de distribution vers des énergies plus élevées et (2) une augmentation de l'intensité du pic de faible énergie (3 eV). Ce décalage provient principalement d'une élévation de l'épaisseur de la gaine cathodique (e_{gaine}) qui selon la relation de Child-Langmuir est fonction de la tension de décharge (U_D) : $e_{gaine} \propto {U_D}^3$. Ainsi, la densité et l'énergie des ions produits ou attirés à proximité de la cible sont proportionnels à U_D ($\varepsilon_{max} = q.U_D$). Or, le rendement de pulvérisation est dépendant de l'énergie des ions incidents ($R_p \propto \varepsilon_{max}$) et du nombre d'ions incidents qui bombardent la surface de la cible par l'intermédiaire du courant de décharge. Dans les conditions de décharge, le rendement de pulvérisation évolue de 1,8 à 2,5 (simulation SRIM) pour une tension de décharge de -600 à -780 V, respectivement. La pulvérisation intensive de la vapeur métallique va donc entraîner un remplacement plus efficace de la vapeur gazeuse à proximité de la cible. Ainsi, le régime de raréfaction va se mettre en place de façon plus rapide avec la puissance moyenne, ce qui est en bon accord avec le comportement de la caractéristique du courant de décharge (Figure A.10.(a)). Cette hypothèse est confirmée par deux résultats. Le premier est issu de la Figure A.11.(a) où l'intensité du pic de faible énergie de la fonction de distribution de l'ion Ar^+ augmente sensiblement avec la puissance moyenne. Le second est issu de la Figure A.11.(b) où l'on peut apercevoir une diminution notable de l'énergie moyenne des ions gazeux (Ar^+ et Ar^{2+}) contrairement aux espèces métalliques (Cr^+ et Cr^{2+}).

La température électronique est aussi dépendante de la puissance injectée dans le plasma ($T_e \propto P_D = U_D * I_D$). Ainsi, la probabilité d'ioniser des ions doublement chargées ou présentant un potentiel d'ionisation plus élevée (ex : Ar^+) sera par conséquent plus importante à puissance élevée. Pour le vérifier, nous avons évalué la variation du flux des ions métalliques, Cr^+ et Cr^{2+}, selon la relation : $\Gamma_i = {P_D}^{\beta}$, en fonction de la puissance moyenne (P_D). Le résultat est présenté sur la Figure A.12. On extrait une valeur de $\beta = 0{,}64$ pour l'ion Cr^+ et $\beta = 1{,}10$ pour l'ion Cr^{2+}. Ce résultat confirme que la puissance moyenne injectée dans le plasma influe de manière plus prononcée sur la production d'ions métalliques doublement ionisé Cr^{2+} en comparaison de celle des ions Cr^+. Ceci explique en partie l'augmentation du ratio métal/gaz observée sur la Figure A.11.(b).

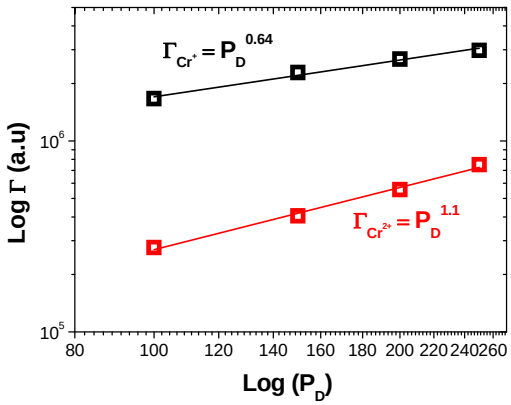


Figure A.12 : Evolution du flux d'ion métallique Cr^+ et Cr^{2+} en fonction de la puissance moyenne.

A ce stade de l'étude, les résultats tendent à montrer que l'application d'une haute puissance entraîne la formation d'un plasma dominé par des ions métalliques, lesquels possèdent une énergie moyenne et une proportion en ions Cr^{2+} plus élevée. Malgré tout, l'analyse de la caractéristique courant-tension et de la fonction de distribution intégrée en temps de l'ion Ar^{+} ont révélé la mise en place d'un régime de raréfaction pour des valeurs de puissance élevées. Il est donc crucial d'analyser le flux ionique pendant la post-décharge. Pour cela, nous avons mesuré la distribution résolue en temps du Cr^{+}, Ar^{+} et du Cr^{2+} pour deux énergies, à 2 et 10 eV. Les résultats sont présentés sur la Figure A.13. Comme attendu, le flux d'ions de 10 eV est dominé majoritairement par les ions métalliques Cr^{+}. Ces ions résultent de la thermalisation partielle d'une population de très fortes énergies (40 à 100 eV) et sont par conséquent collecté pendant et peu après la phase active de la décharge. Cependant, cette population à tendance à diminuer avec la puissance et à être remplacée par une population d'énergie plus élevée (voir Figure A.14).

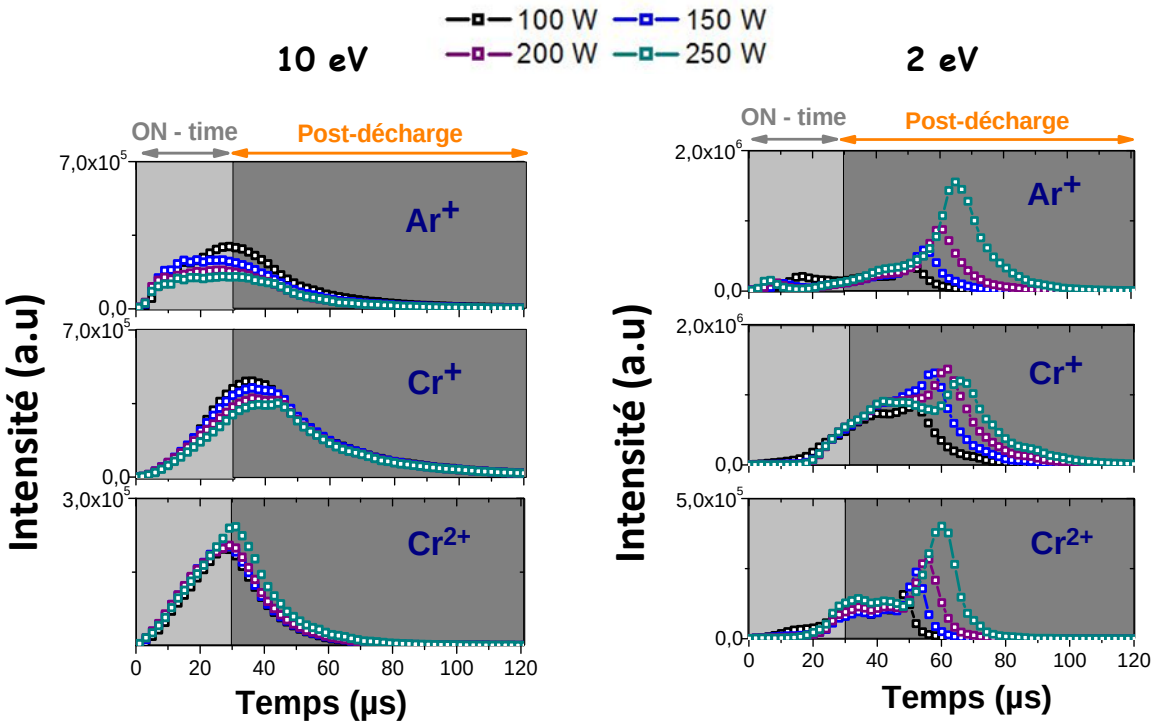


Figure A.13 : Evolution de la distribution résolue en temps de la population d'énergie intermédiaire (10 eV) et de faible énergie (2 eV) des ions (Cr^{+}, Cr^{2+} et Ar^{+}) en fonction de la puissance moyenne.

Pour une puissance moyenne comprise entre 100 et 150 W, le flux ionique total de faibles énergies (Figure A.13.(b)) collecté pendant la post décharge comporte une proportion plus importante en ions métalliques Cr^{+}. Cette tendance est inversée pour des puissances au-delà de 200 W. Ces résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une raréfaction plus efficace de la vapeur gazeuse à plus forte puissance. Le confinement de la vapeur métallique à proximité de la cible à tendance à réduire la quantité d'ions métalliques pendant la post-décharge. A cet instant de la décharge, le décapage ionique est principalement contrôlé par les ions Ar^{+}, ce qui peut être préjudiciable pour les applications visés. Il est donc préférable de travail à puissance moyenne modérée (100 ou 150 W), condition où le flux est certes moins

énergétique mais est dominé exclusivement par les ions métalliques pendant et après la décharge. De plus, l'utilisation d'une puissance modérée tend à améliorer la durée de vie de la cible et à réduire les contraintes résiduelles dans les revêtements, ce qui favorise une meilleure adhérence. **La puissance moyenne optimale est donc fixée à 100 Watts**.

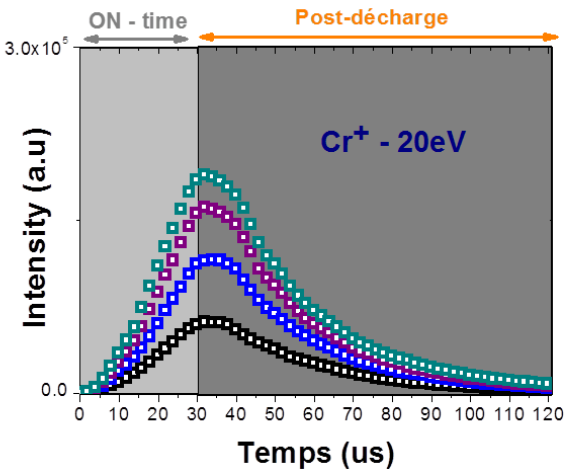


Figure A.14 : Evolution de la distribution résolue en temps de la population de forte énergie (20 eV) de l'ion Cr^+ en fonction de la puissance moyenne.

A.IV. Références

[1] J.T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, High power impulse magnetron sputtering discharge, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 30 (2012) 030801. doi:10.1116/1.3691832.

[2] D. Lundin, N. Brenning, D. Jädernäs, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, et al., Transition between the discharge regimes of high power impulse magnetron sputtering and conventional direct current magnetron sputtering, Plasma Sources Sci. Technol. 18 (2009) 045008. doi:10.1088/0963-0252/18/4/045008.

[3] A. Anders, J. Andersson, A. Ehiasarian, High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, J. Appl. Phys. 102 (2007) 113303. doi:10.1063/1.2817812.

[4] C. Vitelaru, D. Lundin, G.D. Stancu, N. Brenning, J. Bretagne, T. Minea, Argon metastables in HiPIMS: time-resolved tunable diode-laser diagnostics, Plasma Sources Sci. Technol. 21 (2012) 025010. doi:10.1088/0963-0252/21/2/025010.

[5] J.T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge, J. Appl. Phys. 105 (2009) 123302. doi:10.1063/1.3151953.

Annexe B : Paramètres modélisation XPS NiO

Tableau B-1 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nickel.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	Ni	Ni-Ni (Ni°)	852,60	1,00	32,59
		Satellite	856,12	2,6	5,94
		Satellite	858,75	1,83	6,5
	$Ni(OH)_2$	Ni – O (Ni^{2+})	853,80	1,5	16,87
		Ni – O (Ni^{2+})	855,61	2,5	22,07
		Ni – O (Ni^{2+})	857,5	2	3,87
		Satellite	860,47	1,5	1,267
		Satellite	861,30	2,96	9,91
		Satellite	864,06	1,62	0,95
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,57	0,99	31,72
	- OH(O_b)		531,32	1,43	40,00
	C = O (O_c)		532,3	2,38	28,48
C_{1s}	H_3C – C (C_a)		285,02	1,21	73,76
	- CO (C_b)		286,36	1,53	10,58
	C = O (C_c)		288,58	1,65	15,65

Tableau B-2 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de NiO (X = 0,37).

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	Ni	Ni-Ni (Ni°)	852,58	0,87	5,58
		Satellite	854	1,25	9,47
		Satellite	855,23	3,4	3,00
	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	861,13	3,44	12,73
		Ni – O (Ni^{2+})	864,18	2,6	39,28
		Satellite	878,73	1,27	25,85
		Satellite	856,50	2,47	4,07
		Satellite	858,59	2	0
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,85	1,25	60,55
	- OH(O_b)		531,32	1,43	30,07
	C = O (O_c)		532,8	1,86	9,36
C_{1s}	H_3C – C (C_a)		285,00	1,17	63,47
	- CO (C_b)		286,25	1,82	18,36
	C = O (C_c)		288,47	1,68	18,16

Tableau B-3 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de NiO (X = 0,96).

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	853,96	1,12	15,59
		Ni – O (Ni^{2+})	855,65	3,23	42,91
		Satellite	861,03	3,88	33,89
		Satellite	864,19	2,39	4,38
		Satellite	866,68	2,40	3,22
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,72	1,19	72,93
	- OH(O_b)		531,23	1,45	23,60
	C = O (O_c)		532,8	1,49	3,47
C_{1s}	H_3C – C (C_a)		285,04	1,11	57,78
	- CO (C_b)		285,82	1,71	28,30
	C = O (C_c)		288,42	1,62	13,92

Tableau B-4 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de NiO (X = 1,05).

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	853,73	1,02	14,53
		Ni – O (Ni^{2+})	855,41	3,12	41,85
		Satellite	861,82	4,07	36,16
		Satellite	863,97	1,97	3,52
		Satellite	866,29	2,42	3,92
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,35	0,94	66,71
	- OH(O_b)		531,20	1,52	30,07
	C = O (O_c)		532,8	2,11	3,21
C_{1s}	H_3C – C (C_a)		284,99	1,13	70,18
	- CO (C_b)		286,18	1,71	14,49
	C = O (C_c)		288,37	1,34	15,33

Tableau B-5 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de NiO (X = 1,14).

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	853,79	1,04	14,49
		Ni – O (Ni^{2+})	855,48	4,18	41,51
		Satellite	860,89	4,11	36,66
		Satellite	864,06	1,81	3,22
		Satellite	866,33	2,55	4,13
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,39	0,93	68,94
	- OH(O_b)		531,40	1,46	29,75
	C = O (O_c)		533,33	1,14	1,31
C_{1s}	H_3C – C (C_a)		285,00	1,15	76,07
	- CO (C_b)		286,11	1,59	10,69
	C = O (C_c)		288,35	1,38	13,24

Annexe C : Environnement chimique des oxynitrures de nickel.

L'analyse de l'environnement chimique a été réalisée par XPS sur des couches de 300 nm déposées sur un substrat de silicium. Afin de ne pas modifier la composition chimique, aucun décapage ionique n'a été appliqué dans cette étude, il subsiste donc une couche de pollution à l'extrême surface. Celle-ci a été prise en compte dans nos modèles.

C.I. Environnement chimique

La Figure C.1.(a) présente le spectre large de trois échantillons déposés dans les trois régimes : oxydé (η = 0), intermédiaire (η = 0,4) et nitruré (η = 0,9). L'extrême surface de ces échantillons se compose de carbone C_{1s} (292 -272 eV), d'oxygène O_{1s} (537 – 522 eV), de nickel Ni_{2p} (887 – 845 eV et d'azote N_{1s} (405 – 390 eV).

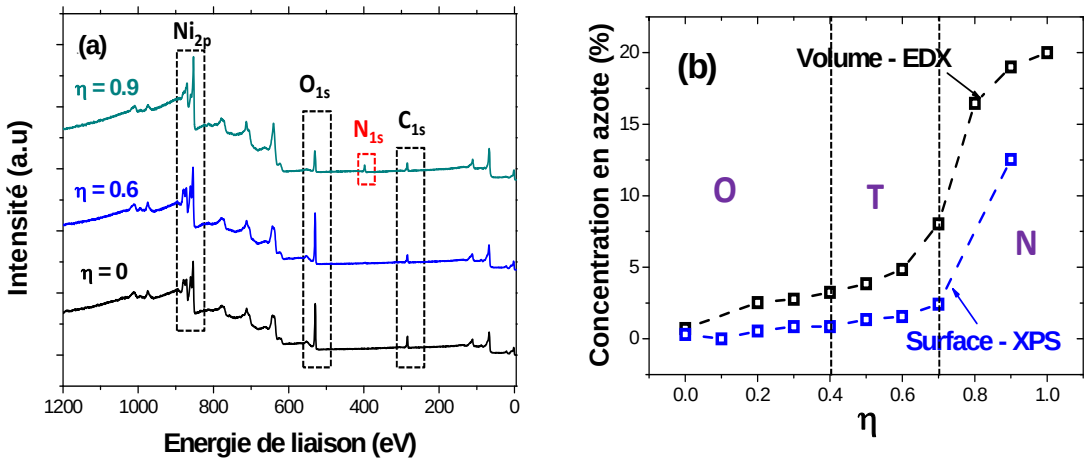


Figure C.1: (a) Spectre large de couches minces d'oxyde de nickel (η = 0), dopé à l'azote (η = 0,4) et nitruré (η = 0,9) ; (b) concentration en azote par XPS et par EDX.

La Figure C.1.(b) présente la concentration de l'azote mesuré en volume dans le film (EDX) et à sa surface (XPS). Comme attendu, les évolutions sont similaires avec cependant une concentration plus faible en XPS. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'un excès d'oxygène lié à l'adsorption de molécules d'eau lors du transfert entre le réacteur et le spectromètre. Cette partie se concentrera sur l'étude des spectres de cœur de l'oxygène O_{1s}, suivie du nickel Ni_{2p} et enfin de l'azote N_{1s}. Le détail des paramètres de modélisation de l'ensemble des spectres de cœur de cette étude est présenté en fin d'annexe. Tous les spectres ont été calibrés avec la position du carbone C_{1s} (285,0 eV). La Figure C.2.(a) à (f) présente respectivement les spectres expérimentaux du niveau de cœur O 1s et les modèles associés de

six échantillons présents dans les trois régimes de pulvérisation: oxydé (η = 0, 0,2 et 0,4), intermédiaire (η = 0,6)et nitruré (η = 0,9 et 1).

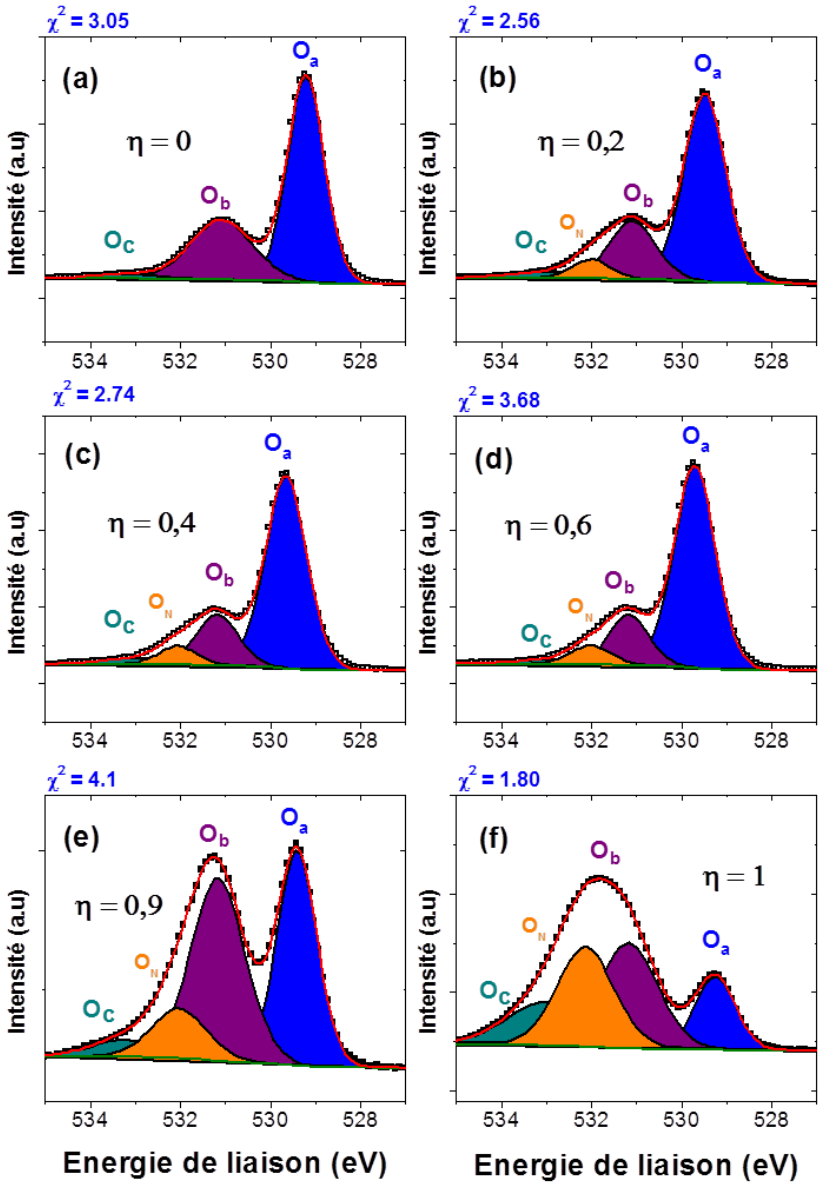


Figure C.2 : Spectres de zones de l'oxygène O_{1s} en fonction du rapport η.

En se basant sur l'étude de l'oxyde de nickel, nous avons initialement modélisé tous les spectres par trois composantes (O_a, O_b et O_c) dont les attributions chimiques sont décrites dans la section V.2.4 du chapitre V. Cependant, nous pouvons observer sur la Figure C.2.(b) la présence d'un épaulement supplémentaire situé à 532 eV qui ne cesse de croître au fur et à mesure que l'on remplace l'oxygène par de l'azote. Cette nouvelle contribution, notée O_N, est attribuée à la formation de la liaison chimique O-N [1–6]. Pour confirmer la pertinence du modèle choisi, nous avons analysé la variation de deux contributions O_a et O_N. Le résultat est présenté sur la Figure C.3 .

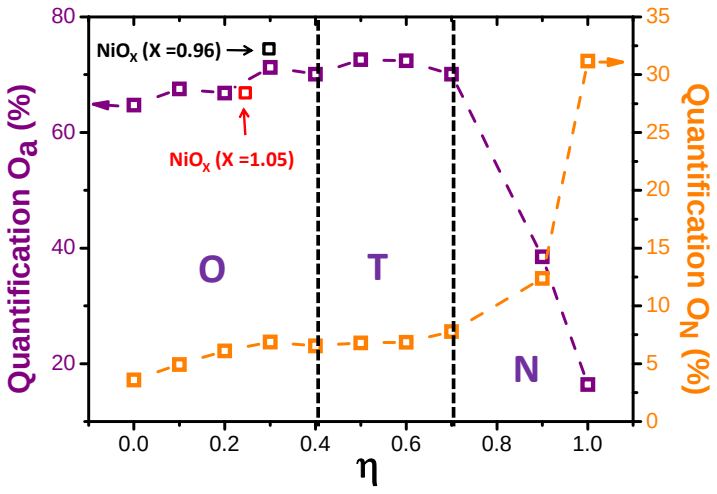


Figure C.3 : Evolution des contributions O_a et O_N en fonction du rapport η.

La contribution O_a semble augmenter entre 0 et 0,3 ce qui peut indiquer le retour vers un oxyde stœchiométrique. Pour le vérifier, nous avons introduit dans cette figure les valeurs obtenues pour le NiO (X = 0,96) et NiO (X = 1,05). On remarque effectivement que la valeur obtenue pour l'échantillon à η = 0,3 (% O_a = 71,3) est très proche de celle du NiO (X = 0,96) (% O_a = 73,0). De plus, cette valeur proche de 70 % nous indique que l'environnement O-Ni est majoritaire par rapport aux autres composantes. Au-delà, elle semble se stabiliser dans le régime intermédiaire pour ensuite décroître brutalement dans le régime nitruré. Ce comportement est très similaire à celui obtenu avec le rapport $\frac{O}{Ni}$ lors de l'analyse chimique par EDX présenté dans la section V.3.3 du chapitre V. Ce résultat nous confirme que cette composante est bien attribuée à l'environnement chimique O-Ni. De l'autre, la proportion de la composante O_N reste très faible entre le régime oxydé et intermédiaire, la teneur ne dépassant pas les 10 %. A l'inverse, le régime nitruré est caractérisé par une augmentation spectaculaire de cette composante, de 7,78 à 31 %.

On poursuit avec le spectre de zone du Ni_{2p}, présenté par la Figure C.4.(a) à (f). Concernant les échantillons déposés dans le régime oxydé et intermédiaire, tous les spectres ont été parfaitement modélisés par les cinq composantes de l'oxyde de nickel (NiO), dont la contribution principale est situé à 853,9 eV et est caractéristique du Ni^{2+}. Aucune composante supplémentaire liée à un changement d'environnement chimique tels que Ni-O-N et/ou à une oxydation du Ni^{3+} n'a été mise en évidence. Le spectre du niveau de cœur pour l'échantillon déposé avec un rapport η = 0,9 a été modélisé par deux contributions : le nickel élémentaire (34 %) et l'oxyde de nickel (66 %). Ce choix de l'oxyde de nickel au détriment de celui de l'hydroxyde se justifie par un plus faible écart expérience-théorie et par l'analyse des pics de cœur O_{1s} où l'on remarque une quasi égalité entre le pic caractéristique de l'environnement NiO (39 %) et $Ni(OH)_2$ (42 %). De l'autre, le spectre Ni_{2p} de l'échantillon déposé avec un rapport η = 1 a été modélisé par deux contributions : le nickel (43.66 %) et l'hydroxyde de nickel (56.33 %). Ce choix de l'hydroxyde a été guidé par le spectre O_{1s}. Le degré

d'oxydation des couches déposées dans le régime nitruré est donc composé d'un mélange de $Ni^0 + Ni^{2+}$.

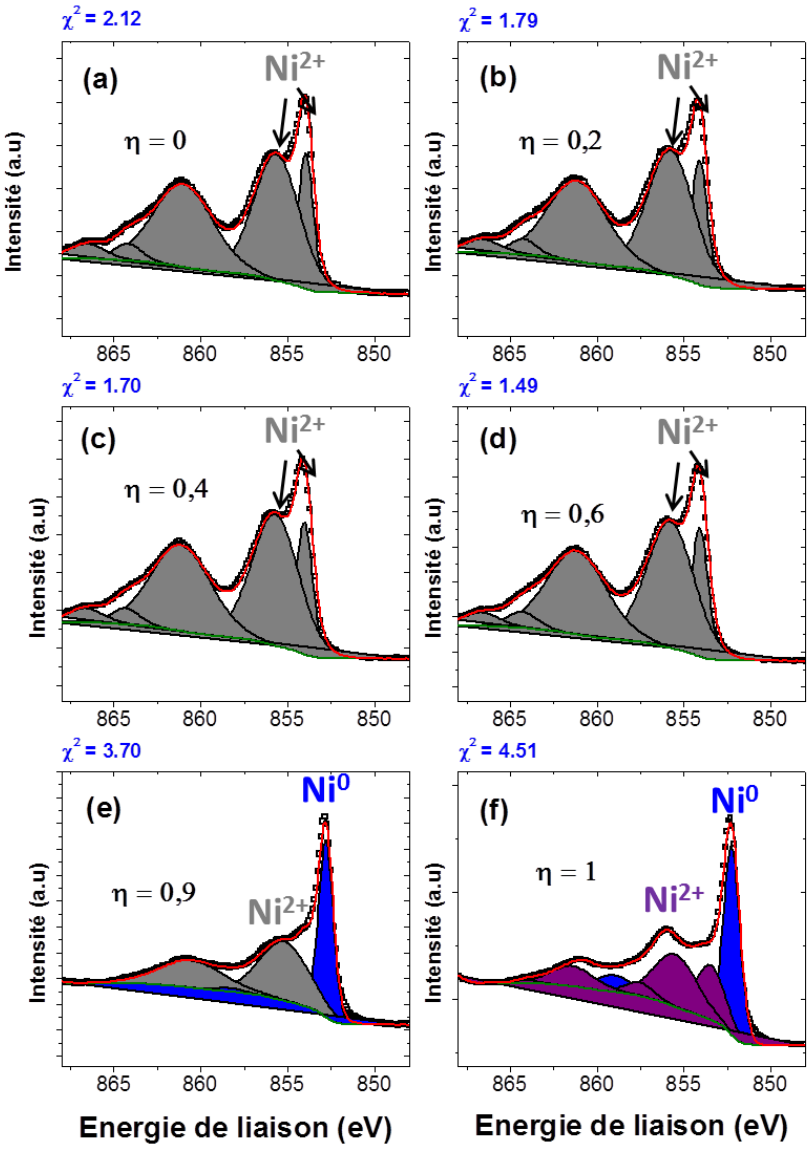


Figure C.4 : Spectres de zones du carbone Ni_{2p} en fonction du rapport η.

La Figure C.5(a) à (f) présente les spectres expérimentaux ainsi que les modèles associés de l'azote N_{1s}. L'acquisition de ces spectres sur des échantillons élaborés avec un rapport η entre 0 et 0,4 n'a pas été possible. Il semblerait que la présence de l'azote soit beaucoup trop faible pour être mesurable. Contrairement à l'oxygène, modéliser le spectre de l'azote s'est révélé être plus complexe. En effet, modéliser un spectre N_{1s} nécessite six composantes. La première, notée N_a et située à 396,2 eV, est attribuée à la substitution de l'oxygène par l'azote et correspond à la liaison Ni-N-O [1,6–9]. La deuxième composante, notée N_b et situé à 397,6 eV, est attribuée à la liaison chimique N-Ni [7,10]. La seconde partie du spectre, entre 398 et 403 eV est sujet à de nombreuses hypothèses. La composante N_c, située à 399 eV, est usuellement attribuée à la liaison N-C [1,7,11]. L'origine du point de

divergence concerne la composante N_D situé à 400 eV. Pour certains, il s'agit simplement de la réponse de l'azote chimisorbé en surface [1,3,6,12–16], alors que pour d'autres ce pic est relatif à une composante de l'azote interstitiel [7,11,17–19]. La composante N_e, situé entre 401-402 eV est usuellement attribuée à la liaison N-O [1,11]. Concernant la dernière composante N_f, situé à 403,2 eV, aucune étude ne fait référence à ce pic, nous supposons qu'il est attribué à des liaisons avec des espèces de pollution (N-H, NH_2, NH_3,…).

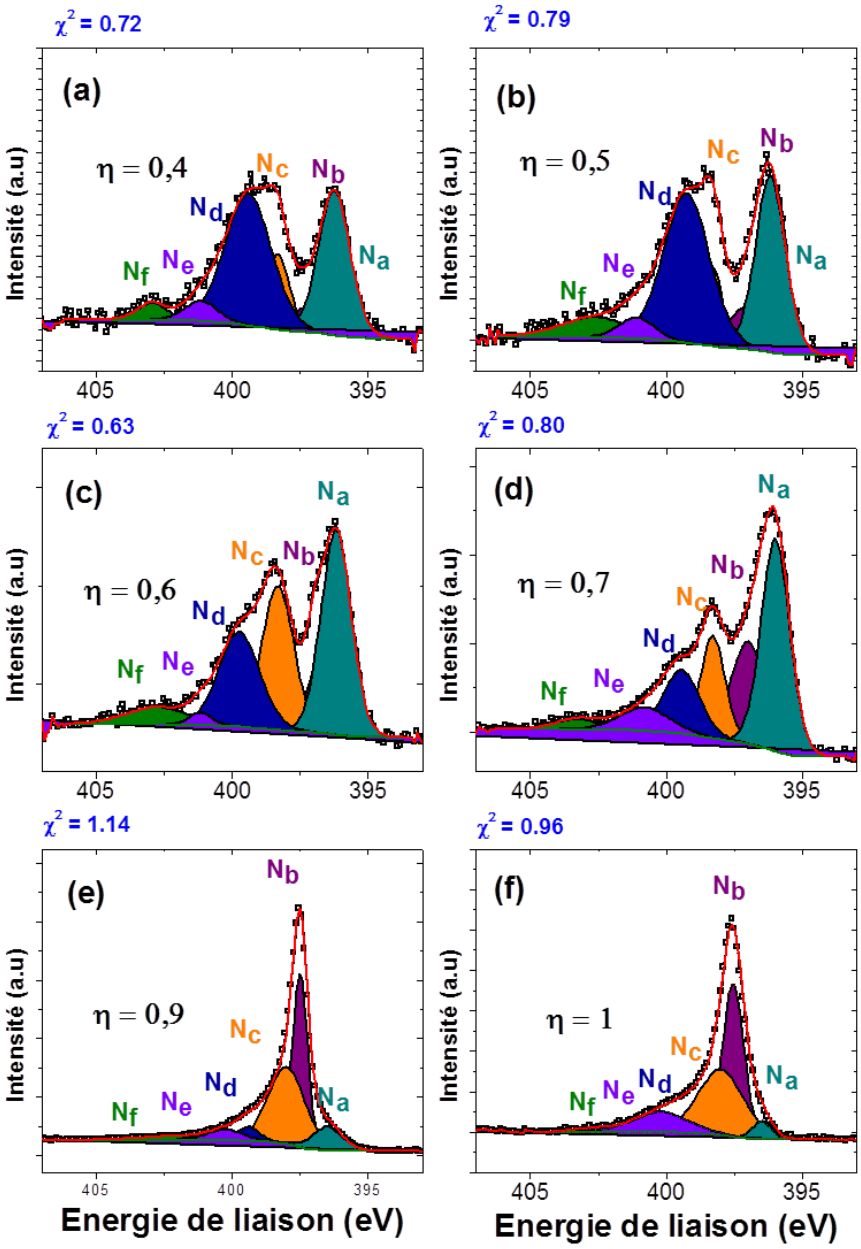


Figure C.5 : Spectres de zones du carbone N_{1s} en fonction du rapport η.

De manière similaire à l'oxygène, nous avons étudié l'évolution des composantes N_a et N_b attribuées à l'environnement chimique N-Ni-O et N-Ni en fonction du rapport η. Le résultat est présenté sur la Figure C.6. On remarque que le pic N_a suit la même tendance que celui de l'environnement Ni-O de l'oxygène avec une diminution importante dans le régime

nitruré. De plus, on constate que la substitution de l'azote par l'oxygène augmente dans le régime intermédiaire. De l'autre, la composante N_b augmente de manière linéaire entre le régime intermédiaire et nitruré et on peut noter une proportion plus élevée de celle-ci par rapport à la composante N_a au-delà d'un rapport η = 0,8. Ce résultat est cohérent avec le changement de phase observé par diffraction des rayons X (non présenté ici).

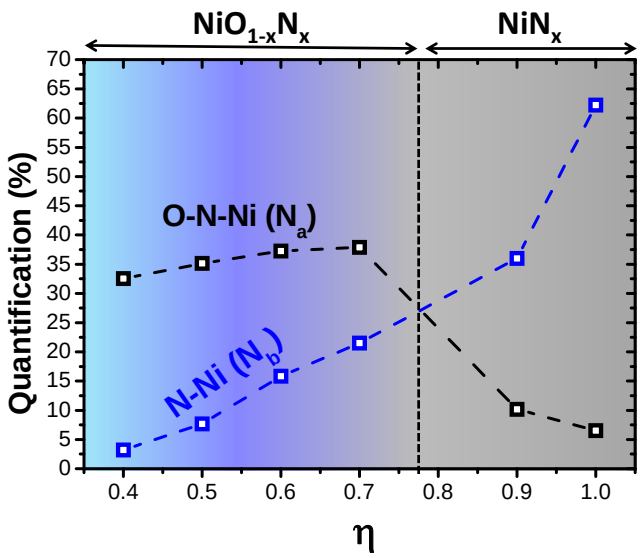


Figure C.6 : Evolution des contributions O_a et O_N en fonction du rapport η.

L'analyse XPS nous a donc permis de confirmer la substitution de l'oxygène par l'azote dans le régime intermédiaire. En outre, l'introduction d'azote dans le régime oxydé semble induire la formation d'un oxyde de nickel stœchiométrique. Enfin, la transition entre un revêtement oxydé et nitruré est confirmée par un rapport η supérieur à 0,75.

C.II. Paramètres modélisation XPS

Tableau C-1 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	853,97	1,02	14,85
		Ni – O (Ni^{2+})	855,64	3,08	41,68
		Satellite	861,01	4,06	36,07
		Satellite	864,19	1,92	3,43
		Satellite	866,55	2,48	3,94
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,21	0,95	65,88
	- OH(O_b)		531,08	1,58	31,81
	C = O (O_c)		533,27	1,66	2,31

Tableau C-2 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,2.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	854,11	1,09	15,14
		Ni – O (Ni^{2+})	855,77	3,09	42,21
		Satellite	861,1	4,06	36,67
		Satellite	864,29	1,87	3,15
		Satellite	866,63	2,52	3,81
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,48	1,10	67,28
	- OH(O_b)		531,03	1,10	19,71
	C = O (O_c)		532,80	2,11	4,07
	O – N (N_N)		531,90	1,09	8,93

Tableau C-3 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,4.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	854,04	1,10	14,89
		Ni – O (Ni^{2+})	855,72	3,16	42,34
		Satellite	861,15	4,09	35,97
		Satellite	864,35	1,95	3,19
		Satellite	866,63	2,45	3,59
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,65	1,07	70,35
	- OH(O_b)		531,10	0,98	14,55
	C = O (O_c)		533,31	1,70	2,32
	O – N (N_N)		531,90	1,31	12,76
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		396,24	0,83	32,53
	N-Ni (N_b)		397,41	1,36	3,23
	N-C (N_C)		398,32	0,98	12,18
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,40	2,00	43,38
	N – O (N_e)		401,16	1,44	4,88
	N-H (N_f)		402,96	1,31	3,78

Tableau C-4 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,5.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	854,10	1,13	15,31
		Ni – O (Ni^{2+})	855,77	3,15	41,73
		Satellite	861,20	4,18	36,40
		Satellite	864,47	1,93	3,20
		Satellite	866,76	2,30	3,34
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,65	1,09	73,02
	- OH(O_b)		531,14	1,04	17,73
	C = O (O_c)		532,80	2,24	2,44
	O – N (N_N)		532	1,03	6,80
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		396,17	1,26	28,90
	N-Ni (N_b)		397,12	1,31	8,97
	N-C (N_C)		398,27	0,86	9,29
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,23	2	39,67
	N – O (N_e)		401,10	1,90	6,12
	N-H (N_f)		402,82	3	7,0

Tableau C-5 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,6.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	854,08	1,11	15,24
		Ni – O (Ni^{2+})	855,78	3,20	42,45
		Satellite	861,19	4,05	35,28
		Satellite	864,32	2,06	3,45
		Satellite	866,66	2,50	3,56
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,70	1,07	72,40
	- OH(O_b)		531,17	1,03	17,60
	C = O (O_c)		532,88	2,22	3,13
	O – N (N_N)		532,01	1,09	6,85
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		396,17	1,29	36,14
	N-Ni (N_b)		397,00	0,73	5,85
	N-C (N_C)		398,32	1,37	26,92
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,73	1,75	22,79
	N – O (N_e)		401,18	1,02	1,75
	N-H (N_f)		402,77	2,71	6,52

Tableau C-6 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,7.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	854,06	1,21	15,21
		Ni – O (Ni^{2+})	855,74	3,24	43,13
		Satellite	861,24	4,34	35,96
		Satellite	864,45	1,92	2,56
		Satellite	866,69	2,40	3,13
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,66	1,03	70,09
	- OH(O_b)		531,12	1,11	20,55
	C = O (O_c)		532,86	2,18	3,55
	O – N (N_N)		532,00	1,07	5,78
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		395,98	1,23	37,87
	N-Ni (N_b)		397,00	1,46	21,50
	N-C (N_C)		398,28	1,07	15,71
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,44	1,58	14,59
	N – O (N_e)		400,80	2,20	7,41
	N-H (N_f)		403,27	1,91	2,90

Tableau C-7 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 0,9.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	Ni	Ni-Ni (Ni°)	852,80	0,99	32,19
		Satellite	856,70	2,47	0,38
		Satellite	858,30	2	1,32
	NiO	Ni – O (Ni^{2+})	853,90	1,11	6,90
		Ni – O (Ni^{2+})	855,20	3,4	36,95
		Satellite	860,53	4,44	22,24
		Satellite	865	0,445	0
		Satellite	868	0,5	0
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,41	1,04	38,34
	- OH(O_b)		531,15	1,39	37,80
	C = O (O_c)		533,7	1,33	2,10
	O – N (N_N)		531,90	1,94	21,75
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		396,60	1,42	12,21
	N-Ni (N_b)		397,50	0,62	34,95
	N-C (N_C)		398,00	1,50	38,11
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,33	1,02	5,25
	N – O (N_e)		400,20	1,62	6,12
	N-H (N_f)		402,16	2,75	3,35

Tableau C-8 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement avec un rapport η = 1,0.

Elément	Attribution		Position (eV)	Largeur (eV)	%
Ni_{2p}	Ni	Ni-Ni (Ni°)	852,26	1,10	31,75
		Satellite	856,11	1,61	5,33
		Satellite	858,99	2,56	6,59
	$Ni(OH)_2$	Ni – O (Ni^{2+})	853,48	2,00	16,81
		Ni – O (Ni^{2+})	855,5	2,96	24,05
		Ni – O (Ni^{2+})	857,58	1,96	4,17
		Satellite	860,70	1,44	1,27
		Satellite	864,43	2,98	9,34
		Satellite	864,00	1,43	0,68
O_{1s}	Ni – O (O_a)		529,22	1,05	16,35
	- OH(O_b)		831,16	1,53	35,40
	C = O (O_c)		532,85	2,12	22,65
	O – N (N_N)		532,10	1,42	25,59
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)		396,5	0,90	6,53
	N-Ni (N_b)		397,58	1,02	62,20
	N-C (N_C)		398,60	0,90	9,03
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)		399,50	1,57	14,44
	N – O (N_e)		400,79	1,46	5,08
	N-H (N_f)		402,40	2,06	2,71

C.III. Références

[1] P. Simon, B. Pignon, B. Miao, S. Coste-Leconte, Y. Leconte, S. Marguet, et al., N-Doped Titanium Monoxide Nanoparticles with TiO Rock-Salt Structure, Low Energy Band Gap, and Visible Light Activity, Chem. Mater. 22 (2010) 3704–3711. doi:10.1021/cm100653q.

[2] X. Chen, C. Burda, Photoelectron Spectroscopic Investigation of Nitrogen-Doped Titania Nanoparticles, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 15446–15449. doi:10.1021/jp0469160.

[3] N.C. Saha, H.G. Tompkins, Titanium nitride oxidation chemistry: An x-ray photoelectron spectroscopy study, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3072–3079. doi:10.1063/1.351465.

[4] E. György, A. Pérez del Pino, P. Serra, J.L. Morenza, Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen, Surf. Coat. Technol. 173 (2003) 265–270. doi:10.1016/S0257-8972(03)00520-6.

[5] J. Yang, H. Bai, Q. Jiang, J. Lian, Visible-light photocatalysis in nitrogen–carbon-doped TiO2 films obtained by heating TiO2 gel–film in an ionized N2 gas, Thin Solid Films. 516 (2008) 1736–1742. doi:10.1016/j.tsf.2007.05.034.

[6] L. Zhu, J. Xie, X. Cui, J. Shen, X. Yang, Z. Zhang, Photoelectrochemical and optical properties of N-doped TiO2 thin films prepared by oxidation of sputtered TiNx films, Vacuum. 84 (2010) 797–802. doi:10.1016/j.vacuum.2009.10.040.

[7] M.A. Baker, H. Fakhouri, R. Grilli, J. Pulpytel, W. Smith, F. Arefi-Khonsari, Effect of total gas pressure and O2/N2 flow rate on the nanostructure of N-doped TiO2 thin films deposited by reactive sputtering, Thin Solid Films. 552 (2014) 10–17. doi:10.1016/j.tsf.2013.11.111.

[8] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO 2 Rutile and Anatase, Phys. Rev. Lett. 96 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.96.026103.

[9] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 11414–11419. doi:10.1021/jp051756t.

[10] A.B. Jorge, J. Fraxedas, A. Cantarero, A.J. Williams, J. Rodgers, J.P. Attfield, et al., Nitrogen Doping of Ceria, Chem. Mater. 20 (2008) 1682–1684. doi:10.1021/cm7028678.

[11] D.A. Duarte, M. Massi, A.S. da Silva Sobrinho, Development of Dye-Sensitized Solar Cells with Sputtered N-Doped Thin Films: From Modeling the Growth Mechanism of the Films to Fabrication of the Solar Cells, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014) 1–13. doi:10.1155/2014/839757.

[12] S.H. Cheung, P. Nachimuthu, A.G. Joly, M.H. Engelhard, M.K. Bowman, S.A. Chambers, N incorporation and electronic structure in N-doped TiO2(1 1 0) rutile, Surf. Sci. 601 (2007) 1754–1762. doi:10.1016/j.susc.2007.01.051.

[13] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, Z. Liu, M. Salmeron, In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O2 on gold nanoparticles deposited on TiO2 and SiO2, J. Catal. 283 (2011) 119–123. doi:10.1016/j.jcat.2011.06.022.

[14] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO2-xNx Powders, J. Phys. Chem. B. 107 (2003) 5483–5486. doi:10.1021/jp030133h.

[15] S. Hoang, S.P. Berglund, N.T. Hahn, A.J. Bard, C.B. Mullins, Enhancing Visible Light Photo-oxidation of Water with TiO2 Nanowire Arrays via Cotreatment with H2 and NH3: Synergistic Effects between Ti3+ and N, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 3659–3662. doi:10.1021/ja211369s.

[16] K. Obata, H. Irie, K. Hashimoto, Enhanced photocatalytic activities of Ta, N co-doped TiO2 thin films under visible light, Chem. Phys. 339 (2007) 124–132. doi:10.1016/j.chemphys.2007.07.044.

[17] B. Liu, L. Wen, X. Zhao, The structure and photocatalytic studies of N-doped TiO2 films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 92 (2008) 1–10. doi:10.1016/j.solmat.2007.07.009.

[18] J. Graciani, L.J. Álvarez, J.A. Rodriguez, J.F. Sanz, N Doping of Rutile TiO2 (110) Surface. A Theoretical DFT Study, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 2624–2631. doi:10.1021/jp077417c.

[19] O. Diwald, T.L. Thompson, T. Zubkov, S.D. Walck, J.T. Yates, Photochemical Activity of Nitrogen-Doped Rutile TiO2(110) in Visible Light, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 6004–6008. doi:10.1021/jp031267y.

Annexe D : Influence de l'azote sur la structure électronique du NiO

L'objectif de cette partie est d'analyser l'influence du dopage en azote sur la structure électronique de l'oxyde de nickel. Pour cela, des mesures par XPS couplées à des analyses par UV-visible et ellipsométrie ont permis de reconstruire la structure de bande d'un ensemble d'échantillons.

D.I. Spectres de valence par XPS

La Figure D.1.(a) présente les spectres de la bande de valence de cinq échantillons présents dans les trois régimes de pulvérisation: oxydé (η = 0, 0,2 et 0,4), intermédiaire (η = 0,6)et nitruré (η = 0,9). Les échantillons élaborés dans le régime oxydé et intermédiaire possèdent un spectre similaire à celui de l'oxyde de nickel avec la présence du pic caractéristique de l'orbitale occupée 3d de l'ion Ni^{2+} (2 eV). L'analyse du spectre de valence du revêtement nitruré (η = 0,9) nous révèle la présence conjointe de l'orbitale 3d du Ni (0,5 eV) et du Ni^{2+} (2 eV).

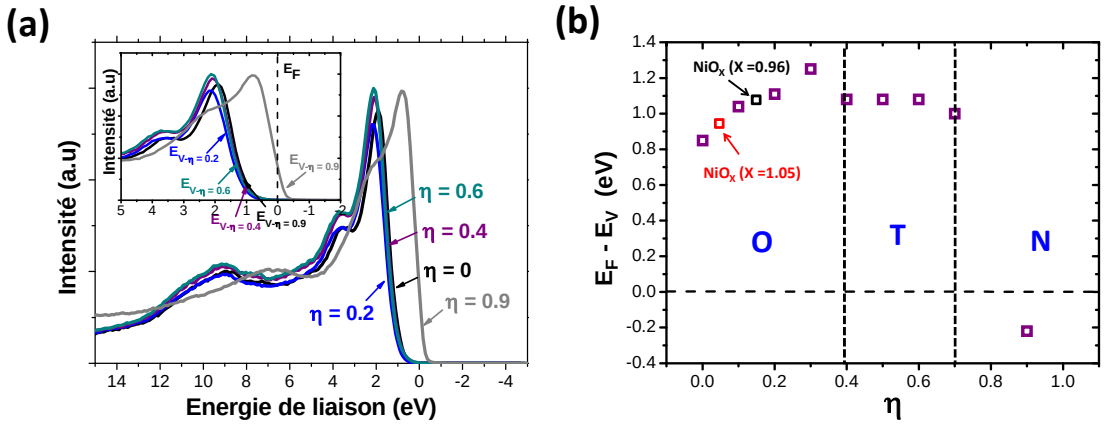


Figure D.1 : (a) Spectres de valence et (b) évolution de la position de la bande de valence en fonction du rapport η.

La Figure D.1.(b) présente les valeurs des maxima de bande de valence déduites des analyses XPS. Nous avons introduit en complément les valeurs mesurées avec l'oxyde de nickel stœchiométrique (X = 0,96) et sur-stœchiométrique (X = 1,05) et présentées dans le chapitre V section V.2.4.

Le régime oxydé est caractérisé par une augmentation de la distance séparant la bande de valence du niveau Fermi. Il est intéressant de noter que la distance bande de valence - niveau Fermi pour un revêtement élaboré avec un rapport η = 0,3 est plus importante que celle d'un revêtement NiO stœchiométrique (X = 0,96), avec une valeur respective de 1,22 et 1,1

eV. Etonnement, dans le régime intermédiaire, la bande de valence se rapproche de nouveau du niveau de Fermi. Cet abaissement intervient au moment de la substitution de l'oxygène par l'azote (voir annexe C). Ce résultat laisse suggérer la présence d'un nouveau mécanisme responsable de la création de niveaux intermédiaires accepteurs en électrons. Finalement, les revêtements élaborés dans le régime nitruré possèdent un caractère métallique avec un niveau de Fermi situé au cœur de l'orbitale Ni 3d du nickel Ni^0.

L'extraction de la position de la bande de valence par XPS laisse suggérer que les composés élaborés dans le régime oxydé semblent se rapprocher de la forme d'oxyde de nickel stœchiométrique avec néanmoins une séparation plus importante entre la bande de valence et le niveau de Fermi. La substitution de l'oxygène par l'azote semble induire la présence de niveaux intermédiaires responsables de l'abaissement de la position du niveau de Fermi. Les composés élaborés dans le régime nitruré possèdent un comportement métallique.

D.II. Extraction du gap

L'analyse de la transmittance a été réalisée sur des revêtements de 300 nm déposés sur un substrat de verre. La Figure D.2.(a) présente les spectres de transmission UV-visible obtenus pour quatre échantillons déposés avec un rapport η compris entre 0 et 0,7. On remarque que la transmittance des couches diminue avec l'ajout d'azote. Pour une longueur d'onde de 633 nm, la transmittance maximale évolue de 42 à 8 %. L'introduction de liaisons Ni-N, plus conductrices que celles du Ni-O sont à l'origine de cette diminution. Les couches déposées avec un rapport η > 0,7 sont d'aspect opaque, comme on peut le distinguer sur la Figure D.3.(a). Ce résultat est en accord avec la littérature [1–6]. Toutefois, il est important de noter que les couches déposées dans le régime oxydé (0,2 < η < 0,3) possèdent un facteur de transmission très faible, dans le visible, en comparaison de celui de l'oxyde de nickel stœchiométrique (X = 0,96) (% T = 80 %), malgré la présence de propriétés structurales et électroniques similaires.

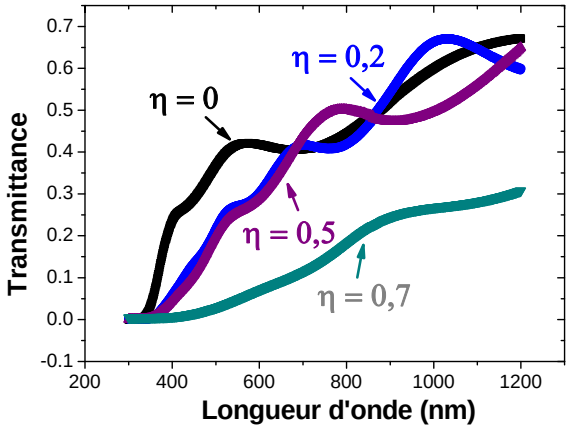


Figure D.2 : (a) Transmission optique des films dans l'UV-visible et le proche infra-rouge

Par conséquent, le dopage en azote induit une modification de la transmittance du revêtement avec notamment, pour des valeurs élevées de concentration en azote (8% atomique), l'apparition d'une couleur noire foncée (η = 0,7). Un comportement similaire a été constaté dans le cas du dopage de l'oxyde de titane par de l'hydrogène et attribué à la présence de lacunes d'oxygène [7] (Figure D.3.(b)).

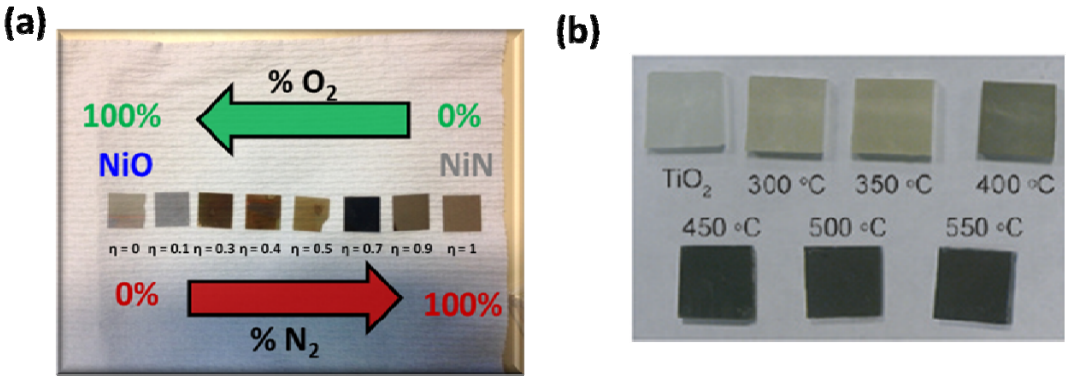


Figure D.3 : (a) Coloration des échantillons en fonction du rapport η, (b) évolution de l'aspect esthétique de couche d'oxyde de titane dopée à l'hydrogène [7].

A partir des spectres de la Figure D.2, la largeur de la bande interdite de chacune des couches a été déterminée par extrapolation à 0 de la partie linéaire de la courbe $\varphi^2 = f(E)$ avec φ = αE. N'ayant aucune information sur la nature de la transition entre la bande de valence et la bande de conduction de l'oxyde de nickel dopé N, nous avons supposé une transition identique à celle du NiO, à savoir une transition directe. Les courbes sont présentées sur Figure D.4. On distingue très clairement un abaissement important du «band gap» avec la substitution de l'azote. Cette tendance se confirme sur tous les revêtements étudiés et c'est la raison pour laquelle le dopage par l'azote est aussi recherché. Ce résultat démontre la possibilité de contrôler la largeur du gap en ajustant la quantité d'azote dans le matériau.

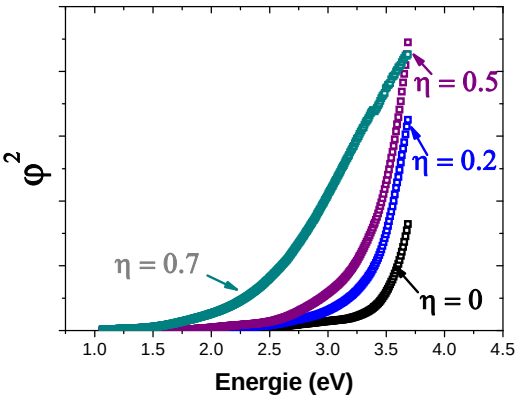


Figure D.4 : Dépendance en énergie de φ^2.

Si on se réfère aux travaux sur le dopage de l'oxyde de titane par l'azote, il a été démontré que cet abaissement est provoqué par l'adsorption de niveaux localisés au sein du «band gap» [8], notamment par la présence de niveaux N 2p et de niveaux Ti 3d situés

respectivement au-dessus de la bande de valence et en dessous de la bande de conduction [8,9]. De plus des calculs DFT [10–13] ont démontré qu'il existait une relation étroite entre l'azote implanté et la formation de lacunes d'oxygène. Ces lacunes sont responsables de la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} et de la création de niveaux donneurs en électrons placés à une distance comprise entre 0,75 et 1,18 eV en dessous de la bande de conduction [14,7,15]. Par conséquent, l'abaissement du gap est en réalité dû à la présence de niveaux localisés respectivement au dessus de la bande de valence (orbitale N2p) et en dessous de la bande de conduction (lacunes d'oxygène). Le modèle des niveaux localisés est illustré par la Figure D.5.

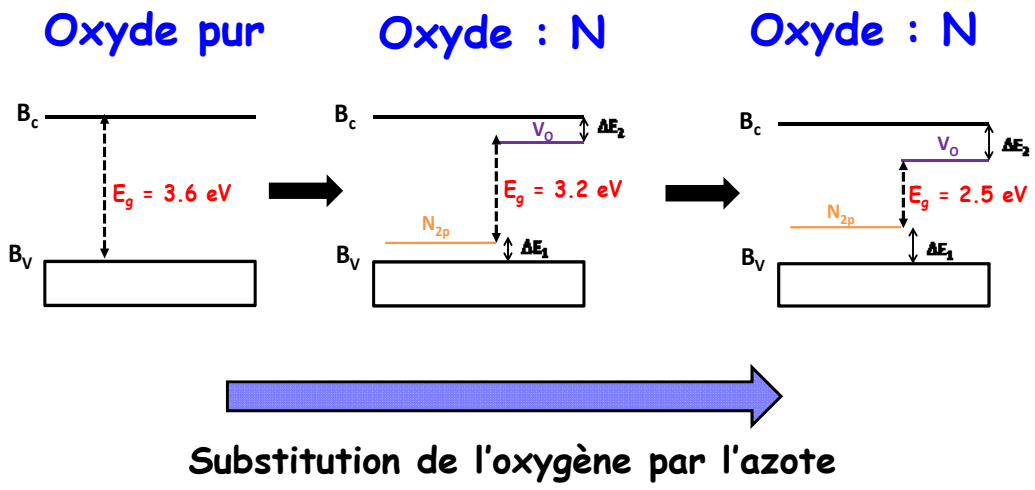


Figure D.5 : Modèle d'interaction N implanté – lacune d'oxygène

Afin de confirmer ces résultats, nous avons réalisé des mesures par ellipsométrie spectroscopique sur des échantillons déposés sur un substrat de silicium (100) et avec une épaisseur de 100 nm. Le modèle utilisé est le même que celui présenté dans le chapitre V section V.2.5 et utilisé pour le NiO (Figure D.6.(a)). La loi de dispersion est un modèle de Tauc-Lorentz.

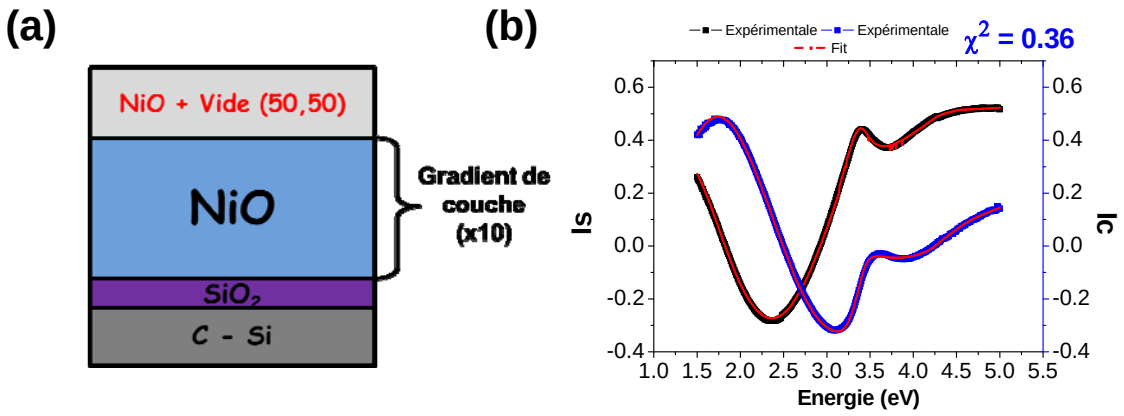


Figure D.6 : (a) Modèle morphologique et (b) comparaison données expérimentales et simulées avec un modèle de Tauc-Lorentz. Paramètres optimisés : Top : A = 676, C = 1,34, E_g = 3,3, E_0 = 2,70 et ε_∞= 2,18 ; Bottom : A = 20,89, C = 1,61, E_g = 1,72, E_0 = 3,57 et ε_∞= 7,05.

La Figure D.6.(b) présente un exemple de spectre simulé (trait plein) et expérimental (trait + symbole) pour une couche déposée avec un rapport η = 0,3. Les épaisseurs et les paramètres optiques obtenus de ces simulations sont présentés dans le Tableau D-1 et comparés à ceux obtenus par UV-visible.

Echantillon	Epaisseur (nm)	$E_{g\text{-top}}$ (eV)	$E_{g\text{-down}}$ (eV)	E_g (UV-visible)	χ^2
η = 0	90	3.6	1.86	3.38	1.51
η = 0.1	110	3.5	0.5	3.39	0.25
η = 0.2	145	3.26	0.16	3.41	0.56
η = 0.3	85	3.3	1.72	3.39	0.36
η = 0.4	80	3.22	-0.13	3.32	0.34
η = 0.5	114	3.19	0.04	2.77	0.11
η = 0.6	104	3.09	0.22	2.45	0.08
η = 0.7	100	2.41	1.03	2.36	0.22

Tableau D-1 : Résumé des propriétés optiques de films de NiO obtenus par ellipsométrie

On remarque que les épaisseurs obtenues avec le modèle sont très proche de celles mesurées. De plus, la valeur de la fonction d'erreur χ^2 reste très faible pour chacun des échantillons. On note que la tendance générale vis-à-vis du gap en volume ($E_{g\text{-top}}$) est en accord avec celle de l'UV-visible. Toutefois, le modèle indique une variation importante du «band gap» à l'interface avec le substrat ($E_{g\text{-down}}$). La tendance des résultats obtenus par ellipsométrie et UV-visible sont en accord avec les résultats de la thèse de F. Uslu [16] sur le dopage de l'oxyde de nickel par l'azote.

Les mesures optiques (UV-Visible et Ellipsométrie) nous ont permis de constater la possibilité d'ajuster le gap en contrôlant le dopage en azote dans nos films. Cette adaptation est, à priori, rendue possible par la création de niveaux d'énergie intermédiaires N 2p et de lacunes d'oxygène.

D.III. Structure de bande

La structure de bande des échantillons élaborés dans le régime oxydé et intermédiaire a été reconstruite à partir des mesures optiques et de l'estimation de la position de la bande de valence par XPS (Figure D.7.(a et b)). On peut discerner deux tendances dans ces graphiques : (1) un abaissement (-0,9 à -1,25 eV) de la bande de valence par rapport au niveau de Fermi dans le régime oxydé et (2) une remontée de celle-ci (-1,25 à -1,0 eV) dans le régime intermédiaire. Cette remontée intervient au moment où le minimum de la bande de conduction chute brutalement. Or, l'analyse de l'environnement chimique par XPS (voir Annexe C) a révélé que le régime intermédiaire est marqué par la substitution progressive de l'oxygène par l'azote. De plus, il est important de préciser que le décalage du niveau de Fermi, d'une valeur de 0,25 eV, est très similaire à celui observé par A.K. Rumaiz et al (0,3 eV) [13] et A. Nambu

et al (0,5 eV) [12]. Ces auteurs ont attribué ce décalage à la création de niveaux N 2p localisés. Ces résultats tendent à prouver que le comportement électronique du NiO avec l'azote est semblable à celui du TiO_2.

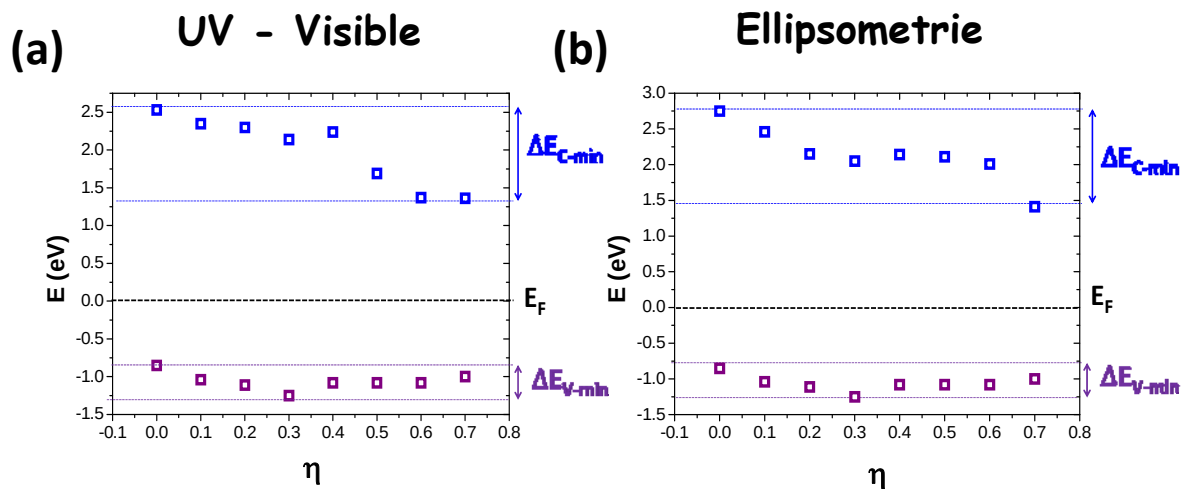


Figure D.7 : Illustration de la structure de bande obtenu avec : (a) UV-visible et (b) ellipsométrie.

Par conséquent, cette reconstruction de la structure de bande confirme que les revêtements élaborés dans le régime oxydé possèdent une structure électronique proche de celle de l'oxyde de nickel. De l'autre, les revêtements élaborés dans le régime intermédiaire sont caractérisés par la présence de niveaux intermédiaires accepteurs et donneurs en électrons responsables de l'abaissement du gap. En guise de perspectives, des études supplémentaires devront être menées pour valider ses hypothèses.

D.IV. Références

[1] N. Martin, O. Banakh, A.M.E. Santo, S. Springer, R. Sanjinés, J. Takadoum, et al., Correlation between processing and properties of TiOxNy thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique, Appl. Surf. Sci. 185 (2001) 123–133. doi:10.1016/S0169-4332(01)00774-7.

[2] M. Fenker, H. Kappl, O. Banakh, N. Martin, J.F. Pierson, Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 4152–4157. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.104.

[3] S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig, Growth and characterization of zirconium oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2461. doi:10.1063/1.1498963.

[4] S.H. Mohamed, A.M. Abd El-Rahman, M.R. Ahmed, Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering, J. Phys. Appl. Phys. 40 (2007) 7057–7062. doi:10.1088/0022-3727/40/22/029.

[5] J. Rezek, J. Vlček, J. Houška, R. Čerstvý, High-rate reactive high-power impulse magnetron sputtering of Ta–O–N films with tunable composition and properties, Thin Solid Films. 566 (2014) 70–77. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.033.

[6] P. Carvalho, L. Cunha, E. Alves, N. Martin, E. Le Bourhis, F. Vaz, ZrO_xN_y decorative thin films prepared by the reactive gas pulsing process, J. Phys. Appl. Phys. 42 (2009) 195501. doi:10.1088/0022-3727/42/19/195501.

[7] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, et al., Hydrogen-Treated TiO2 Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting, Nano Lett. 11 (2011) 3026–3033. doi:10.1021/nl201766h.

[8] M. Batzill, E.H. Morales, U. Diebold, Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO 2 Rutile and Anatase, Phys. Rev. Lett. 96 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.96.026103.

[9] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile ${\mathrm{TiO}}_{2}$, Phys. Rev. B. 70 (2004) 085116. doi:10.1103/PhysRevB.70.085116.

[10] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, E. Giamello, Characterization of Paramagnetic Species in N-Doped TiO2 Powders by EPR Spectroscopy and DFT Calculations, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 11414–11419. doi:10.1021/jp051756t.

[11] J. Graciani, L.J. Álvarez, J.A. Rodriguez, J.F. Sanz, N Doping of Rutile TiO2 (110) Surface. A Theoretical DFT Study, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 2624–2631. doi:10.1021/jp077417c.

[12] A. Nambu, J. Graciani, J.A. Rodriguez, Q. Wu, E. Fujita, J.F. Sanz, N doping of TiO2(110): Photoemission and density-functional studies, J. Chem. Phys. 125 (2006) 094706. doi:10.1063/1.2345062.

[13] A.K. Rumaiz, J.C. Woicik, E. Cockayne, H.Y. Lin, G.H. Jaffari, S.I. Shah, Oxygen vacancies in N doped anatase TiO2: Experiment and first-principles calculations, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 262111. doi:10.1063/1.3272272.

[14] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara, K. Takeuchi, Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO2 photocatalyst with visible light activity for NO removal, J. Mol. Catal. Chem. 161 (2000) 205–212. doi:10.1016/S1381-1169(00)00362-9.

[15] S. Livraghi, M.C. Paganini, E. Giamello, A. Selloni, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 15666–15671. doi:10.1021/ja064164c.

[16] F. Uslu, Structural and optical properties of copper- and nickel-oxynitride films, Dissertation, RWTH AACHEN, 2008. http://publications.rwth-aachen.de/record/50600/files/Uslu_Fahri.pdf.

Annexe E : Paramètres modélisation XPS NiN

Tableau E-1 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 5).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	396,47	1,16	1,55
	N-Ni (N_b)	397,34	0,72	28,20
	N-C (N_C)	398,07	1,07	52,57
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,5	1,47	13,76
	N – O (N_e)	400,92	0,89	2,44
	N-H (N_f)	402,00	1,22	1,47

Tableau E-2 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 20).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	397,01	0,77	16,77
	N-Ni (N_b)	397,66	0,70	31,17
	N-C (N_C)	398,00	1,5	36,60
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,5	1,79	10,78
	N – O (N_e)	400,75	1,36	2,51
	N-H (N_f)	402,00	2,15	2,16

Tableau E-3 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 32).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	396,96	0,72	19,15
	N-Ni (N_b)	397,64	0,72	31,34
	N-C (N_C)	398,00	1,5	34,55
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,52	1,69	9,94
	N – O (N_e)	401,05	1,97	4,11
	N-H (N_f)	402,85	1,10	0,88

Tableau E-4 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 42).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	397,00	0,72	19,07
	N-Ni (N_b)	397,68	0,73	31,00
	N-C (N_C)	398,00	1,5	32,63
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,5	2,00	12,78
	N – O (N_e)	401,29	2,00	2,79
	N-H (N_f)	402,87	0,80	1,71

Tableau E-5 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 47).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	396,90	0,70	13,01
	N-Ni (N_b)	397,61	0,76	42,06
	N-C (N_C)	398,13	1,5	28,33
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,51	2	11,57
	N – O (N_e)	400,80	2	2,98
	N-H (N_f)	402,86	0,85	2,02

Tableau E-6 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 55).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	396,9	0,65	12,53
	N-Ni (N_b)	397,62	0,81	46,47
	N-C (N_C)	398,20	1,45	24,71
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,50	2	11,24
	N – O (N_e)	400,89	1,85	2,99
	N-H (N_f)	402,78	0,94	2,04

Tableau E-7 : Modélisation spectres expérimentales d'un revêtement de nitrure de nickel (% N_2 = 60).

Elément	Attribution	Position (eV)	Largeur (eV)	%
N_{1s}	Ni-N-O (N_a)	396,70	0,73	8,49
	N-Ni (N_b)	397,60	0,83	47,94
	N-C (N_C)	398,14	1,5	26,32
	$N_{interstitiel\text{-}chimisorbé}$ (N_D)	399,50	2	13,14
	N – O (N_e)	401,07	1,29	1,78
	N-H (N_f)	402,86	0,99	2,31

Annexe F : Mise à l'échelle au sein du réacteur 2

L'objectif de cette partie est de valider le transfert des conditions de dépôts vers le réacteur 2. Nous avons donc cherché à retrouver les points de fonctionnement obtenus au cours des chapitre V et VI. Pour cela, deux cibles ont été utilisées, nickel et NiSi. De manière analogue, ces cibles ont été soumises à deux environnements réactifs : Ar/O_2 et Ar/N_2. En complément, l'annexe se compose d'une étude supplémentaire qui porte sur le dépôt de Ni-Si-O pour la cible frittée. Les conditions expérimentales sont rappelées dans le Tableau F-1. Les dimensions de la cathode dans le réacteur 2 étant plus large que dans le réacteur 1 et afin de respecter une densité de puissance égale, nous avons augmenté la puissance de 300 watts. La distance cathode-substrat est fixée à 8 cm. Le débit d'argon est de 30 sccm.

	Puissance (Watts)	Pression de travail (Pa)	Distance inter-électrode (cm)
Conditions	300	0,67	8

Tableau F-1 : Conditions expérimentales

F.1. Cible de nickel

F.1.1. Mélange Ar/O_2

Le régime d'empoisonnement de la cible a été estimé en évaluant la tension de décharge en fonction de la pression partielle en oxygène (Figure F.1). De manière analogue au réacteur 1, la courbe d'oxydation se compose de cinq états différents du processus de pulvérisation, lesquels sont décrits par des zones numérotées par des lettres romaines de I à V. On remarque que le régime d'empoisonnement est atteint pour un pourcentage en oxygène plus élevée par rapport au réacteur 1. Ce comportement peut s'expliquer par l'application d'une puissance plus élevée. A partir des conclusions du chapitre V, nous pouvons statuer que le composé d'oxyde de nickel proche de la stœchiométrie est obtenu pour une pression partielle en oxygène de 32 % et que celui sur-stœchiométrique en oxygène est obtenu à partir de 40 %. Ces suggestions ont été confirmées par des mesures électriques. Ainsi, cette étude a démontrée à quel point la courbe d'oxydation peut être un outil précieux lorsque l'on souhaite réaliser une mise à l'échelle supérieure.

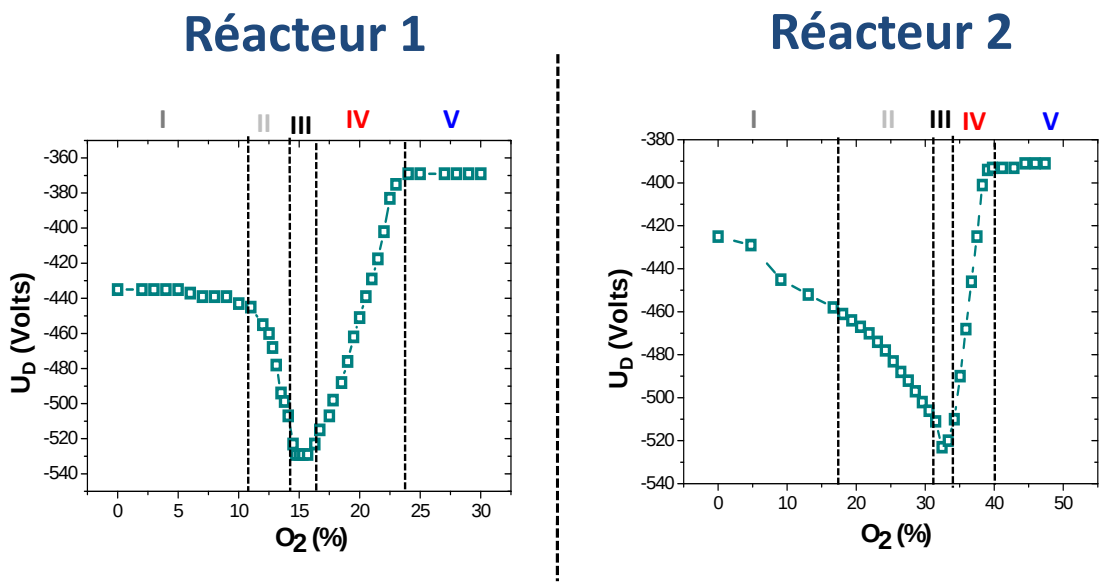


Figure F.1: Comparaison de l'évolution de la tension de décharge en milieu Ar/O_2 avec les réacteurs 1 et 2.

F.1.2. Mélange Ar/N_2

La Figure F.2 présente l'évolution de la vitesse de dépôt et de la tension de décharge en fonction de la pression partielle en azote. Comme nous pouvons le constater, le comportement des deux paramètres (vitesse et tension) sont très similaires en fonction des deux réacteurs. On peut noter que la vitesse de dépôt dans le réacteur 2 est environ deux fois plus faible par comparaison avec le réacteur 1. Cette diminution peut provenir d'une augmentation de la distance cible-substrat. On distingue trois régimes de décharges numérotés par des lettres romaines I à III. Comme précédemment, le régime d'empoisonnement est obtenu pour une pression partielle plus élevée par comparaison avec le réacteur 1.

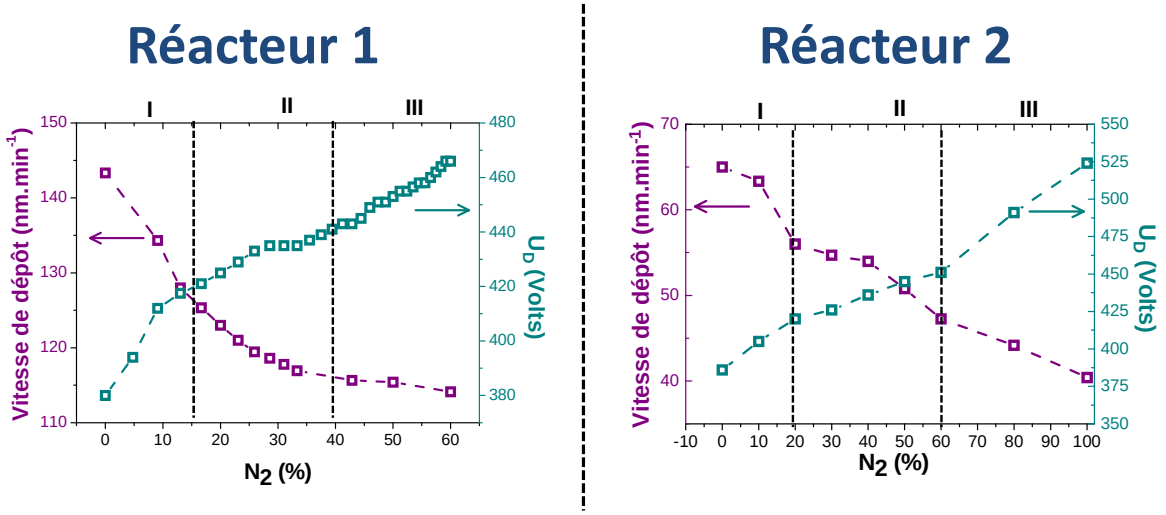


Figure F.2 : Comparaison de l'évolution de la tension de décharge et de la vitesse de dépôt en milieu Ar/N_2 avec les réacteurs 1 et 2.

L'analyse par diffraction des rayons X des différents revêtements est présentée sur la Figure F.3. Sans introduction d'azote, le dépôt de nickel cristallise selon deux orientations

différentes (111) et (200) selon la fiche standard JCPDS : 04-0850. Pour 20 % d'azote, on remarque la présence d'un épaulement attribué à la phase de Ni_4N. Or, dans les mêmes conditions de décharge, pour le réacteur 1, le revêtement est encore dans un état nickel déformé. A 40 % d'azote, la phase Ni_3N apparaît et coexiste avec celle du nickel et du Ni_4N. Au-delà, le Ni_3N est fortement texturé et cristallisé sans autre forme de nickel (Ni et Ni_4N disparaissent). Or, rappelons que selon la littérature la phase NiN_x est considérée comme métastable et donc très difficile à obtenir par pulvérisation magnétron (voir diagramme réacteur 1) dans des conditions standard de dépôt. En outre, il s'avère que ce dépôt contient un taux d'oxygène très élevé (25 % en surface par XPS). Nous ne savons toujours pas l'origine de cet apport en oxygène. Ce résultat pourrait confirmer l'hypothèse d'une stabilisation de la phase par introduction d'oxygène.

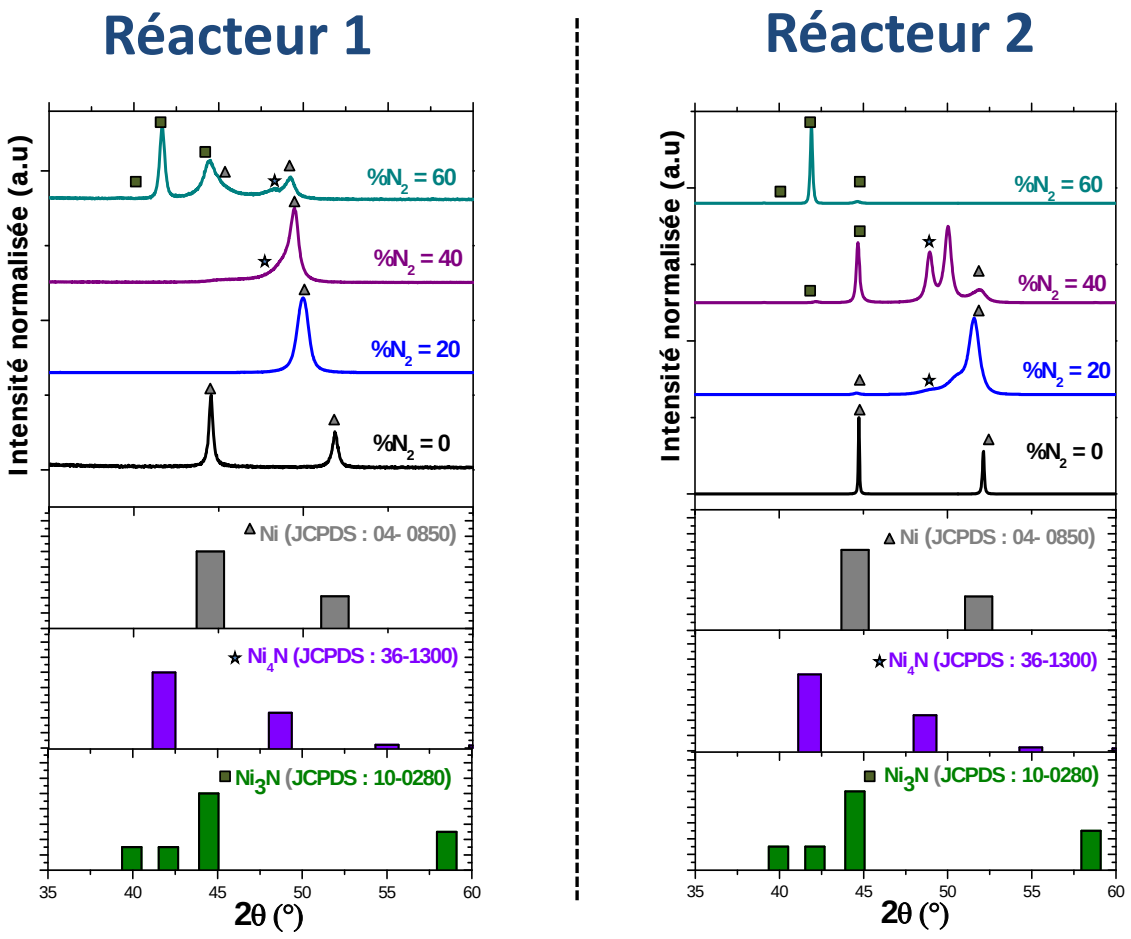


Figure F.3 : Diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la pression partielle en azote pour les réacteurs 1 et 2.

La Figure F.4 présente la morphologie des revêtements élaborés à 0, 30 et 60 % en azote. Sans azote, la morphologie est dense et dépourvue de colonne, typique d'un revêtement métallique à base de nickel. Au-delà de 10 % d'azote, les revêtements sont caractérisés par l'apparition de colonnes très fines et par un aspect dense et compact. Cette morphologie est caractéristique d'une phase nitrurée. On peut remarquer que les tendances observées dans le réacteur 2 sont très similaires à celle du réacteur 1.

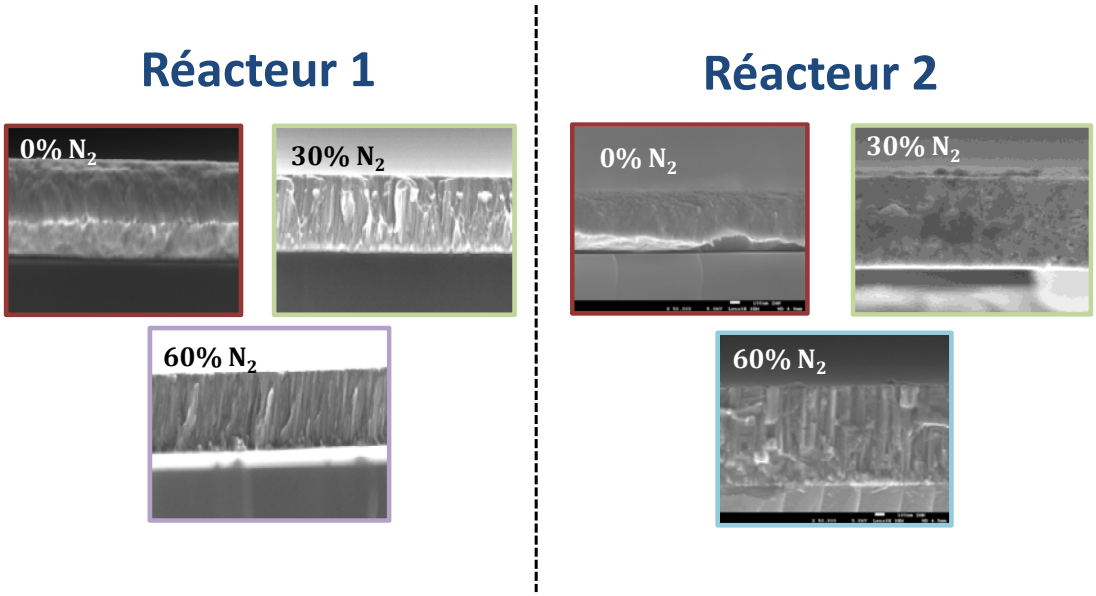


Figure F.4 : Morphologie des revêtements en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux.

Enfin, la Figure F.5 présente l'évolution de la résistivité en fonction de la pression partielle en azote. On observe une élévation de la résistivité avec la pression partielle en azote. Celle-ci semble se stabiliser lorsque la phase Ni_3N apparaît soit au-delà de 60 % d'azote. Ce comportement est similaire avec le réacteur 1 mais avec une pression partielle en azote plus faible, autour de 40 % d'azote. Notons que nous retrouvons une valeur de résistivité très proche (100 µΩ cm) par comparaison avec le réacteur 1.

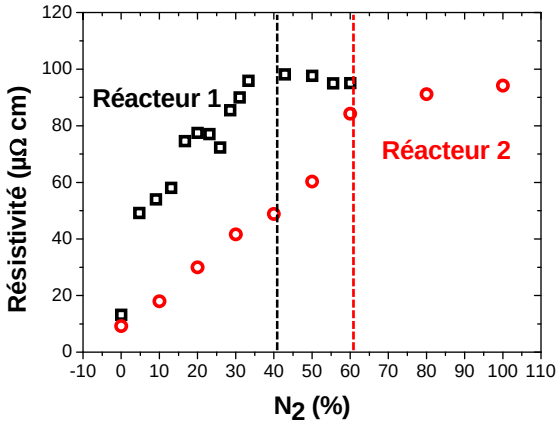


Figure F.5 : Variation de la résistivité en fonction de la pression partielle en azote.

En conclusion, cette première étude a démontré que les points de fonctionnement extraits des chapitres V et VI à partir d'une cible de nickel peuvent être aisément transférés sur un autre réacteur. Il est donc possible de sélectionner précisément les revêtements fonctionnels à base d'oxyde et de nitrure en fonction des propriétés recherchées. Dans le cas d'un mélange Ar/N_2, le point de fonctionnement a été sélectionné à 60 % d'azote de manière similaire au réacteur 1. Dans ces conditions, les propriétés structurales et morphologiques sont très similaires d'un réacteur à l'autre.

F.2. Cible frittée $Ni_{1-x}Si_x$ (X = 15 %)

F.2.1. Mélange Ar/O_2

La courbe d'oxydation d'une cible frittée NiSi est présentée sur la Figure F.6. De manière analogue à la cible de nickel, elle se compose de plusieurs états différents du processus de pulvérisation. Les différents points autour de 3 à 5 % d'oxygène correspondent aux oscillations de tension relevées. A partir de cette courbe, nous avons sélectionné quatre conditions: 5, 12, 17 et 23 %.

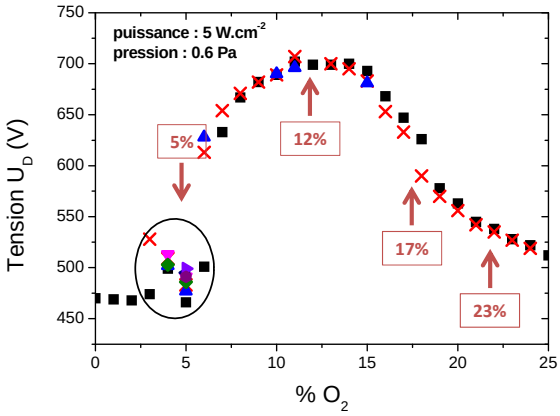


Figure F.6 : Courbe d'oxydation d'une cible frittée NiSi.

Les mesures électriques ont révélé que le NiSiO à 5 % d'oxygène est un revêtement conducteur ($8{,}9.10^{-3}$ Ω cm). Au-delà, les couches sont isolantes (12 à 23 %) et transparentes (identique au NiO stœchiométrique). L'analyse par diffraction des rayons X a révélé la présence d'une phase NiO au-delà de 5 % d'oxygène. La Figure F.7 présente la morphologie des quatre revêtements élaborés dans différentes conditions réactives. La morphologie des revêtements évolue d'un aspect granulaire à faible pourcentage d'oxygène (5 %) vers une morphologie colonnaire mais compact (de manière similaire à l'étude avec une cible de nickel).

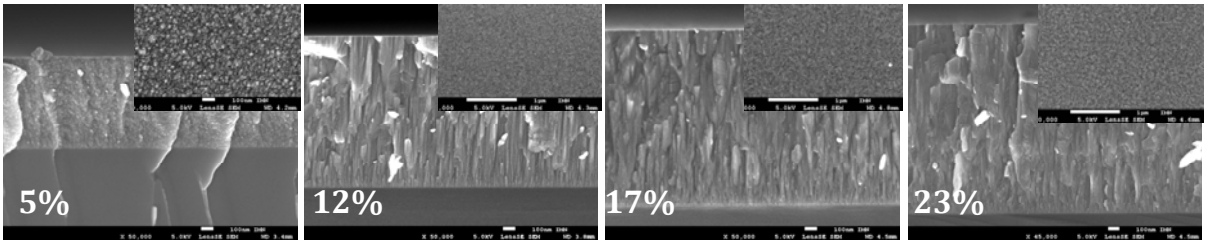


Figure F.7 : Evolution de la morphologie des revêtements NiSi en fonction de la pression partielle en oxygène.

En fonction de ces propriétés et d'après les conclusions de l'étude sur une cible de nickel, nous avons sélectionné la condition à 12 % d'oxygène. Cette condition possède les propriétés adéquates pour être intercalée dans une multicouche de NiSi/NiSiN.

F.2.2. Mélange Ar/N_2

La Figure F.8 présente le diagramme de diffraction des rayons X de revêtement élaborés avec une cible fritté de NiSi en fonction de la pression partielle en azote.

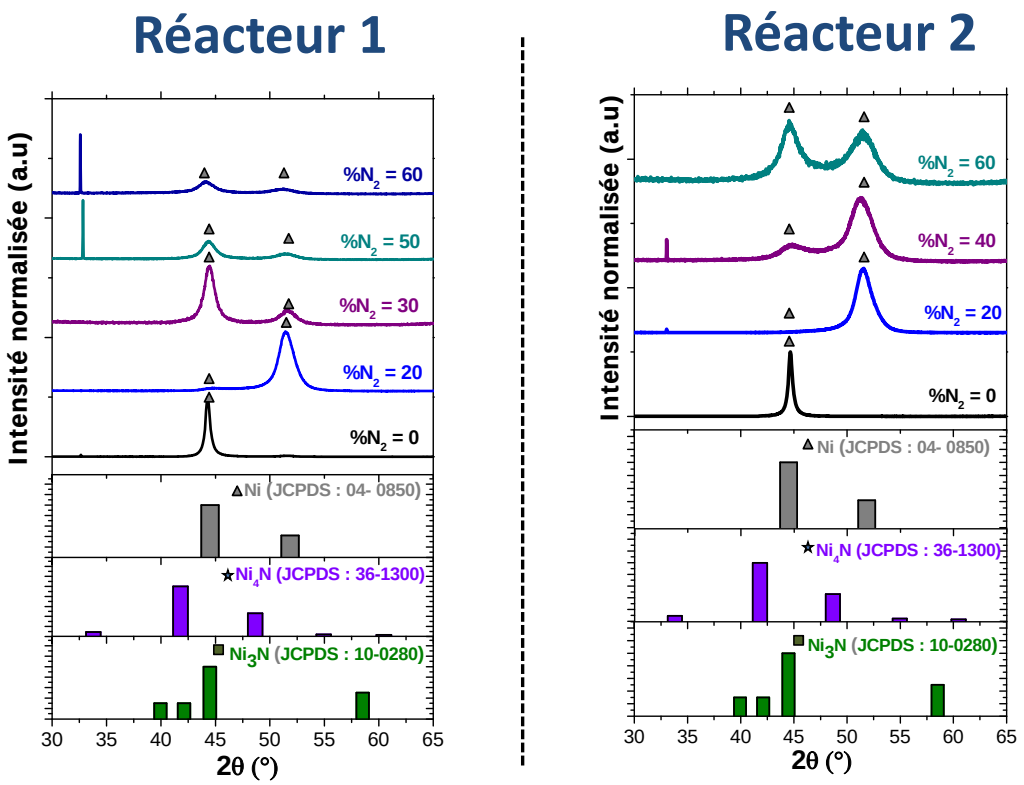


Figure F.8 : Diagrammes de diffraction des rayons X en fonction de la pression partielle en azote pour les réacteurs 1 et 2.

De manière analogue au réacteur 1, la structure nanocomposite est obtenue par un pourcentage d'azote au-delà de 30 %. Celle-ci est caractérisée par une diminution du nombre de domaines cristallins, de la taille des cristallites et d'une phase cristallines de nickel quelle que soit le pourcentage d'azote introduit.

De manière analogue à la cible de nickel, les conditions de dépôt obtenues avec une cible frittée de NiSi (15 % de silicium) ont été transférées sur le réacteur 2. Les évolutions structurales du matériau sont similaires à celles obtenues au sein du réacteur 1.

Annexe G : Clichés vieillissement accéléré

G.1. Cible de nickel pure

G.1.1. Avec polissage mécanique

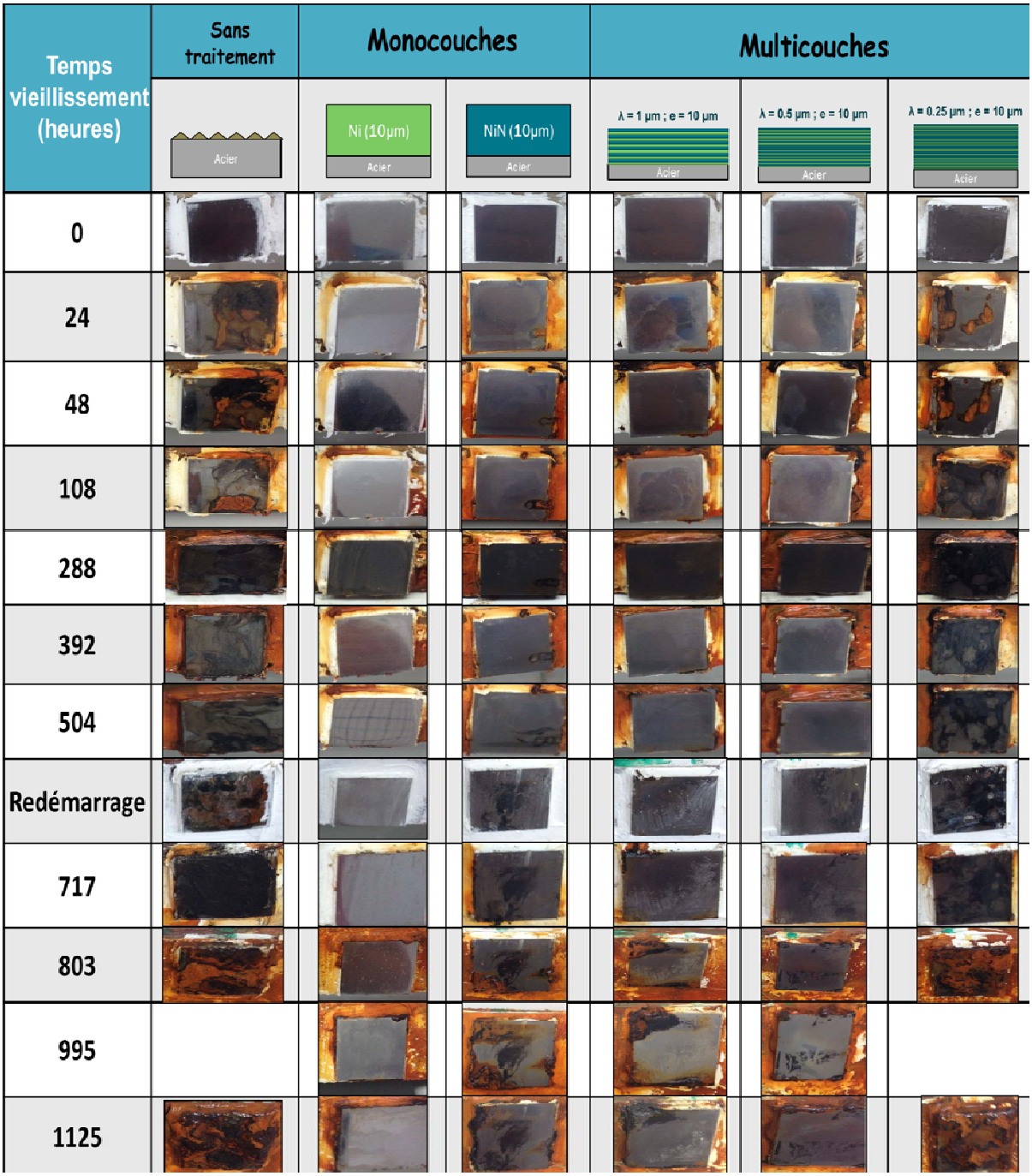


Figure G.1: Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et polis avec une cible de nickel après 1165 heures de brouillard salin.

G.1.2. Sans polissage mécanique

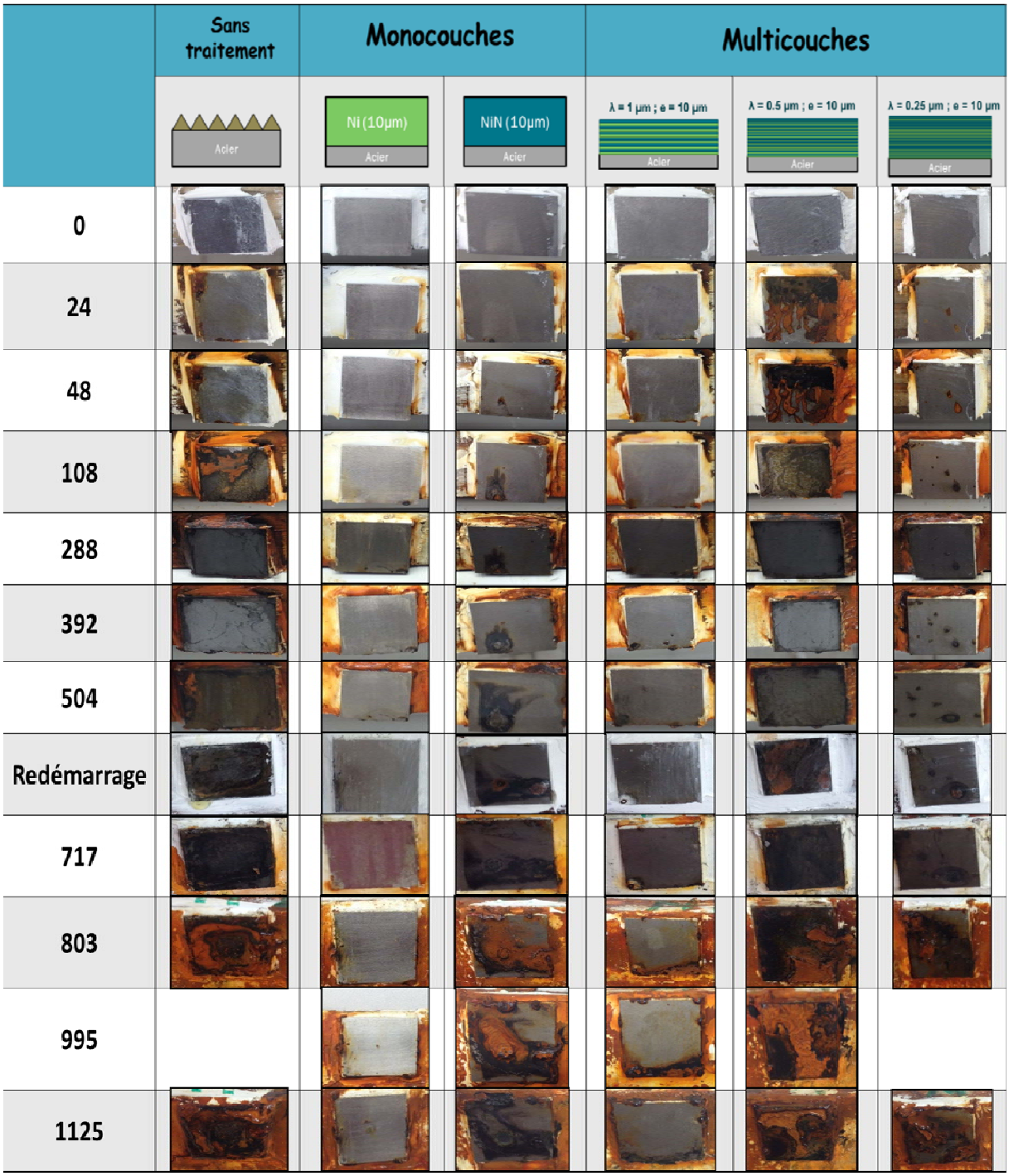


Figure G.2 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et non polis avec une cible de nickel après 1165 heures de brouillard salin.

G.2. Cible de nickel frittée NiSi

G.2.1. Avec polissage mécanique

Temps vieillissement (heures)	Monocouches		Bi-couche
	NiSi (10µm) / Acier	NiSiN (10µm) / Acier	NiSiN (8µm) / NiSi (2µm) / Acier
3			
24			
48			
98			
218 (Redémarrage)			
381			
456			
528			

Figure G.3 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations monocouches et bicouche après 528 heures de brouillard salin.

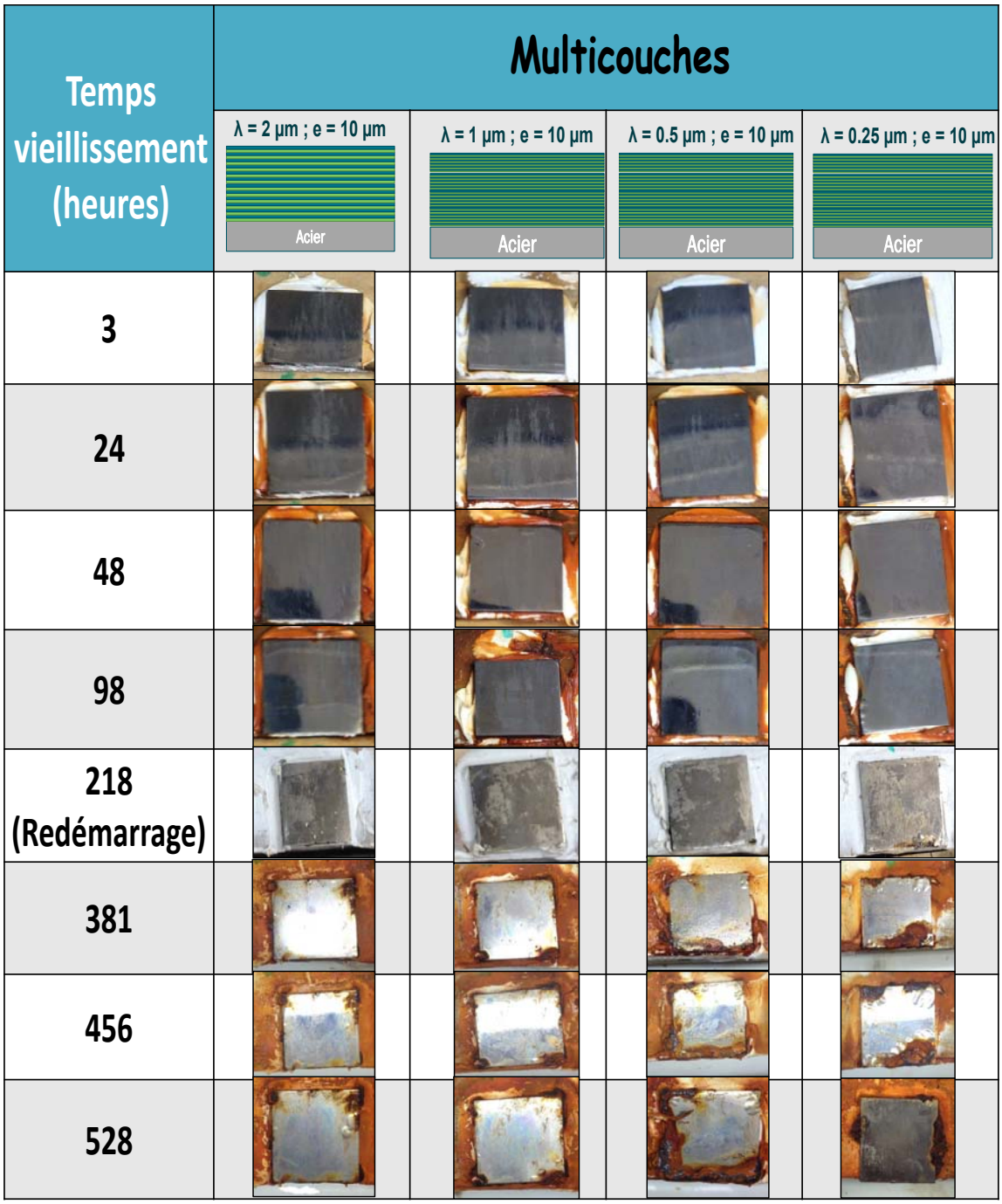


Figure G.4 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations multicouches après 528 heures de brouillard salin.

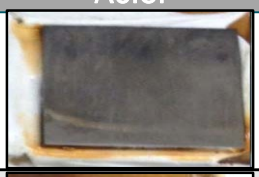
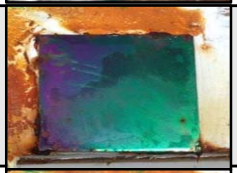
Temps vieillissement (heures)	NiSi : NiSiN : NiSiO	
	(500/500/250)*8+500/500	(500/500)*2+250)*4+(500/500)*2
	Acier	Acier
3		
24		
48		
98		
218 (Redémarrage)		
381		
456		
528		

Figure G.5 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations multicouches intercalées avec des couches d'oxydes après 528 heures de brouillard salin.

G.2.2. Sans polissage mécanique

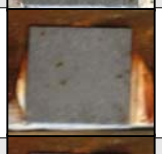
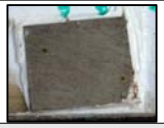
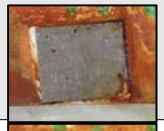
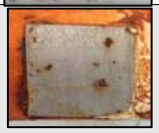
Temps vieillissement (heures)	Monocouches		Bi-couche
	NiSi (10µm) / Acier	NiSiN (10µm) / Acier	NiSiN (8µm) / NiSi (2µm) / Acier
3			
24			
48			
98			
218 (Redémarrage)			
381			
456			
528			

Figure G.6 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et non polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations monocouches et bicouche après 528 heures de brouillard salin.

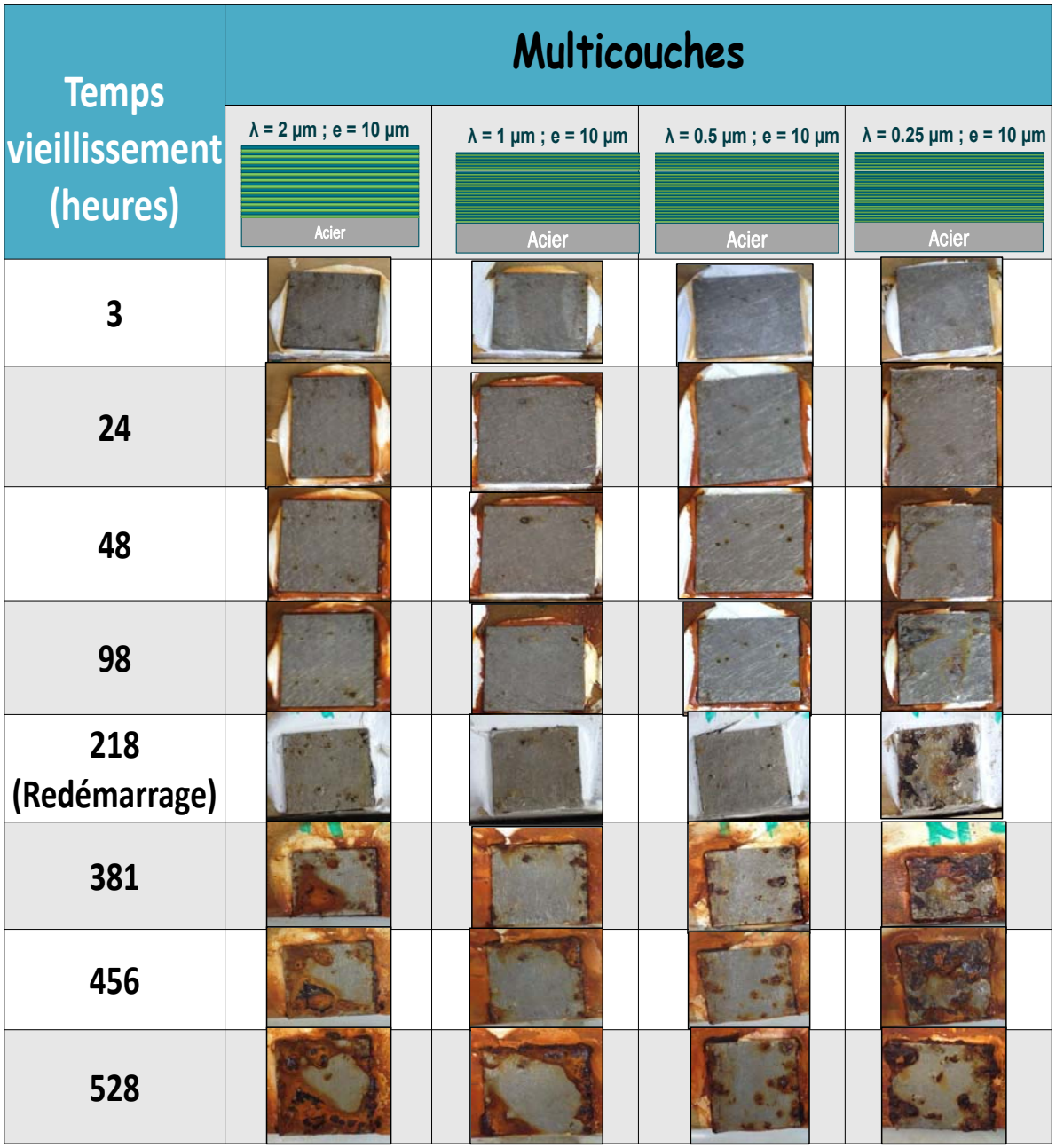


Figure G.7 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et non polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations multicouches après 528 heures de brouillard salin.

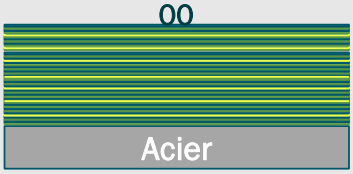
Temps vieillissement (heures)	NiSi : NiSiN : NiSiO	
	(500/500/250)*8+500/500  Acier	(500/500)*2+250)*4+(500/500)*2 Acier
3		
24		
48		
98		
218 (Redémarrage)		
381		
456		
528		

Figure G.8 : Tableau recensant l'aspect visuel des éprouvettes traitées et non polis avec une cible frittée de NiSi par des configurations multicouches intercalées avec des couches d'oxydes après 528 heures de brouillard salin.

l'université nantes angers le mans
PÔLE DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

UNIVERSITÉ DE NANTES

Thèse de Doctorat

Julien KERAUDY

Synthèse de couches minces à base de nickel par pulvérisation réactive DC et HiPIMS pour des applications contre la corrosion atmosphérique

Synthesis of nickel thin films by reactive HiPIMS and DC sputtering for applications against atmospheric corrosion

Résumé

Le but de cette thèse, réalisée dans le cadre du projet IRT COMIDAC (COuches MInces Dures et AntiCorrosion), est de trouver une alternative aux traitements de surface électrochimiques dont les dangers pour l'homme et l'environnement est désormais avérés (REACH). Le choix s'est porté sur l'utilisation d'un procédé de dépôt par voie sèche (pulvérisation magnétron) et sur l'élaboration de revêtements, multifonctionnels (oxydes, nitrures et nanocomposites), barrière à la corrosion, à base de nickel. La mise en forme de tels revêtements sur une surface en acier impose deux critères : (1) une surface dépourvue de défauts et (2) un revêtement barrière capable de limiter la diffusion des espèces corrosives vers l'acier. Le travail de thèse s'est donc orienté sur la mise en place d'un traitement « tout-en-un » capable de réaliser *in-situ* l'étape de préparation de surface et de mise en forme du revêtement. Pour cela, un procédé hybride HiPIMS-DC a été utilisé. L'analyse du plasma HiPIMS par spectrométrie de masse et émission optiques résolues en temps nous a permis de déterminer des conditions optimales à la préparation de surface par bombardement d'ions métalliques : implantation et réalisation d'une couche d'accroche conforme. Ensuite, nous avons mis au point un large éventail de revêtements capable de répondre au cahier des charges. Quatre configurations ont été retenues : (1) monocouche, (2) bicouche, (3) multicouches et (4) multicouches avec couche diélectrique intercalée. Ces résultats montrent que le traitement de surface développé au cours de cette thèse est très prometteur et peut être un sérieux candidat comme procédé de remplacement aux méthodes actuelles.

Mots clés

Revêtement base nickel ; Pulvérisation magnétron ; HiPIMS ; Corrosion atmosphérique ; Multicouches

Abstract

The purpose of this thesis, conducted as part of the project IRT COMIDAC (COuches MInces Dures et AntiCorrosion), is to find an effective alternative to electrochemical surface treatments which are well-known to be hazard for humans and the environment (REACH). For this work, it has been chosen to use vacuum deposition method (magnetron sputtering) in order to elaborate multifunctional (oxides, nitrides and nanocomposites), corrosion barrier nickel thin films. The shaping of such coatings on a steel surface imposes two criteria: (1) a surface defect-free and (2) a barrier coating capable of limiting the diffusion of corrosive species to the steel. The purpose of this work has therefore focused on the development of a treatment "all-in-one" enable to carrying out *in-situ* surface preparation step and forming the coating. For this, a hybrid process HIPIMS-DC was used. Analysis of HIPIMS plasma by time-resolved mass spectrometry and optical emission has allowed us to determine the optimal conditions to prepare the surface by ion bombardment, composed by metallic ions: ion implantation and compliant metal interfacial layer. Then, we have developed a wide range of coatings enable to reach the technical specifications. Four patterns were identified: (1) monolayer (2) bilayer, (3) multilayer and (4) multilayer with dielectric layer interposed. These results show that the surface treatment developed during this thesis is very promising and could be a serious candidate as an alternative method to the current methods.

Key Words

Nickel thin films ; Magnetron sputtering ; HiPIMS ; Atmospheric corrosion ; Multilayers

L'Université Nantes Angers Le Mans