

N° d'ordre :.....

THESE

présentée

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

École doctorale : **Matériaux –Structure - Mécanique**

Spécialité : **Science et Génie des Matériaux**

Par Mlle **Aurélia DOUARD**

DÉPÔT DE CARBURES, NITRURES ET MULTICOUCHES NANOSTRUCTURÉES
À BASE DE CHROME SOUS PRESSION ATMOSPHÉRIQUE PAR DLI-MOCVD
NOUVEAUX PROCÉDÉS ET POTENTIALITÉS DE CES REVÊTEMENTS MÉTALLURGIQUES

Soutenue le 11 Juillet 2006 devant le jury composé de :

M. ANDRIEU Eric	Professeur INPT	Président
Mme BAUER-GROSSE Elizabeth	Professeur INPL	Rapporteur
M. BERNARD Claude	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
M. CHOQUET Patrick	Ingénieur Arcelor-Liège	Membre
M. SCHUSTER Frédéric	Ingénieur CEA	Membre
M. MAURY Francis	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse

Remerciements

Ces quelques mots sont dédiés à tous ceux et celles qui ont participé à ce travail de thèse, qu'ils soient impliqués directement ou malgré eux.... La rédaction de ces remerciements est particulière puisqu'elle n'a pu avoir lieu que quelques mois après la soutenance. La spirale infernale de la recherche industrielle a déjà commencé.

Tout d'abord, je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit, Elisabeth Bauer-Gross du Laboratoire de Science et Génie des Surface de l'Ecole des Mines de Nancy, et Claude Bernard, du Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie des Surfaces de Grenoble. Je leur suis reconnaissante de leurs remarques pertinentes et de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Je les remercie particulièrement pour leur compréhension quant aux délais raccourcis par mon embauche précipitée au sein de Ugine & ALZ - groupe Arcelor.

Je remercie tout particulièrement Eric Andrieu d'avoir présidé le jury lors de la soutenance. C'est un peu grâce à l'intérêt de ses cours et son expertise dans le domaine des matériaux que je me suis orientée dans cette voie. Je le remercie également pour ses encouragements et sa bonne humeur communicante.

Merci également à Frédéric Schuster, membre de la Direction des Matériaux du CEA, qui est à l'origine du projet de ma thèse dans le contrat Diadème. Je remercie également Patrick Choquet, ingénieur d'Arcelor Innovation, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et surtout pour son œil critique.

Je remercie également Francis Chassagne, mon chef de service chez U&A qui a fait spécialement le déplacement pour assister à ma soutenance.

J'aimerais par ces quelques mots exprimer ma profonde reconnaissance envers Francis Maury, directeur du CIRIMAT mais aussi mon directeur de thèse. Malgré la charge de travail lui incombant, je le remercie pour sa grande disponibilité et la confiance qu'il m'a accordée pour mener ce travail à bien. Je le remercie également de m'avoir permise de participer à deux communications internationales et de m'avoir fait confiance dans le processus d'innovation de ce travail.

Je voudrais surtout remercier les personnes qui m'ont fait profiter de leurs expertises concernant les techniques d'analyses et de caractérisations : Djar Oqab pour le MEB et MEB-FEG, Claude Armand pour le SIMS, Philippe de Parseval pour la microsonde de Castaing, François Senocq pour la DRX, Vincent Baylac pour l'interférométrie optique, Hervé Glénat et Marcel Nadal pour la nanoindentation, Marie-Christine Laffont pour le MET, Jean-Pierre Bonino pour la tribologie, Nadine Pébère pour la corrosion.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé au projet Diadème.

Les quelques lignes qui suivent ne suffiront pas à remercier mes collègues et amis avec qui j'ai partagé mon temps au laboratoire, mais aussi beaucoup de mon temps libre.

Je remercie Diane Samelor pour sa gentillesse, sa disponibilité et sa générosité, mais aussi pour l'amitié qu'elle me porte.

Mes remerciements vont à notre technicien de choc : Daniel Sadowski. Au bon souvenir des lundis rock and roll, des pannes de courant, mais aussi de notre apprentissage en commun, des clés VCR perdues, des brides ou boulons indévissables, de la ligne d'ammoniac perdue...

Je remercie Dan Duminica, qui m'a inculqué sa passion de la pyrométrie et avec qui j'ai apprécié de collaborer. Maintenant, nous faisons partie du même groupe et nous n'avons pas fini de nous rencontrer lors de réunions !

Je remercie évidemment Mathieu Delmas pour avoir écouté patiemment aussi bien mes coups de que mes frasques. Bien qu'étant radicalement opposés, une amitié forte est née entre nous et restera. Je lui suis reconnaissant de m'avoir poussée jusqu'à mes limites mentales sur un rocher glissant au dessus d'un torrent à 5 mètres en contrebas.

Je remercie Magda Sovar, Christos Sarantopoulos et Christos Christoglou pour m'avoir tenu compagnie lors des expériences de dépôt. Mes pensées vont à Urmila qui est devenue une amie chère lors de nos conversations animées autour d'un thé.

Je n'oublie pas ceux qui ont partagé ma vie palpitante hors du laboratoire : ma famille pour qui je suis un peu un OVNI, ma grand-mère Angèle qui doit être très fière de moi de là-haut, ma grand-mère Marie qui m'a toujours comprise et soutenue. Mes remerciements vont à mon papa et ma maman, qui ne m'ont jamais empêché de poursuivre mes études, qui m'ont toujours soutenu financièrement et moralement, et qui sont maintenant très fiers de moi.

Enfin, je remercie de tout mon cœur le parachutiste de ma vie : Nicolas.

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1	Design des revêtements durs.....	5
1.1.	Les revêtements durs actuellement employés	5
1.2.	Les revêtements durs de demain	6
1.2.1.	Intérêt des revêtements nanostructurés	6
1.2.2.	Revêtements multicouches.....	7
i	<i>Multicouches isostructurales</i>	8
ii	<i>Multicouches non-isostructurales</i>	9
2	Les revêtements métallurgiques à base de chrome.....	11
2.1.	Les revêtements monocouches à base de chrome	11
2.1.1.	Revêtements de chrome métallique	11
2.1.2.	Carbures, nitrures et carbonitrures de chrome	12
2.2.	Les revêtements multicouches à base de chrome.....	16
2.2.1.	Multicouches associant les composés du chrome à ceux d'un autre métal de transition	16
2.2.2.	Multicouches tout à base de chrome	16
i	<i>Propriétés mécaniques</i>	20
ii	<i>Propriétés tribologiques</i>	20
3	Procédés d'élaboration des revêtements durs à base de chrome.....	23
3.1.	Les procédés de dépôt en bain	24
3.2.	Les procédés par voie sèche.....	24
3.2.1.	Procédés CVD haute température	24
3.2.2.	Procédés PVD	25
3.2.3.	Procédés MOCVD	26
4	Conclusion de la synthèse bibliographique	26

Chapitre II : Procédé DLI-MOCVD et solutions injectables

1	Procédé DLI-MOCVD	31
1.1.	Motivations	31
1.2.	Etat de l'art des techniques DLI-CVD	31
1.3.	Description technique	33
1.3.1.	Procédé MOCVD atmosphérique « classique ».....	34
1.3.2.	Procédé DLI-MOCVD.....	35
2	Solutions injectables	38
2.1.	Critères de sélection.....	38
2.1.1.	Précurseurs organométalliques de chrome.....	38
i	<i>Le précurseur Cr(CO)₆</i>	39
ii	<i>Le précurseur bis(benzène)chrome</i>	39
2.1.2.	Solvant	40
2.2.	Caractéristiques des solutions injectables	42
2.2.1.	Détermination des concentrations à saturation	42
2.2.2.	Réactivité et stabilité des solutions injectables à base de BBC.....	45
2.3.	Alternative aux solvants organiques : les fluides supercritiques	46
2.3.1.	Intérêt des fluides supercritiques.....	46
2.3.2.	Etat de l'art de la CVD supercritique.....	47
2.3.3.	Détermination de concentrations en milieu supercritique	48

2.3.4. Réactivité du CO ₂ en conditions de dépôt.....	49
--	----

Chapitre III: MOCVD et DLI-MOCVD à partir de Cr(CO)₆

1 Introduction.....	51
1.1. MOCVD à partir de Cr(CO) ₆	51
1.2. Oxycarbures et oxynitrides de chrome.....	51
1.2.1. Aspect Thermodynamique	51
1.2.2. Oxycarbures de chrome CrC _x O _y	52
1.2.3. Oxynitrides de chrome CrN _x O _y	52
2 MOCVD à partir de Cr(CO)₆.....	54
2.1. Détails expérimentaux.....	54
2.2. Caractérisations chimiques et structurales	55
2.2.1. Dépôt sous atmosphère N ₂	55
2.2.2. Dépôt sous atmosphère H ₂	59
2.2.3. Dépôt sous atmosphère NH ₃	61
2.3. Stabilité thermique des revêtements.....	63
2.3.1. Revêtements d'oxycarbures de chrome.....	64
2.3.2. Revêtements d'oxynitrides de chrome	64
3 DLI-MOCVD à partir de Cr(CO)₆.....	65
3.1. Détails expérimentaux.....	65
3.2. Caractérisations des revêtements	66
3.2.1. Croissance à partir de Cr(CO) ₆ en solution dans le THF	66
3.2.2. Croissance à partir de Cr(CO) ₆ en solution dans le toluène	67
3.2.3. Croissance à partir d'une solution de Cr(CO) ₆ dans le toluène en présence de NH ₃	71
3.3. Effet du solvant	73
4 Propriétés mécaniques et tenue à la corrosion (préliminaires).....	75
4.1. Nanoindentation	75
4.1.1. Revêtements d'oxycarbures de chrome CrC _x O _y	75
4.1.2. Revêtements MOCVD CrN _x O _y et DLI-MOCVD CrN _x O _y C _z	76
4.2. Tests de rayure	77
4.2.1. Revêtements CrC _x O _y	77
4.2.2. Revêtements MOCVD CrN _x O _y	79
4.3. Tenue à la corrosion en milieu NaCl.....	80
4.3.1. Tests potentiométriques	80
4.3.2. Observations des échantillons après polarisation	82
4.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique	84
5 Conclusion du chapitre III.....	86

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

1 Généralités sur l'approche thermodynamique	91
1.1. Principes de la modélisation thermodynamique.....	91
1.2. Intérêts et inconvénients.....	91
2 Calculs de simulation thermodynamique	93
2.1. Objectifs	93
2.1.1. Système Cr-C-H : BBC + Ar (avec ou sans solvant)	94
2.1.2. Système chimique Cr-C-N-H : BBC+N ₂ (ou Ar) + NH ₃ (avec ou sans solvant)	94

2.2.	Constitution de la base de données	95
2.3.	Conditions des calculs	96
3	Système chimique Cr-C-H	97
3.1.	Système Cr-C-H sans solvant	97
3.1.1.	BBC en atmosphère gazeuse neutre d'argon Ar	98
3.1.2.	BBC en atmosphère gazeuse d'H ₂	98
	<i>i Influence de la fraction molaire en BBC.....</i>	<i>98</i>
	<i>ii Effet du rapport molaire H₂/BBC en phase gazeuse sous 1 atm à 450 et 550°C</i>	<i>99</i>
3.2.	Système Cr-C-H avec solvant.....	99
3.2.1.	Effet de la pression totale.....	99
3.2.2.	Effet de la température.....	102
3.2.3.	Effet de l'hydrogène ajouté comme gaz réactif	103
3.2.4.	Effet de la nature du solvant	105
3.3.	Conclusion	106
4	Système chimique Cr-C-N-H.....	107
4.1.	Choix du gaz de dilution	107
4.2.	Effets de la prise en compte de grandeurs thermodynamiques du BBC réalistes et de données du diagramme Cr-C-N (mieux optimisées).....	107
4.3.	Effets des paramètres CVD en présence ou non de solvant.....	111
4.3.1.	Effet de la pression totale.....	111
4.3.2.	Effet de la température avec et sans solvant	112
4.3.3.	Effet du rapport molaire NH ₃ /BBC.....	115
4.3.4.	Effet de la nature du solvant	116
4.3.5.	Remplacement de N ₂ par H ₂ comme atmosphère gazeuse.....	117
4.4.	Diagrammes de dépôt	118
4.5.	Conclusion	119
5	Système chimique Cr-C-H-Cl.....	120
6	Récapitulatif des résultats de la simulation.....	124

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

1	Revêtements monocouches par DLI-MOCVD.....	127
1.1.	Détails expérimentaux	127
1.2.	Caractérisations des revêtements	129
1.2.1.	Cas des revêtements Cr-C.....	129
1.2.2.	Cas des revêtements Cr(C).....	133
1.2.3.	Cas des revêtements CrN.....	138
2	Revêtements multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD	141
2.1.	Choix de la nanostructuration et procédure expérimentale.....	141
2.2.	Caractérisations des revêtements multicouches CrN/Cr-C.....	143
2.2.1.	Microscopie à balayage MEB.....	143
2.2.2.	Spectroscopie de masses en ions secondaires (SIMS)	145
2.2.3.	DRX des revêtements multicouches CrN/Cr-C	149
2.2.4.	Analyses EPMA.....	151
2.2.5.	Microscopie électronique en transmission.....	152
2.3.	Stabilité thermique	155

Chapitre VI : Fonctionnalités des revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N

1	Introduction.....	159
2	Duretés, modules d'Young et états de contraintes	159
2.1.	Résultats	159
2.2.	Revêtements monocouches	161
2.3.	Revêtements multicouches CrN/Cr-C.....	163
3	Tests de rayure.....	164
3.1.	Revêtements monocouches Cr-C	164
3.2.	Revêtements monocouches Cr(C).....	167
3.3.	Revêtements monocouches CrN	168
3.4.	Revêtements multicouches CrN/Cr-C.....	169
3.5.	Conclusion	171
4	Tests de frottement pion/disque.....	173
4.1.	Acier SS304L nu.....	174
4.2.	Revêtements monocouches	175
4.2.1.	Pastille SS304L revêtue de Cr-C.....	175
4.2.2.	Pastille SS304L revêtue de CrN.....	176
4.3.	Revêtements multicouches.....	178
4.4.	Conclusion	180
5	Tests préliminaires de corrosion.....	182
5.1.	Revêtements monocouches Cr-C et CrN	182
5.1.1.	Tests potentiométriques	182
5.1.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	184
5.1.3.	Observations des échantillons après polarisation	185
5.2.	Revêtements monocouches Cr(C).....	186
5.3.	Conclusion	187
6	Conclusion du chapitre VI	188

Conclusions générales et perspectives

Annexe 1: Techniques expérimentales

Annexe 2 : Suivi *in situ* de la croissance par pyrométrie IR

Annexe 3 : Débits des procédés MOCVD et DLI-MOCVD

Références bibliographiques

Introduction

Introduction

Les besoins actuels des industries de la mécanique sont grandissants en terme de matériaux résistants dans des conditions sévères d'utilisation. Pour exemple, les problèmes d'usure entraînent des arrêts machine et des coûts de réparation et de remplacement de pièces non négligeables. Pour pallier ce type de problèmes, la solution trouvée est de revêtir la pièce servant de support par un matériau de faible épaisseur, de quelques microns.

Par cette combinaison, de nouveaux couples d'usure plus performants sont créés avec la pièce antagoniste. Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des pièces métalliques servant de support et opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et ou de corrosion, mais aussi d'augmenter les cadences de production. Les matériaux en couche minces sélectionnés doivent présenter des propriétés exacerbées par rapport à la pièce métallique à recouvrir. Souvent, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures à la pièce support et sont donc qualifiés de « revêtements durs ». Typiquement, les revêtements durs recouvrent des pièces outil, comme des outils de coupe, de mise en forme, de fraisage, d'emboutissage ou bien des moules pour la coulée d'objets en aluminium ou en plastique, des roulements, des engrenages, etc.

Certains facteurs importants doivent être considérés pour que la combinaison support-revêtement soit efficace, comme les performances mécaniques de l'ensemble (accrochage, cohésion, dureté élevée et bas coefficient de friction de la couche). La stabilité thermique des revêtements employés peut être requise, le contact de deux pièces pouvant générer localement des élévations de température importantes. Enfin, les revêtements pourront présenter une bonne tenue à la corrosion suivant les sollicitations physico-chimiques imposées par le milieu d'utilisation de la pièce outil.

Les revêtements durs à base de nitrures et carbures de titane, très largement utilisés, ont atteint leurs limites de développement. Le chrome dur électrolytique, très employé lui aussi, doit être remplacé, à l'heure où les procédés de traitement en bain sont décriés. Il reste donc d'autres associations procédé/matériaux à développer, que ce soit pour le traitement d'aciers plats ou de pièces outil évoquées ci-dessus. Au cours de ces dix dernières années, des revêtements nanostructurés, sous forme d'une succession de couches nanométriques, ont été mis au point. Cette structure originale composite confère aux dépôts, d'une part des propriétés mécaniques (dureté, ténacité, résistance à l'usure) bien supérieures à celles de chacun des matériaux qui la constituent, et d'autre part de combiner les propriétés caractéristiques de chacun des matériaux. Ces revêtements nanostructurés agencés en multicouches sont jusqu'ici déposés par des méthodes physiques de dépôt (PVD : Physical Vapor Deposition). Ces techniques PVD sont limitantes du point de vue de la forme des objets à recouvrir, du pouvoir de recouvrement et de

Introduction

la variété de nature des dépôts. Ces procédés PVD fonctionnent surtout en batch, entraînant une faible productivité et ne permettent pas le traitement en ligne de produit plat. Des architectures en ligne existent dans le traitement des verres mais ne sont quasiment pas employées en production dans le domaine des revêtements métallurgiques.

Au-delà des facteurs liés à la performance des revêtements métallurgiques et des couples support-revêtement considérés, les facteurs socio-économiques sont à prendre en compte, liés au coût de revient de la pièce revêtue par rapport à l'application visée, mais aussi à la pollution générée par procédés de traitement de surface. Des revêtements très performants peuvent rester au stade R&D puisque les procédés associés et/ou leur coût de revient empêchent leur développement au-delà du stade pilote et leurs applications réelles en production. D'après une étude datant de fin novembre 2005, concernant les voies de l'innovation compétitive pour un développement durable dans les métiers de la métallurgie (Nodal consultants), les procédés de dépôt pour pièces mécaniques ont été retenus parmi les 8 thèmes prometteurs et les procédés propres de traitement de surface en ligne parmi les 9 thèmes stratégiques pour répondre au couple besoin/marché.

C'est dans cette optique d'émergence et de développement de nouvelles associations procédé/matériaux que s'inscrit ce travail de thèse mené au Centre Interuniversitaire de Recherche en Ingénierie des MATériaux de Toulouse (CIRIMAT). Depuis 2003, le CIRIMAT est engagé dans le projet national DIADEME (Dispositif d'Injection d'Aérosol dédiés à l'Elaboration de Matériaux Emergents). Ce projet, pluriannuel et multi partenariat (6 entreprises, 2 centres CEA, 3 laboratoires CNRS) et supporté par le Ministère de l'Industrie, vise le développement de procédés originaux de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de matériaux d'intérêt technologique pour les industriels partenaires et utilisateurs finaux, et adaptables à des fours à passage. Les procédés CVD ont une bonne aptitude à l'industrialisation, notamment pour le dépôt en continu sur des pièces au défilé, sous réserve que l'on puisse alimenter avec des débits conséquents la zone de dépôt en vapeur réactive, d'où l'intérêt de l'Injection Directe Liquide. Le développement de tels procédés DLI-CVD devrait créer des ruptures technologiques dans le secteur industriel du traitement de surface.

Le projet DIADEME se scinde en quatre groupes de travail :

- Groupe I : traitant de l'aspect équipement, regroupant les sociétés VAS (puis Acténium), ACXYS, l'ex-société Jipelec-Qualiflow, le CEA de Grenoble en collaboration avec Thomson Plasma, puis Arcelor
- Groupe II : traitant de l'aspect revêtements oxydes (MgO, zircone yttrée et TiO₂), regroupant les partenaires CEA Grenoble, Thomson Plasma, Arcelor et

le LMGP (Laboratoire des Matériaux du Génie Physique de Grenoble), et l'ex société Jipelec-Qualiflow.

- Groupe III : traitant de l'aspect revêtements non oxydes à base de chrome : regroupant le CIRIMAT, le LTPCM (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique de Grenoble) et l'ex société Jipelec-Qualiflow.
- Groupe IV : traitant de l'aspect nanotubes de carbone regroupant le CEA-Saclay, le CEA Grenoble et l'ex société Jipelec-Qualiflow

Le CIRIMAT a une douzaine d'années d'expérience sur les dépôts MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) à basse température dans le système chimique Cr-N-C (3 brevets, 50 publications, 5 thèses). Ces travaux concernent uniquement des procédés opérant sous pression réduite. Outre l'abaissement significatif des températures de dépôt, qui est satisfait par l'utilisation de composés organométalliques appropriés comme précurseurs du matériau à déposer, la problématique se ramène à la mise au point d'une source de vapeur à haut débit pour alimenter un réacteur CVD en continu. L'injection directe liquide est la solution retenue, ce qui va permettre d'adapter ces procédés MOCVD à la pression atmosphérique.

L'étude qui va suivre concerne le développement de revêtements métallurgiques protecteurs de l'usure et de la corrosion, à base de chrome, par un procédé original DLI-MOCVD (Direct Liquid Injection MOCVD), opérant à basse température de dépôt (<550°C) et sous pression atmosphérique.

Le premier chapitre présente l'état de l'art concernant le design des revêtements durs. Nous focaliserons sur les revêtements multicouches nanostructurés et leur grand intérêt pour la protection de pièces métalliques contre l'usure. Nous présenterons également l'état de l'art concernant plus particulièrement les revêtements à base de chrome et les procédés de dépôt associés, dans le but de montrer l'originalité et l'intérêt de ce travail de thèse.

Dans le second chapitre sera présenté le procédé pilote DLI-MOCVD développé au CIRIMAT et dédié au dépôt de revêtements métallurgiques à base de chrome, ainsi que la sélection des solutions injectables comprenant un précurseur dissous dans un solvant, travail préliminaire indispensable avant la réalisation de dépôt par DLI-MOCVD. Des critères de sélection des solutions injectables seront définis, la réactivité en solution des précurseurs de chrome retenus sera étudiée et la potentialité d'entraîner les précurseurs par voie supercritique sera abordée.

Le troisième chapitre présentera les revêtements originaux obtenus par MOCVD et

Introduction

DLI-MOCVD sous pression atmosphérique et à basse température ($>500^{\circ}\text{C}$) à partir de la décomposition thermique du précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$, retenu pour sa disponibilité commerciale, son faible coût et son entraînement aisé par sublimation conventionnelle en bulleur. Les potentialités en tant que revêtements métallurgiques protecteurs des dépôts issus du système chimique Cr-N-O-C seront évaluées.

Dans le quatrième chapitre seront présentés les résultats de la simulation thermodynamique des systèmes chimiques impliquant les éléments Cr-C-N-H-Cl. Cette étude préliminaire est particulièrement utile puisqu'elle fournit des tendances concernant les systèmes chimiques à étudier expérimentalement. Pour chaque système chimique considéré (Cr-C-H, Cr-C-H-N et Cr-C-H-Cl), nous étudierons la cohérence des calculs entrepris avec des travaux antérieurs du laboratoire (thèses de Latifa Gueroudji et Frédéric Schuster concernant le dépôt de carbures et de carbonitrides de chrome par procédé MOCVD à partir du précurseur bisbenzènechrome BBC). Puis nous étudierons l'impact du rajout du solvant sur l'influence de certains paramètres de dépôt, mise en évidence lors de l'étude des systèmes chimiques sans présence de solvant.

Dans le cinquième chapitre seront présentées les caractéristiques des revêtements monocouches céramiques de carbures et de nitrures de chrome ainsi que des revêtements métalliques de chrome, obtenus par DLI-MOCVD sous pression atmosphérique et à 500°C , à partir de solutions injectables de BBC. Seront également présentés les revêtements multicouches nanostructurés combinant des couches de carbure et de nitrure de chrome.

Enfin, **le sixième et dernier chapitre** sera consacré à l'étude préliminaire des propriétés mécaniques, déduites des tests de nanoindentation et des essais de rayure, des revêtements monocouches et multicouches, dont l'étude expérimentale fait l'objet du chapitre V. Leur comportement en friction et en tenue à l'usure, est également étudié au moyen de tests pion-disque. La tenue à la corrosion en milieu salin des revêtements monocouches à base de chrome est également évaluée. L'ensemble de ces propriétés est discuté en relation avec la microstructure des revêtements.

Cette étude se terminera par le rappel des résultats marquants dégagés et intégrera une discussion des perspectives ouvertes à l'issue de ce travail de thèse.

En Annexes sont présentés les techniques de caractérisation utilisées au cours de ces travaux (Annexe 1), la potentialité de la pyrométrie infrarouge comme outil de diagnostic *in situ* du procédé DLI-MOCVD, notamment lors de la croissance des revêtements multicouches (Annexe 2), et les calculs de débits concernant les procédés MOCVD et DLI-MOCVD (Annexe 3).

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

1 Design des revêtements durs

1.1. Les revêtements durs actuellement employés

Les nouveaux challenges et marchés s'ouvrant aux industries de la mécanique entraînent progressivement le remplacement de revêtements durs épais (comme le chrome dur électrolytique d'épaisseur $> 100 \mu\text{m}$) par des revêtements durs à structure complexe. Actuellement, trois grands types de structure sont fréquemment rencontrés dans les revêtements durs employés en production (Figure I.1).

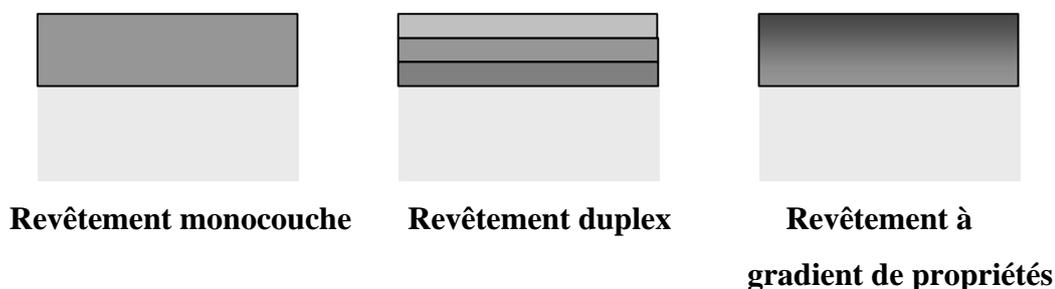


Figure I.1 : Structures de revêtements durs les plus fréquemment rencontrées

La plupart des revêtements commerciaux sont des céramiques de type monocouches à base de nitrure ou carbure de métaux de transition. Les revêtements à base de titane (TiC et TiN) ont connu un rapide essor industriel, compte tenu de leurs propriétés excellentes de dureté et de tenue à l'usure. Mais les revêtements à base de titane sont également connus pour leur fragilité à la corrosion et à l'oxydation, dû à la formation d'une couche d'oxyde de titane qui, ne présentant pas de propriétés mécaniques exceptionnelles, devient fragilisante pour la pièce revêtue. Rapidement, les revêtements à base de chrome (CrN, Cr₇C₃) ont pris une place non négligeable pour leurs propriétés de résistance à l'usure mais aussi à la corrosion et à l'oxydation.

D'autres applications de pointe demandent des revêtements à propriétés encore plus performantes. D'où l'intérêt suscité par les revêtements duplex constitués de revêtements de nature différente et donc combinant les propriétés de chaque revêtement pris séparément. Les revêtements obtenus par CVD haute température, composés de trois couches TiC-Al₂O₃-TiN peuvent être cités comme exemple [1]. La couche TiC, par son fort caractère covalent, apporte

la propriété de dureté, la couche d'alumine la résistance à l'usure et la couche superficielle de TiN l'aspect extérieur de la pièce.

Enfin, les revêtements à gradient de propriétés sont obtenus par traitements superficiels des aciers outils. La nitruration ou la carbonitruration permettent ainsi d'ajuster en surface de la pièce outil les propriétés de dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion [2].

1.2. Les revêtements durs de demain

1.2.1. Intérêt des revêtements nanostructurés

Les revêtements nanostructurés suscitent de plus en plus d'intérêt et sont capables de protéger des aciers outils opérant dans des conditions extrêmes d'usure et des environnements agressifs [3]. Ajuster les paramètres de la microstructure des revêtements à l'échelle nanométrique permet d'obtenir d'excellentes propriétés fonctionnelles.

Deux approches ont été envisagées (Figure I.2) : la première consiste à former une monocouche comprenant un matériau à base de nitrures de métaux de transition sous forme de grains de taille nanométrique dispersés dans une matrice amorphe covalente. Ces revêtements sont qualifiés de nanocomposites. Verprek et coll. [4] montrent que tels revêtements type nc-TiN/a-Si₃N₄ présentent des duretés supérieures à 40 GPa (nc-pour nanocristallin, a- pour amorphe).

La seconde approche dans le design de revêtements durs consiste à empiler de manière périodique deux couches de nature différente, possédant donc des caractéristiques différentes. C'est cette seconde approche que nous allons développer.

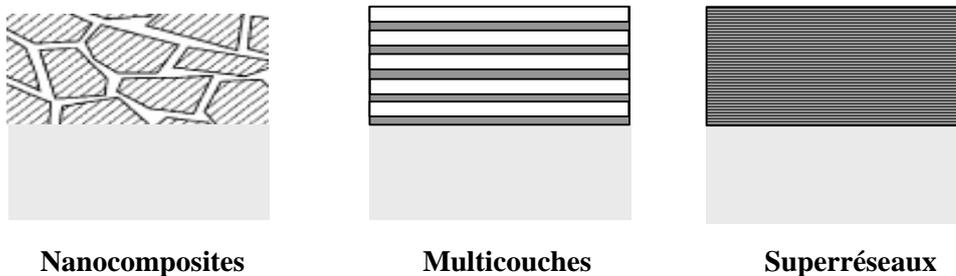


Figure I.2 : Design de revêtements durs présentant des propriétés fonctionnelles exacerbées

1.2.2. Revêtements multicouches

Du point de vue fonctionnel, il est intéressant de combiner des matériaux présentant des comportements différents en tenue à l'usure, corrosion et ayant des utilisations limitées sous forme de monocouches. Un certain nombre de revêtements multicouches peuvent être agencés pour des applications très diverses et peuvent posséder de nouvelles propriétés ou montrer un comportement amélioré par rapport aux revêtements monocouches. Leurs applications vont de l'optique, du magnétisme, de l'électronique à la corrosion, ou à la tribologie.

Koehler [5] figurent parmi les premiers en 1970 à évoquer de tels agencements pour des revêtements durs. Il répertorie les conditions nécessaires à la réalisation d'un tel revêtement multicouche composés de deux matériaux A et B. Parmi ces conditions, A et B doivent être non miscibles, doivent posséder des modules d'élasticité différents et doivent être de préférence empilés de façon épitaxiale afin d'éviter des contraintes localisées aux interfaces (c'est-à-dire que la liaison entre A et B doit être de même ordre de longueur que les liaisons A-A ou B-B). Les coefficients de dilatation thermique de A et B doivent être proches pour éviter la disparition des interfaces au moindre changement de température. Enfin, les épaisseurs de A et B doivent être fines, pour ne pas générer de mouvement de dislocations à l'intérieur de chaque couche. Il faut que la couche de A (ou B) soit égale au plus à 100 couches atomiques et la couche B doit avoir la même épaisseur que la couche A. La multiplication des interfaces va également fortement influencer les propriétés fonctionnelles du revêtement ainsi agencé [6].

La périodicité de l'empilement distingue donc les revêtements multicouches des revêtements « sandwich » évoqués avant et utilisés dans l'industrie mécanique pour protéger les outils de coupe.

Deux classes de revêtements multicouches se distinguent : les multicouches isostructurales et non-isostructurales [7]. Parmi le premier groupe se distinguent les revêtements multicouches superréseaux à base de nitrures de métaux de transition, développés à la fin des années 80 pour des applications en tribologie.

i Multicouches isostructurales

Ces revêtements sont composés généralement de deux nitrures de métaux de transition (TiN, VN, NbN) car ces matériaux possèdent naturellement une grande dureté lorsqu'ils sont agencés en monocouches. Ces multicouches isostructurales sont constituées de couches nanométriques empilées (épaisseur $e = 2-10$ nm), à base de nitrures métalliques possédant des structures cristallographiques comparables avec un faible désaccord de maille. Ces revêtements sont constitués de couches individuelles d'épaisseur comparable à la distance interréticulaire du réseau cristallin caractérisant chaque couche et sont souvent qualifiés de superréseau. En effet, si on confond les deux types d'atomes métalliques des couches A et B, on obtient une « super maille » de paramètre la bipériode Λ , c'est-à-dire l'épaisseur de la couche A plus celle de la couche B. Ce terme de superréseau est cependant employé de manière abusive pour désigner des empilements de couches nanométriques, sans qu'il y ait une accommodation épitaxiale aux interfaces de deux couches successives. La signature du superréseau peut être caractérisée par diffraction des RX et apparaît sous la forme de pics aux petits angles (Low-Angle X Ray Diffraction ou LAXRD) et des pics satellites de part et d'autres des pics principaux des phases cristallisées en présence (High Angle XRD ou HAXRD) [7].

Le paramètre influençant le plus les propriétés mécaniques telles que la dureté est d'ailleurs la bipériode Λ du super réseau. Généralement, cette bipériode doit être comprise entre 5 et 10 nm pour pouvoir observer des propriétés fonctionnelles exacerbées. En 1987, Helmerson et coll. [8] reportent l'obtention de multicouches TiN/VN épitaxiales superréseaux présentant un saut de dureté à 5560 kg/mm^2 pour une bipériode de 5,2 nm, soit une dureté 2,5 fois plus importante que l'alliage $\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{N}$ (de même composition globale) et largement supérieure aux duretés des revêtements monocouches TiN et VN (Figure I.3).

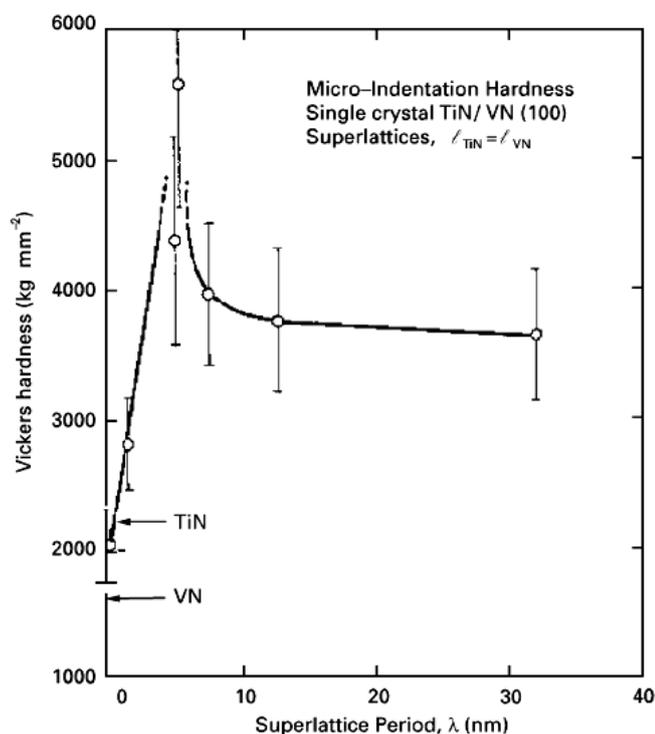


Figure I.3 : Premier résultat publié en 1987 sur la dureté d'un revêtement multicouche TiN/VN en fonction de la période du super réseau [8].

Les duretés de tels revêtements superréseaux peuvent donc aller jusqu'à 5000 kg/mm² (50 GPa), comparables aux duretés du DLC ou du BN cubique. Le fort accroissement des duretés n'est cependant observé que pour certaines combinaisons de matériaux et des orientations cristallographiques particulières [7].

ii Multicouches non-isostructurales

Ces revêtements résultent de l'empilement de couches de structure cristallographique différente. Ils peuvent être constitués de couches alternées, respectivement de nature métallique et à base de nitrures de métaux de transition : Ti/TiN [9, 10], W/WN, Hf/HfN [9], CrN/Cr, CrC/Cr (Chapitre I, section 2.2.2). La couche métallique apporte une certaine ductilité à la structure composite alors que la phase nitrure apporte la dureté.

Ces revêtements peuvent encore être constitués de couches alternées de nitrures métalliques possédant des structures cristallographiques différentes : TiN/TaN [11, 12], TiN/CrN [11, 13, 14], TiN/ZrN [11], TiN/MoN [15], TiN/AlN [16-18], TiN/Cr₂N [19] ou

CrN/AlN [20]. Même si le revêtement multicouche n'est pas constitué de couches épitaxiales, ses propriétés fonctionnelles, comme la dureté, l'adhérence ou la tenue à l'usure vont être fortement dépendantes de la bipériode Λ de la nanostructuration [21, 22] (Figure I.4).

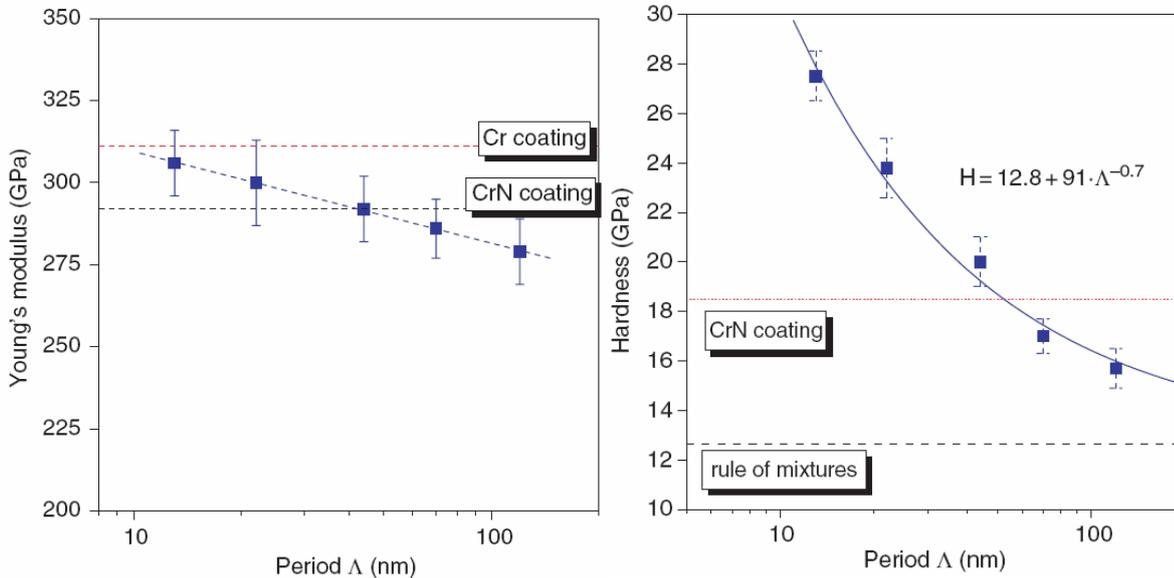


Figure I.4 : Variation de la nanodureté et du module d'Young d'un revêtement multicouche nanostructuré CrN/Cr en fonction de la bipériode Λ (d'après [21])

Empiler des matériaux de structure cristalline différente sous forme de couches fines peut conduire dans certains cas particuliers à la formation de phases métastables pour une des couches afin de former des interfaces cohérentes. C'est le cas des empilements TiN/AlN : la structure cristallographique d'AlN, initialement würtzite, devient cubique faces centrées (cfc) pour de faibles épaisseurs (quelques nanomètres) sur une couche nanométrique de TiN cfc [16, 18]. Ce phénomène est aussi observé pour les empilements nanométriques type AlN/CrN [20] ou pour TiN/Cr₂N [19] et TiN/TaN [15].

Les propriétés de ces phases métastables sont généralement peu connues et il est difficile de prédire les propriétés mécaniques du revêtement multicouche correspondant. Mais si la phase métastable obtenue possède des propriétés accrues (ce qui est le cas pour AlN cubique par rapport à AlN hexagonal), le revêtement multicouche peut présenter une dureté accrue par stabilisation d'une nouvelle structure cristallographique et création d'une interface cohérente, par comparaison avec la dureté du même empilement avec des bipériodes plus grandes. Ce phénomène, appelé stabilisation épitaxiale, se produit quand l'énergie interfaciale domine celle du matériau massif. Ce qui est le cas dans ce genre de

revêtements où les zones interfaciales sont multipliées.

La combinaison de deux couches à structure cristallographique différente sous forme de couches d'épaisseur nanométriques mène à des systèmes thermodynamiquement instables. Et cette instabilité thermodynamique peut leur conférer, en plus des propriétés inattendues en terme de dureté, des tenues remarquables à l'oxydation à haute température, comparées au comportement des monocouches prises séparément [20].

2 Les revêtements métallurgiques à base de chrome

2.1. Les revêtements monocouches à base de chrome

2.1.1. Revêtements de chrome métallique

Les revêtements de chrome métallique sont très employés pour des applications décoratives liées à leur éclat miroir, mais aussi pour des applications de protection contre l'usure et la corrosion. Les revêtements de chrome métallique sont issus pour la majeure partie de procédés d'électrodéposition en bain : il s'agit du chrome dur électrolytique.

D'autres procédés de dépôt permettent l'obtention des revêtements métalliques de chrome avec des sursaturations excessives en éléments métalloïdes comme le carbone ou l'azote. Ces revêtements présentent souvent des propriétés accrues en dureté et en corrosion comparées à celles du chrome dur électrolytique (Tableau I.5).

Des films métalliques de Cr, W, et Mo obtenus avec des sursaturations en azote et carbone localisés dans les sites interstitiels du réseau métallique hôte, ont montré de bons comportements en usure [23-26]. D'après la base de données Phase Equilibrium Diagrams version 2.1 (PED 2.1), le chrome ne peut pas contenir plus de 4,36% atomique d'azote entre 1100 et 1880°C [27]. En dessous de cette température, il est en équilibre avec CrN. De même pour le carbone, entre 1350 et 1750°C, le chrome n'en incorpore pas plus de 1,3% atomique [28]. Ces solutions solides métalliques sursaturées en C ou N sont uniquement obtenues par des procédés favorisant des conditions d'obtention hors équilibre comme des techniques PVD ou CVD opérant à basse température.

Selon Reibold et coll [26], pour des revêtements de type $Cr_{1-x}N_x$, avec $x < 0,16$, seul du

chrome cristallisé est identifié. La dureté Knoop est faible (700 HK). Quand $x=0,29$, la microstructure devient plus dense et la dureté Knoop augmente à 2400 HK. Cette augmentation de la dureté des dépôts est expliquée par l'incorporation d'azote dans le réseau cristallin du chrome. Cosset et coll. [24] comparent les propriétés mécaniques et en corrosion de chrome pur et de chrome dopé à l'azote déposés par pulvérisation cathodique magnétron sur acier inox. Plus de l'azote y est incorporé, plus le dépôt présente un caractère amorphe, se traduisant par une diminution de la taille des cristallites. Les revêtements dopés présentent des duretés 3 à 6 fois meilleures, et une tenue à la corrosion 2 à 4 fois meilleures par rapport à un revêtement de chrome non dopé en azote.

Tableau I.5 : Propriétés mécaniques des revêtements à base de chrome sursaturée en éléments métalloïdes C et N, comparées à celle du chrome électrolytique dur

	Dureté	Module d'Young (GPa)	Méthode d'élaboration	Références
Cr	600-1200 HV	-	Electrodépositon	[29]
Cr Cr(C) ou Cr(N)	400-600 HV _{0.05} 2600 HV _{0.05}	-	Pulvérisation cathodique	[23]
Cr Cr(N)	6 GPa 20-30 GPa (Vickers)	-	Pulvérisation cathodique magnétron	[24]
Cr(C)	13-22 GPa (nanoindentation)	305 GPa	MOCVD pression réduite	[30]

2.1.2. Carbures, nitrures et carbonitrures de chrome

Les carbures, nitrures et carbonitrures de chrome sont attractifs puisqu'ils rassemblent plusieurs propriétés intéressantes pour des revêtements métallurgiques de protection d'outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : haut point de fusion, grande dureté même à haute température, conductivités thermiques et électrique élevées, et éclat métallique pour l'aspect extérieur de la pièce revêtue. Ces revêtements peuvent protéger également les surfaces des moules en plasturgie, ou dans les applications de métaux proches de la fusion et sont compétitifs pour remplacer les revêtements épais de chrome électrolytique dans

l'industrie [31]. Comme protection de surface de moules, les revêtements doivent posséder non seulement de bonnes propriétés mécaniques (dureté..), mais aussi une bonne résistance à l'oxydation, et un faible coefficient de friction pour faciliter le retrait des pièces moulées. Dans le Tableau I.6 sont répertoriées les propriétés de dureté de différents revêtements carbures, nitrures et carbonitrures de chrome élaborés par divers procédés. Les données répertoriées sont loin d'être exhaustives et des propriétés comme la dureté sont fortement dépendantes du procédé d'élaboration, de la morphologie, de la microstructure et la nature cristallographique du revêtement.

Concernant les revêtements de carbure de chrome, la présence de carbone dans le réseau du métal augmente la dureté, et la tenue à l'usure par son effet lubrifiant. En combinant ces deux approches, les carbures de chrome sont intéressants pour des couches de protection pour des applications tribologiques. Les phases cristallisées stables dans le système Cr-C sont Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2 . Des carbures de chrome métastables ont été obtenus à l'échelle du laboratoire [32, 33]. Un diagramme binaire Cr-C a été déterminé à basse température lors des travaux de Bouzy et coll. [33].

Concernant les revêtements type nitrures CrN et Cr_2N sont les phases cristallisées du système Cr-N. Dans les systèmes nitrurés, la phase Cr_2N a suscité beaucoup d'intérêt pour des applications tribologiques mais CrN est le meilleur candidat compte tenu de sa grande dureté, sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et fait l'objet de très nombreux travaux dont nous donnerons quelques références (Tableau I.6).

Les revêtements CrN présentent des propriétés remarquables en tribologie comparées aux revêtements TiN et TiCN [34]. Les revêtements de CrN sont utilisés dans le moulage, la coupe d'alliages de Ni, Ti (inconel, hastelloy, Ni-hard), de l'aluminium, du cuivre et leurs alliages, lors du moulage sous pression de l'aluminium et ses alliages ou dans l'industrie plasturgique. CrN peut être utilisé pour les crayons nucléaires à la place des alliages de cobalt ou de nickel, ces derniers présentant de faibles propriétés mécaniques en comparaison. CrN sert également de revêtement protecteur pour des pièces d'usure dans les systèmes hydrauliques, pneumatiques, dans les moteurs et peut se substituer au chrome dur électrolytique. Cependant, selon les procédés d'élaboration, CrN peut présenter de très bonnes propriétés mécaniques et se comporter comme une céramique (comportement fragile).

Pour obtenir des phases de type carbonitrides de chrome Cr-C-N, la maille hexagonale Cr_2N peut se déformer par incorporation de carbone et évoluer vers une maille orthorhombique correspondant à la solution solide $\text{Cr}_2(\text{N,C})$ et la phase métastable $\text{Cr}_3(\text{N,C})_2$ (fiches JCPDS n°190325 et n°420852). En revanche, la phase cfc CrN ne peut accueillir que très peu de carbone (au plus 0,8%). Les carbonitrides de chrome sont sensés regrouper les propriétés des carbures de chrome (dureté, ductilité) et des nitrures de chrome (dureté, résistance à l'usure et à la corrosion). Les études concernant ces revêtements Cr-C-N sont assez limitées [35-40]. Les revêtements de ce type, notamment ceux obtenus par des techniques PVD, ne sont souvent pas très bien cristallisés. Par des techniques MOCVD à basse température et sous pression réduite, des solutions solides cristallisées type $\text{Cr}_2(\text{N,C})$ peuvent être obtenues [41]. Des essais de dureté, de comportement en tribologie et en corrosion et de tenue en température ont démontré des potentialités intéressantes des revêtements de carbonitrides de chrome pour la protection de pièces outils [36, 39, 40, 42, 43].

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques de revêtements à base de carbures, de nitrures et de carbonitrures de chrome élaborés par différents procédés.

	Dureté	Module d'Young (GPa)	Méthode d'élaboration	Références
Cr	600-1200 HV	-	Electrodépositon	[29]
Cr₃C₂ amorphe	13 GPa (Knoop)	-	Pulvérisation DC magnetron	[44]
Cr₃C₂ amorphe Cr₃C₂ cristallisé	16 GPa 21 GPa (nanoindentation)	150 300	Pulvérisation RF magnetron	[45]
Cr₇C₃ amorphe Cr₇C₃ cristallisé	1500 HV 2000 HV	-	MOCVD pression réduite	[46]
CrN	19-20 GPa (nanoindentation)	200-300 GPa	Pulvérisation cathodique magnetron	[47]
CrN	1900 HV	-	MOCVD pression réduite	[41]
Cr CrN Cr₂N	600 HV 1100 HV 1250 HV	-	Pulvérisation RF magnetron	[48]
Cr-C-N (Cr-C et Cr₂N amorphes)	1750 HV	-	Déposition réactive par arc	[39]
Cr-C-N	13,5-23 GPa (nanoindentation)	170-320 GPa	Déposition réactive par arc	[40]
Cr₂(N,C)	1500 HV	-	MOCVD pression réduite	[41]

2.2. Les revêtements multicouches à base de chrome

2.2.1. Multicouches associant les composés du chrome à ceux d'un autre métal de transition

Les empilements multicouches à base de CrN et d'un nitrure d'un autre élément métallique font l'objet de la majorité des travaux de la littérature. Ces multicouches isostructurales peuvent en effet présenter des propriétés fonctionnelles exacerbées lorsqu'ils sont nanostructurés, voire de type superréseaux. Les multicouches CrN/TiN ont été étudiées pour pallier les problèmes d'oxydation haute température du TiN en le combinant avec CrN [49], tout en gardant la dureté excellente du TiN [11], ou bien pour des aspects de corrosion [13]. CrN peut aussi être combiné à WN [50, 51] pour obtenir de très bonnes propriétés mécaniques. Les potentialités des revêtements combinant CrN et AlN ont été étudiées pour la résistance à l'oxydation haute température [20]. Enfin, les revêtements CrN/NbN attirent l'attention pour leurs propriétés remarquables en dureté et en tenue à la corrosion [52-54]. Plus concrètement, les revêtements multicouches superréseaux CrN/AlTiN ont trouvé des applications pour l'usinage d'inconel 718 [55].

Par ailleurs, les revêtements à base de carbures de chrome Cr-C font l'objet de peu de travaux. Pour exemple, les empilements multicouches nanostructurés CrC/TiC ainsi que leurs propriétés de dureté ont été étudiés [56]. Les propriétés tribologiques des revêtements multicouches de Cr avec une couche amorphe de carbone ont été regardées [57].

2.2.2. Multicouches tout à base de chrome

Les revêtements multicouches à base de chrome sont exclusivement réalisés par des techniques PVD. Ces techniques de dépôt sous vide permettent d'obtenir des revêtements à nanostructures très bien contrôlées et des bipériodes en dessous de 10 nm. Domrachev et coll. [58] revendiquent un procédé CVD (plus précisément MOCVD), employant un précurseur de chrome de la famille des bis(arènes), fonctionnant sous vide et à basse température (<600°C), et permettant l'obtention de revêtements de carbure de chrome Cr₇C₃. Les auteurs évoquent également les potentialités de ce procédé MOCVD pour déposer des couches alternées de chrome et de carbure de chrome. Mais aucun exemple concret de ce type de revêtement n'est

donné, seules des propriétés de dureté et de tenue en corrosion sont disponibles : la dureté Vickers varie entre 500 et 2500, et la tenue à la corrosion dans H_3PO_4 et HF d'un acier inox revêtu est améliorée.

Esteve et coll. ont publié la majorité des travaux sur les multicouches combinant toutes les phases métallique, carbures, nitrures à base de chrome : Cr/CrN [21, 22, 59], Cr/CrC [60, 61], CrN/CrC [45] (Tableau I.7) .

L'intérêt de combiner une phase très dure et fragile (CrN) avec une phase moins dure mais résistante (Cr) en revêtement nanostructuré a été montré par Berger et coll. [62]. Sous un effort d'abrasion, la couche ductile de Cr emmagasine l'énergie en se plastifiant, alors que la couche dure CrN résiste à la pénétration. Un relâchement des contraintes internes est observé dans les revêtements nanostructurés CrN/Cr [59] et Cr/CrC [61], ce qui conduit à une meilleure adhérence comparée à celle des monocouches.

A notre connaissance, seuls les revêtements multicouches nanostructurés CrN/CrC [45] et Cr/CrC [60] ont présenté des signatures de superréseau (Figures I.8 et I.9). Les autres types d'empilements présentent des propriétés fonctionnelles comme la dureté, la résistance à l'usure améliorées d'une part par rapport aux monocouches, mais aussi avec la diminution de Λ , sans pour autant présenter de signature super réseau.

Tableau I.7 : Etat de l'art des revêtements multicouches tout à base de chrome

Type de multicouches	Agencement	Conditions d'élaboration	DRX	Fonctions	Références
Cr/CrN Cr/Cr ₂ N Cr ₂ N/CrN	-	Pulvérisation réactive T<200°C P _T =3 mTorr	-	Revêtements tribologiques	[63]
Cr/CrN	$\Lambda =$ 20-1150 nm e= 4.2-4.9 μm	Pulvérisation RF magnétron	Cr et CrN	Revêtements de protection contre l'abrasion	[62]
CrN/Cr	$\Lambda =$ 11-120 nm e=1,4 μm	Pulvérisation RF magnétron et pulvérisation réactive par arc P _T =0,1 Pa, T=350°C	Cr et CrN	Revêtements tribologiques (abrasion, anti-adhérence pour le moulage sous pression)	[21, 22, 59]
Cr/CrC	$\Lambda =$ 20-300nm e=1,5 μm	Pulvérisation RF magnétron Ar/CH ₄ P _T =0.6 Pa, T=400°C	Cr ₃ C ₂ (002) +CrC amorphe et Cr(002) Pics satellites $\Lambda < 32$ nm	Revêtements tribologiques (abrasion, anti-adhérence)	[60, 61]
CrN/CrC	$\Lambda =$ 5-90 nm e \approx 1 μm	Pulvérisation RF magnétron 300°C 0.8 – 1.1 Pa	Cr ₃ C ₂ et CrN Pics aux faibles angles (modulation chimique)	Revêtements tribologiques (anti-adhérence)	[45]
Cr/CrN/CrCN	3 couches (alternées avec Cr) e \approx 1 μm	Pulvérisation laser pulsé 25°C 2 ^E -3 Pa	Cr-CrN-Cr ₂ N Cr-C amorphe	-	[64]

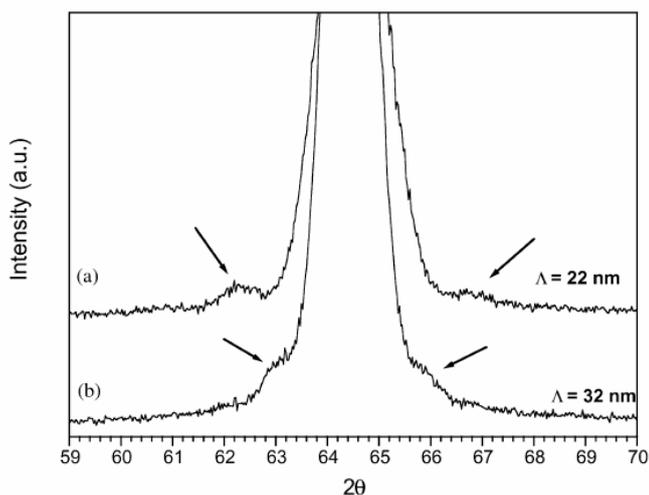


Figure I.8 : Diagrammes de diffraction RX du superréseau CrC/Cr présentant des pics satellites de premier ordre autour du pic (002) du chrome (d'après [60])

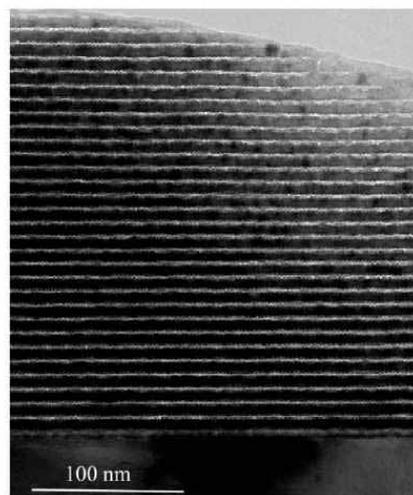
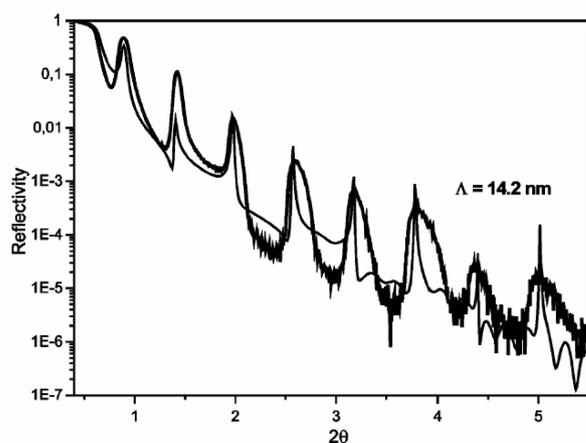


Figure I.9 : Diagramme de diffraction RX aux petits angles (LA-XRD) d'un multicouche $52^*(\text{CrN}/\text{CrC})$ et sa simulation (bipériode simulée à 14,2 nm) ; cliché MET d'un multicouche $77^*(\text{CrN}/\text{CrC})$ avec 9,2 nm de bipériode simulée (d'après [45])

i Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) des revêtements multicouches nanostructurés à base de chrome recensés dans le Tableau I.7, sont résumés dans le Tableau I.10 en fonction de Λ .

Tableau I.10 : Propriétés de dureté des revêtements multicouches tout à base de chrome en fonction de leur bipériode Λ , comparées à celles des phases constituantes

Type de multicouches	Λ (nm)	H (GPa)	E (GPa)	Λ optimale (nm)	Références
CrN/Cr	11-120	15,7 à 27,5	280-310	11	[21]
CrN	-	18,5	290		
Cr	-	6,8	310		
CrC/Cr	22-150	16-20	298-325	32	[61]
CrC	-	21	331		
Cr	-	7			
CrN/CrC	5-89	18-21	170-200	5	[45]
CrN	-	18	290		
CrC	-	16	150		
Cr ₃ C ₂	-	21	300		

La diminution de la bipériode en dessous de 10 nm permet d'obtenir des duretés plus importantes que celles de monocouches correspondantes. Cependant, ces sauts de duretés ne sont pas très importants comparés à d'autres multicouches isostructurales type superréseau évoqués ci-avant (Figure I.3). Les empilements nanostructurés CrN/Cr présentent une dureté exacerbée pour $\Lambda=11$ nm. Les revêtements CrN/CrC présentent des duretés proches de celles des monocouches, quelque soit la bipériode mais le fait d'empiler la phase CrC amorphe plus ductile avec CrN de type céramique permet de rendre l'empilement global plus ductile.

ii Propriétés tribologiques

Les revêtements de chrome, notamment à base de chrome dur électrolytique, présentent des propriétés intéressantes en tribologie. Les phénomènes se produisant lorsque deux corps sont en contact sont assez complexes à comprendre. Concernant les revêtements

de chrome, leurs propriétés tribologiques remarquables seraient dues à des phénomènes de tribochimie. Une couche d'oxydes de chrome lubrifiante se formerait entre les deux corps initialement en contact mais ces phénomènes de tribochimie dépendent fortement des conditions d'usure (température, hygrométrie et nature des deux corps en contacts) [34, 65]. Les propriétés tribologiques dépendent fortement des propriétés mécaniques du film, de l'adhérence sur le substrat et de la morphologie du film (rugosité).

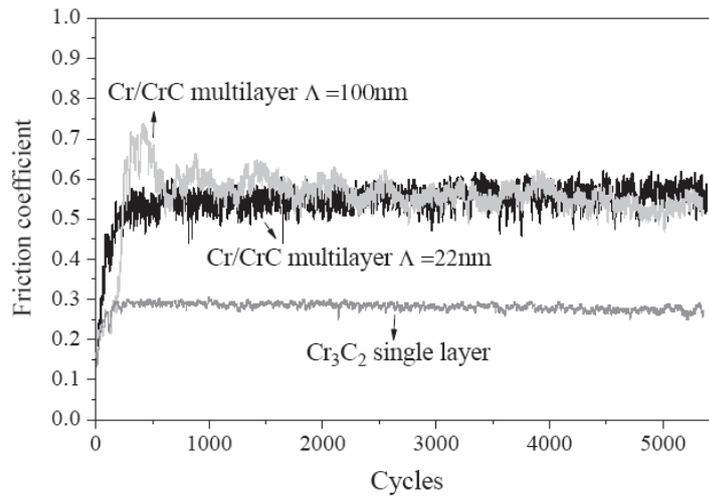
Des tests de frottement pion-disque ont été effectués sur des multicouches CrN/Cr [22], CrC/Cr [61] et CrN/CrC [45]. Les comportements en friction de ces revêtements multicouches ont été comparés aux monocouches testées dans les mêmes conditions. Les évolutions des coefficients de friction en fonction du nombre de cycles (ou de la distance parcourue par la bille) sont regroupées à la Figure I.11.

Les revêtements multicouches nanostructurés CrC/Cr montrent un coefficient plus élevé (0,5-0,65) que Cr₃C₂ en monocouche (0,28) (Figure I.11 a.). Au début du test, pour un faible nombre de cycles, le coefficient de friction des multicouches est plus bas que celui de Cr₃C₂. Puis, le coefficient de friction augmente brutalement pour atteindre une valeur proche de celle du chrome en monocouche. Selon les auteurs [61], ce régime transitoire observé correspond à l'abrasion de la couche supérieure de CrC. Par ailleurs, en terme de taux d'usure, les revêtements multicouches CrC/Cr sont plus performants que les monocouches.

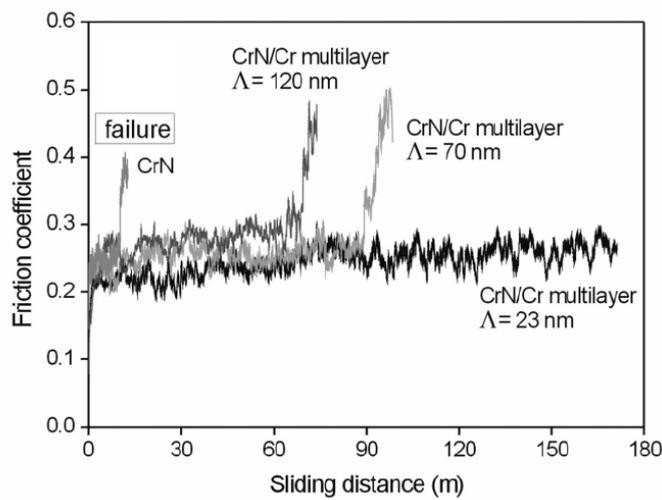
Les revêtements multicouches CrN/Cr (Figure I.11 b.) présentent des coefficients de friction comparables aux monocouches CrN. Des problèmes d'adhérence sont mis en évidence pour tous les revêtements monocouches et multicouches testés. La délamination de la couche est retardée pour les revêtements multicouches, d'autant plus que la bipériode est faible.

Enfin, les revêtements CrN/CrC ont été testés en frottement contre une bille d'acier (Figure I.11 c.). Ils présentent des coefficients de friction similaires à la monocouche CrC (Cr₃C₂ amorphe par sursaturation de carbone), et bien inférieurs à ceux des monocouches Cr₃C₂ et CrN. Les auteurs expliquent ces comportements en friction remarquables par l'excès de carbone dans les revêtements, qui jouerait le rôle de lubrifiant.

a)



b)



c)

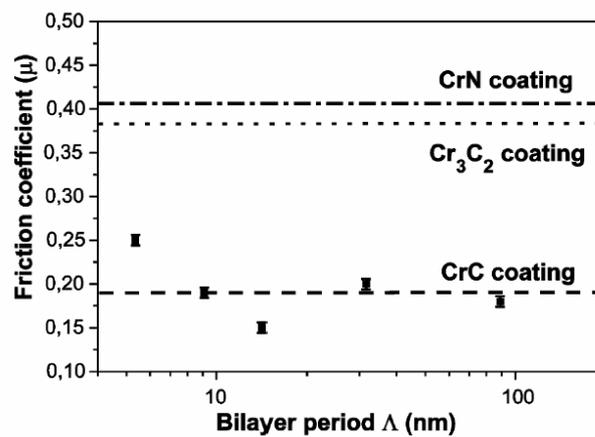


Figure I.11 : Evolution du coefficient de friction des revêtements a) Cr/CrC [61], b) Cr/CrN [22] et c) CrN/CrC [45] lors de tests de frottements contre une bille d'alumine en fonction de Λ

3 Procédés d'élaboration des revêtements durs à base de chrome

Les couches dures à base de chrome sont largement employées pour le traitement superficiel d'aciers à outils contre l'usure et la corrosion. Les revêtements à base de chrome les plus utilisés industriellement sont le chrome dur électrolytique, le carbure de chrome Cr_7C_3 et le nitrure de chrome CrN.

Les grandes catégories des procédés d'élaboration de revêtements durs à base de chrome sont : les traitements d'électroplaquage en bain (chrome décoratif et chrome dur électrolytique), les traitements CVD et les techniques de dépôt par PVD (toutes variantes confondues) [2]. A la Figure I.12 sont présentées les méthodes actuelles de dépôt de couches dures en fonction des épaisseurs de revêtements obtenus et des températures liées aux procédés [66].

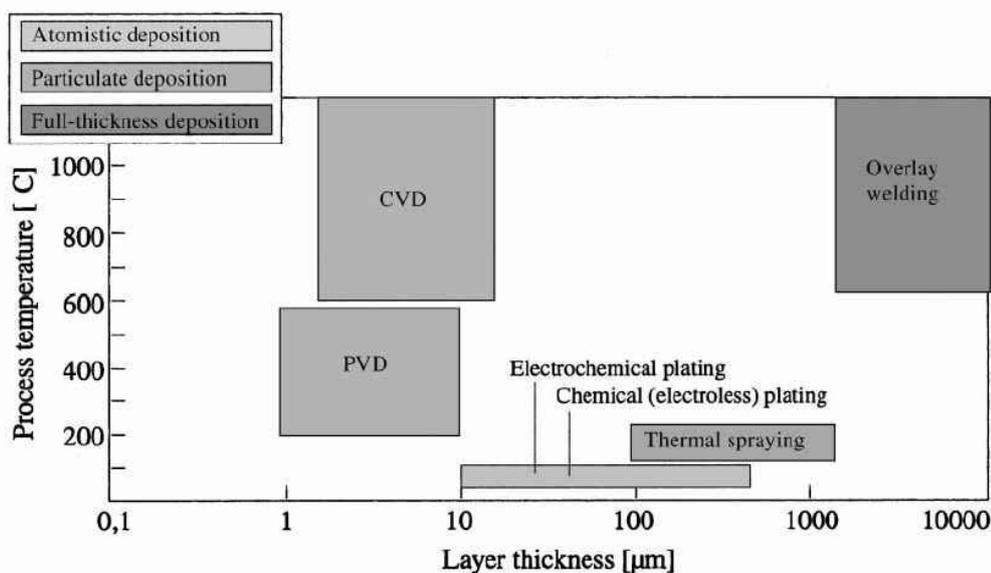


Figure I.12 : Epaisseurs typiques et températures de procédés de dépôts de couches dures (d'après [66])

Le Tableau I.13 regroupe les principales méthodes de dépôt de revêtements durs à base de chrome. Les références dans ce tableau sont loin d'être exhaustives mais montrent bien la variété des procédés et travaux associés aux revêtements durs à base de chrome.

3.1. Les procédés de dépôt en bain

Les traitements en bain de sels fondus opèrent donc à haute température (1000 °C) pour autoriser les réactions chimiques de dissociation et d'échange à la surface de la pièce à traiter. Ils sont donc limitants pour traiter des pièces métalliques dont les propriétés de base peuvent être modifiées par élévation de température. Des revêtements de carbure de chrome Cr_7C_3 d'une dizaine de microns sont obtenus par ce type de procédé.

Les procédés d'électroplaquage en bain (ou galvanoplastie) permettent l'obtention non seulement du chrome décoratif mais aussi du très utilisé « chrome dur » (chromage) [67]. Les basses températures de fonctionnement (<200°C) permettent le traitement d'un grand nombre de nuances d'acier. Ces revêtements de chrome dur ont des épaisseurs de quelques dizaines de microns et leur dureté Vickers n'excède pas 12 GPa.

Les traitements de surface en bains sont les plus utilisés en production par soucis de commodité et de simplicité. Par exemple, le marché du chromage en général représente plus de 5% de l'ensemble des traitements de surface y compris les traitements de peinture. Le marché du chromage dur représente à lui seul les marchés liés aux traitements de surface par projection thermique, PVD et CVD réunis (chiffres publiés en 1995 par le SATS dans « Chromage, le marché, les techniques concurrentes » de J.C Guillaies). Ces traitements de surface par voie humide nécessitent l'emploi de bains de solutions nocifs pour la santé et l'environnement (notamment les bains à base de chrome hexavalent). Les industries utilisant ce type de traitement par voie humide travaillent donc dans l'objectif contraignant du « rejet zéro ». Des normes européennes vont prochainement limiter l'utilisation de ces traitements de surface en bain (Directive 2002/95/CE).

3.2. Les procédés par voie sèche

3.2.1. Procédés CVD haute température

Ces procédés sont appliqués industriellement et sont les seuls à garantir un revêtement multidirectionnel d'épaisseur constante sur des objets de forme complexe.

Par les procédés CVD statiques de cémentation en caisse sont obtenus des revêtements durs à base de chrome (essentiellement Cr_7C_3) à très haute température (1000°C) et à pression atmosphérique [68]. Ces procédés CVD haute température (HTCVD) peuvent fonctionner en

continu par l'utilisation directe de la source halogénure de chrome. Des revêtements multicouches pour des applications mécaniques peuvent être obtenus par des procédés HTCVD mais ils sont le plus souvent à base de carbure, nitrure de titane et d'alumine [69]. Des procédés CVD couplés à un plasma (PECVD ou PACVD) permettent d'obtenir des revêtements durs multicouches à des températures plus basses (500°C) [17, 70, 71]. Ces procédés sont potentiellement intéressants pour obtenir des revêtements durs [72].

Ces procédés HTCVD fonctionnent souvent sous pression réduite pour activer la cinétique du dépôt. Le couplage avec un plasma permet de diminuer les températures de dépôt. Leurs principaux désavantages sont (i) d'utiliser comme précurseur moléculaire des halogénures métalliques toxiques, corrosifs et instables et (ii) d'opérer à haute température. Des alliages ou aciers techniques à propriétés spécifiques ne peuvent être traités par des procédés HTCVD car les fortes températures de dépôt vont provoquer des déformations dimensionnelles, des modifications de microstructure, entraînant la perte des propriétés fonctionnelles initiales.

Des travaux récents reportent l'obtention de revêtements multicouches avec des bipériodes submicroniques pour des applications mécaniques par un procédé CVD en lit fluidisé, sous pression atmosphérique mais à de hautes températures de dépôt (>750°C) [73, 74].

3.2.2. Procédés PVD

Les procédés PVD ont été développés comme alternative aux traitements de surface en bain et aux procédés HTCVD. Ils sont généralement qualifiés de techniques de traitement de surface propres, sans utilisation ou génération de substances chimiques dangereuses ou corrosives. Ces techniques de dépôt opèrent à très basse pression (quelques pascals) et à des températures basses (<500°C), voire à température ambiante. Un chauffage du substrat à traiter est souvent nécessaire car les dépôts PVD sont souvent très contraints donc peu adhérents, peu cristallisés et polyphasés. Ces techniques de dépôt physique autorisent l'obtention de phases métastables, d'autant plus favorisée par les basses températures de dépôt, comme les solutions solides métalliques sursaturées en C ou N (Chapitre I, section 2.1.1). Une couche d'accrochage de chrome d'une centaine de nanomètres est nécessaire pour assurer l'adhérence du revêtement au substrat. Les revêtements obtenus sont d'épaisseur plus faible que dans les cas évoqués précédemment (quelques microns). L'application plus large de ces

techniques PVD est restreinte de part la taille faible des bâtis, les systèmes d'asservissement complexes, et les faibles cinétiques de dépôt. Des techniques toujours plus complexes par ablation laser ou bombardement ionique des cibles de pulvérisation sont mises au point pour obtenir des vitesses de croissance plus intéressantes. Par ces types de procédés sont traités de manière générale des lots de petites pièces destinées au moulage, au fraisage, perçage... Les revêtements à base de chrome les plus utilisés par PVD sont ceux à base de nitrure de chrome (CrN). Ces techniques PVD sont largement employées pour revêtir des pièces outils par des dépôts multicouches décrits dans la partie 1.2.2 de ce chapitre.

3.2.3. Procédés MOCVD

D'autres procédés permettent d'obtenir des revêtements durs à base de chrome mais restent à l'échelle du laboratoire et sont peu implantés en production, comme la MOCVD ou la PA-MOCVD. En employant comme précurseurs moléculaires des composés organométalliques avec un éventuel couplage plasma, ces variantes de procédé CVD autorisent des températures de dépôt inférieures à 600°C et donc le traitement de pièces métalliques techniques. Les travaux s'y reportant concernent pour la majorité des dépôts sous vide [75, 76]. Des procédés MOCVD permettant des dépôts à base de chrome à basse température et employant des précurseurs de chrome parmi la famille des bis(arènes) ont été revendiqués dans la littérature des brevets [77, 78]. Des revêtements durs TiN/BON agencés en multicouches peuvent être obtenus par PA-MOCVD [79] avec des bipériodes de 10 nm. A notre connaissance, aucun travail ne revendique l'obtention de revêtements multicouches à base de chrome par des techniques de dépôt MOCVD, hormi l'allusion dans le papier de Domrachev et al. [58].

4 Conclusion de la synthèse bibliographique

Les traitements de surface par des revêtements durs restent un secteur stratégique pour augmenter la durée de vie des pièces outils opérant dans des conditions sévères, mais aussi pour augmenter les cadences de production et atteindre de nouveaux marchés.

A l'heure actuelle, les revêtements nanostructurés suscitent beaucoup d'intérêt pour des applications métallurgiques de protection contre l'usure, la corrosion ou bien l'oxydation haute température. Parmi cette famille de revêtements, les empilements multicouches

permettent de combiner les propriétés fonctionnelles individuelles de chaque couche et peuvent présenter des propriétés fonctionnelles exacerbées en comparaison des revêtements monocouches, notamment s'ils possèdent une signature de superréseau. Au-delà de l'effet composite, ce type de revêtement peut apporter d'autres propriétés fonctionnelles par rapport aux revêtements monocouches.

Compte tenu de leurs caractéristiques mécaniques, tribologiques et d'inertie chimique, les revêtements à base de chrome sont largement utilisés pour protéger des pièces métalliques opérant dans des conditions sévères d'usure, de corrosion et d'oxydation. Les revêtements de chrome dur électrolytique en sont la preuve. Ce matériau semble irremplaçable à l'heure actuelle, compte tenu de son champ d'application très large mais des normes environnementales vont prochainement interdire ou limiter les traitements de surface en bain, pour des raisons environnementales et de santé publique. Des techniques de dépôt par voie sèche dites « propres » ont été proposées comme alternatives aux traitements en bain. Les procédés HTCVD n'autorisent pas le traitement de pièces outils à base d'acier ou d'alliage technique. D'autres techniques de dépôt par voie chimique assistées par plasma autorisent des températures de dépôt plus basses mais les procédés associés fonctionnent pour la plupart sous vide, nécessitant des organes complexes et coûteux d'asservissement, tout comme les procédés issus des techniques PVD. La taille des bâtis étant limitée par l'utilisation d'un vide poussé, ces type de procédés conviennent très bien pour le traitement de lots de petites pièces, et sont inapplicables pour le traitement de grandes surfaces et inadaptables pour des traitements en ligne au défilé.

L'état de l'art présenté dans ce mémoire concernant les procédés de dépôt à base de chrome n'est pas exhaustif mais il est tout de même assez représentatif. Très peu de procédés fonctionnent à pression atmosphérique et à basse température, à part justement les traitements de surface par immersion en bain.

Nous allons donc montré dans le cadre de cette étude les potentialités d'un procédé innovant de dépôt chimique en phase vapeur, opérant à basse température de dépôt (<500°C) et sous pression atmosphérique pour obtenir des revêtements métallurgiques protecteurs à base de chrome sous forme de monocouches et de multicouches. Il s'agit du procédé MOCVD assistée par l'injection directe liquide (procédé DLI-MOCVD).

Tableau I.13 : Techniques d'élaboration de revêtements à base de chrome et leurs caractéristiques

Procédé	Réactifs	Conditions	Types de dépôt	Références
Chromage en bain (électrodéposition)	Bain de chrome VI ou bain de chrome III	45-60°C, 1 atm	Cr amorphe Recuit à 500-600°C	[80]
Nitruration de chrome électrolytique	NH ₃ /H ₂	800°C	Cr ₂ N, CrN, Cr(N)	[81]
CVD cémentation en caisse + implantation ionique	Cément : Cr en poudre + NH ₄ F ou NH ₄ Cl (H ₂ +Ar+hydrocarbure)	1200-1300°C 1 atm 900°C	Cr ₇ C ₃ Cr-N	[68]
CVD en lit fluidisé	Poudre de Cr + H ₂ /HCl	800°C-900°C 1 atm	Cr	[82]
CVD classique	Halogénure de chrome en alimentation continue	800-1150°C	Cr	[68]
MOCVD	Organométallique de chrome	sous vide, 300-600°C, quelques µm/h	Cr, Cr-C, Cr-C-N	[75]
PA-MOCVD	Cr(acac) ₃ , NH ₄ I ou NH ₄ FHF, N ₂ , H ₂	T = 550°C, 200 Pa, 0,9 µm/h	CrN	[83]
Pulvérisation DC	Cible de Cr, N ₂ , Ar	T < 200°C, 0,4-1.3 Pa quelques µm/h	Cr, CrN, Cr ₂ N	[84-86]
DC magnetron sputtering	Cible de Cr ₃ C ₂ , 0,2-6 Pa	100°C, 0,2-6 Pa	Cr-C	[44]
Co-sputtering magnetron	Cibles chrome et graphite C/Cr variable, Ar	0,1 Pa 0,3 µm/h	Cr-C amorphe	[87]
Reactive unbalanced magnetron sputtering	Cr, Ar+N ₂	300°C, 0,4 Pa	CrN, CrN+Cr ₂ N, Cr ₂ N+Cr(N)	[88]
Filtred cathodic vacuum arc sputtering FCVA	Cible de Cr C ₂ H ₂ /Ar	T _{amb} < T < 500°C, 1,3 Pa 1 µm/h	Cr-C amorphe, Cr ₃ C ₂ à 500°C	[31]
Arc PVD	Cr, N ₂ + CH ₄ ou C ₂ H ₆ ou C ₂ H ₄ ou C ₂ H ₂	T < 550°C, 1 Pa 8 µm/h (max)	Cr ₂ N, Cr ₃ (CN) ₂ , Cr ₇ C ₃	[38]
Cathodic arc plasma deposition	Cr, N ₂ /H ₂	300-900°C	CrN	[89]
Arc evaporation	Cr, N ₂ +Ar + C ₂ H ₆	400°C, 0,01 mbar 2 à 10 µm/h	CrN, TiN, Cr(C,N)	[36]
Ion beam sputtering	Cr, Ar + N ₂	T=200-300°C, 0,05 Torr 0,04 à 0,6 µm/h	CrN (avec traces de Cr ₂ N et Cr)	[90]

Chapitre II :

Procédé DLI-MOCVD et solutions injectables

1 Procédé DLI-MOCVD

1.1. Motivations

Les procédés MOCVD opérant sous pression atmosphérique présentent tous les avantages de la CVD thermique classique mais offrent en plus la possibilité de dépôt à basse température par l'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs. Ce qui est très intéressant pour le traitement au défilé de pièces en acier ou alliage, dont les propriétés ne doivent pas être altérées par une température de dépôt trop élevée (500°C étant la température critique de revenu).

Il s'agit de mettre au point un procédé pouvant fournir un grand débit de vapeur réactive en conditions réelles de fonctionnement au défilé. Après un état de l'art concernant les procédés DLI-CVD, nous allons montrer en quoi les procédés DLI-MOCVD sont prometteurs pour recouvrir au défilé des pièces métalliques par exemple de revêtements protecteur à base de chrome.

1.2. Etat de l'art des techniques DLI-CVD

L'utilisation de composés organométalliques comme précurseurs moléculaires est très intéressante pour le dépôt de revêtements sur des composants dont les propriétés d'utilisation sont sensibles s'ils sont portés à haute température. La MOCVD a donc surtout connu un essor important dans le domaine des revêtements pour la microélectronique. Outre leur faible température de décomposition thermique, les composés organométalliques sont aussi réputés pour leur fragilité à la décomposition et le chauffage prolongé en bulleur risque d'altérer leur intégrité. De plus, les précurseurs utilisés en CVD sont souvent à l'état solide. Le chauffage prolongé du lit fixe de poudre de précurseur dans le saturateur diminue la surface en contact avec le gaz porteur en tassant la poudre (Figure II.1 a). La quantité de précurseur entraînée diminue dans le temps, même en utilisant un saturateur en configuration inversée (Figure II.1 b). Enfin, certains précurseurs organométalliques, comme le bisbenzènechrome BBC [91], ont une faible tension de vapeur. Pour une pression de travail donnée, augmenter la température du saturateur (T_S) permettrait théoriquement d'augmenter les débits en précurseur (D_p) mais cela risquerait de les dégrader (Figure II.6). Cette technique de sublimation convient bien aux

précurseurs à forte pression de vapeur saturante comme $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [92] par exemple mais ses limites ont toutefois été discutées [93].

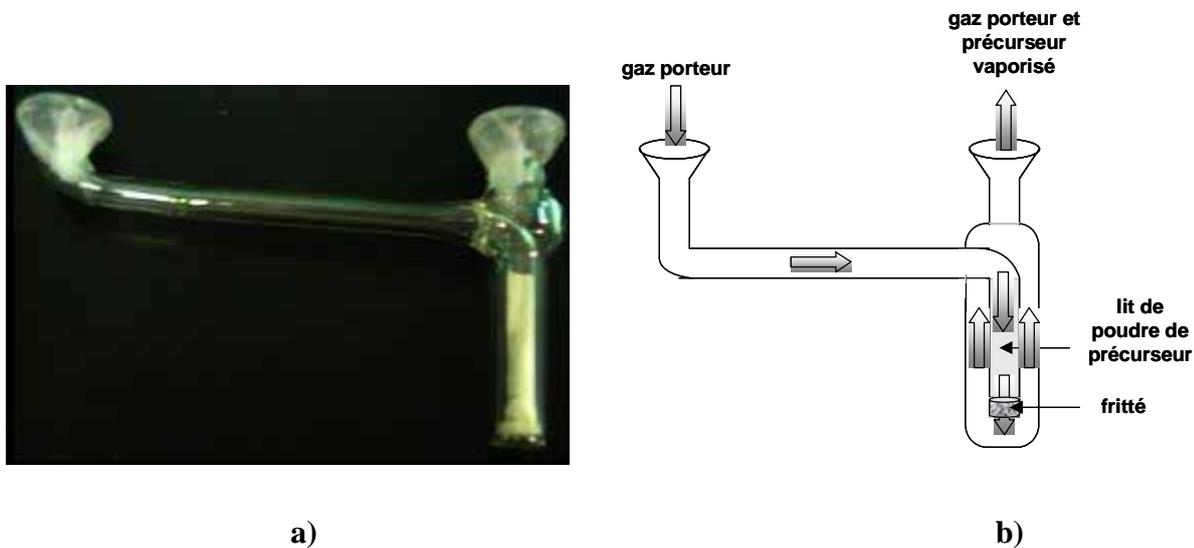


Figure II.1 :

a) Saturateur avec la poudre de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ tassée par le passage du gaz vecteur

b) Saturateur pour solide en configuration inversée

(le gaz porteur traverse le lit de poudre maintenu par un fritté)

Pour pallier les difficultés d'entraînement de précurseurs organométalliques et assurer une reproductibilité des quantités entraînées dans le temps, plusieurs solutions basées sur l'évaporation « flash » ont été proposées. L'évaporation « flash » consiste à vaporiser de manière rapide un composé en dehors des conditions de pression et de température prévue par sa loi de vapeur saturante. Ces solutions sont basées sur l'évaporation « flash » directe de la poudre de précurseur [94], d'un aérosol généré par un système pneumatique ou sous ultrason (Pyrosol) [95], ou par injection directe liquide pulsée d'une solution de précurseur (DLI-MOCVD) [96, 97].

Les procédés DLI-MOCVD ont été développés jusqu'à présent pour des applications en microélectronique et concernent pour la majorité des revêtements oxydes. Ces procédés opèrent sous pression réduite et sous atmosphère oxydante. Les précédentes études en DLI-MOCVD concernent des monocouches d'oxydes [98, 99], des revêtements d'oxydes multicomposants [100, 101], des revêtements multicouches oxydes [102] et superréseau [103], des dépôts de métaux nobles comme l'iridium [104], le cuivre [105], le ruthénium [106] et l'argent [107]. Par DLI-MOCVD sous pression réduite, des barrières de diffusion (Ti,Al)N ont également été réalisées par DLI-MOCVD [108], ainsi que des revêtements durs Ti(C,N)

[109]. Récemment, des dépôts d'oxydes ont été réalisés par DLI-MOCVD sous pression atmosphérique comme VO_2 pour des applications optiques et électroniques [110], ainsi que Co_3O_4 pour la protection d'électrodes de pile SOFC contre la corrosion [111]. Des films d'oxycarbonitrides de chrome $\text{CrC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ sont obtenus à partir de la décomposition du précurseur organométallique bis(éthylbenzène)chrome injecté par DLI, vaporisé de façon flash et introduit dans un réacteur Plasma Enhanced-CVD sous pression très réduite (1 Pa), en présence de NH_3 [112]. Les films sont obtenus au moyen d'une décharge micro-onde de forte densité ECR (Electron Cyclotron Resonance) et sont déposés sur substrats d'acier inox à 400°C . Malgré l'utilisation d'un précurseur organométallique exempt d'oxygène, les films obtenus sont très contaminés en oxygène (30% at). Ils présentent des nanoduretés comprises entre 25 et 31 GPa. Les films sont très minces (300 nm), avec une structure colonnaire et les vitesses de croissance sont de $1,2 \mu\text{m/h}$. La synthèse de nanocomposites Ti-Al-Si-N par un procédé PECVD assisté par DLI à 750°C sous pression réduite (40 kPa) est revendiquée pour de la protection contre l'oxydation haute température [113].

A notre connaissance, aucune communication mentionne l'utilisation du procédé DLI-MOCVD à pression atmosphérique, à basse température de dépôt, sans l'utilisation de tête plasma pour activer la décomposition, pour réaliser des revêtements de métaux non nobles ou des revêtements de céramiques non oxydes en simple couche ou en multicouches en vue d'applications métallurgiques.

1.3. Description technique

Deux procédés MOCVD atmosphériques, présentant deux modes d'alimentation en précurseur différents, sont présentés. Le premier procédé appelé MOCVD classique utilise la technique des bulleurs, le deuxième appelé procédé DLI-MOCVD utilise l'évaporation flash d'une solution de précurseur dont l'introduction est basée sur l'injection pulsée des moteurs automobiles et breveté par le CNRS-LMGP de Grenoble [96]. Dans des procédés CVD opérant sous pression atmosphérique, une bonne qualité hydrodynamique nécessite de fortes vitesses d'écoulement gazeux. Ainsi le débit gazeux utilisé est typiquement de $5000 \text{ scm}^3/\text{min}$ pour un réacteur de 50 mm de diamètre [114]. Un réacteur CVD plus large ($\phi = 70 \text{ mm}$) a été utilisé pour recouvrir des échantillons de plus grande dimension destinés à des tests mécaniques (chapitre VI). L'écoulement gazeux n'a pas été modélisé dans ce « grand » réacteur mais les débits gazeux utilisés ont été majorés à $8000 \text{ scm}^3/\text{min}$. Dans la géométrie

adoptée, l'écoulement bénéficie en plus de la force gravitationnelle. Les deux configurations décrites ci-dessus préfigurent un traitement au défilé de plaques.

1.3.1. Procédé MOCVD atmosphérique « classique »

Les procédés MOCVD classiques utilisent l'entraînement des précurseurs par la technique des bulleurs, déjà appliquée à l'échelle industrielle dans la microélectronique. L'installation se décompose en cinq parties principales (Figure II.2) : le système d'entraînement (bulleur, vannes en by-pass), l'alimentation en gaz porteur et éventuellement réactifs (débitmètres, contrôleurs) assurant le transport des espèces réactives, la chambre de dépôt (ici un réacteur CVD vertical à mur froid et dans lequel les substrats sont posés sur un suscepteur chauffé par induction haute fréquence), un système d'évacuation des gaz et sous produits, un groupe de pompage pour purger le système avant dépôt.

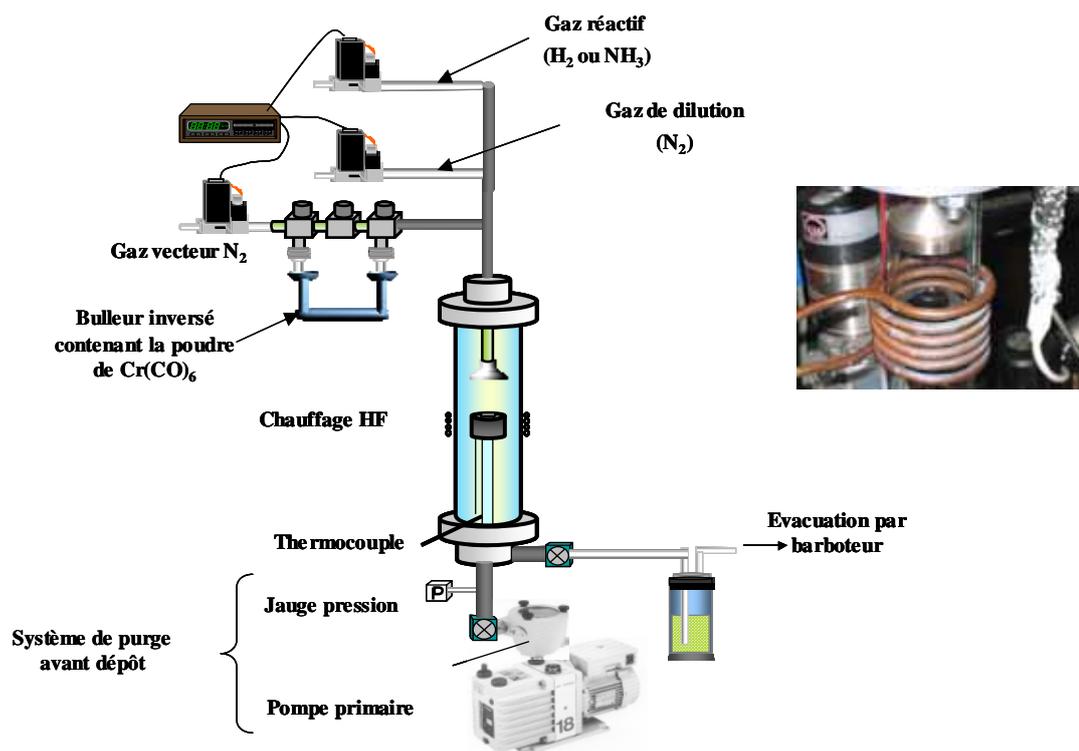


Figure II.2 : Schéma du réacteur MOCVD « classique » et photo de la zone de dépôt dans le « petit » réacteur

Les substrats sont posés sur un suscepteur de graphite passivé SiC ($\phi = 24$ mm) pour le petit réacteur ($\phi_{\text{int}} = 46$ mm) ou sur un suscepteur d'acier inox ($\phi = 45$ mm) pour le grand réacteur ($\phi_{\text{int}} = 66$ mm). Ils sont disposés 5 cm en dessous de la douchette, qui permet de distribuer de manière homogène le flux gazeux à l'entrée du réacteur CVD.

Cette configuration de procédé MOCVD a servi à la réalisation de revêtements à partir de la décomposition thermique de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sous pression atmosphérique et à des températures proches de 300°C (Chapitre III), mais aussi à partir du BBC à 500°C sous pression réduite ou atmosphérique afin d'étudier la réactivité du CO_2 s'il était utilisé comme fluide supercritique (Chapitre II, section 2.3.4). Les deux techniques de sublimation via des bulleurs et par injection directe liquide seront comparées en terme d'entraînement de deux précurseurs à base de chrome : l'hexacarbonylchrome $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et le bisbenzènechrome $\text{Cr}(\phi)_2$ (ou BBC) (Chapitre II, section 2.2.1).

1.3.2. Procédé DLI-MOCVD

Le procédé DLI MOCVD employé est constitué d'un réacteur CVD vertical à parois froides couplé à un dispositif « Inject ». Un schéma du procédé DLI-MOCVD fonctionnant à pression atmosphérique est à la Figure II.3, ainsi qu'une image générale de l'installation (Figure II.4). Il comprend principalement les parties suivantes : le réservoir de stockage de la solution de précurseur mis sous pression (1), un injecteur (2) relié au réservoir dont l'ouverture est contrôlée par informatique, un évaporateur (3), une ligne d'alimentation en gaz vecteur arrivant sur le nez de l'injecteur (4), une vanne tiroir (5) permettant d'isoler l'évaporateur de la chambre de dépôt, une bride (6) comprenant deux piquages en bas de l'évaporateur (un permettant l'arrivée d'un gaz réactif et l'autre servant au pompage de l'évaporateur pendant les cycles de purge ou nettoyage de ce dernier), et incluant une chicane (7) permettant d'arrêter toute gouttelette non vaporisée à la sortie de l'évaporateur, l'ensemble connecté à un réacteur CVD vertical à parois froides (8) muni d'un groupe de pompage primaire (9) permettant de purger le système avant toute mise en œuvre. Un système de recyclage des vapeurs de solvant et des sous produits de la réaction CVD (10) peut y être ajouté.

La technique d'injection directe liquide est basée sur l'introduction d'une solution liquide moléculaire de précurseur fractionnée en micro gouttelettes par l'intermédiaire d'un injecteur d'automobile diesel modifié (Figure II.5). L'aérosol ainsi formé est introduit en régime pulsé et vaporisé de façon flash dans un évaporateur chauffé au moins à la température

d'ébullition du solvant choisi et largement inférieure à la température de décomposition du précurseur et du solvant employés, afin d'éviter tout dépôt prématuré sur les parois de l'évaporateur. Un flux gazeux arrivant sur le nez de l'injecteur entraîne les vapeurs de précurseur et de solvant de l'évaporateur vers la zone de dépôt constituée d'un suscepteur chauffé par induction et supportant les substrats à recouvrir.

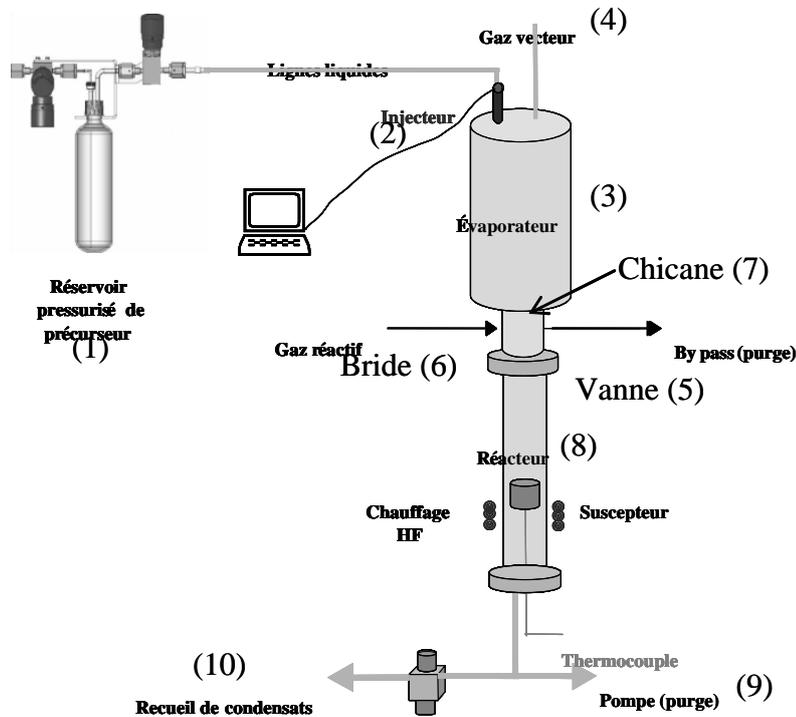


Figure II.3 : Schéma du procédé DLI-MOCVD à pression atmosphérique

Dans la configuration utilisée, l'évaporateur est situé co-axialement au dessus du réacteur CVD (Figure II.5). Le flux important de gaz neutre employé devra être suffisamment préchauffé, au minimum à la température de l'évaporateur, pour obtenir une vaporisation efficace, difficile à obtenir sous pression atmosphérique, contrairement aux techniques DLI-CVD citées dans la littérature qui presque toujours opèrent sous pression réduite. L'azote sera choisi comme gaz vecteur pour son faible coût mais l'hélium ou l'argon, bénéficiant d'une meilleure conductivité thermique mais moins bon marché, pourrait être employé. La présence d'une chicane en sortie de l'évaporateur permet d'éviter tout contact entre des gouttelettes liquides non évaporées et les substrats placés 5 cm en dessous de la vanne tiroir, perpendiculairement au flux. Ceci permet de garantir un bon état de surface des revêtements. La bride ainsi que la vanne tiroir en entrée du réacteur seront chauffées à la même

Chapitre II : Procédé DLI-MOCVD et solutions injectables

température que l'évaporateur, c'est à dire à au moins 150 °C. Les paramètres d'injection, fixés par informatique, seront ajustés afin d'obtenir un brouillard de gouttelettes fines et nombreuses (typiquement, temps d'ouverture de l'injecteur à 0.5 ms maximum et fréquence d'injection élevée, 10 Hz par exemple), condition essentielle à l'évaporation flash sous pression atmosphérique.



Figure II.4 : Vue générale du procédé DLI-MOCVD

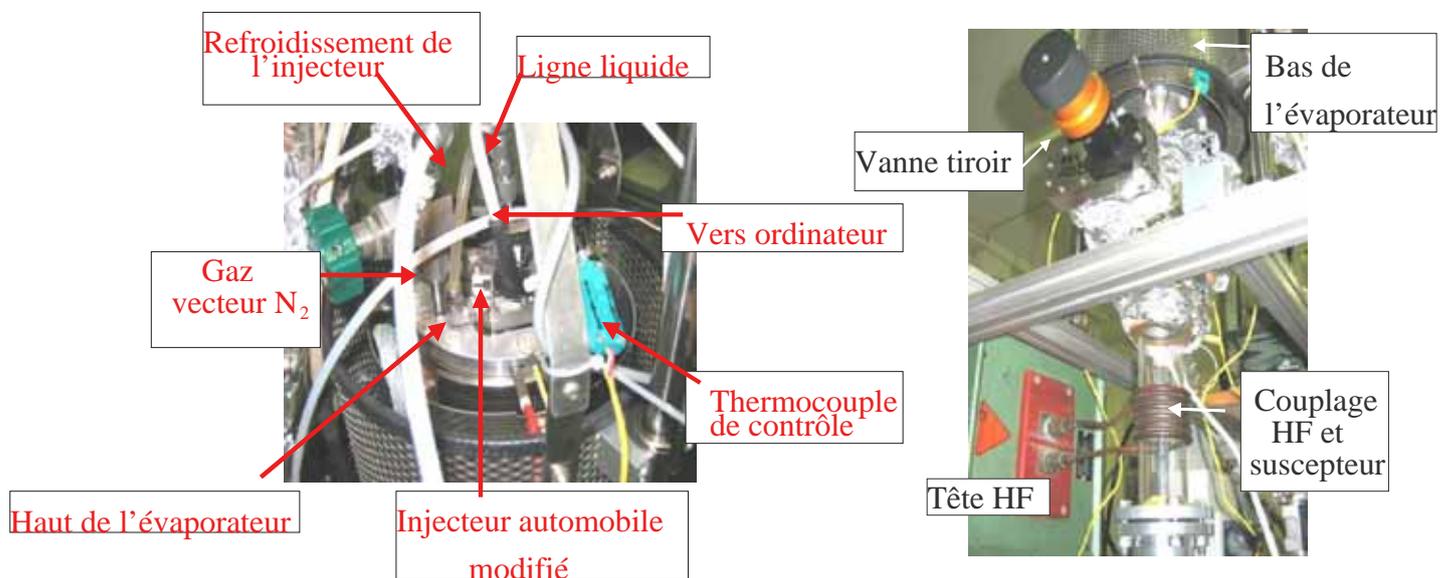


Figure II.5 : Haut de l'évaporateur et réacteur CVD vertical à mur froid

2 Solutions injectables

2.1. Critères de sélection

2.1.1. Précurseurs organométalliques de chrome

Une forte expérience a été développée ces quinze dernières années dans la sélection des précurseurs moléculaires pour les procédés CVD en tenant compte en particulier d'un cahier des charges [115]. La forte affinité du chrome pour le carbone mais aussi l'oxygène fait qu'en utilisant des organométalliques comme précurseurs, le contrôle de la nature des revêtements MOCVD à base de chrome est difficile.

Les principaux critères de sélection des précurseurs organométalliques pour la MOCVD sont :

- Tension de vapeur suffisante à basse température (< 200 °C)
- Bonne stabilité thermique dans le temps (surtout pour l'utilisation en bulleux)
- Décomposition thermique à basse température (température de dépôt)
- Température de vaporisation inférieure à la température de dépôt
- Bonne pureté
- Disponibilité commerciale
- Manipulation aisée
- Facilité de stockage
- Peu coûteux, non toxique, respect de l'environnement

Auxquels s'ajoutent les critères de sélection propres à l'injection directe liquide (DLI)

- Si le précurseur est solide, il doit être soluble dans le solvant d'injection
- Concentration non négligeable du précurseur dans le solvant d'injection
- Précurseurs non chlorés (incompatibilité avec certains matériaux constituant les injecteurs)
- Stabilité des solutions injectables dans le temps
- Viscosité faible pour faciliter le transport par voie liquide vers les injecteurs

Deux précurseurs organométalliques de chrome vont être employés : l'hexacarbonylchrome $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et le bis(benzène)chrome $\text{Cr}(\phi)_2$ (ou BBC). Les revêtements

obtenus par les procédés MOCVD et DLI-MOCVD à partir de la décomposition thermique de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à basse température ($<500^\circ\text{C}$) et sous pression atmosphérique feront l'objet du Chapitre III. Ceux obtenus par le procédé DLI-MOCVD à partir de la décomposition thermique du BBC feront l'objet du chapitre V.

i Le précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Chronologiquement, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a été utilisé en premier puisque sa manipulation à l'air est possible, contrairement au BBC qui doit être exclusivement manipulé sous atmosphère inerte. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée et très hygroscopique. Son stockage doit se faire de préférence à froid, sous atmosphère inerte et à l'abri de la lumière. Le précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est commercialisé et son prix de revient est beaucoup plus intéressant par rapport à celui du BBC (13€ par gramme de chrome pour $\text{Cr}(\text{CO})_6$ contre 296€ pour le BBC). De part sa loi de vapeur saturante [92], $\text{Cr}(\text{CO})_6$ peut être facilement entraîné par voie classique via des sublimateurs à pression atmosphérique dans des procédés MOCVD, ce qui n'est pas le cas du BBC [91]. A la Figure II.6 sont tracées les pressions de vapeur saturante en fonction de la température du sublimateur des deux précurseurs $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et BBC, d'après des données de la littérature.

ii Le précurseur bis(benzène)chrome

Le BBC est commercialisé par Strem Chemicals et se présente sous la forme d'une poudre noire (97% de pureté). Il doit être stocké impérativement sous atmosphère inerte. Les remplissages de bulleur pour la MOCVD se feront en boîte à gant et la préparation des solutions injectables à base de BBC se fera au moyen d'une rampe à vide. Le BBC est difficilement entraînable par sublimation classique en bulleur, de part ses faibles pressions de vapeur saturante, sa fragilité à la décomposition thermique et sa forte sensibilité à toute trace d'oxygène. Les expériences MOCVD à partir du BBC ont d'ailleurs toujours été menées auparavant sous pression réduite pour diminuer le plus possible les températures de chauffage du bulleur contenant la poudre de BBC ($T < 100^\circ\text{C}$).

Des précurseurs liquides de chrome peuvent être envisagés comme le tétrakis(diéthylamido)chrome de formule chimique $\text{Cr}(\text{NEt}_2)_4$. Ce précurseur est très sensible

à l'air, est très visqueux et n'est pas commercial. Ou bien le bis(éthylbenzène)chrome qui est commercial ($\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6-x\text{R}_x)_2$). La substitution d'hydrogène par des groupements alkyls dans les composés bis(arène)chrome abaisse significativement les points de fusion et permet l'obtention de composés liquides.

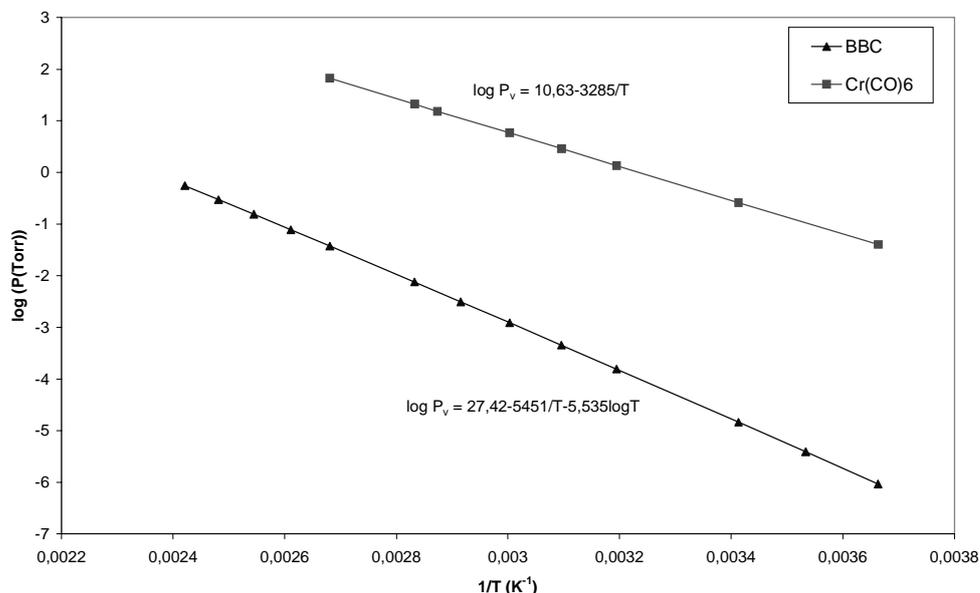


Figure II.6 : Lois de vapeur saturante de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et BBC (d'après [91, 92])

2.1.2. Solvant

Les solvants sélectionnés pour l'injection directe liquide doivent présenter les critères physico-chimiques suivants :

- tension de vapeur élevée pour une évaporation complète dans l'évaporateur
- solubilité du précurseur MOCVD convenable (concentrations les plus rencontrées de l'ordre de 0,01 M/L)
- inerte chimiquement vis-à-vis du précurseur jusqu'à la zone de dépôt
- sans oxygène pour les systèmes chimiques Cr-N-C qui ont une forte affinité pour l'oxygène
- possibilité qu'il serve de source d'appoint en hétéro-atomes comme l'azote
- viscosité faible (<5 mPas) pour former un aérosol à fines gouttelettes

Chapitre II : Procédé DLI-MOCVD et solutions injectables

Les solvants sélectionnés devront être compatibles avec l'appareillage. Ceux recommandés par la société Jipelec font partie de la famille des hydrocarbures linéaires lourds comme les octanes, les nonanes et la famille des hydrocarbures aromatiques comme le toluène, le mésitylène. En raison des vapeurs chauffées de solvant, tous les joints du procédé DLI-MOCVD seront en fluorocarbure (Viton®). Certaines vapeurs de solvant sont corrosives comme la cyclohexylamine par exemple.

D'autres critères de choix rentrent en jeu comme :

- la disponibilité commerciale en grande quantité
- le coût
- le respect de l'environnement
- la toxicité
- les contraintes liées à la manipulation de ces solvants (stockage, ventilation...)
- l'inflammabilité et l'explosivité (point éclair)

Pour des raisons évidentes de sécurité, tout solvant type éther à bas point d'ébullition sera écarté. Les solvants organiques sélectionnés suivant les critères DLI sont regroupés dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Caractéristiques des solvants sélectionnés [116, 117]

Solvant et formule chimique	M (g/mol)	d (25°C)	$\nu_{25^\circ\text{C}}$ (mPa.s)	TS (25°C) (mN/m)	T_{eb} (°C)	Flash Point (°C)	μ (Debye)	LD ₅₀ (mg/kg)	Prix* (€/L)
Tétrahydrofurane (THF) C ₄ H ₈ O	72,11	0,88	0,26	23,97	67	-17	1,75	5000	24,9
Hydrazine N ₂ H ₄	32,05	1,01	0,876	66,39	113,5	52,2	1,75	60 (toxique)	???
Cyclohexylamine C ₆ H ₁₃ N	99,17	0,87	1,944	31,22	134	52,2	1,26	156 (toxique)	12,4
Toluène C ₇ H ₈	92,14	0,87	0,56	27,43	110,63	-95	0,37	5000	13,3
Cumène C ₉ H ₁₂	120,19	0,86	0,74	27,69	152,41	36	0,79	1400	10,6
Mésitylène C ₉ H ₁₂	120,19	0,86	0,74	27,55	164,74	500	0	7000	48,2

(*) d'après le catalogue Aldrich Chemicals (2002)

avec M : masse molaire, d = densité, $\nu_{25^\circ\text{C}}$ = viscosité à 25°C, TS = tension de surface, T_{eb} = température d'ébullition, μ = moment dipolaire,

Flash Point = température minimale à laquelle un liquide dégage des vapeurs en quantité suffisante pour former avec l'air un mélange inflammable à pression atmosphérique

LD₅₀ : dose létale pour 50 % des sujets testés (ici rats)

Peu de solvants azotés ayant des températures d'ébullition inférieures à 200°C et non cancérigènes sont disponibles. Ces solvants peuvent représenter une source d'azote directe, sans l'apport de gaz ammoniac pour les revêtements CrN (comme la cyclohexylphosphine pour des revêtements CrP [118]). Ces solvants azotés sont généralement toxiques et corrosifs.

2.2. Caractéristiques des solutions injectables

La détermination des concentrations à saturation des deux précurseurs employés dans les solvants organiques sélectionnés, ainsi que l'étude de la réactivité des solutions injectables sont des étapes préliminaires importantes dans la sélection des systèmes chimiques DLI. Les solutions injectables devront être le plus concentrées possibles en précurseur, pour assurer un débit en réactif conséquent en vue d'un traitement au défilé. Elles devront être stables dans le temps sous stockage et le précurseur devra conserver son intégrité chimique en solution. Des compromis devront être trouvés entre ces deux critères et ceux énoncés avant (toxicité, coût...).

2.2.1. Détermination des concentrations à saturation

Une première étude a permis de cerner la réactivité possible lors de la mise en solution des précurseurs $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et BBC dans les solvants organiques sélectionnés par contrôle visuel et par spectroscopies UV-Vis et IR, ainsi que les propriétés physico-chimiques comme la viscosité et les concentrations à saturation.

Une méthode quantitative de détermination par spectroscopie UV-Vis de la concentration à saturation du précurseur BBC dans les solvants organiques sélectionnés a été mise en place. Elle consiste à analyser par spectroscopie UV-Vis des prélèvements de solution de BBC réalisée à partir d'une masse connue de BBC et tombée successive de volume connu de solvant. Les spectres UV-Vis ont été réalisés sur un spectrophotomètre Lambda 19 de marque Perkin Elmer. Un exemple de spectre UV-Vis d'une solution de BBC dans le toluène est à la Figure II.8.

Différentes bandes d'excitation électronique en UV-Vis sont caractéristiques du BBC [119-121]. L'absorbance de la bande à 315 nm correspondant à la transition de transfert de charge $\text{M}(4e2g) \rightarrow \text{L}(5e2g)$ sera utilisée dans la loi de Beer Lambert (Equation II.1)

$$A = \varepsilon * C * l \quad (\text{II.1})$$

où A est l'absorbance de la solution en UV-Vis à 315 nm, ε le coefficient d'extinction molaire du précurseur en question, C la concentration de la solution en précurseur et l la longueur de la cuve UV-Vis traversée par le faisceau monochromatique. Pour la détermination de la concentration à saturation, l'absorbance sera constante jusqu'à ce que le volume de solvant ajouté solubilise totalement la masse de BBC de départ. La concentration à saturation correspondra à cette absorbance. L'absorbance de la solution diminuera ensuite par dilution suivant la loi de Beer-Lambert (Figure II.8)

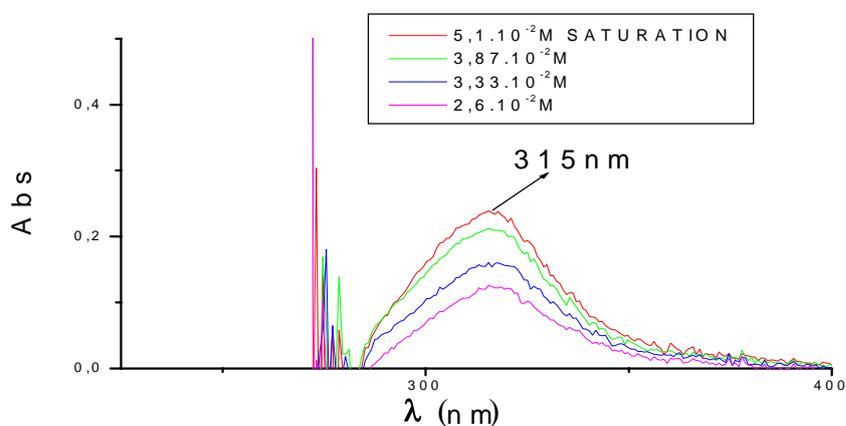


Figure II.8 : Concentration à saturation et à diverse dilution de la solution de BBC dans le toluène

Les concentrations à saturation en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et en BBC dans différents solvants organiques déterminées par contrôle visuel ($\text{Cr}(\text{CO})_6$ et BBC) ainsi que par spectrophotométrie UV-Vis (uniquement pour le BBC) sont regroupées dans le Tableau II.9. Y figurent aussi des estimations en débits de précurseurs prévus par sublimation et par DLI, ainsi que les fractions molaires en précurseur correspondantes. Les calculs correspondant sont détaillés à l'Annexe 3.

Des solvants polaires comme le THF seront préférés pour entraîner $\text{Cr}(\text{CO})_6$ par DLI. Les quantités de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entraînées par DLI sont proches dans le cas du THF, voire inférieures dans le cas du toluène de celles prévues par la méthode classique de sublimation en bulleur.

Des solvants apolaires seront préférés pour entraîner le BBC par DLI. Un solvant ayant une ressemblance chimique avec les ligands aromatiques sera préféré. Le benzène étant

Chapitre II : Procédé DLI-MOCVD et solutions injectables

interdit d'utilisation, le toluène sera préféré. Les quantités de BBC en solution dans le toluène entraînées par DLI sont très supérieures à celles prévues par sublimation classique. Cela confirme bien l'intérêt de l'Injection Directe Liquide pour alimenter des procédés MOCVD en précurseurs faiblement volatils et fragiles à la décomposition thermique

Tableau II.9 : Comparaison des quantités de précurseur entraînées par MOCVD et DLI-MOCVD

Précurseur	Entraînement par Injection Directe Liquide ($D_T=5000 \text{ cm}^3/\text{min}$, $D_L=1 \text{ mL}/\text{min}$)				Entraînement classique par sublimation en saturateur inversé ($D_T=5000 \text{ cm}^3/\text{min}$, $D_{gv}=300 \text{ cm}^3/\text{min}$)	
	Solvant	Concentration de la solution à saturation (mol/l)	D_p (cm^3/min)	χ_p (ppm)	D_p (cm^3/min)	χ_p (ppm)
Cr(CO)₆	cyclohexylamine	0,010	0,2	40	2	400
	mésitylène	0,009	0,2	40		
	cumène	0,014	0,3	60		
	toluène	0,022	0,5	100		
	THF	0,070	1,6	400		
BBC	cyclohexylamine	0,006	0,1	20	0,25	50
	mésitylène	0,016	0,4	80		
	THF	0,020	0,5	100		
	toluène	0,030	0,7	150		

D_T : débit total gazeux

D_L : débit de liquide injecté

D_{gv} : débit de gaz vecteur dans le sublimateur (ici $300 \text{ cm}^3/\text{min}$)

χ_p : fraction molaire en précurseur

D_p : débit de précurseur

2.2.2. Réactivité et stabilité des solutions injectables à base de BBC

Cette méthode d'analyse par spectroscopie UV-Vis a permis d'étudier la réactivité entre le solvant et le précurseur comme la modification du degré d'oxydation initial du chrome (ions $(Cr(\phi)_2)^+$ [120, 121]) lors de la mise en solution, ainsi que la stabilité dans le temps de la solution injectable.

Une solution de BBC dans le toluène a été conservée sous atmosphère neutre d'argon pendant près d'un mois à la lumière. L'absorbance de la solution ne varie pratiquement pas, ce qui montre que la solution est très stable sous argon. Une autre solution identique a été conservée sous air. L'aspect de la solution change rapidement (solution du départ marron, transparente et limpide puis rapidement dépôt jaune et solution jaunâtre). Des spectres UV réalisés au bout de dix jours, puis un mois, montrent la diminution de l'absorbance liée à la bande à 315 nm liée à la molécule BBC (Figure II.10).

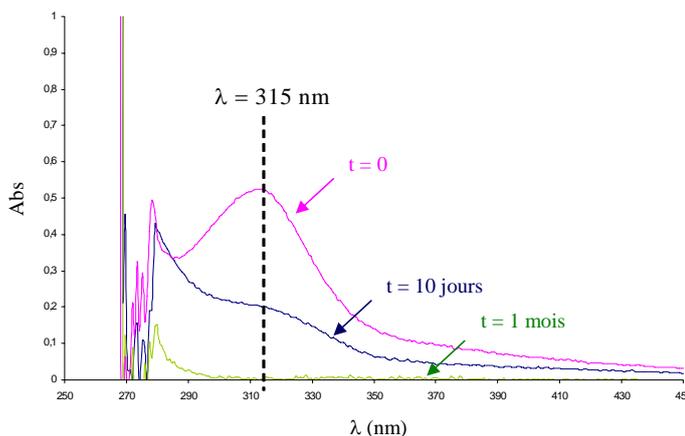


Figure II.10 : Evolution en UV-Vis de la solution de BBC dans le toluène stockée sous air en fonction du temps

Le dépôt jaune a été collecté et dissous dans un solvant polaire (éthanol). Un spectre UV-Vis de cette solution a été réalisé et les bandes correspondent au composé ionisé $[Cr(\phi)_2]^+$. L'anion correspondant doit être probablement OH^- . Cela fut également confirmé par spectrométrie IR sur la poudre obtenue après filtration de la solution stockée sous air pendant un mois.

Aucune réactivité n'a été mise en évidence par spectroscopie UV-Vis entre le BBC et le toluène lors de la mise en solution. Le spectre UV-Vis de la solution comporte les bandes caractéristiques du BBC, et aucune bande du composé ionisé $[Cr(\phi)_2]^+$. La solution de BBC

dans le toluène est stable pendant un mois au moins sous stockage d'argon. Compte tenu de la fragilité à la décomposition du BBC, la solution injectable comprenant le BBC dans le toluène devra être impérativement réalisée et stockée sous atmosphère inerte (argon ou azote).

2.3. Alternative aux solvants organiques : les fluides supercritiques

2.3.1. Intérêt des fluides supercritiques

Cette proposition a été faite en parallèle avec la mise au point d'injecteurs haute pression menée par d'autres partenaires industriels du projet, afin de disposer d'une source de vapeur réactive haut débit, permettant d'obtenir des vitesses de croissance compatibles avec un traitement au défilé.

Les fluides supercritiques sont intéressants puisqu'ils permettent de forte solubilité de composés (extraction de produits organiques), possèdent une viscosité faible et une grande diffusivité, rendant leur transport facile. Les fluides supercritiques ont un pouvoir solvant dit « à géométrie variable » : la solubilité des composés évolue avec les conditions de pression, température et masse volumique du fluide (« effet d'état »), ainsi que de la nature chimique du fluide et du composé (« effet chimique »). Des paramètres empiriques permettent de qualifier cet effet chimique.

L'utilisation de fluides supercritiques pour alimenter le procédé DLI-MOCVD va être liée à certaines contraintes comme la compatibilité avec l'appareillage (pas d'eau supercritique car corrosive), la compatibilité thermique avec le précurseur organométallique (température critique modérée), ainsi que la réactivité possible entre le précurseur et le fluide supercritique. Dans le Tableau II.11 sont présentés certains fluides supercritiques envisageables en DLI-MOCVD pour nos applications. L'ammoniac en milieu supercritique dans un procédé DLI-CVD a d'ailleurs été revendiqué dans un brevet [122].

Le CO₂, communément utilisé, a donc été envisagé dans un premier temps. Les avantages suivants seront retenus :

- point critique raisonnable ($P_C=7.38$ MPa, $T_C=31.2^\circ\text{C}$)
- peu coûteux
- peu polluant par rapport aux solvants organiques
- non toxique
- non inflammable
- très bien connu car très utilisé à l'échelle industrielle.

Tableau II.11 : Propriétés de solvants supercritiques envisageables en DLI-MOCVD [116, 123][Darr, 1999 #343;Lide, 2004 #344]

Composé	Température critique T_C (°C)	Pression critique P_C (atm)	Masse volumique ρ_C (g/cm³)
CO ₂	31,2	72,9	0,47
NH ₃	132,6	112,5	0,24
Ethylène	10,1	50,5	0,22
Ethane	32,5	48,2	0,20
Propane	97,3	41,9	0,22
Hexane	234,6	30,1	0,23
Toluène	318,8	41,1	0,29

2.3.2. Etat de l'art de la CVD supercritique

Le transport en fluide supercritique pallie les difficultés d'entraînement des précurseurs organométalliques liées à leur faible volatilité. La solubilisation de composés organométalliques, notamment ceux à base de chrome, ont fait l'objet de peu de travaux (Cr(acac-Br)₃, Cr(thd)₃, Cr(tfa)₃ [124])

Les applications de la CVD supercritique tournent souvent autour de la microélectronique avec le dépôt d'oxydes comme Al₂O₃, Cr₂O₃, CuO, SiO₂ ou de métaux comme Cu, Al, Ag, In, Pd...[125]. Du chrome métallique est aussi obtenu par Supercritical Fluid Transport-Chemical Deposition (SFT-CVD) à 800°C en milieu supercritique d'acétone à partir du précurseur Cr(acac)₃ [125]. Le procédé SFT-CVD consiste à décompresser rapidement sous pression atmosphérique dans un réacteur CVD des aérosols de précurseurs dissous dans un solvant à l'état supercritique. Les procédés SFD (Supercritical Fluid Deposition) concernent des réactions de décomposition d'un précurseur en solution supercritique sur une surface chauffée dans un réacteur haute pression à murs froids. Des oxydes métalliques et des métaux sont là encore obtenus comme Au, Co, Cu, Ir, Ru..., c'est-à-dire des métaux précieux et peu avides d'oxygène. Ces films métalliques peuvent être obtenus avec une haute pureté car l'ajout d'hydrogène est possible en milieu CO₂ supercritique [126]. O'Neil et coll. ont répertorié différentes applications de la CVD supercritique pour la fabrication de nanostructures sous la forme de nanopoudres, de nano-objets ou de revêtements [126].

2.3.3. Détermination de concentrations en milieu supercritique

Des premiers essais de détermination de la concentration du $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le CO_2 supercritique ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire LCA de l'ENSIACET (Toulouse) sur une installation schématisée à la Figure II.12. Le $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a été employé de préférence pour des raisons de commodités de manipulation.

La capacité de solubilisation de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le CO_2 supercritique est réputée pour être proche de celle de l'hexane sous forme de solvant, leurs propriétés en tant que solvant étant similaires [123].

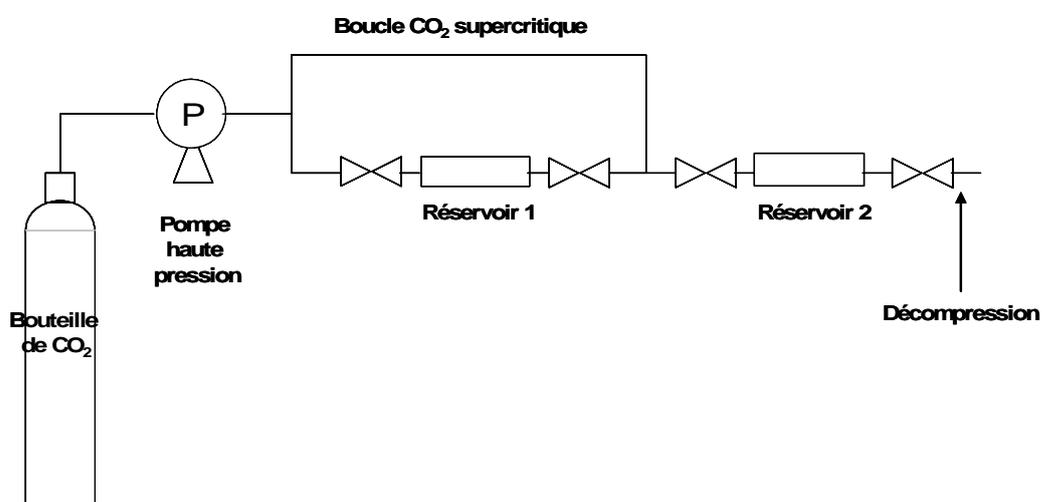


Figure II.12 : Schéma de l'installation supercritique

Une masse connue de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est introduite dans le réservoir 1, et portée en milieu CO_2 supercritique (120 bar, 48°C). Le réservoir 2, de volume connu, est ensuite rempli de la solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en milieu CO_2 supercritique. Le contenu du réservoir 2, refroidi jusqu'aux conditions normales, dégaze dans une solution d'hexane. Cette solution est ensuite analysée par spectroscopie UV-Vis. Un nouveau nettoyage du réservoir 2 est pratiqué avec un volume connu d'hexane et la solution obtenue est analysée.

Une concentration en $\text{Cr}(\text{CO})_6$ proche de $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L a pu être déterminée. Cette concentration est d'ailleurs proche de celle à saturation dans le solvant hexane en conditions normales. Cette concentration est toutefois minimale car lors de la dépressurisation du réservoir 2, des quantités non négligeables de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ doivent être entraînées par le CO_2 dans des conditions proches du point critique, au lieu de se solubiliser dans l'hexane.

Ces essais sont très préliminaires et devraient être complétés par des analyses in-situ

de la solution en conditions supercritiques au moyen de cellules de mesure UV-Vis spécialement adaptées. Nous n'avons pas poursuivi ces essais.

2.3.4. Réactivité du CO₂ en conditions de dépôt

En injection directe liquide, le solvant utilisé pour solubiliser le précurseur organométallique faiblement volatil est en grande quantité dans la zone de dépôt et peut contribuer ou non à la nature mais aussi à la qualité du dépôt en terme de morphologie. Le cas est identique pour des solutions injectées en conditions supercritiques. Le fluide supercritique choisi sera en quantité importante dans la zone de dépôt après dépressurisation à l'entrée du réacteur. Il peut donc être réactif dans cette zone de dépôt.

Pour étudier la possible réactivité du CO₂ en conditions de dépôt, différentes expériences MOCVD ont été réalisées sous vide et sous pression atmosphérique à 500°C en utilisant le précurseur BBC entraîné par de l'azote au moyen d'un bulleur chauffé à 100°C, et l'ajout de CO₂ éventuellement comme gaz réactif. Les conditions MOCVD sont dans le Tableau II.13.

Tableau II.13 : Conditions des dépôts MOCVD à partir de la décomposition thermique du BBC à 500°C avec CO₂ comme gaz réactif

Référence	P _T (Torr)	D _{gv} (cm ³ / min)	D _{gr} (cm ³ / min)	D _T (cm ³ / min)	D _p (cm ³ /min)		Composition EPMA	DRX	Vitesse de croissance (µm/h)
					théo	exp			
CO2-3	10	150	0	150	5,6	0,14	Cr _{0,71} C _{0,39}	Cr-C amorphe	1,6
CO2-5	10	100	50	150	3,8	0,2	Cr _{0,47} O _{0,49} C _{0,04}	Cr ₂ O ₃	0,9
CO2-6	756	2000	0	2000	0,1	0,06	Cr/C = 2,5	Cr-C amorphe	0,15
CO2-7	756	1850	150	2000	0,09	-	Cr _{0,42} O _{0,56} C _{0,02}	Cr ₂ O ₃	0,17

D_{gr} : débit de gaz réactif (CO₂ ici)

P_T : pression de travail

L'ajout de CO₂ entraîne la formation de chromite et empêche l'incorporation de carbone dans les dépôts. Les vitesses de croissance sous vide sont ralenties en présence de CO₂. Les dépôts de carbure de chrome sous vide sont gris métallique et les dépôts de Cr₂O₃

sont gris métallique foncé. En revanche, les dépôts obtenus sous pression atmosphérique sont très rugueux en surface avec des problèmes de recouvrement. Les vitesses de croissance sous pression atmosphérique sont très faibles, compte tenu des faibles quantités de précurseurs entraînés.

Des expériences de dépôt MOCVD à partir du BBC ont bien mis en évidence la difficulté d'entraîner le BBC par sublimation classique en bulleur, de façon reproductible et sous pression atmosphérique, ainsi que d'obtenir des films de bonne qualité. Ces expériences ont permis également d'éliminer le CO₂ comme fluide supercritique pour solubiliser le BBC. D'autres fluides supercritiques restent à explorer comme l'ammoniac pour les revêtements Cr-C-N ou bien l'éthane ou le propane, qui ont des points critiques respectant les contraintes liées au procédé DLI-MOCVD.

Chapitre III :

MOCVD et DLI-MOCVD

à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$

1 Introduction

1.1. MOCVD à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$

De part sa facilité d'utilisation, son prix attractif et sa faible température de décomposition thermique, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a été largement utilisé comme précurseur moléculaire en MOCVD classique [127-135], en Laser-Induced CVD [136-138], PA-MOCVD [139-142], Synchrotron Radiation CVD [143] et en Plasma Ion Immersion Processing (PIIP)[144, 145]. Peu de travaux ont été menés sous pression atmosphérique [134, 135]. Les revêtements obtenus sont du chrome (avec des carbures et des oxydes de chrome) pour des applications métallurgiques [127-129], pour des applications en microélectronique [136], des oxydes de chrome pour des applications d'absorbants solaires [131, 134], en ferromagnétisme [141, 142], des applications en optique [135], de la chromite et des carbures de chrome métastables CrC_{1-x} (avec de l'oxygène incorporé en traces) comme revêtements durs [32, 132, 146].

La nature des phases obtenues dépend des conditions de dépôt des revêtements. Des conclusions hâtives sont apportées quant aux natures des phases obtenues, notamment dans les travaux concernant les revêtements de chrome métallique, qui contiennent des quantités non négligeables en carbone et en oxygène [136, 137]. Dans certains travaux, la nature des phases obtenues n'est même pas démontrée par des caractérisations structurales par DRX par exemple [136-138, 141, 143-145].

1.2. Oxycarbures et oxynitrides de chrome

1.2.1. Aspect Thermodynamique

Les revêtements à base de chrome sont de bons candidats pour la protection des aciers. Les revêtements appartenant aux systèmes chimiques Cr-C-N font l'objet de nombreuses études via différents procédés mais ceux issus des systèmes chimiques Cr-C-N-O sont assez peu étudiés. Via des procédés MOCVD opérant à basse température, dans des conditions hors équilibre, l'obtention de phases métastables est favorisée, notamment dans des systèmes chimiques associant des métaux de transition. Le système V-C-O a été étudié pour la première fois à basse température en modélisation thermodynamique, et expérimentalement en MOCVD à partir du vanadocène $\text{V}(\text{Cp})_2$ sous pression atmosphérique [147]. A notre

connaissance, aucune étude thermodynamique n'a été menée sur les systèmes chimiques Cr-C-N-O. Les travaux s'y reportant concernent d'une part uniquement le système chimique Cr-C-O, et d'autre part que des études à haute température (1000°C) [148-150]. Les phases ternaires de type oxycarbures ne sont pas considérées car inconnus par les auteurs Worell et coll.[148]. En 1992, Orlov et coll. étudient expérimentalement les produits issus de la décomposition thermique de Cr(CO)₆, après avoir simulé les produits du système Cr-C-O à l'équilibre pour des intervalles larges de pression et de température (respectivement 0,01-1 atm et 300-3000°K). Seuls des équilibres entre phases stables d'oxydes et de carbures de chrome sont obtenus par simulation [150].

1.2.2. Oxycarbures de chrome CrC_xO_y

La présence de composés ternaires type oxycarbures est montrée expérimentalement par DRX. Des oxycarbures de chrome (appelés dans la suite CrC_xO_y) sont obtenus expérimentalement et revendiqués pour la première fois en 1968 par Lux et coll. [151], toujours à partir de la décomposition thermique de Cr(CO)₆. Deux oxycarbures de chrome sont ainsi mis en évidence pour la première fois : « CrC_{0,5}O_{0,5} » de structure cfc et « CrO_{1,12}C_{0,18} » de structure trigonale (fiche JCPDS n° 210239), obtenu par décomposition thermique de Cr(CO)₆ sous H₂. Les propriétés physico-chimiques et structurales des revêtements CrC_xO_y obtenus par MOCVD assistée plasma opérant sous pression réduite [133, 139] et par PVD [144, 152] ont été étudiées. Peu d'études portent sur les potentialités des oxycarbures de chrome en tant que revêtements métallurgiques de protection contre l'usure et la corrosion [140, 152] et l'oxydation haute température dans la mise en forme sous pression d'objets en aluminium [144, 145]. Des duretés supérieures à 20 GPa ont été mesurées [153], avec des modules d'Young de 300 GPa [145], corroborant le caractère céramique des revêtements d'oxycarbures de chrome.

1.2.3. Oxynitrides de chrome CrN_xO_y

Roubin et coll. [154] observent en 1965 la formation d'oxynitrides de chrome en chauffant des complexes oxalates ou hydroxides de chrome entre 600°C et 1000°C en atmosphère NH₃ et dihydrogène. Des oxynitrides de chrome à structure cubique type CrN sont obtenus, de type CrN_xO_y avec 0,8<x<0,9 et 0,1<y<0,2. En 1995, Gouin et coll. [155]

procèdent à une nitruration entre 400°C et 700°C d'un hydroxyde de chrome sous courant fort d'ammoniac. Les oxynitrides de chrome obtenus ont une structure cubique faces centrées, ressemblant à CrN, avec un paramètre de maille proche de CrN (0,414 nm). Les oxynitrides de chrome ainsi obtenus ont pour formule générale « Cr₂O_{3-3x}N_{2x} », de composition intermédiaire entre Cr₂O₃ et CrN.

D'après notre recherche bibliographique, aucun oxynitride d'élément métallique n'a été obtenu par CVD. Des revêtements obtenus par PVD sont constitués de Cr₂O₃ et CrN cristallisés [156, 157], ou d'une structure hexagonale basée sur Cr₂O₃ et déformée par l'incorporation d'atomes d'azote [158]. Suzuki et coll. [159] obtiennent par PVD des revêtements CrN_xO_y avec le maintien de la structure cfc de CrN, comme cela est observé pour des films de TiN_xO_y [160]. Aucun oxyde de chrome cristallisé n'est mis en évidence et l'explication avancée est le remplacement des atomes d'azote pour ceux d'oxygène dans la maille cfc. Des liaisons « ponts oxynitrides » sont d'ailleurs mises en évidence dans ces composés ternaires CrN_xO_y [161, 162].

Les potentialités des oxynitrides de chrome en tant que revêtements métallurgiques sont très peu étudiées.

2 MOCVD à partir de Cr(CO)₆

2.1. Détails expérimentaux

Des pastilles d'acier inox 304L ($\phi=1$ cm) polies miroir au papier SiC de grade 4000 ainsi que des wafers de silicium nitruré ($1*1$ cm²) ont servi de substrat. Après pompage primaire pendant 24 heures, le réacteur CVD vertical à murs froid (Chapitre II, Figure II.2) est pressurisé en azote jusqu'à 1 atm. Le débit total gazeux D_T est de 5000 cm³/min, en ajustant les débits de gaz vecteur D_V (N₂ ou H₂), de gaz de dilution D_L (N₂) et d'éventuels gaz réactifs D_R (H₂ ou NH₃). La poudre de Cr(CO)₆ est placée dans un saturateur à configuration inversé thermostaté à 60°C. Les conditions typiques des trois types de revêtements obtenus sous pression atmosphérique et basse température à partir de Cr(CO)₆ sont résumées dans le Tableau III.1. Dans le Tableau III.2 sont présentées les conditions MOCVD d'échantillons représentatifs, ainsi que leurs caractéristiques principales.

Tableau III.1 : Conditions typiques de dépôt par MOCVD à partir de Cr(CO)₆

	CrC _x O _y	CrO _x (C)	CrN _x O _y
Température de dépôt T_d (°C)	285	285	285-300
Pression totale P_T (atm)	1	1	1
D_T (cm³/min)	5000	5000	5000
D_V (cm³/min)	300	300	300
Gaz réactif (cm³/min)	H ₂	300	
	NH ₃		50-350
Fraction molaire en précurseur χ_P (ppm)	30-340		
Fraction molaire en gaz réactif χ_R (ppm)	-	60000	7000-70000
χ_R / χ_P	-	1200-2000	125-650

Tableau III.2. : Conditions détaillées de dépôt par MOCVD à partir de Cr(CO)₆

Essai (code)	Conditions MOCVD					Vitesse de croissance (µm/h)	Structure DRX	Composition EPMA
	T _D (°C)	Phase gazeuse	χ _R /χ _P	χ _P (ppm)	χ _R (ppm)			
1	285	N ₂	0	338	0	1.9	cfc CrCO	Cr _{0,54} C _{0,21} O _{0,25}
2	285	N ₂	0	100	0	1.2	cfc CrCO	Cr _{0,58} C _{0,16} O _{0,26}
3	285	H ₂ *	1230	49	60000	0,28	cfc CrCO	Cr _{0,45} O _{0,42} C _{0,13}
4	285	H ₂	2010	30	60000	0,57	amorphe	Cr _{0,39} O _{0,59} C _{0,02}
5	300	NH ₃	2170	28	60000	0,38	cfc CrNO	Cr _{0,33} O _{0,32} N _{0,28} C _{0,07}
6	300	NH ₃	583	48	28000	0,32	cfc CrNO	Cr _{0,43} O _{0,32} N _{0,20} C _{0,05}
7	300	NH ₃	226	36	7200	0,39	cfc CrNO	Cr _{0,42} O _{0,28} N _{0,25} C _{0,05}
8	300	NH ₃	152	47	8200	0,24	cfc CrNO	Cr _{0,35} O _{0,27} N _{0,33} C _{0,05}
9	300	NH ₃	125	274	34000	0,62	cfc CrNO	Cr _{0,35} O _{0,43} N _{0,19} C _{0,03}
10	285	NH ₃	245	239	58400	0,87	cfc CrNO	Cr _{0,48} O _{0,11} N _{0,39} C _{0,02}
11	285	NH ₃	490	nd**	68600	0,34	cfc CrNO	Cr _{0,45} O _{0,13} N _{0,39} C _{0,03}
12	285	NH ₃	650	106	68600	0,68	cfc CrNO	Cr _{0,48} O _{0,06} N _{0,43} C _{0,03}

* H₂ est utilisé directement comme gaz vecteur

** nd = non déterminé

2.2. Caractérisations chimiques et structurales

2.2.1. Dépôt sous atmosphère N₂

Les revêtements obtenus sous atmosphère inerte sont des oxycarbures de chrome CrC_xO_y. Ils ont un aspect gris terne, dû à une morphologie de surface assez rugueuse. Les clichés MEB révèlent une morphologie poreuse et rugueuse, constituée de grains accolés en forme de « choux-fleurs » avec une taille moyenne de quelques microns (Figure III.3). La croissance nodulaire est clairement visible en coupe. La morphologie du dépôt est indépendante de la nature du substrat.

Les vitesses de croissance augmentent de 1,2 (essai 2) à 1,9 µm/h (essai 1) avec la fraction molaire en précurseur (χ_P). La composition des films d'oxycarbures de chrome est

proche de $\text{Cr}_{0,50}\text{C}_{0,25}\text{O}_{0,25}$, correspondant à la composition chimique de la phase ternaire Cr_2CO évoquée par Watson et coll. [163].

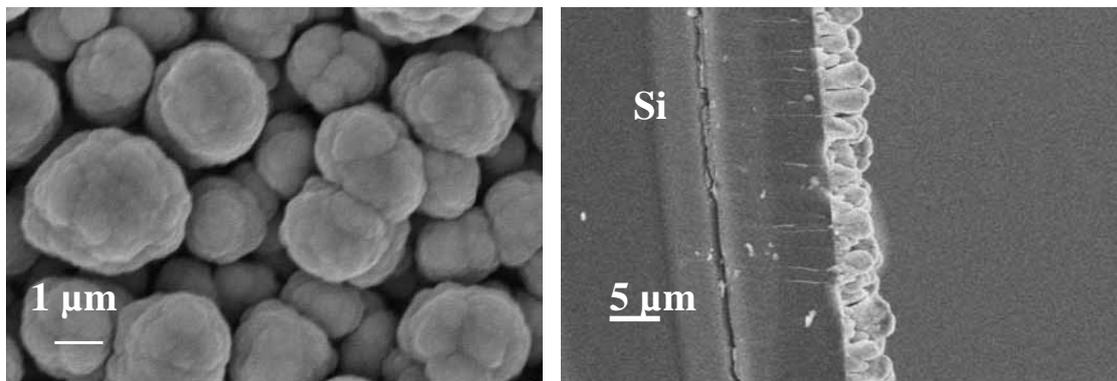


Figure III.3 : Clichés MEB en surface sur acier SS304L et en coupe sur substrat Si d'un revêtement MOCVD type CrC_xO_y (run 1) montrant la structure nodulaire et « chou-fleur »

Les diagrammes de diffraction RX sont similaires à ceux reportés dans [133] (Figure III.4). Les revêtements CrC_xO_y présentent une structure cfc type NaCl, dans laquelle les atomes O et C sont sensés se distribuer aléatoirement sur les sites octaédriques [163]. Les films ont une structure nanocristalline confirmée par l'élargissement des pics de diffractions. Les tailles moyennes de cristallites, calculées à partir des largeurs à mi-hauteur du pic de diffraction (200) au moyen de la formule de Debye-Sherrer sont de 30 nm.

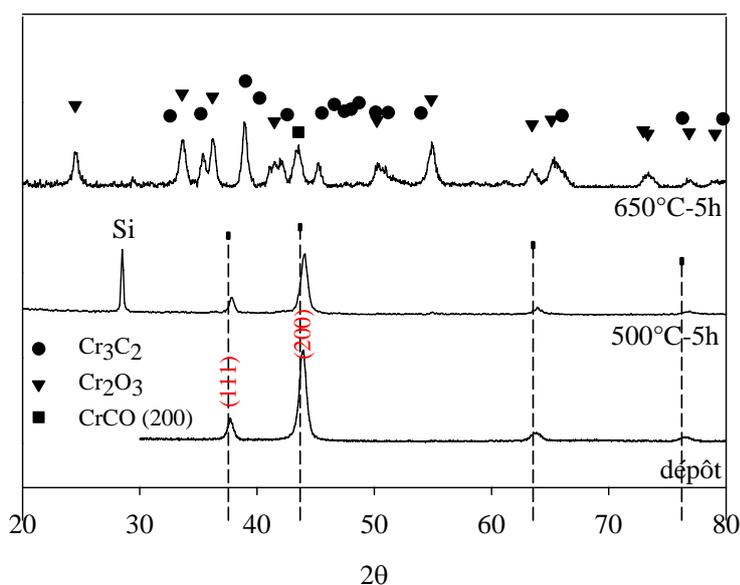


Figure III.4 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements CrC_xO_y (essai 1) déposés à 285°C sur silicium nitruré, avant et après recuits. Les lignes d'indexation verticales de la phase « CrCO » correspondent à la référence [133].

Les spectres ESCA des films CrC_xO_y (essai 1), après décapage ionique de la surface sous bombardement d'ions Ar^+ , confirment la présence de Cr, C et O (Figure III.5). Les compositions chimiques correspondantes ($\text{Cr}_{0,49}\text{C}_{0,28}\text{O}_{0,23}$) sont cohérentes avec les compositions chimiques par EPMA (Tableau III.2).

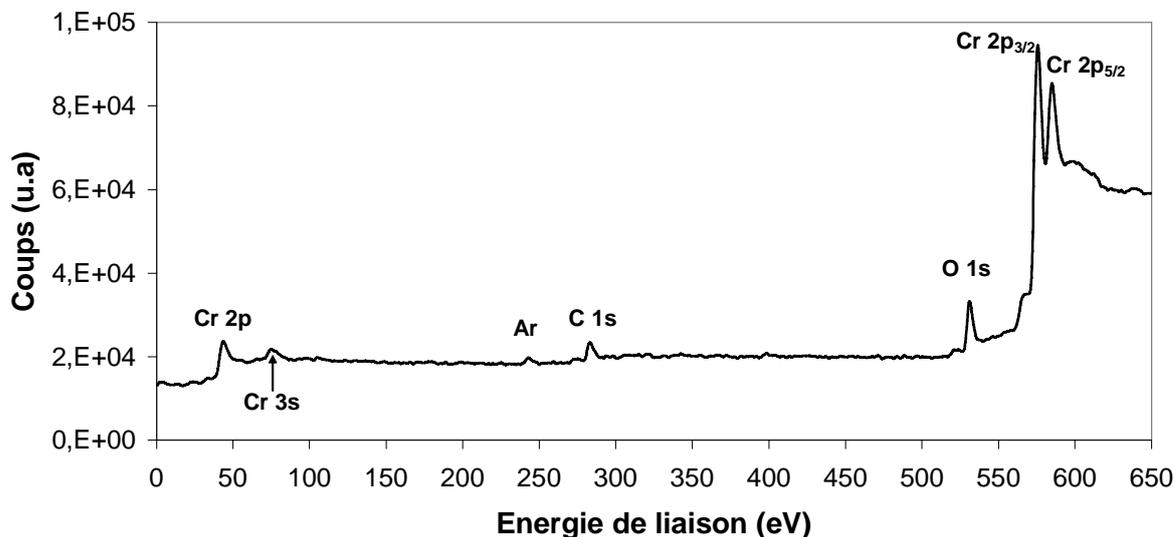


Figure III.5 : Spectre général ESCA d'un revêtement CrC_xO_y (essai 1) après 20 min décapage ionique (Ar^+)

Le pic 1s de l'oxygène, trouvé après décapage à 531,1 eV, est caractéristique d'un oxyde. Le pic $\text{Cr } 2p_{3/2}$ est trouvé d'abord à 576,6 eV, puis à 574,9 eV après élimination de la couche de contamination en surface sous l'effet du bombardement ionique. Cette énergie n'est pas caractéristique du chrome métallique, attendue à 574,4 eV [164], mais plutôt d'un carbure de chrome [132]. La forme non symétrique et large du pic $\text{Cr } 2p_{3/2}$ aux fortes énergies de liaison signifie plusieurs contributions : la liaison Cr-C et sûrement au moins deux autres liaisons Cr-O à plus fortes énergies (Figure III.6). Le pic C 1s a lui aussi une forme large et non symétrique aux fortes énergies. Cela résulte de la contribution de trois formes de carbone : le carbure qui est dominant (282,8 eV), le carbone aliphatique (ou libre) à 285 eV, et des liaisons C-O (286,5 eV) [165] (Figure III.7).

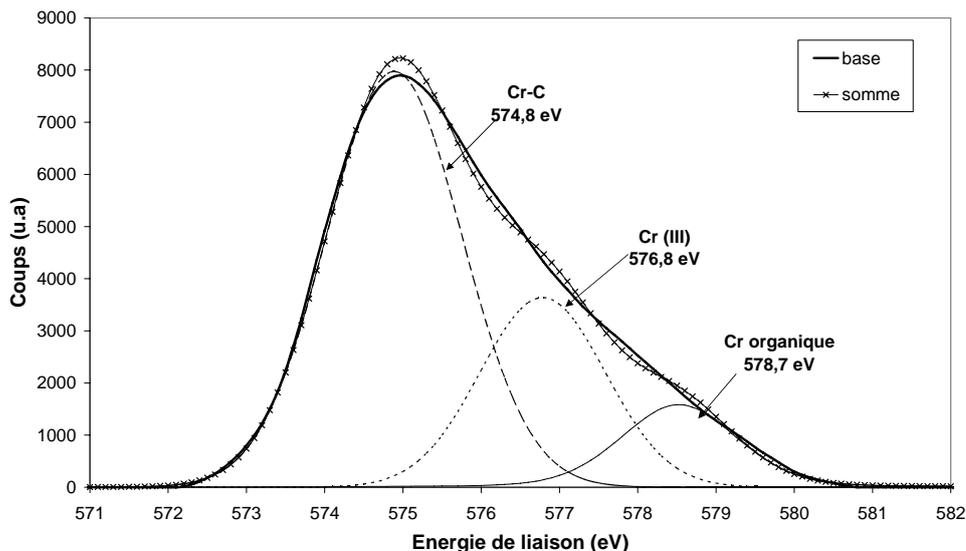


Figure III.6. : Région en haute résolution du pic $\text{Cr } 2p_{3/2}$ (essai 1) après 20 minutes de décapage ionique (Ar^+)

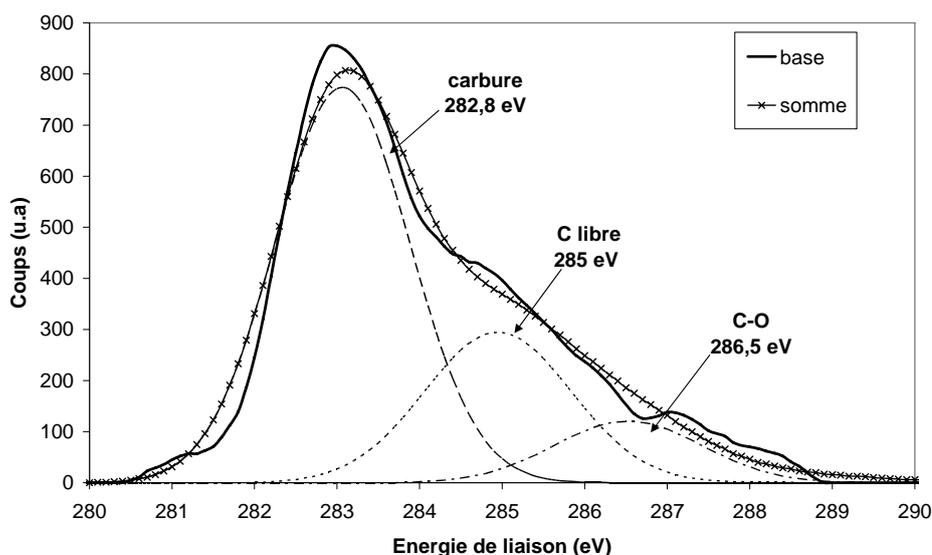


Figure III.7. : Région en haute résolution du pic $\text{C } 1s$ (essai 1) après 20 minutes de décapage ionique (Ar^+)

Dans cette maille cfc, si les atomes C et O sont distribués aléatoirement sur les sites octaédriques, ils ne peuvent être directement liés. La présence révélée par ESCA de liaisons C-O signifie que quelques atomes C et/ou O sont distribués sur les sites tétraédriques.

D'après les analyses DRX, il n'y a pas de mise en évidence de structure polyphasée, par exemple d'oxydes et de carbures de chrome. Les analyses DRX et ESCA indiquent la formation d'un revêtement homogène d'oxycarbures de chrome cfc CrC_xO_y . Notons que si la température de dépôt sous atmosphère N_2 est plus haute (350°C à la place de 285°C), la phase

crystallisée Cr_2O_3 est obtenue, avec une contamination de 10% at de carbone (Tableau III.13)

2.2.2. Dépôt sous atmosphère H_2

Deux types de revêtements peuvent être obtenus en présence d'hydrogène suivant si le précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ est transporté au moyen de N_2 (essai 4) ou H_2 (essai 3). Lorsque H_2 est employé comme gaz réactif et ajouté à l'entrée du réacteur (essai 4), des oxydes de chrome CrO_y sont obtenus (essai 3). Ces revêtements ont un aspect gris foncé avec une rugosité de surface importante. Leur morphologie est similaire aux revêtements d'oxycarbures de chrome obtenus sous atmosphère inerte N_2 , constituée de nodules de 500 nm, colonnaire en coupe mais plus compacte (Figure III.8).

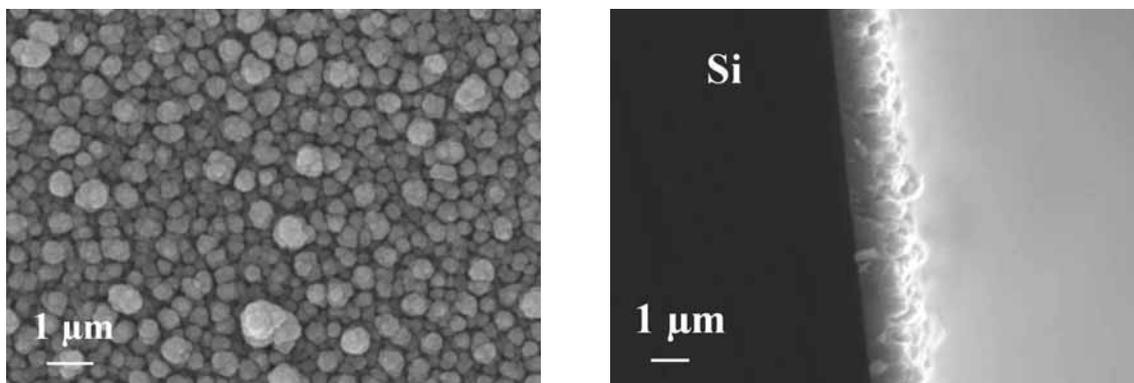


Figure III.8 : Morphologie de surface et vue en coupe d'un revêtement CrO_y sous pression partielle d' H_2 (essai 4).

La vitesse de croissance correspondante est de $0,57 \mu\text{m/h}$. La composition EPMA est $\text{Cr}_{0,39}\text{O}_{0,59}\text{C}_{0,02}$, pratiquement Cr_2O_3 . En ajoutant une pression partielle d' H_2 , l'incorporation de carbone est réduite à quelques pourcents atomiques (essais 2 à 4). Par contre, l'ajout d' H_2 ne permet pas d'obtenir des revêtements de chrome métallique, comme cela était évoqué dans un article ancien [127].

Les analyses DRX montrent une structure quasi amorphe pour les revêtements CrO_y (essai 4) (Figure III.9). Les spectres ESCA correspondants, après 20 minutes de décapage ionique sous Ar, montrent un pic O 1s situé à 530,1 eV, caractéristique d'un oxyde, et un pic Cr $2p_{3/2}$ à 576,2 eV, caractéristique de Cr_2O_3 (attendu à 576,8 eV [166]). Après quelques minutes de décapage ionique, aucune trace de carbone n'est révélée.

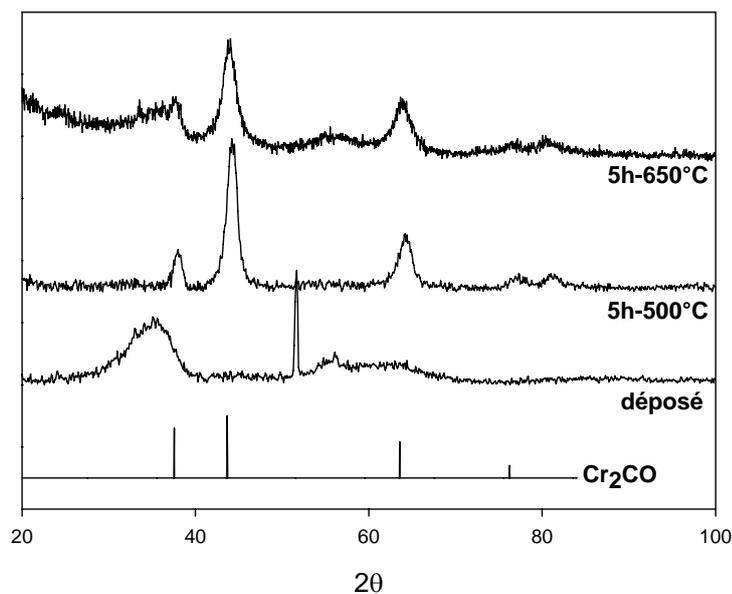


Figure III.9 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements CrO_y (essai 4) déposés à 285°C et recuits sur silicium nitruré. Les indexations correspondent à la référence [133].

Dans le cas particulier où H_2 est utilisé à la fois comme gaz vecteur pour entraîner $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le saturateur, et comme gaz réactif (essai 3), un oxycarbure de chrome est obtenu à la place d'un oxyde de chrome CrO_y . Les revêtements ainsi obtenus présentent une couleur grise foncée avec un éclat métallique. Une morphologie de surface relativement lisse et une croissance colonnaire sous forme de grains aciculaires de quelques centaines de nanomètres de long, sont observées. Typiquement, les vitesses de croissance sont de $0,28 \mu\text{m}/\text{h}$. Concernant les revêtements CrC_xO_y , les cinétiques de croissance dépendent de la fraction molaire en précurseur (essais 1 et 2), mais probablement aussi de l'ajout de gaz réactif (H_2 , NH_3). D'autres investigations complémentaires concernant les cinétiques de croissance devront être menées.

La composition EPMA des revêtements CrC_xO_y , obtenus avec H_2 comme gaz vecteur et réactif à la fois (essai 3), est $\text{Cr}_{0,45}\text{O}_{0,42}\text{C}_{0,13}$. Les diagrammes DRX sont similaires à celui en Figure III.4 (essais 1 et 2). Le paramètre de la maille cfc, calculée à partir de la position du pic (200), est de $0,408(3)$ nm, alors que le paramètre de maille calculé pour l'oxycarbure de chrome de composition $\text{Cr}_{0,54}\text{O}_{0,25}\text{C}_{0,21}$ est de $0,412(3)$ nm (essai 1) et $0,420$ nm a été reporté pour un oxycarbure de chrome de composition chimique $\text{Cr}_{0,37}\text{O}_{0,21}\text{C}_{0,42}$ [152]. Ainsi, le paramètre de maille augmente légèrement avec l'incorporation de carbone. L'allure générale du spectre ESCA est la même que pour l'essai 1 et les compositions chimiques ESCA sont similaires à celles obtenues par EPMA.

Dans ces conditions particulières CVD, l'incorporation de carbone n'est pas totalement remédiée, comme dans le cas précédent où l'hydrogène était introduit à l'entrée du réacteur. Lorsque H_2 est utilisé comme gaz vecteur, il doit probablement réagir avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$, résultant en une décomposition prématurée du précurseur avant la zone de dépôt. Kado et coll. avaient d'ailleurs remarqué une différence de réactivité du mélange $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{H}_2$ suivant les conditions opératoires du procédé PACVD [139].

2.2.3. Dépôt sous atmosphère NH_3

Les revêtements obtenus avec NH_3 comme gaz réactif sont des oxynitrides de chrome (CrN_xO_y) avec très peu de carbone incorporé. Les échantillons sont de couleur gris jaune avec un éclat métallique. Les clichés MEB montrent une surface constituée de grains fins avec une taille moyenne de quelques centaines de nanomètres, ainsi qu'une structure compacte en coupe (Figure III.10). Les morphologies des revêtements sont similaires sur substrats acier inox et silicium. Les vitesses de croissance dépendent de la fraction molaire en précurseur, ainsi que de la pression partielle en NH_3 . Elles sont proches de $1 \mu\text{m}/\text{h}$, mais dans tous les cas, ces vitesses peuvent être optimisées, ce qui n'était pas ici le but premier.

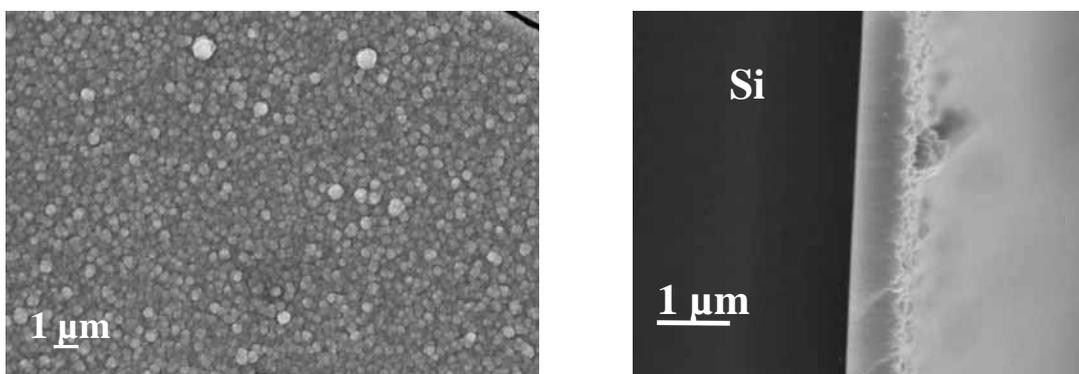


Figure III.10 : Morphologie de surface et vue en coupe d'un revêtement CrN_xO_y (essai 10)

La quantité de carbone incorporé est inférieure à 7% at, et la quantité d'azote incorporé est comprise entre 19 et 43 % at (Tableau III.2). Certains revêtements obtenus dans ces conditions de dépôt peuvent avoir une stoechiométrie proche de CrN (essai 12). D'autres expériences seraient nécessaires pour discuter de l'influence du ratio $\chi_{\text{NH}_3}/\chi_{\text{p}}$ sur la quantité d'azote incorporé, ainsi que sur les vitesses de croissance. Nous observons que l'ajout de NH_3 comme gaz réactif facilite l'élimination du carbone du revêtement vers la phase gazeuse, tout

comme le faisait l'hydrogène. Pour une température et une fraction molaire en précurseur fixées, aucune influence de la pression partielle en NH_3 sur la vitesse de croissance n'est observée (essais 5-8).

Les revêtements CrN_xO_y possèdent également une structure cfc comme les oxycarbures de chrome (Figure III.11), mais aucune donnée de référence n'a été trouvée dans la littérature. Les oxynitrides de chrome possèdent une structure cristallographique cfc identique à CrN. Les films ainsi obtenus ont une structure nanocristalline avec une taille moyenne de cristallites de 30 nm. Le paramètre de maille, calculé à partir de la position du pic (200), est de 0,412 nm (CrN : 0,414 nm). Aucune influence de la composition chimique, notamment en azote, n'a été remarquée sur le paramètre de maille. Ceci peut s'expliquer par une différence de taille moins grande entre les atomes O et N, qu'entre O et C.

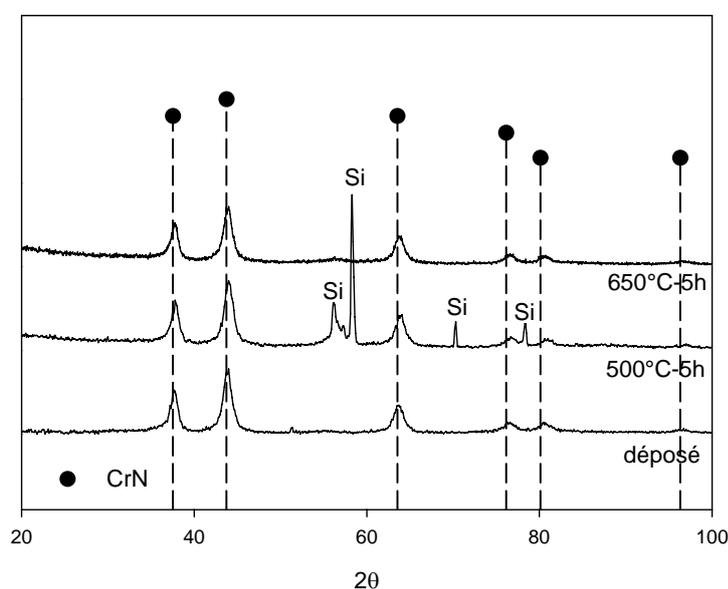


Figure III.11 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements CrN_xO_y (essai 8) déposés à 300°C sur silicium nitruré, avant et après recuits.

Les spectres ESCA des revêtements CrN_xO_y montrent la présence de Cr, N, O et quelques traces de C après décapage ionique sous Ar^+ (Figure III.12). L'analyse quantitative par ESCA ($\text{Cr}_{0,53}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,12}$) est proche celle par EPMA ($\text{Cr}_{0,35}\text{O}_{0,43}\text{N}_{0,19}\text{C}_{0,03}$) pour l'essai 9. L'énergie de liaison correspondant au niveau Cr $2p_{3/2}$ est trouvée à 576,6 eV en surface puis se décalent vers les plus faibles énergies de liaisons à 574,8 eV, après décapage ionique. Cette énergie est significative d'une liaison Cr-N [167]. Cependant, la largeur à mi-hauteur du pic Cr $2p_{3/2}$ est importante (5 eV), et est donc constituée au moins de deux contributions. Le pic O 1s est situé à 530,7 eV, ce qui est caractéristique d'un oxyde.

Le pic N 1s est trouvé à 397,4 eV, dans le domaine des nitrures : CrN 396,4 eV ; Cr_2N 397,2

eV [167]. Si l'on compare aux nitrures, les décalages observés pour les niveaux Cr $2p_{3/2}$ et N 1s vers les hautes énergies sont certainement dû à la présence d'oxygène, et la présence de ponts oxynitrures Cr-N-O [168]. Des atomes d'azote et/ou d'oxygène doivent être insérés dans les sites tétraédriques de la maille cfc. Il n'y a pas ici d'évidence pour une structure polyphasée, compte tenu des analyses structurales DRX. Ces revêtements sont homogènes et de nature oxynitrures de chrome.

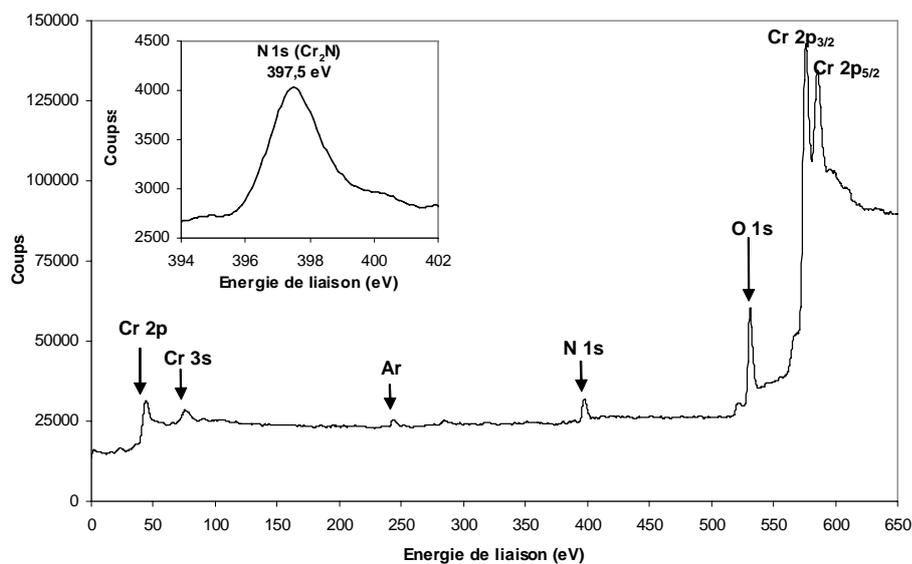


Figure III.12 : Spectre ESCA général et région résolue du niveau N 1s d'un revêtement de CrN_xO_y (essai 9) après 20 min de bombardement sous Ar^+ .

2.3. Stabilité thermique des revêtements

Une bonne stabilité thermique des revêtements est requise pour des applications de protection en métallurgie. Dans la littérature sont reportées des études concernant la stabilité thermique des revêtements d'oxycarbures de chrome [163, 169] et d'oxynitrures de chrome [154].

Des revêtements représentatifs CrC_xO_y , CrO_y et CrN_xO_y sur substrats de silicium nitruré SiN/Si ont été scellés sous vide dans des ampoules de quartz et ont subi deux recuits successifs pendant 5 heures à 500°C , puis 650°C .

2.3.1. Revêtements d'oxycarbures de chrome

A la Figure III.4 sont superposés les diagrammes de diffraction RX d'un revêtement de CrC_xO_y représentatif de la stoechiométrie Cr_2CO (essai 1) déposé, et recuits à 500°C , puis à 650°C sous vide. La structure cubique faces centrées restent stables jusqu'à 500°C . Puis à 650°C , Cr_2O_3 et Cr_3C_2 se forment mais la présence de CrC_xO_y est confirmée par le pic (200). Cette mixture de phase n'est pas surprenante puisque Cr_2O_3 et Cr_3C_2 sont stables thermodynamiquement à haute température [170]. Un revêtement d'oxycarbure de chrome avec une faible quantité de carbone incorporé (essai 3) a lui aussi subi les deux types de traitement thermique. Une plus faible stabilité thermique est observée puisque la structure cfc n'est pas maintenue jusqu'à 500°C . Aucune formation de carbures de chrome n'est mise en évidence ni à 500°C , ni à 650°C . Le revêtement se transforme en Cr_2O_3 et la faible quantité de carbone incorporée initialement dans le revêtement doit probablement réagir avec de l'oxygène résiduel dans l'ampoule pour former du CO_2 . Les revêtements d'oxycarbures de chrome dont la stoechiométrie est proche de Cr_2CO sont donc les plus stables thermiquement.

Un revêtement CrO_y avec un ratio $\text{O}:\text{Cr} = 1,5$, obtenu sous un large excès d' H_2 comme gaz réactif (essai 4), a subi aussi les deux traitements thermiques successifs. Après 5 heures de recuit sous vide à 500°C , le revêtement CrO_y , initialement amorphe, cristallise avec une structure cfc ($a = 0,409(2)$ nm), bien que le carbone incorporé soit très faible (Figure III.9). Cette structure cfc a déjà été reportée précédemment dans la littérature pour des oxydes de chrome $\text{O}:\text{Cr} = 1:1$ [171]. Après 5 heures supplémentaires de recuit à 650°C , une amorphisation des films se produit, prouvée par l'élargissement des pics de diffraction.

2.3.2. Revêtements d'oxynitrures de chrome

Aucun changement n'a été observé concernant les diagrammes de diffraction RX des revêtements d'oxynitrures de chrome (essai 8) recuits sous vide à 500°C et 650°C (Figure III.10). Le paramètre de maille reste le même et la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction dénote toujours une structure nanocristalline. Ces revêtements d'oxynitrures de chrome possèdent donc une stabilité thermique intéressante.

3 DLI-MOCVD à partir de Cr(CO)₆

3.1. Détails expérimentaux

Les films obtenus ont été déposés à partir d'une solution injectable de Cr(CO)₆ dans le THF ou le toluène. Les solutions sont pressurisées à température ambiante sous 3 bar de N₂. Dans le Tableau III.13 figurent les conditions de dépôt DLI-MOCVD d'échantillons représentatifs, ainsi que leurs principales caractéristiques structurales et physico-chimiques.

Tableau III.13 : Conditions DLI-MOCVD et principales caractéristiques des films obtenus sous pression atmosphérique à partir de Cr(CO)₆ (le temps d'ouverture de l'injecteur est fixé à 0,5 ms)

Essai	Conditions DLI-MOCVD					Vitesse de croissance (µm/h)	Structure DRX	Taille de cristallites (Å) ^(b)	Composition EPMA
	T _D (°C)	Phase gazeuse	Fréquence (Hz)	χ _P (ppm)	χ _R /χ _P ^(a)				
13	350	N ₂ + THF	4	649	0	1,3	cfc CrCO	25	Cr _{0,54} O _{0,31} C _{0,15}
14	350	N ₂ + THF	4	98	0	0,7	cfc CrCO	27	Cr _{0,43} O _{0,40} C _{0,17}
15	350	N ₂ + toluène	4	47	0	0,10	cfc CrO	33	Cr _{0,48} O _{0,47} C _{0,05}
16	400	N ₂ + toluène	4	52	0	0,12	cfc CrCO	16	Cr _{0,51} O _{0,30} C _{0,18}
17	450	N ₂ + toluène	4	50	0	0,18	inconnue	-	Cr _{0,57} O _{0,19} C _{0,25}
18	400	N ₂ + toluène	10	137	0	0,33	cfc CrCO	9	Cr _{0,59} O _{0,24} C _{0,16}
19	350	N ₂ + toluène	4	226	0	0,25	cfc CrCO + Cr ₃ O ₄	36	Cr _{0,37} O _{0,43} C _{0,20}
20	350	N ₂ + toluène + NH ₃	4	51	1150	0,05	amorphe	-	Cr _{0,31} O _{0,36} N _{0,22} C _{0,11}
21	400	N ₂ + toluène + NH ₃	4	50	1190	0,10	cfc CrNOC	66	Cr _{0,24} O _{0,36} N _{0,26} C _{0,13}
22	350	N ₂ (MOCVD) ^(c)	-	400	0	-	Cr ₂ O ₃	-	Cr _{0,33} O _{0,57} C _{0,10}

(a) ratio des fractions molaires en gaz réactif NH₃ (χ_R) et en précurseur Cr(CO)₆ (χ_P)

(b) calculée par la loi de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (200) de la structure cfc

(c) expérience MOCVD sans solvant réalisée pour comparaison

3.2. Caractérisations des revêtements

3.2.1. Croissance à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en solution dans le THF

Les films obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF sous atmosphère neutre N_2 sont des oxycarbures de chrome (CrC_xO_y). Les diagrammes de diffraction RX de ces revêtements sont similaires à ceux reportés dans les fiches de données ASTM [133]. Ils sont gris foncés avec une forte rugosité de surface et sont faiblement adhérents sur substrat silicium, mais adhérents sur substrat acier inox. Les clichés MEB révèlent une morphologie rugueuse, poreuse et nodulaire, constituée de grains de quelques microns en forme de choux-fleurs. La croissance colonnaire est bien mise en évidence sur une écaille détachée du substrat silicium (Figure III.14).

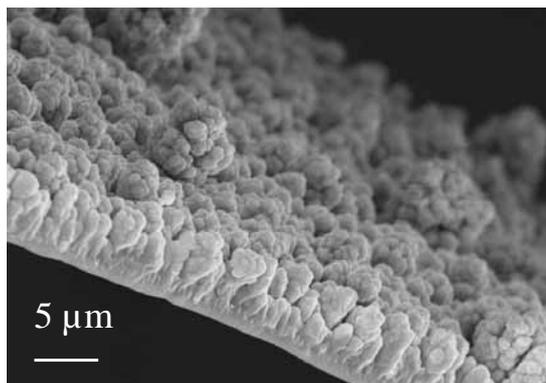


Figure III.14 : Morphologie de surface et en coupe d'une écaille détachée d'un substrat Si d'un revêtement CrC_xO_y (essai 13), obtenu sous atmosphère N_2 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF

Les vitesses de croissance sont relativement élevée et augmentent de 0,7 (essai 14) à 1,3 $\mu\text{m}/\text{h}$ (essai 13) en augmentant la fraction molaire en précurseur (λ_p). L'augmentation de cette fraction molaire résulte de l'utilisation d'une solution de précurseur de concentration proche de la saturation. Les vitesses de croissance sont certainement limitées par l'apport en précurseur (régime diffusionnel de croissance) mais d'autres expériences seraient nécessaires pour confirmer. En diminuant la concentration de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF (ou en augmentant le débit de gaz de dilution N_2), donc en diminuant la fraction molaire en précurseur, la vitesse de croissance diminue, ce qui permet d'obtenir des morphologies de surface moins rugueuse (Figure III.15). La surface est toujours rugueuse et poreuse, constituée toujours de grains en forme de choux fleurs mais de taille plus petite (quelques centaines de nanomètres). Aucun

écaillage n'est observé sur substrat silicium pour les revêtements CrC_xO_y , obtenus avec une plus faible vitesse de croissance (essai 14).

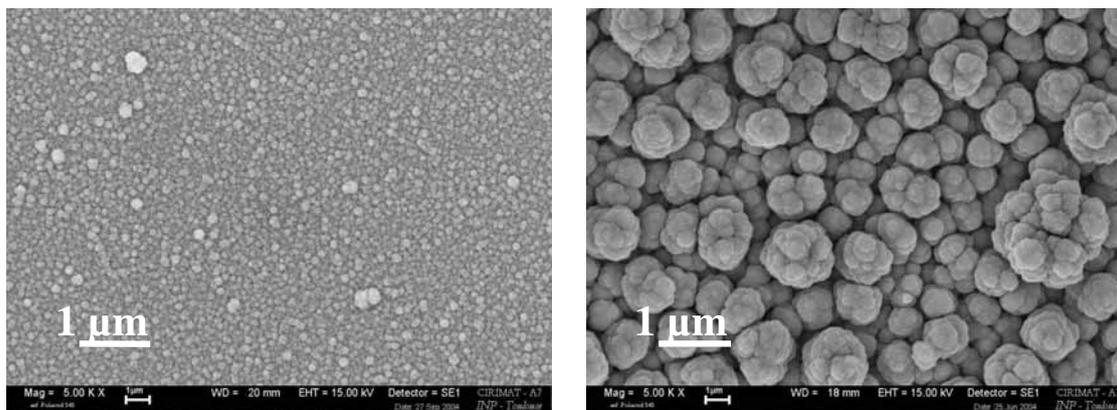


Figure III.15 : Morphologie de surface de revêtements CrC_xO_y obtenus à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF proche de la saturation (à gauche, essai 13) et pour une solution moins concentrée (à droite, essai 14).

Les compositions chimiques déterminées par EPMA sont $\text{Cr}_{0,54}\text{O}_{0,31}\text{C}_{0,15}$ pour l'essai 13 et $\text{Cr}_{0,43}\text{O}_{0,40}\text{C}_{0,17}$ pour l'essai 14. La fraction molaire en précurseur χ_P ne semble donc pas avoir d'influence sur la composition en carbone des revêtements. Par contre, le rapport O :Cr augmente en diminuant la fraction molaire de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, indiquant qu'une partie de l'oxygène incorporé pourrait venir du solvant THF.

3.2.2. Croissance à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en solution dans le toluène

Les films obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène sous atmosphère neutre N_2 sont des oxycarbures de chrome (CrC_xO_y). L'incorporation de carbone va dépendre des conditions de dépôt (Tableau III.13). Les revêtements correspondant aux essais 15 à 17 ont un éclat métallique miroir, avec une morphologie de surface très fine et une structure compacte en coupe (Figure III.16). Aux premiers stades de la croissance, des couches colorées sont observées puis les revêtements deviennent gris métallique.

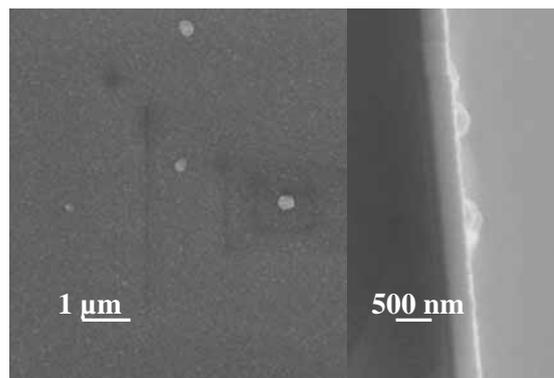


Figure III.16 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et section en coupe sur substrat Si (à droite) d'un revêtement CrC_xO_y obtenu sous atmosphère N_2 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène à 350°C , $\chi_P = 47$ ppm (essai 15)

Les revêtements des essais 15 à 17 ont été déposés avec des températures croissantes de 350 à 450°C . Les diagrammes DRX sont à la Figure III.17. Les revêtements obtenus à 350°C (essai 15) sont des oxydes de chrome avec très peu de carbone incorporé, ce qui est confirmé par EPMA ($\text{Cr}_{0,48}\text{O}_{0,47}\text{C}_{0,05}$). Les diagrammes de diffraction RX comportent deux pics larges, significatifs d'une structure nanocristalline avec des tailles de cristallites de 33 \AA . La phase nanocristalline semble être de structure cfc, similaire à celle reportée précédemment pour des oxydes de chrome avec une stoechiométrie Cr : O proche de 1 : 1 [171]. Ce qui correspond bien avec la composition EPMA de l'essai 15.

En augmentant la température de dépôt à 400°C , les diagrammes de diffraction (essai 16) montrent une diminution des intensités des pics patatoïdes observés pour les revêtements déposés à 350°C (essai 15). Ce qui révèle une transition amorphe des revêtements par augmentation de la température de dépôt de 350 à 400°C . La quantité de carbone incorporé augmente avec la température de dépôt, ce qui peut expliquer cette amorphisation.

Pour une température de dépôt de 450°C , les diagrammes de diffraction (essai 17) montrent une structure nanocristalline, confirmée par la largeur des pics de diffraction, mais de nature différente de la structure observée pour les revêtements obtenus à 350°C (essai 15). Cette structure ne correspond pas à Cr_2O_3 , ni à un autre oxyde stable. D'ailleurs, la composition est celle d'un oxycarbure de chrome riche en carbone ($\text{Cr}_{0,57}\text{O}_{0,19}\text{C}_{0,25}$).

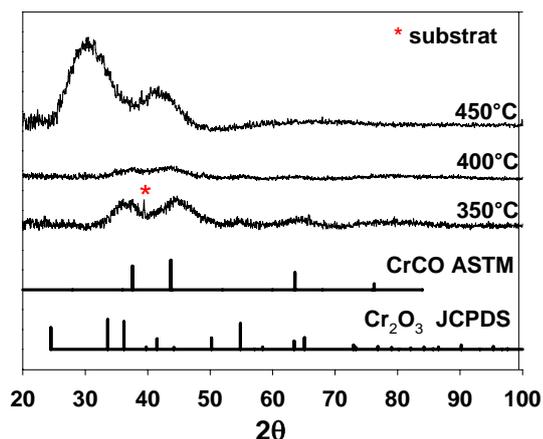


Figure III.17 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements CrC_xO_y (essais 15 à 17) obtenus sous atmosphère N_2 à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène à des températures de dépôt croissantes (350-450°C).

Les fiches DRX de CrCO (ASTM [133]) et Cr_2O_3 (JCPDS) sont données en comparaison.

L'augmentation de la température de dépôt ne permet pas d'augmenter significativement la vitesse de croissance : $0,1 \mu\text{m/h}$ à 350° (essai 15) et $0,18 \mu\text{m/h}$ à 450°C (essai 17). L'énergie d'activation est estimée à $15,6 \text{ kJ/mol}$. Cette faible valeur est caractéristique d'un processus physique tel que le transport et le transfert de masse, par exemple par la diffusion du précurseur à travers une couche limite. Toutefois, ces vitesses de croissance sont faibles pour que le procédé soit applicable au défilé dans ces conditions. L'augmentation de la température ne permettant pas d'accélérer les vitesses de dépôt autant qu'il serait souhaitable et ayant de toute façon des contraintes liées aux substrats acier à traiter, l'autre solution pour accroître la vitesse de croissance, est d'augmenter la fraction molaire en précurseur χ_p . Ce qui est démontré par les essais 15 ($0,10 \mu\text{m/h}$ pour $\chi_p=47 \text{ ppm}$) et 19 ($0,25 \mu\text{m/h}$ pour $\chi_p=226 \text{ ppm}$). χ_p a été augmentée dans l'essai 19 par diminution du débit de gaz de dilution N_2 . Les revêtements correspondants (essai 19) ont un aspect gris terne, dû à une forte rugosité de surface. Les observations MEB (Figure III.18 à gauche) montrent une morphologie de surface constituée de grains en forme de choux fleurs de taille moyenne 500 nm , ainsi qu'une structure en coupe moins compacte que celle observée pour les revêtements obtenus à plus faible fraction molaire en précurseur (Figure III.16). Ils sont cristallisés et polyphasés, et la taille moyenne des cristallites est élevée (23 nm). La composition EPMA des revêtements de l'essai 19 est $\text{Cr}_{0,37}\text{O}_{0,43}\text{C}_{0,20}$, ce qui indique que l'incorporation de carbone augmente avec χ_p pour les faibles températures de dépôt (350°C).

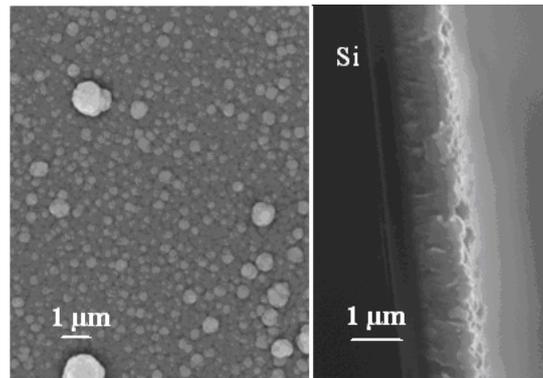


Figure III.18 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et section en coupe sur substrat Si (à droite) d'un revêtement CrC_xO_y obtenu sous atmosphère N_2 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène à 350°C , $\chi_p = 226 \text{ ppm}$ (essai 19).

Les revêtements correspondant à l'essai 18 ont été obtenus à 400°C , comme ceux de l'essai 16, mais avec une fréquence d'injection plus élevée (10 Hz au lieu de 4 Hz), et donc avec une fraction molaire en précurseur plus élevée. Les diagrammes DRX montrent une structure nanocristalline cfc, pratiquement amorphe. Les compositions EPMA sont $\text{Cr}_{0,59}\text{O}_{0,24}\text{C}_{0,16}$. Les clichés MEB montrent une morphologie de surface constituée de grains fins et une structure compacte en coupe (Figure III.19).

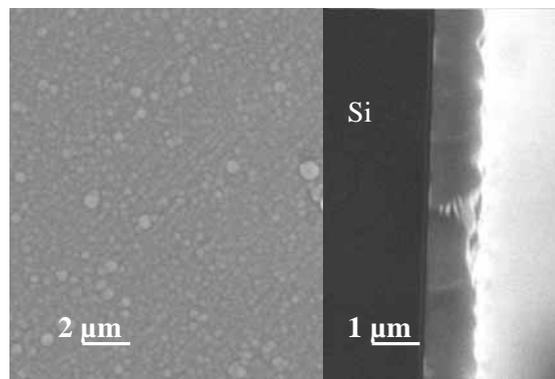


Figure III.19 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et section en coupe sur substrat Si (à droite) d'un revêtement CrC_xO_y obtenu sous atmosphère N_2 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène à 400°C , $\chi_p = 137 \text{ ppm}$ (essai 18)

Les essais 15, 16 et 17 montrent que la teneur en carbone des revêtements croît avec la température. A 350°C , il croît également avec χ_p (essais 15 et 19). Pour des températures de dépôt supérieures à 350°C , la quantité de carbone semble indépendante de χ_p (essais 16 et 18 à 400°C). Cela confirme bien que l'incorporation du carbone est due à différents mécanismes dépendant de la température de dépôt. A 350°C et pour de faibles fractions molaires en

précurseur, l'adsorption dissociative des ligands CO serait empêchée par l'adsorption des molécules de toluène. Par contre, en augmentant χ_P , les molécules de toluène seraient déplacées de la surface au profit des molécules de $\text{Cr}(\text{CO})_6$, ce qui mènerait à une incorporation de carbone plus importante. A plus haute température et à faible fraction molaire en précurseur, les molécules de solvant n'empêchent plus l'adsorption dissociative des ligands CO, ce qui mène à 18% at de carbone incorporé (essai 16), peut être à cause de la saturation des sites d'adsorption.

En DLI-CVD, la fraction molaire en précurseur peut être augmentée en changeant la concentration de la solution injectable, mais aussi en jouant sur les paramètres de l'injecteur, comme la fréquence par exemple. Les revêtements correspondants gardent un aspect gris métallique miroir et une structure compacte, ainsi qu'une taille de cristallites faible.

3.2.3. Croissance à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène en présence de NH_3

Les films obtenus sous atmosphère réactive de NH_3 sont des oxycarbonitrides de chrome ($\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$) (essais 20 et 21). Les échantillons revêtus ont un éclat métallique et une couleur gris-jaune. Les clichés MEB montrent une morphologie de surface constituée de petits grains avec une taille moyenne de 100 nm, ainsi qu'une structure très compacte en coupe (Figure III.20).

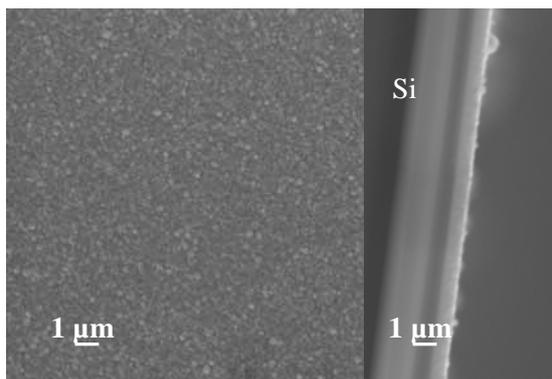


Figure III.20 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et section en coupe sur substrat Si (à droite) d'un revêtement $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ obtenu sous atmosphère NH_3 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène (essai 21)

Les diagrammes DRX montrent une structure quasiment amorphe pour les revêtements déposés à 350°C, et une structure cfc type CrN pour les revêtements obtenus à

400°C (Figure III.21). Ces derniers possèdent une structure nanocristalline, avec une taille moyenne de cristallites de 66 Å.

Pendant les expériences de dépôt à 350°C, une faible vitesse de croissance a été observée avec la croissance de couches colorées, donc très fines. Par conséquent, la température de dépôt a été augmentée à 400°C. Mais la vitesse de croissance reste très faible (0,1 µm/h). L'ajout de NH_3 dans le système ne modifie pas les vitesses de croissance pour une même fraction molaire en précurseur (essais 15 et 21).

La composition EPMA du revêtement $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ correspondant à l'essai 20 est $\text{Cr}_{0,31}\text{O}_{0,36}\text{N}_{0,22}\text{C}_{0,11}$. L'ajout de NH_3 comme gaz réactif ne facilite pas l'élimination du carbone et de l'oxygène des revêtements, comme cela était observé en MOCVD classique. Cela est dû probablement à la présence de solvant toluène en quantité non négligeable. Le toluène doit contribuer à l'incorporation de carbone dans les dépôts. Les profils SIMS montrent une distribution homogène des éléments Cr, C et O dans l'épaisseur du revêtement, mais aussi la présence d'hydrogène qui peut provenir d'un craquage thermique des molécules de solvant. Les effets du solvant vont être discutés dans la partie suivante.

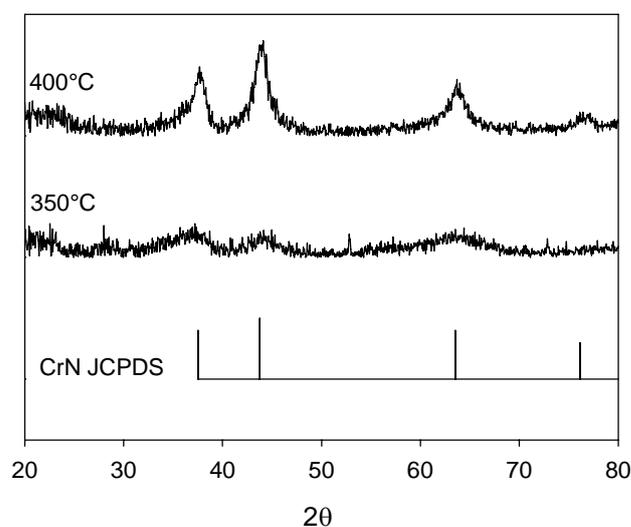


Figure III.21 : Diagrammes DRX des revêtements $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ obtenus sous atmosphère NH_3 à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène à 350 (essai 20) et 400°C (essai 21)

3.3. Effet du solvant

Si on compare les caractéristiques des revêtements obtenus en MOCVD classique (essai 22) et en DLI-MOCVD avec un solvant oxygéné comme le THF (essais 13) à des fractions molaires dans le même ordre de grandeur (Tableau III.13) et pour une même température de dépôt (350°C), les compositions, les structures cristallographiques et les microstructures sont totalement différentes. Dans le cas MOCVD, le revêtement est cristallisé Cr_2O_3 et le carbone incorporé (10%) doit être sous forme amorphe, puisqu'il n'y a aucune évidence pour une phase Cr_2CO cfc sur les diagrammes DRX.

En DLI-MOCVD avec THF employé comme solvant (essai 13), les revêtements sont des oxycarbures de chrome cristallisés avec 15% atomique de carbone incorporé. En DLI-MOCVD avec le toluène comme solvant (essai 15), des revêtements CrO_y sont obtenus avec très peu de carbone incorporé. Les fractions molaires sont très différentes pour comparer de façon juste. Mais le toluène pourrait tout de même limiter à basse température l'incorporation de carbone dû à l'adsorption dissociative des ligands carbonyles du $\text{Cr}(\text{CO})_6$, par compétition d'adsorption à la surface des substrats par exemple. Ce mécanisme semble être efficace à faible température de dépôt (350°C). Suivant la manière d'alimenter le réacteur CVD en précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (Injection Liquide Directe ou via un bulleur), des revêtements de structure cristalline et de composition différentes sont obtenus.

En conditions DLI-MOCVD, l'influence du solvant est clairement visible en comparant les caractéristiques des revêtements obtenus à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ soit dans le THF (essais 13 et 14), soit dans le toluène (essai 15). Par rapport au THF, les revêtements obtenus avec le toluène comme le solvant ont un aspect gris métallique miroir et une structure compacte. Pour les revêtements obtenus à 350°C avec le toluène comme solvant (essai 15), la quantité de carbone est très inférieure par rapport à celles obtenues avec le THF comme solvant (essais 13 et 14). Ce qui montre que le toluène est thermiquement plus stable que le THF. Il est évident qu'une partie du carbone incorporé dans les revêtements provient des ligands carbonyles du précurseur (essai 22).

La décomposition thermique du THF et du toluène a été étudiée seulement à haute température et sous vide [172, 173]. Une plus forte valeur d'énergie d'activation a été reportée pour la décomposition thermique du toluène. Cela pourrait expliquer la forte contamination en carbone des revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF. Des expériences DLI-CVD antérieures, utilisant l'hexane [102], le toluène [108] ou le THF [174], ne démontrent pas le rôle du solvant dans la

contamination des revêtements en carbone à ces températures de dépôt. Mais la plupart des travaux en DLI-CVD concernent le dépôt d'oxydes sous atmosphère oxydante [102, 174], ou le dépôt de métaux nobles [104]. Aucune relation claire entre l'incorporation de carbone dans des films (Al,Ti)N et l'utilisation du toluène comme solvant n'a été mise en évidence [108]. Les températures de dépôt dans [108] étaient comprises entre 150 et 350°C, donc peut être trop basses par rapport à nos conditions de dépôt.

4 Propriétés mécaniques et tenue à la corrosion (préliminaires)

4.1. Nanoindentation

4.1.1. Revêtements d'oxycarbures de chrome CrC_xO_y

Seuls les revêtements CrC_xO_y sur substrat SS304L élaborés par MOCVD n'ont pas été testés en nanoindentation, compte tenu de leur morphologie rugueuse et peu compacte. La dureté (H) ainsi que le module d'Young (E) des revêtements DLI-MOCVD CrC_xO_y et du substrat acier SS304L sont présentés à la Figure III.22 en fonction des charges appliquées à l'indenteur.

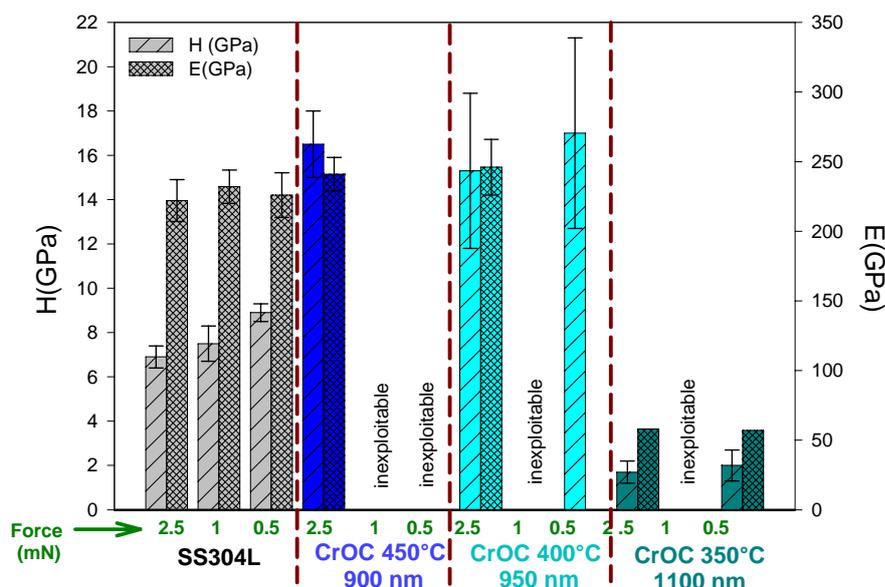


Figure III.22 : Résultats des tests de nanoindentation des revêtements CrC_xO_y des essais 17 (450°C), 18 (400°C) et 19 (350°C) obtenus sur acier SS304L par DLI-MOCVD

Bien que H et E soient des caractéristiques mécaniques intrinsèques du matériau considéré, leur augmentation avec la charge appliquée n'est pas surprenante en nanoindentation. Les revêtements DLI-MOCVD CrC_xO_y possèdent de bonnes propriétés de dureté, allant jusqu'à 16 GPa (essai 17). Les modules d'Young obtenus ne sont pas très élevés, comparés à ceux de revêtements type céramiques. Les duretés obtenues pour les essais 16 et 18 (respectivement 16 et 15 GPa) sont en accord avec leur morphologie de surface constituée de grains fins et de leur compacité observée en coupe (Figures III.16 et III.19). Les deux

revêtements d'oxycarbures de chrome DLI-MOCVD testés (essais 17 et 18) ont été déposés à des températures différentes et présentent des structures cristallographiques différentes. Le revêtement de l'essai 18 possède une structure cfc nanocrystalline alors que le revêtement de l'essai 17 tend vers une structure cristallographique différente (Figure III.17), due à une plus forte incorporation de carbone à de plus hautes températures de dépôt (450°C). Cependant, ce changement de structure cristallographique ne semble pas affecter les propriétés mécaniques des revêtements considérés. Quant au revêtement DLI-MOCVD de l'essai 19, ses propriétés mécaniques ne sont pas remarquables, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de sa forte rugosité de surface et de sa faible compacité (Figure III.18).

4.1.2. Revêtements MOCVD CrN_xO_y et DLI-MOCVD $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$

Les résultats des tests de nanoindentation des revêtements d'oxynitrides de chrome par MOCVD et d'oxycarbonitrides de chrome par DLI-MOCVD sont présentés à la Figure III.23. Malgré leurs relatives compacités et leurs morphologies de surface relativement lisses (Figures III.10 et III.20), ces revêtements ne permettent pas d'améliorer la dureté en surface des substrats d'acier SS304L.

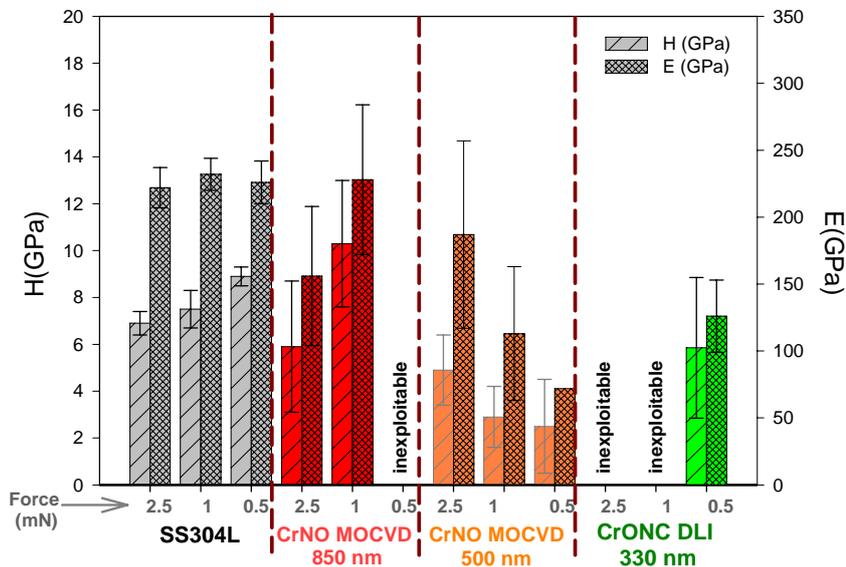


Figure III.23 : Résultats des tests de nanoindentation des revêtements CrN_xO_y obtenus par MOCVD (essais 10 et 11) et $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ obtenus par DLI-MOCVD (essai 20) sur acier SS304L.

4.2. Tests de rayure

4.2.1. Revêtements CrC_xO_y

Concernant les revêtements d'oxycarbures de chrome obtenus par MOCVD (essais 1 et 2), des détachements partiels des revêtements sont observés dans et en dehors de la trace pour des charges comprises entre 4 et 7 N ($L_{c_{\text{écaill}}}$). De l'émission acoustique est détectée dès les faibles charges, ce qui correspond probablement à des fissurations dans le film sous l'avancée de l'indenteur. Aucune valeur de $L_{c_{\text{fis}}}$ ne peut être donnée précisément en microscopie optique, vu la forte rugosité en surface. La plastification du revêtement sous l'indenteur est bien mise en évidence à la Figure III.24.

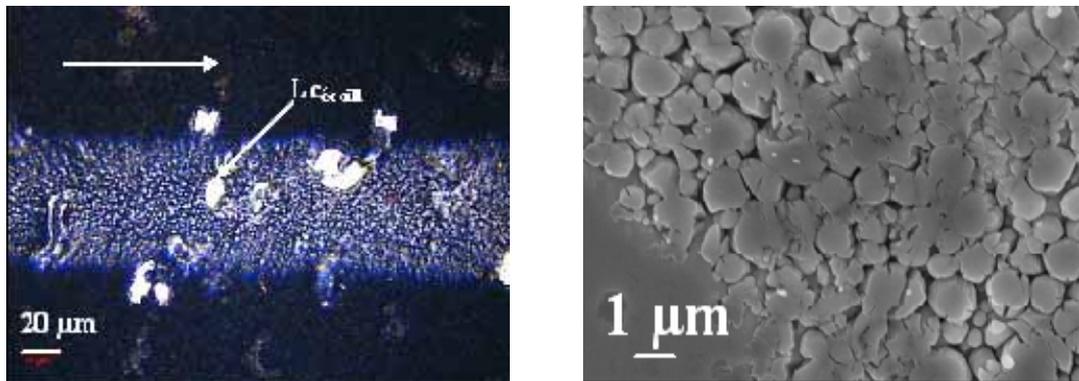


Figure III.24 : Vue générale de la trace à $L_{c_{\text{écaill}}}$ (à gauche) et cliché MEB au bord d'un écaillage à l'interface montrant le revêtement plastifié sous le passage de l'indenteur (essai 2). La flèche indique le sens de la rayure.

Pour un revêtement CrC_xO_y MOCVD de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur (essai 1), la valeur $L_{c_{\text{up}}}$ est de 35 N, alors qu'elle n'est que de 22 N pour un revêtement deux fois moins épais (essai 2). Les revêtements sont donc perforés continuellement sous l'avancée de l'indenteur, avec des décollements de plus en plus importants, jusqu'à la disparition du film en fin de trace ($L_{c_{\text{up}}}$). Ce mode de rupture mixte adhésif cohésif est caractéristique d'un film peu adhérent et est cohérent avec la structure peu compacte de ces revêtements (Figure III.3).

Les revêtements CrO_y de $1,3 \mu\text{m}$ d'épaisseur (essai 4) présentent le même mode de rupture que les revêtements MOCVD CrC_xO_y . Les premiers décollements à l'interface apparaissent pour une charge critique $L_{c_{\text{écaill}}}$ de 9 N, puis le substrat est mis complètement à nu pour $L_{c_{\text{up}}} = 24 \text{ N}$.

Les revêtements CrC_xO_y obtenus par DLI-MOCVD à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF présentent un mode de rupture similaire à celui des revêtements CrC_xO_y par MOCVD (Figure III.25). Ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la similitude des morphologies observées pour les deux cas. Le revêtement issu de l'essai 13 a été testé et des décollements à l'interface très importants aux bords de la trace se produisent dès 4 N ($L_{c_{\text{écaill}}}$). Peu d'émission acoustique est détecté aux faibles charges. A partir de $L_{c_{\text{écaill}}}$, des pics d'émission acoustique sont détectés régulièrement, correspondant aux écaillages dans et en dehors de la trace. La valeur de $L_{c_{\text{up}}}$ est de 14 N.

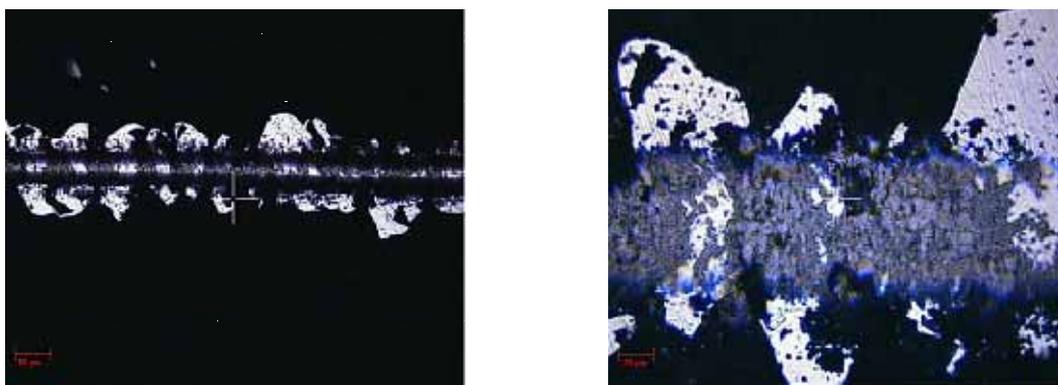


Figure III.25 : Vue globale de la rayure du revêtement CrC_xO_y (essai 13) à $L=8\text{N}$ (à gauche) et détail des décollements importants à l'interface (à droite)

Les revêtements CrC_xO_y obtenus par DLI-MOCVD à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène présentent quant à eux un mode de rupture complètement différent. Les revêtements des essais 17 et 18 présentent le même mode d'endommagement (Figure III.26). Les premières fissurations sont visibles dès les faibles charges ($L_{c_{\text{fiss}}} = 2\text{ N}$), puis des écaillages à l'interface apparaissent ($L_{c_{\text{écaill}}} = 5\text{ N}$). Différentes valeurs de $L_{c_{\text{up}}}$ sont obtenues : 25 N pour l'essai 17 et 18 N pour l'essai 18. Les deux revêtements DLI-MOCVD CrC_xO_y testés correspondant aux essais 17 et 18 ont des morphologies comparables (compacité et surface lisse), sont de même épaisseur et présentent des propriétés mécaniques similaires d'après les tests de nanoindentation (Figure III.23). Ils diffèrent seulement par leur structure cristallographique. Il faut rester tout de même prudent quant à la comparaison entre les charges critiques, car elles sont déterminées de façon subjective. Les fissurations en forme de chevron en avant de l'indenteur sont caractéristiques de revêtements céramiques (DLC par exemple ref catalogue CSEM n°14 2000) et le mode de rupture associé est de type adhésif

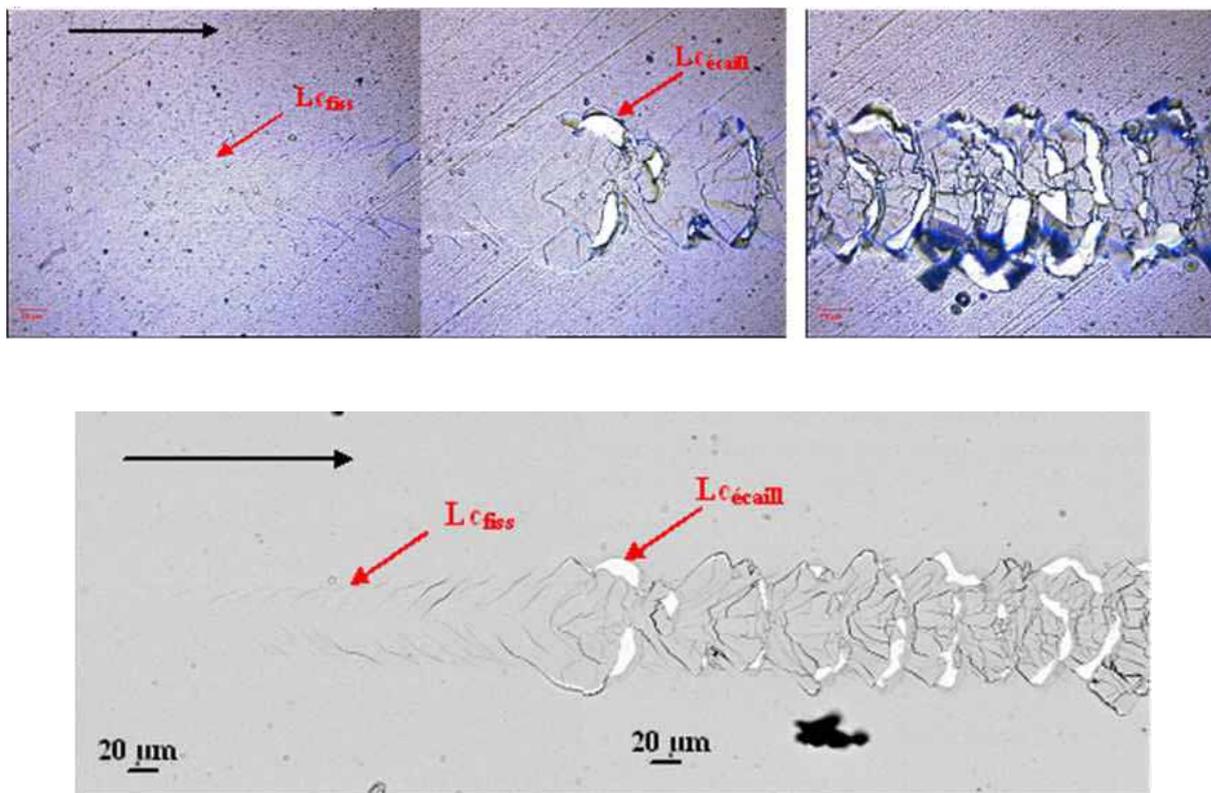


Figure III.26 : Vue globale de la trace de rayure d'un revêtement CrCO DLI-MOCVD (essai 17) en microscopie optique (en haut) et en imagerie MEB (électrons rétrodiffusés)

Les revêtements DLI-MOCVD CrC_xO_y de l'essai 19 présentent un mode de rupture similaire à ceux vus pour les revêtements CrC_xO_y MOCVD et DLI-MOCVD avec le THF comme solvant. Ce qui n'est pas surprenant compte tenu de sa morphologie poreuse et peu compacte (Figure III.18). Les premiers écaillages à l'interface se produisent à $L_{c_{\text{écaill}}} = 4-5$ N et le substrat est complètement mis à nu à $L_{c_{\text{up}}} = 23$ N. Ces revêtements de l'essai 19 sont globalement plus adhérents que les revêtements CrC_xO_y MOCVD et DLI MOCVD avec le THF comme solvant, mais leur mode de rupture cohésive/adhésif est caractéristique de films moyennement adhérents.

4.2.2. Revêtements MOCVD CrN_xO_y

Les revêtements DLI MOCVD $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ n'ont pas été testés compte tenu de leur faible épaisseur. Pour le revêtement MOCVD CrN_xO_y de l'essai 10 (épaisseur = 850 nm), des fissures se développent le long de la trace jusqu'à $L_{c_{\text{fiss}}} = 15$ N. A partir de cette charge, des fissures se développent dans la trace en forme de chevrons en avant de l'indenteur, accompagnés d'émission acoustique (Figure III.27). Des décollements interfaciaux de petite

taille se produisent à partir de $L_{C_{\text{écaill}}} = 20\text{N}$. L'émission acoustique atteint alors un plateau, jusqu'à $L_{C_{\text{up}}} = 35\text{N}$

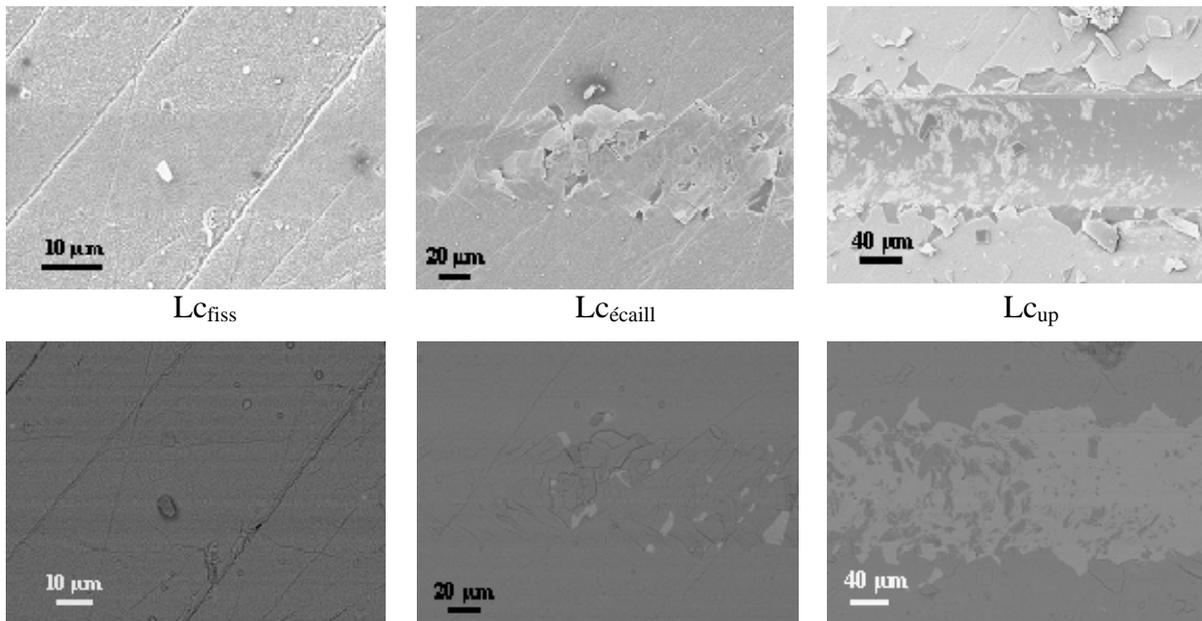


Figure III.27 : Vue générale de la rayure du revêtement MOCVD CrN_xO_y (essai 10) en imagerie MEB (en haut, clichés en électrons secondaires, en bas en électrons rétrodiffusés)

4.3. Tenue à la corrosion en milieu NaCl

Les aciers inoxydables sont déjà réputés pour leur excellente tenue à la corrosion par le phénomène de passivation, mais aussi pour leur fragilité à la piqûration, qui correspond à la rupture de la couche passive. L'amélioration de la tenue à la corrosion en milieu NaCl standard de substrats d'acier SS304L revêtus des différents revêtements décrits précédemment a donc été explorée de façon préliminaire.

4.3.1. Tests potentiométriques

Les essais de potentiométrie mettent en évidence les étapes cinétiquement limitantes contrôlant les processus de corrosion. Le but de ces essais est de montrer l'aptitude de nos revêtements à protéger les aciers inox contre la corrosion, c'est à dire obtenir un palier de passivation élargi et une densité de courant de piqûration abaissée.

Les courbes potentiométriques des aciers SS304L nu et revêtus de CrC_xO_y obtenus par MOCVD (essai 3), $\text{CrN}(\text{O},\text{C})$ obtenus par MOCVD (essais 7 ; 10 et 11), et $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ par DLI-CVD sont à la Figure III.28.

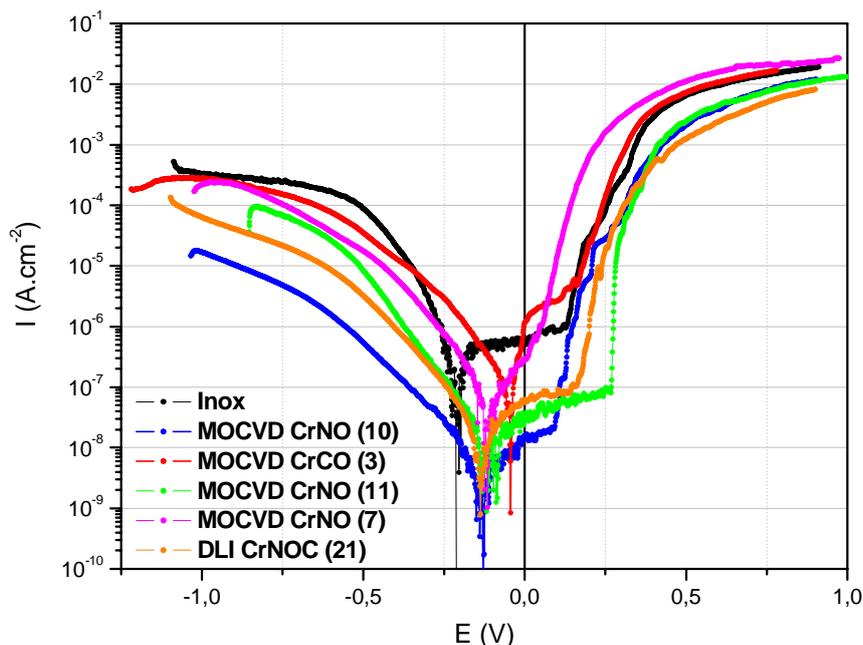


Figure III.28 : Courbes potentiométriques des aciers SS304L nu et revêtus de CrC_xO_y obtenus par MOCVD (essai 3), $\text{CrN}(\text{O},\text{C})$ obtenus par MOCVD (essais 7 ; 10 et 11), et $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ par DLI-CVD (essai 21).

Les courbes potentiométriques ont la même allure que celle de l'acier inox nu : passivation puis piqûration (Figure III.27). Seules les courbes potentiométriques des essais 3 et 7 ne présentent pas de palier de passivation. La tenue à la corrosion initialement de l'acier inox SS304L est donc dégradée s'il est revêtu des films correspondant aux essais 3 et 7.

Différents paramètres relatifs à la tenue à la corrosion sont comparés entre les échantillons dans le Tableau III.29. Concernant la partie cathodique, pour un potentiel fixé de $-0,75 \text{ V/ECS}$, les densités de courant (i_{cath}) correspondant aux aciers revêtus sont plus faibles que celle de l'acier nu, jusqu'à deux décades de différence pour le revêtement CrN_xO_y MOCVD de l'essai 10. Le potentiel de corrosion (E_{corr}), correspondant à l'état naturel de l'échantillon en milieu NaCl, est souvent décalé vers les hauts potentiels dans la majeure partie des cas, ce qui montre un anoblissement de la surface de l'acier SS304L par les revêtements, Il est cependant difficile de donner des valeurs précises pour le potentiel de corrosion et la densité de courant correspondante (i_{corr}) car les intensités sont très faibles, de l'ordre du bruit de fond. Par ailleurs, le potentiel de piqûration (E_p) et la largeur du palier de passivation ($E_p - E_{\text{corr}}$) sont d'autres données intéressantes pour qualifier la tenue à la corrosion des échantillons testés. Plus le palier de passivation est large, plus il faudra d'énergie pour rompre le film de passivation. Les paliers de passivation des échantillons revêtus ne sont pas rigoureusement parallèles comme celui de l'acier inox, phénomène

souvent observé. De plus, les densités de courant de piqûration (i_p) sont faibles par rapport à l'acier nu (diminution de deux décades). Les faibles valeurs de i_p peuvent d'ailleurs rendre le palier de passivation moins parallèle, compte tenu du bruit de fond.

Le revêtement CrN_xO_y (essai 10) est protecteur dans la partie cathodique mais le palier de passivation correspondant n'est pas très large. E_{corr} est pourtant déplacé vers les forts potentiels et la piqûration a lieu au même potentiel que l'acier inox nu. Le revêtement CrN_xO_y correspondant à l'essai 11 est en revanche le plus résistant dans la partie passivation parmi les revêtements testés de type CrN_xO_y obtenus par MOCVD. Les revêtements des essais 7, 10 et 11 ont pourtant été réalisés dans des conditions MOCVD sensiblement différentes (Tableau III.2). Pour commenter leur influence, d'autres échantillons doivent être testés.

Concernant l'amélioration de la tenue à la corrosion d'aciers par des revêtements, notamment d'aciers sensibles à la corrosion localisée comme les aciers inoxydables, la morphologie des revêtements est primordiale devant leurs compositions chimiques et structures cristallographiques. Des revêtements rugueux, poreux et peu denses détériorent le comportement de base de l'acier (essais 3 et 7). Les substrats d'acier SS304L revêtus d'oxynitrides de chrome MOCVD (essais 10 et 11) et d'oxycarbonitrides de chrome DLI-MOCVD (essai 21) présentent de bonne tenue à la corrosion en milieu NaCl, même pour de faibles épaisseurs de revêtements. Les revêtements testés dans ce chapitre ne permettent pas de pallier la fragilité à la piqûration de l'acier inox.

Tableau III.29 : Principaux paramètres issus des tests de potentiométrie

Echantillon	Nature des échantillons	i_{cath} (E=-0.75V/ECS) (A/cm ²)	E_p (V)	E_p-E_{corr} (V)	i_p (A/cm ²)
inox	acier SS304L	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,34	$1,0 \cdot 10^{-6}$
3	CrC _x O _y MOCVD	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,20	$5,3 \cdot 10^{-6}$
7	CrN _x O _y MOCVD	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
10	CrN _x O _y MOCVD	$5 \cdot 10^{-6}$	0,09	0,22	$2,2 \cdot 10^{-8}$
11	CrN _x O _y MOCVD	$7,6 \cdot 10^{-5}$	0,27	0,36	$9,0 \cdot 10^{-8}$
21	DLI-MOCVD CrN _x O _y C _z	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,16	0,30	$1,1 \cdot 10^{-7}$

4.3.2. Observations des échantillons après polarisation

Les observations en microscopie optique montrent bien la dégradation accrue des échantillons des essais 3 et 7 après les tests de polarisation (Figure III.30).

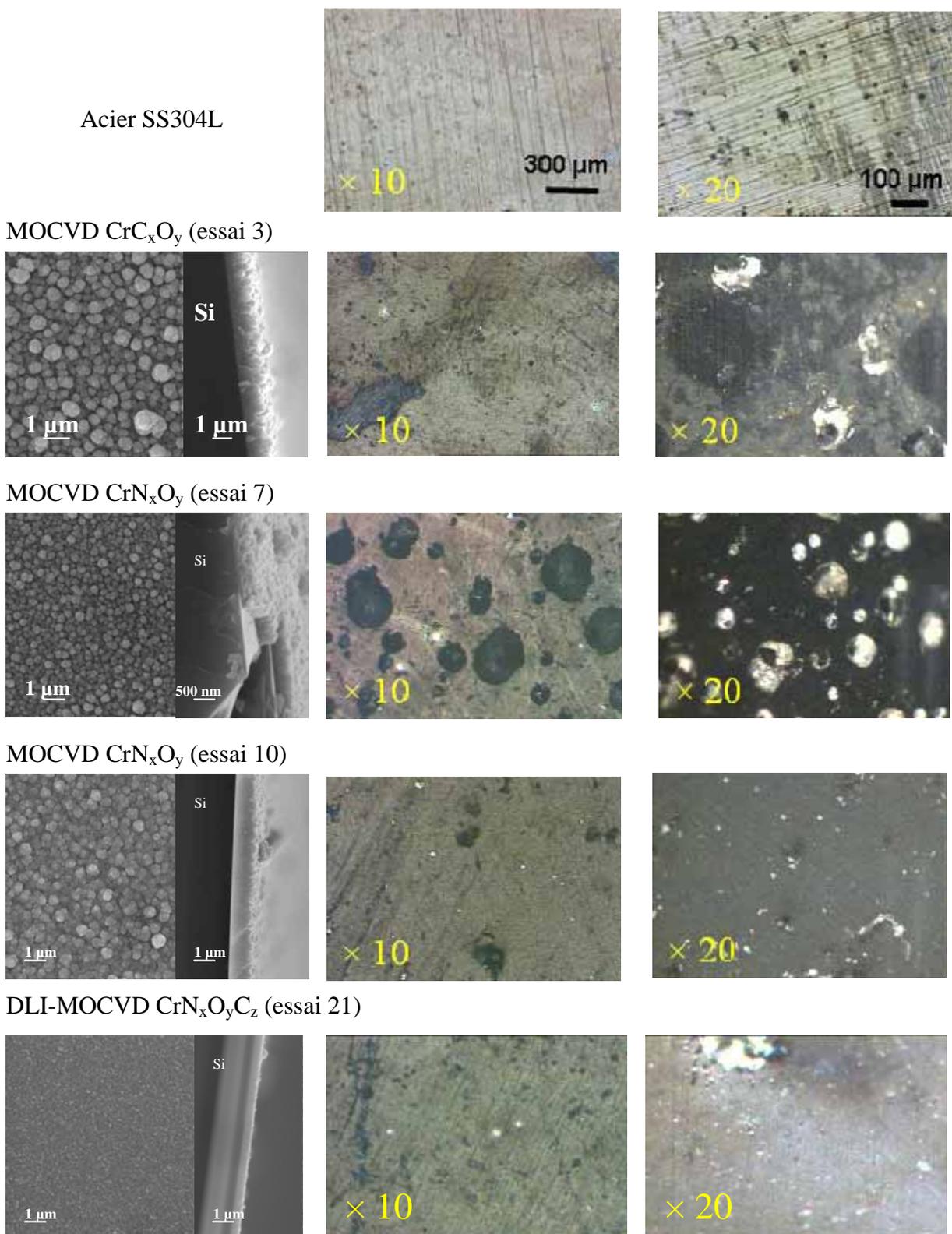


Figure III.30 : Clichés optiques (clichés MEB à gauche avant test) des échantillons testés d'acier SS304L revêtus, en relation avec leur microstructure, comparés à ceux de l'acier SS304L nu.

Des dissolutions du revêtement sont observables à certains endroits, avec des points de piqure très importants, accompagnés probablement de corrosion caverneuse. Les observations

de la surface des échantillons testés correspondant aux essais 10 et 21 montrent très peu de micropiqûres, en comparaison avec l'acier nu SS304L testé. Dans tous les cas, les dépôts restent adhérents.

4.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette méthode permet d'étudier les phénomènes rapides ayant lieu lorsque l'équilibre de l'échantillon dans le milieu d'étude est légèrement perturbé. Bien que les courbes de polarisation des échantillons revêtus et non revêtus ont des allures similaires, les représentations de Nyquist (Figure III.31) et de Bode (Figure III.32) montrent des phénomènes de corrosion sensiblement différents suivant la nature des échantillons testés.

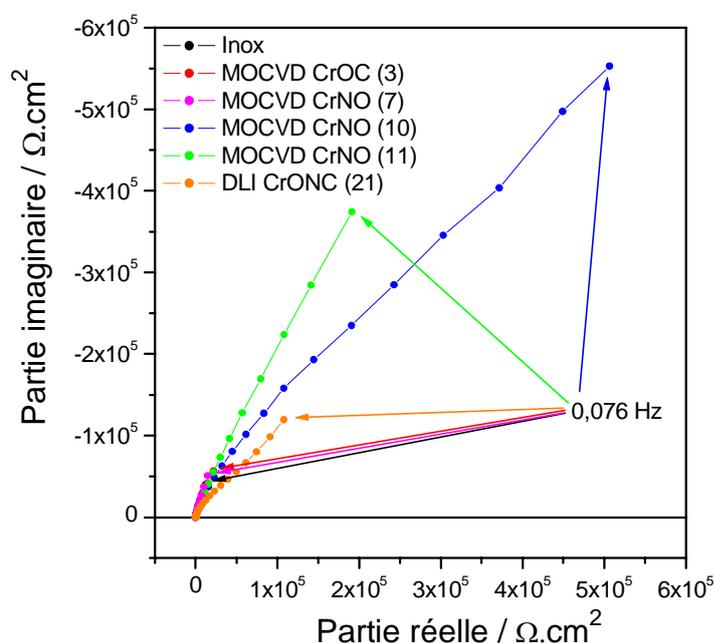


Figure III.31 : Diagrammes de Nyquist des aciers SS304L nu et revêtus de CrC_xO_y obtenus par MOCVD (essai 3), $\text{CrN}(\text{O},\text{C})$ obtenus par MOCVD (essais 7 ; 10 et 11), et $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ par DLI-CVD (essai 21).

D'après la représentation de Nyquist (Figure III.31), le rapprochement des courbes vers l'axe des ordonnées (partie imaginaire de l'impédance du système) correspondant aux aciers revêtus d'oxynitrures de chrome par MOCVD des essais 10 et 11 démontre un caractère fortement capacitif. Le rayon du demi cercle capacitif traduit la résistance de l'échantillon à la corrosion (résistance à la polarisation R_p). Dans tous les cas, les aciers revêtus correspondant aux essais 10, 11 et 21 sont plus résistants vis-à-vis de la corrosion en milieu NaCl, par rapport à l'acier non revêtu.

La représentation de Bode (module de l'impédance en fonction de la fréquence du signal sinusoïdal appliqué autour de E_{corr}) permet de mieux apprécier les valeurs de résistance à la polarisation R_p (Figure III.32).

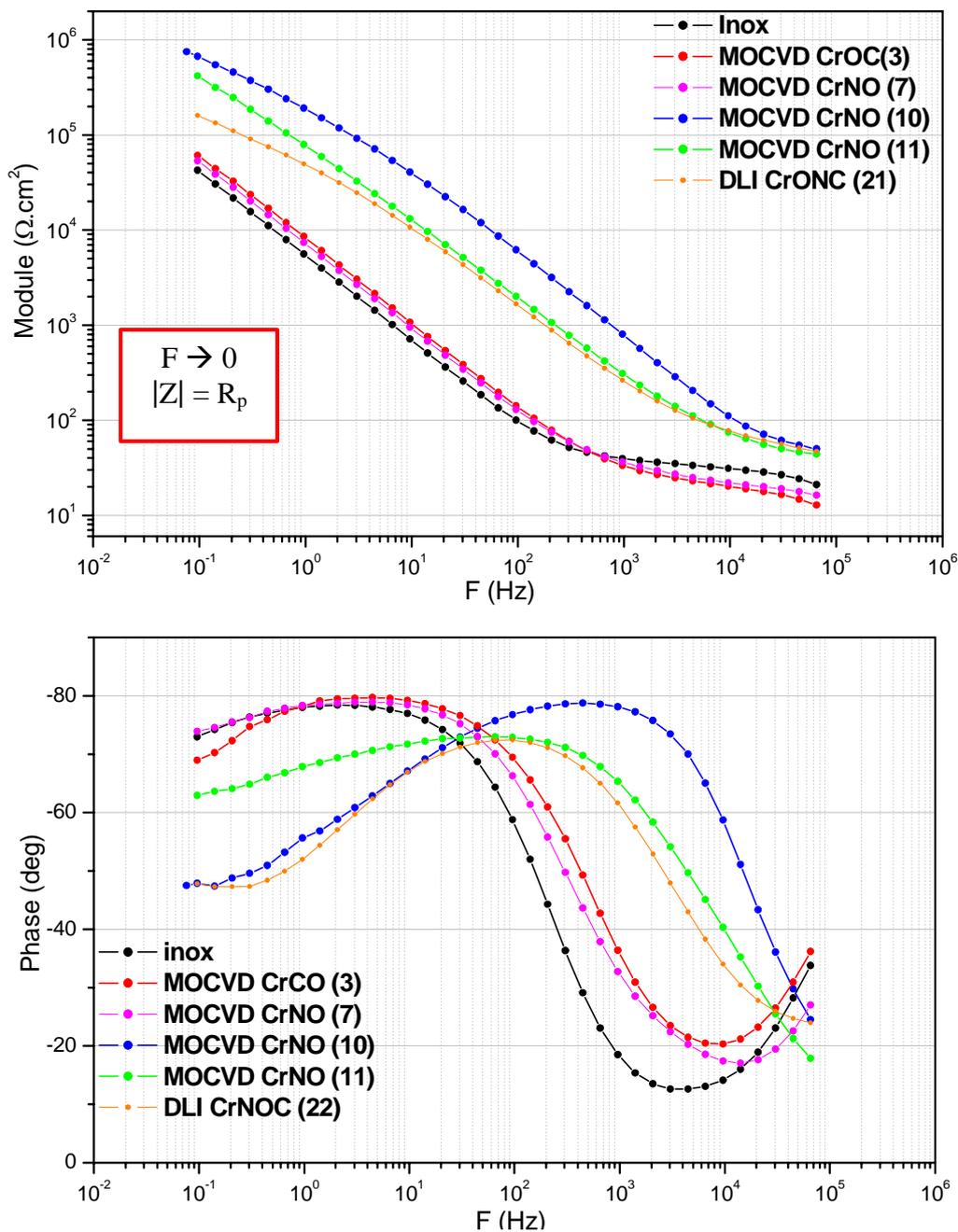


Figure III.32 : Représentations de Bode des aciers SS304L nu et revêtus de CrC_xO_y , obtenus par MOCVD (essai 3), $\text{CrN}(\text{O},\text{C})$ obtenus par MOCVD (essais 7 ; 10 et 11), et $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ par DLI-CVD (essai 21)

La représentation de Bode $|Z|$ en fonction de F montre bien que les résistances à la polarisation des revêtements MOCVD CrN_xO_y des essais 10 et 11 sont supérieures à celles de

l'acier inox nu. La résistance à la polarisation de l'échantillon revêtu d'oxycarbonitrides de chrome obtenu par DLI-MOCVD (essai 21) semble être plus faible, mais toujours supérieure à celles des aciers nu et revêtu d'oxycarbures de chrome (essai 3) et d'oxynitrides de chrome (essai 7). D'ailleurs, ces revêtements présentant des morphologies poreuses et peu compactes présentent des R_p comparables à celle de l'acier SS304L nu. Les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par les tests de polarisation.

La représentation de Bode θ en fonction de F montre des courbes d'allure significativement différente pour les échantillons correspondant aux essais 10, 11 et 21. Un glissement vers les hautes fréquences pour les échantillons d'acier inox revêtus d'oxynitrides de chrome par MOCVD (essais 10 et 11) est observé, alors que l'échantillon $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ obtenu par DLI-MOCVD sur SS304L présente un comportement intermédiaire. Ce glissement vers les hautes fréquences signifie que les phénomènes de corrosion sont différents de ceux de l'acier inox nu. Les échantillons revêtus d'oxycarbures et d'oxynitrides de chrome peu compacts (essais 3 et 7) obtenus par MOCVD présentent un comportement similaire à l'acier SS304L nu.

5 Conclusion du chapitre III

Le Tableau III.33 résume les principaux résultats de ce chapitre. Des revêtements d'oxycarbures de chrome CrC_xO_y , d'oxydes de chrome CrO_y et d'oxynitrides de chrome CrN_xO_y sont déposés sous pression atmosphérique à des températures proches de 300°C en utilisant $\text{Cr}(\text{CO})_6$ comme source de chrome et respectivement N_2 , H_2 et NH_3 comme atmosphère gazeuse. Les films CrC_xO_y et CrN_xO_y présentent une structure cfc nanocristalline alors que les films CrO_y sont amorphes. Les caractérisations par DRX et ESCA donnent évidence pour des revêtements monophasés. Certains revêtements obtenus sous atmosphère NH_3 présentent des stoechiométries proches de CrN . La stabilité thermique des revêtements d'oxycarbures de chrome dépend de la quantité de carbone incorporé et elle est optimale pour des films de stoechiométrie Cr_2CO . Au-delà de 650°C après un recuit de 5h sous vide, les revêtements CrC_xO_y se transforment en phases plus stables : Cr_2O_3 et Cr_3C_2 . En revanche, les films CrN_xO_y sont toujours stables après 5h de recuit sous vide à 650°C . Les revêtements CrC_xO_y obtenus par MOCVD présentent des morphologies poreuses, menant à de faibles propriétés mécaniques, ainsi qu'un très mauvais comportement en corrosion dans NaCl sur acier inox SS304L. Leur mode de rupture mixte cohésif/adhésif est caractéristique de

revêtements très peu adhérents. En revanche, les revêtements CrN_xO_y présentent une surface relativement lisse avec une certaine compacité. Ces revêtements n'ont pas des propriétés mécaniques remarquables mais présentent tout de même une bonne adhérence sur acier inox, d'après des tests préliminaires de rayure. D'après les tests préliminaires de corrosion, ces revêtements semblent améliorer la tenue à la corrosion de l'acier SS304L en milieu NaCl, à condition qu'ils présentent des microstructures compactes.

Des revêtements d'oxycarbures de chrome CrC_xO_y , et d'oxycarbonitrures de chrome $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ sont déposés par DLI-CVD sous pression atmosphérique à des températures comprises entre 350°C et 450°C, à partir de solutions de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ soit dans le toluène, soit dans le THF, avec ajout ou non de NH_3 comme gaz réactif. Les revêtements CrC_xO_y obtenus à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF présentent de fortes vitesses de croissance, mais des morphologies poreuses et très rugueuses, incompatibles avec des revêtements métallurgiques. En revanche, les revêtements CrC_xO_y obtenus à partir d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le toluène ont un éclat miroir, avec une structure dense en coupe. En scratch test, ces revêtements présentent des modes de rupture adhésifs, fréquemment rencontrés pour des revêtements céramiques. Cela est compatible avec les résultats de nanoindentation où des duretés de 16 GPa avec des modules d'Young de 240 GPa sont obtenues. Malgré l'aspect dense en coupe des revêtements $\text{CrN}_x\text{O}_y\text{C}_z$, leurs propriétés mécaniques sont très faibles. Des tests préliminaires de corrosion montrent une amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier SS304L en milieu NaCl.

Les revêtements d'oxynitrures de chrome obtenus par MOCVD présentent de faibles duretés, mais une bonne adhérence sur acier inox, une stabilité thermique remarquable, des stoechiométries proches de CrN et d'après des tests préliminaires, un très bon comportement sur acier SS304L vis-à-vis de la corrosion saline.

L'emploi de la MOCVD assistée par l'injection liquide directe permet d'obtenir des revêtements d'oxycarbures de chrome gris métallique miroir, avec des duretés satisfaisantes (16 GPa). Les vitesses de croissance obtenues en DLI-MOCVD sont trop faibles et doivent être améliorées (recours au transport supercritique).

Tableau III.33 : Propriétés typiques des films élaborés à partir de Cr(CO)₆ par MOCVD et DLI-MOCVD et appréciations de leur aptitude à être utilisés comme revêtements métallurgiques de protection et en particulier leur meilleure fonctionnalité.

Procédé	Nature du revêtement	Vitesse de dépôt (µm/h)	Structure DRX	Morphologie	Stabilité thermique	Dureté (GPa)	Adhérence	Corrosion sur acier SS304L (NaCl)
MOCVD	CrCO	1,9	nc cfc	+	500 °C/ 5h	nd	+	+
MOCVD	CrO	0,6	amorphe	++	< 500 °C/5h	nd	+	+
MOCVD	CrNO	0,3 - 0,9	nc cfc	++	> 650 °C/5h	nd	+	+
MOCVD	CrN	0,7-0,9	nc cfc	++	> 650 °C/5h	5-6	++	++
DLI-MOCVD	CrCO	0,3	nc cfc	+++	nd	16	++	nd
DLI-MOCVD	CrO	0,1	nc cfc	+++	nd	nd	nd	nd
DLI-MOCVD	CrNOC	0,1	nc cfc	++	nd	6	nd	++
DLI-MOCVD (THF)	CrCO	1,3	nc cfc	+	nd	nd	+	nd

nc : nanocristallin

nd : non déterminé

+ : médiocre

++ : bon

+++ : très bon

Chapitre IV:

Simulation thermodynamique des dépôts MOCVD à partir du BBC

1 Généralités sur l'approche thermodynamique

1.1. Principes de la modélisation thermodynamique

La modélisation des systèmes chimiques complexes à l'équilibre thermodynamique fournit des renseignements utiles sur la nature et la proportion des phases condensées susceptibles d'être obtenues dans certaines conditions expérimentales, ainsi que la composition de la phase gazeuse réactive initiatrice et résultante du dépôt, respectivement dans le cas de calculs en phase homogène ou hétérogène.

Les calculs de simulation thermodynamique sont basés sur une méthode algorithmique de minimisation de l'énergie de Gibbs totale du système ($G=H-TS$) à pression P et à température T fixés ou bien de l'énergie d'Helmoltz F ($F=U-TS$) à volume V et à température fixés. Quelque soit le chemin réactionnel suivi, l'équilibre thermodynamique correspond au minimum de ces fonctions d'état. Dans le cas des procédés CVD, les conditions étant isobares (bien qu'une différence de pression soit nécessaire pour permettre les flux gazeux), ce sera l'énergie de Gibbs qui sera minimisée. L'énergie totale de Gibbs d'un système est donnée par la formule $G = \sum n_i G_i^\circ$, où G_i° est l'enthalpie libre standard de l'espèce i et n_i le nombre de molécules de cette espèce. Tous les composés gazeux ou solides susceptibles d'être présents à l'équilibre thermodynamique vont être considérés. Cette minimisation nécessite la connaissance des grandeurs thermodynamiques comme l'enthalpie libre de formation (ΔH_f), l'entropie standard (S°) de ces espèces et la chaleur spécifique c_i .

1.2. Intérêts et inconvénients

Les calculs de simulation thermodynamique sont très utiles pour donner des tendances telles que l'influence des paramètres expérimentaux et peuvent éviter la construction d'un plan d'expériences si les paramètres expérimentaux à étudier sont trop nombreux. Ce qui est le cas de la plupart des expériences de CVD où beaucoup de paramètres expérimentaux vont influencer la nature des dépôts :

- température de dépôt
- pression dans le réacteur
- ajout de gaz réactif (hydrogène, ammoniac)
- fraction molaire de précurseur
- effet de la présence du solvant (cas de la CVD assistée par l'injection liquide)

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

L'emploi de la simulation thermodynamique de systèmes chimiques peut avoir différentes finalités. On peut citer comme exemple l'étude de différents précurseurs dans diverses conditions expérimentales pour cibler des conditions de dépôt des phases TiN, AlN, (Ti,Al)N [175]. La simulation thermodynamique peut aussi aider à l'investigation de systèmes chimiques peu étudiés, par exemple V-C-O [147] ou Cr-C-N [37]. La simulation thermodynamique peut encore aider à comprendre la décomposition d'un précurseur organométallique sur une surface chauffée ou l'action d'un additif comme C_6Cl_6 par exemple [176].

Des diagrammes de dépôt peuvent être tracés afin de montrer les domaines d'existence des différentes phases pouvant être obtenues et dans quelles conditions expérimentales exactes elles peuvent devenir stables. Ces diagrammes supposent l'équilibre stable ou métastable atteint, et supposent que la phase gazeuse injectée dans le réacteur arrive sur le substrat à bilan de masse constant. L'impasse est faite dans cette première approche sur la cinétique et sur les transferts. Les résultats des calculs de simulation thermodynamique fournissent ainsi des tendances aidant à cibler les paramètres de dépôt permettant l'obtention de telle phase plutôt que telle autre.

Bien que la simulation apporte des éclaircissements et des tendances concernant les systèmes chimiques à étudier expérimentalement, elle présente néanmoins certains inconvénients. La fiabilité de la base des calculs de simulation thermodynamique réside dans la qualité des données thermodynamiques concernant toutes les espèces gazeuses et condensées susceptibles de rentrer en jeu. La base de données servant aux calculs doit être choisie et construite minutieusement, puisque la qualité des résultats va en dépendre.

Si les procédés CVD thermiquement activés (aux environs de 1000°C avec l'emploi de précurseurs halogénés par exemple) suivent relativement bien les contraintes de la thermodynamique et si les résultats issus de la simulation sont souvent représentatifs des observations expérimentales, la simulation thermodynamique de conditions CVD à basse température est plus délicate, compte tenu du manque de données thermodynamiques concernant les précurseurs organométalliques, mais aussi de la validité de certaines espèces à basse température. Par ailleurs, les basses températures de dépôt favorisent la croissance de phases métastables, notamment dans les systèmes ternaires à partir de métaux de transition. Des phases métastables (solutions solides ou composés) peuvent néanmoins rentrer dans les calculs. Pour les décrire, des modélisations plus ou moins compliquées peuvent être appliquées. Le cas de la solution solide $Cr_2(N,C)$ peut être citée, simulée par deux sous-

ensembles $\text{Cr}_2\text{C} + \text{Cr}_2\text{N}$, où Cr_2C est une phase binaire fictive [37].

La simulation thermodynamique suppose également un système fermé, avec minimisation de l'énergie libre de Gibbs (équilibre thermodynamique), ce qui n'est pas le cas expérimentalement dans un réacteur CVD puisqu'il y a apport continu de réactif et entraînement continu des sous produits de réactions par le gaz vecteur. La simulation purement thermodynamique ne prend pas en compte les effets de cinétique. Le procédé CVD peut donc s'écarter très largement de l'équilibre thermodynamique. De plus, l'écart pouvant être constaté entre la modélisation et l'expérience peut s'expliquer par la différence de composition entre la phase gazeuse simulée (prise identique à la phase gazeuse initiale introduite dans le réacteur par unité de temps) et la phase gazeuse expérimentale en équilibre au dessus de la surface du dépôt (dite composition locale). Gueroudji et coll. [176] ont ainsi pu corriger l'écart constaté entre l'expérience et la modélisation. Pour cela, le rapport molaire $\text{Cr}:\text{C}_6\text{H}_6$ dans une molécule de BBC a été diminué de 2 à 0,2, en argumentant par une limitation due à l'absorption supposée de BBC à la surface du substrat.

Actuellement, on sait coupler cette approche thermodynamique, soit avec les lois cinétiques, soit avec les équations de transfert [177]. Ces calculs plus lourds dépendent dans le cas du couplage avec les lois cinétiques des bases de données cinétiques qui sont encore très peu fournies.

2 Calculs de simulation thermodynamique

2.1. Objectifs

Trois systèmes chimiques différents sont explorés expérimentalement dans ce mémoire : Cr-C-H, Cr-C-N-H et Cr-C-Cl-H. Des approches thermodynamiques de ces trois systèmes chimiques ont fait l'objet d'études antérieures concernant l'emploi du BBC en MOCVD pour respectivement le dépôt de carbure de chrome [176], de carbonitrides de chrome [37] et de chrome [176]. Ces études constituent de bonnes bases à notre travail mais concernent la simulation de conditions de dépôt à pression réduite et sans présence de solvant.

Pour chaque système chimique considéré, nous étudierons la cohérence des calculs entrepris avec ces travaux antérieurs. Puis nous étudierons l'impact du rajout du solvant sur l'influence de certains paramètres de dépôt, mise en évidence lors de l'étude des systèmes chimiques sans présence de solvant. Les expériences de dépôt sont menées à pression atmosphérique, autour de 500°C avec une fraction molaire en BBC proche de 10^{-4} , le BBC

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

étant dissous dans du toluène à concentration fixe (3.10^{-2} mol/L). La simulation thermodynamique va nous permettre de balayer d'autres domaines de paramètres, dont l'influence sera peu ou pas étudiée expérimentalement. Les objectifs sont déclinés ci-après pour chaque système chimique. Les résultats des calculs seront comparés aux résultats des expériences de dépôt dans le Tableau IV.19.

2.1.1. Système Cr-C-H : BBC + Ar (avec ou sans solvant)

- Etudier d'abord l'influence de la pression, de la température et de la fraction molaire en précurseur
- Etudier l'influence de la nature de l'atmosphère gazeuse : neutre constituée d'argon (Ar) ou réactive constituée de H_2 .
- Etudier l'effet de l'ajout du solvant toluène sur la nature des phases obtenues dans les conditions de dépôt envisagées (500°C, 1 atm).
- Etudier l'effet d'autres solvants hydrocarbures envisagés dans la partie précédente traitant de la sélection des solutions injectables à base de BBC.

2.1.2. Système chimique Cr-C-N-H : BBC+N₂ (ou Ar) + NH₃ (avec ou sans solvant)

Deux atmosphères gazeuses diluantes seront considérées séparément : Ar ou N_2 . Ce choix fera l'objet d'une discussion plus loin.

- Etudier l'influence de la pression totale et de la température.
- Déterminer les phases condensées susceptible d'être obtenues dans les conditions expérimentales utilisées (500°C, 1 atm).
- Etudier l'effet de la présence du solvant en comparant la nature des phases obtenues avec ou sans solvant
- Etudier l'influence du rapport molaire NH_3 / BBC sur la nature des phases obtenues à pression atmosphérique et à 500°C.
- Evaluer le bénéfice de l'ajout de H_2 dans ce système (notamment en présence de solvant), ce qui n'a pas été tenté expérimentalement.

Deux diagrammes de dépôt seront tracés à 500°C sous pression atmosphérique de N_2 ou Ar. L'effet du solvant toluène sur les domaines de stabilité des phases sera étudié. Ces

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

diagrammes de dépôt représentent la nature et les domaines d'existence des différentes espèces condensées à pression atmosphérique et à 500°C, en fonction de deux paramètres expérimentaux : les fractions molaires (ou pressions partielles) en BBC et en ammoniac.

Les résultats de cette étude nous permettront de mieux cibler l'influence de certains paramètres expérimentaux, notamment sur le choix du solvant, qui est en grande quantité par rapport au précurseur utilisé. Il n'est pas évidemment en effet de savoir à priori si ces molécules de solvant en grande quantité seront inertes au voisinage de la zone de dépôt. Ces calculs permettront aussi de regarder l'effet du gaz hydrogène, ce qui n'a pas été fait expérimentalement, notamment en remplacement du gaz vecteur neutre utilisé dans l'étude (azote). Le gaz hydrogène pourrait créer localement un milieu réducteur pour éviter toute formation d'oxydes, puisque les systèmes à base de chrome sont très sensibles à l'oxygène [178]. Utilisé comme gaz vecteur, l'hydrogène pourrait améliorer l'évaporation flash à pression atmosphérique du fait de sa meilleure conductivité thermique que l'azote.

2.2. Constitution de la base de données

La base de données utilisée pour les calculs de simulation thermodynamique doit être choisie de façon logique et judicieuse, tous les résultats vont en effet en dépendre. Il faut donc vérifier par exemple que :

- les données thermodynamiques concernant les composés gazeux, issus de mesures expérimentales, sont déterminées de façon juste et peuvent donc être utilisées
- les données thermodynamiques concernant les phases solides sont à jour et considérées comme référence (bases de données SGTE : Scientific Group Thermodata Europe [179]).

En l'absence de données thermodynamiques du BBC, les données du BBC qui avaient servi aux calculs de modélisation thermodynamique de Schuster et coll. [180] avaient été conçues de façon à ce que la molécule de BBC soit totalement cassée aux températures de dépôt considérées (aux environs de 500°C). Pour cela, des valeurs arbitraires d'enthalpie libre assurant la métastabilité avaient été entrées dans la base. Dans ce travail, des mesures expérimentales ont été utilisées. L'enthalpie standard de formation à 298K est prise égale à 234,3 kJ/mol (base de données NIST), et son entropie standard à 298K égale à 338,7 J.mol⁻¹.K⁻¹ [91]. Quant à la chaleur spécifique, un lissage de la différence entre S et S° en fonction

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

de la température a permis d'établir la loi : $C_p = 28,571 + 0,546 \cdot T$ ($J \cdot mol^{-1}$). Ces valeurs thermodynamiques caractéristiques du BBC ici utilisées dans la base de calcul sont valables à basse température. Les effets de la modification des données concernant le BBC seront discutés plus loin.

Concernant la base de donnée relative aux phases condensées, Gueroudji et coll. ont utilisé une autre base de données concernant les phases stables carbures de chrome [181]. Or cet ensemble de données thermodynamiques n'est pas considéré comme référence dans l'ouvrage « Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology : Group IV : Physical Chemistry, Thermodynamic properties of inorganic materials » [182]. La base considérée comme référence dans cet ouvrage est issue des travaux de Anderson [183], et c'est celle que nous avons utilisée dans ce travail, et qui est retenue dans la banque solution du SGTE.

2.3. Conditions des calculs

Le logiciel de simulation thermodynamique utilisé est FactSage version 5.3.1, résultat de la fusion en ThermFact et ChemSage. Le processus de dépôt est assimilé à un système fermé (ici à pression constante). Les constituants introduits au départ seront:

- l'atmosphère gazeuse diluante: Argon Ar ou azote N_2
- le précurseur BBC

et éventuellement

- un gaz réactif: dihydrogène H_2 et/ou ammoniac NH_3
- un solvant hydrocarbure de formule C_xH_y ($x \leq 7$)

Les constituants gazeux seront introduits en nombre de moles, la somme de tous les constituants de départ faisant une mole. Ce qui permet d'assimiler les nombres de moles (n_i) aux pressions partielles initiales p_i^0 . La quantité de BBC variera entre 10^{-8} et 10^{-4} mol (la fraction molaire expérimentale dans nos conditions DLI-CVD étant de l'ordre de 10^{-4}). Si il y a ajout de toluène, le nombre de mole correspondant sera 10^{-2} (ou plus exactement $3,15 \cdot 10^{-2}$, la concentration de la solution expérimentale à base de BBC et toluène étant proche de 0,03 mol/L). La concentration du BBC dans d'autres solvants hydrocarbures tels que l'hexane ou cyclohexane étant proche de celle dans le toluène, l'effet de la nature du solvant sera étudiée avec la même proportion que pour le système toluène/BBC.

3 Système chimique Cr-C-H

Les espèces gazeuses et condensées prises en compte dans le système chimique Cr-C-H sont récapitulées dans le Tableau IV.1. Entre parenthèses sont indiqués les codes des données.

Tableau IV.1. : Espèces gazeuses et condensées du système Cr-C-H

BBC + Ar + solvant C_xH_y	Espèces gazeuses	Au max 115 (x=7)
	Phases pures solides (et leur code logiciel)	Carbone graphite (C(s) graphite) $Cr_3C(s)$ $Cr_7C_3(s)$ $Cr_{23}C_6$ ($Cr_{20}Cr_3C_6(s)$) $Cr_3C_2(s)$ $Cr(s)$
	Solutions solides (et leur code logiciel)	CrC_{1-x} (FCC A1) CrC_{3-3x} (BCC A2) CrC_{2-2x} (HCP A3) $Cr(C)$ (CBCC) CrC_{1-x} (CUB A13)

3.1. Système Cr-C-H sans solvant

Dans cette partie sera vérifiée la cohérence de nos calculs avec le travail de thèse de Gueroudji [176], portant sur l'étude de l'incorporation du carbone dans les revêtements à base de chrome élaborés par MOCVD. Dans cette étude antérieure, un autre logiciel de simulation thermodynamique GEMINI2 (Gibbs Energy MINImiser version 2) avait été utilisé. En l'absence de données thermodynamiques, la molécule de BBC n'était pas rentrée en tant que composé moléculaire (comme c'est le cas dans notre étude) mais comme l'ensemble de deux fragments : Cr et C_6H_6 dont le rapport molaire Cr/ C_6H_6 peut être ajusté. Ce qui permettait de respecter le bilan de masse initial.

3.1.1. BBC en atmosphère gazeuse neutre d'argon Ar

Quelque soient les valeurs de la température (350-550°C), la pression (0.1-1 atm) et de la fraction molaire en BBC choisies, nos calculs aboutissent au co-dépôt $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C}$. Ce résultat est similaire aux constatations de Gueroudji et coll., H_2 et CH_4 sont les espèces majoritaires en phase gazeuse. L'augmentation de pression augmente la proportion de CH_4 au détriment de H_2 , ce qui mène à une légère diminution de C incorporé. Une augmentation de température (450°C à 550°C) favorise encore plus l'incorporation de carbone dans les dépôts.

3.1.2. BBC en atmosphère gazeuse d' H_2

i Influence de la fraction molaire en BBC

Les phases condensées à l'équilibre, résultats des calculs menés sous pression atmosphérique d'hydrogène à 550°C pour des fractions molaires de BBC comprises entre 10^{-8} et 10^{-4}) sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Phases condensées déposées à l'équilibre thermodynamique sous H_2 à 550°C et 1 atm pour différentes fractions molaires de BBC : comparaison avec des calculs antérieurs

Fraction molaire en BBC	BBC- H_2 (0.4 kPa=3 Torr) [176]	BBC- H_2 (100 kPa) [176]	BBC- H_2 (100 kPa=1 atm) (ce travail)
10^{-8}	Cr	Cr	Cr (BCC A2)
10^{-6}	Cr_7C_3	Cr	Cr (BCC A2)
10^{-5}	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6	Cr_{23}C_6
10^{-4}	Cr_3C_2	Cr_7C_3	Cr_{23}C_6

A pression atmosphérique et à faible fraction molaire de BBC, le chrome peut être stable sous atmosphère d'hydrogène. En travaillant à pression atmosphérique, on obtient des phases moins riches en carbone. Des différences sont constatées concernant les limites des domaines des phases entre ce travail et [176] liées certainement aux bases de données différentes utilisées en ce qui concernent les phases solides carbures de chrome, et, en aucun

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

cas, à l'emploi d'un logiciel de simulation différent.

De faibles fractions molaires de précurseur sont souvent accompagnées de faibles vitesses de croissance (ce qui est rédhitoire pour le procédé) et l'emploi d'une atmosphère gazeuse totalement constituée d'hydrogène n'est pas très recommandée industriellement car de tels procédés nécessiteraient des systèmes de sécurité poussés. Bien que n'ayant pas fait ces expérimentations, nous avons toutefois simulé un système où H_2 est introduit comme gaz réactif.

ii Effet du rapport molaire H_2/BBC en phase gazeuse sous 1 atm à 450 et 550°C

Conditions choisies:

- $P = 1 \text{ atm}$
- $T = 450^\circ\text{C}/550^\circ\text{C}$
- $BBC = 10^{-4}$
- $Ar + H_2 \text{ (variable)} + BBC = 1 \text{ mol}$

Suivant les différents rapports molaires, différentes phases carbures peuvent être obtenues. En augmentant la température de 450°C à 550°C et à même rapport H_2/BBC , des phases carbures plus riches en carbone sont obtenues (Figure IV.5)

3.2. Système Cr-C-H avec solvant

Nous allons étudier l'influence de différents paramètres tels que la pression, la température, l'addition d'hydrogène comme gaz réactif sur la nature et les domaines d'existence des espèces condensées résultant de la phase gazeuse réactive initiale $BBC + Ar + \text{toluène}$. La nature du solvant sera également regardée.

3.2.1. Effet de la pression totale

Conditions des calculs :

- $P = 0,1 \text{ à } 1 \text{ atm}$
- $T = 500^\circ\text{C}$
- $BBC = 10^{-4}$ (conditions expérimentales : $\chi_{BBC} = 100 \text{ ppm}$)
- $\text{Toluène} = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $Ar + BBC + \text{toluène } C_7H_8 = 1$

La phase condensée résultante de 0.1 à 1 atm est le co-dépôt $Cr_3C_2 + C$ (Figure IV.3). Comme il n'y a pas de changement dans la nature des phases condensées résultantes, la

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

quantité des espèces gazeuse évolue de façon monotone. Notons qu'aucune molécule de benzène ou fragment hydrocarbure riche en carbone n'est présente dans la phase gazeuse résultante et que tout le chrome introduit se retrouve sous la forme de Cr_3C_2 .

L'augmentation de la pression a un léger effet sur la diminution du carbone libre en présence de solvant. Dans la phase gazeuse résultante du dépôt, la quantité des espèces H_2 diminue légèrement et les espèces gazeuses CH_4 augmentent légèrement avec l'augmentation de la pression. Donc la diminution de H_2 en phase gazeuse ainsi que l'augmentation de CH_4 contribuent à la diminution du carbone co-déposé. Cela s'explique par le déplacement de l'équilibre $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$. En effet, selon la loi de Le Chatelier, l'équilibre de la réaction va se déplacer dans le sens de la diminution du nombre de moles d'espèces gazeuses quand la pression augmente. Ce qui est bien observé : en augmentant la pression, on déplace l'équilibre vers la gauche, et donc la co-déposition de carbone est diminuée.

Avec ajout de toluène, le carbone libre co-déposé augmente très significativement (2^{E} -1 mol environ contre 10^{-3} mol sans solvant). Le calcul simulant un système constitué de $3,15 \cdot 10^{-2}$ mole de toluène seulement à 500°C et 1 atm donne d'ailleurs $2,04 \cdot 10^{-1}$ mol de carbone graphite. Donc, dans les mêmes conditions de températures et de pression, **le carbone co-déposé vient presque totalement du craquage thermique des molécules de solvant.**

En ce qui concerne la phase gazeuse résultante, des espèces hydrocarbures plus riches en carbone telles que C_2H_6 et C_4H_8 apparaissent en quantité significative par rapport au système sans solvant. H_2 et CH_4 restent cependant les espèces majoritaires en phase gazeuse.

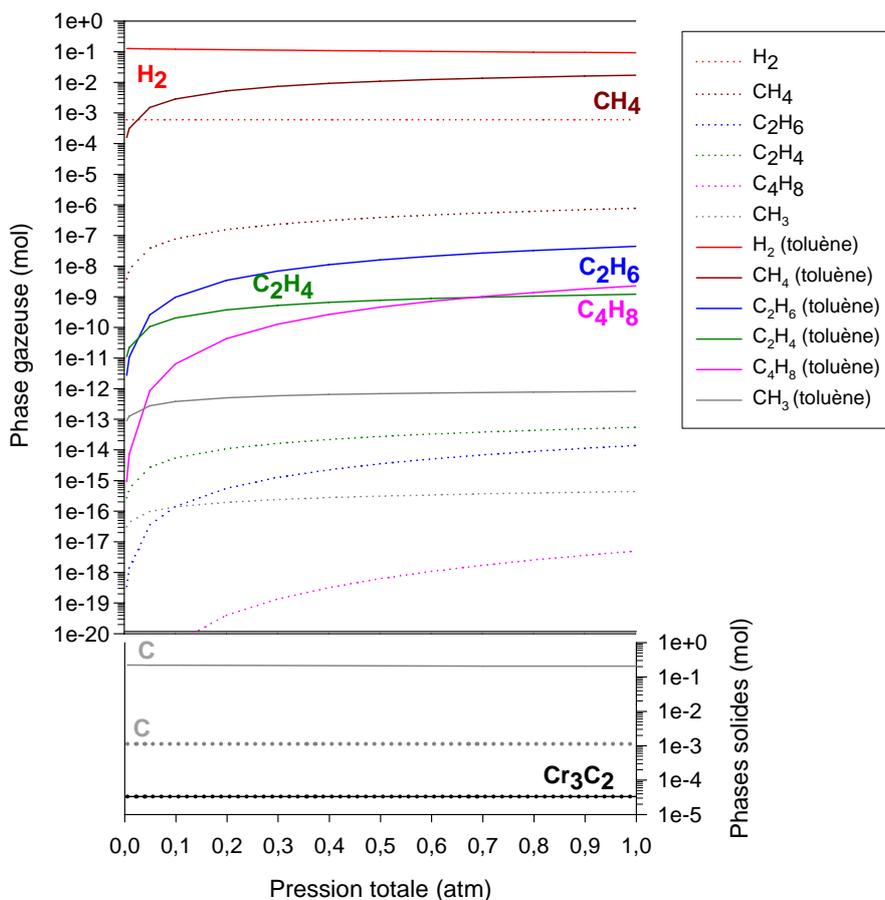


Figure IV.3 : Composition des phases gazeuse et condensées en fonction de la pression totale pour le système Cr-C-H à 500°C simulant le mélange BBC, Ar et avec (traits pleins) ou sans solvant toluène (pointillés)

Travailler à pression atmosphérique est favorable avec et sans solvant pour diminuer le carbone co-déposé. Dans le système avec toluène, l'augmentation forte de carbone co-déposé est due essentiellement au craquage thermique du solvant. **En présence de solvant, l'augmentation de pression a plus d'influence sur la diminution du carbone co-déposé (6%) que dans le cas du système sans solvant (< 0,1%).** L'effet sur le déplacement de l'équilibre $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ est d'ailleurs plus efficace avec le système avec solvant, puisque CH₄ et H₂ sont en plus grande quantité. Cependant, dans le cas avec rajout de solvant, travailler à pression atmosphérique n'est pas une solution suffisante pour éviter la co-déposition de carbone et donc pour aller vers des carbures plus riches en chrome.

On s'interrogera donc dans la partie 3.2.3 de ce chapitre sur l'utilité de l'ajout de H₂ en présence de solvant toluène et dans la partie 3.2.4 sur la nature du solvant employé afin de

diminuer encore plus l'incorporation de carbone et pourquoi pas aller vers des dépôts carbures sans co-déposition de carbone.

3.2.2. Effet de la température

Que ce soit en présence ou non de solvant toluène, les phases co-déposées sont toujours Cr_3C_2 et C entre 350°C et 500°C sous pression atmosphérique (Figure IV.4). Les quantités d'espèces gazeuses évoluent linéairement en fonction de la température. Pour le système sans solvant, on observe une augmentation de H_2 ainsi que de C_2H_4 en phase gazeuse avec la température. Dans les deux cas, le méthane gazeux diminue avec l'augmentation de la température, ce qui entraîne une augmentation du carbone en phase condensée.

Pour le système avec solvant toluène (10^{-2} moles), les mêmes évolutions sont observées mais les pentes sont plus importantes. **La diminution de la température de dépôt sera donc favorable à la diminution de la quantité de carbone co-déposé avec la phase Cr_3C_2 surtout en présence de solvant.**

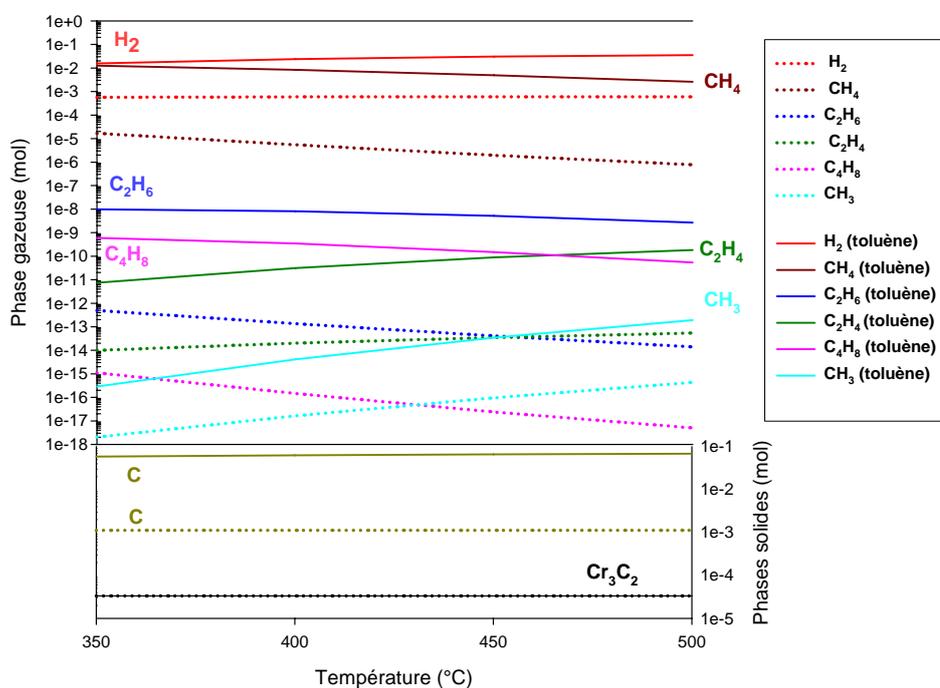


Figure IV.4 : Composition des phases gazeuse et condensées en fonction de la température pour le système Cr-C-H sous atmosphère d'argon (1 atm) pour $\chi_{\text{BBC}}=10^{-4}$ avec (traits pleins) ou sans toluène (pointillés)

3.2.3. Effet de l'hydrogène ajouté comme gaz réactif

Conditions des calculs:

P = 1 atm

T = 450/550°C

BBC = 10^{-4} (conditions expérimentales : $\chi_{\text{BBC}}=100$ ppm)

Ar = 1 mol

Toluène = 10^{-2} mol

H₂ (gaz réactif) = variable

Ar+H₂ + BBC + toluène = 1

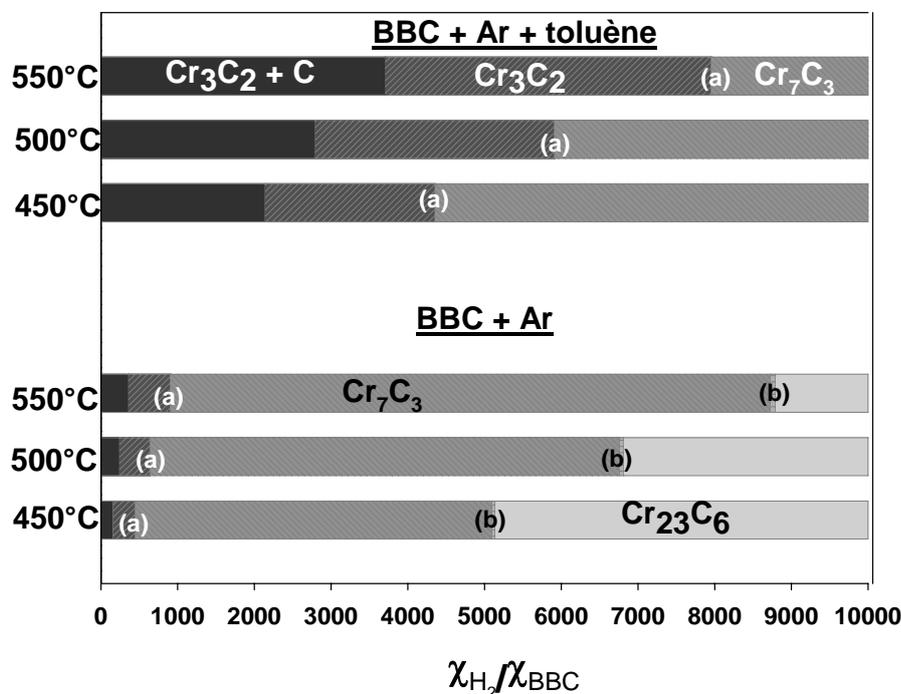


Figure IV.5 : Domaines de stabilité des phases condensées en fonction du rapport molaire hydrogène/BBC sous 1 atm à 450°C-550°C avec ou sans solvant
 (a) domaine biphasé Cr₃C₂ + Cr₇C₃, (b) domaine biphasé Cr₇C₃ + Cr₂₃C₆

Les limites des domaines de dépôt des phases condensées changent avec la température (Figure IV.5). Les phases les moins riches en carbone laissent la place aux phases aux rapports C/Cr élevées quand la température de dépôt augmente, pour de mêmes rapports H₂/BBC. En présence de solvant, il n'est plus possible d'obtenir la phase Cr₂₃C₆ dans le domaine exploré. Le co-dépôt de carbone peut être évité avec la phase Cr₃C₂ par ajout de H₂ comme gaz réactif et en augmentant le rapport H₂/BBC, Cr₇C₃ peut être obtenue.

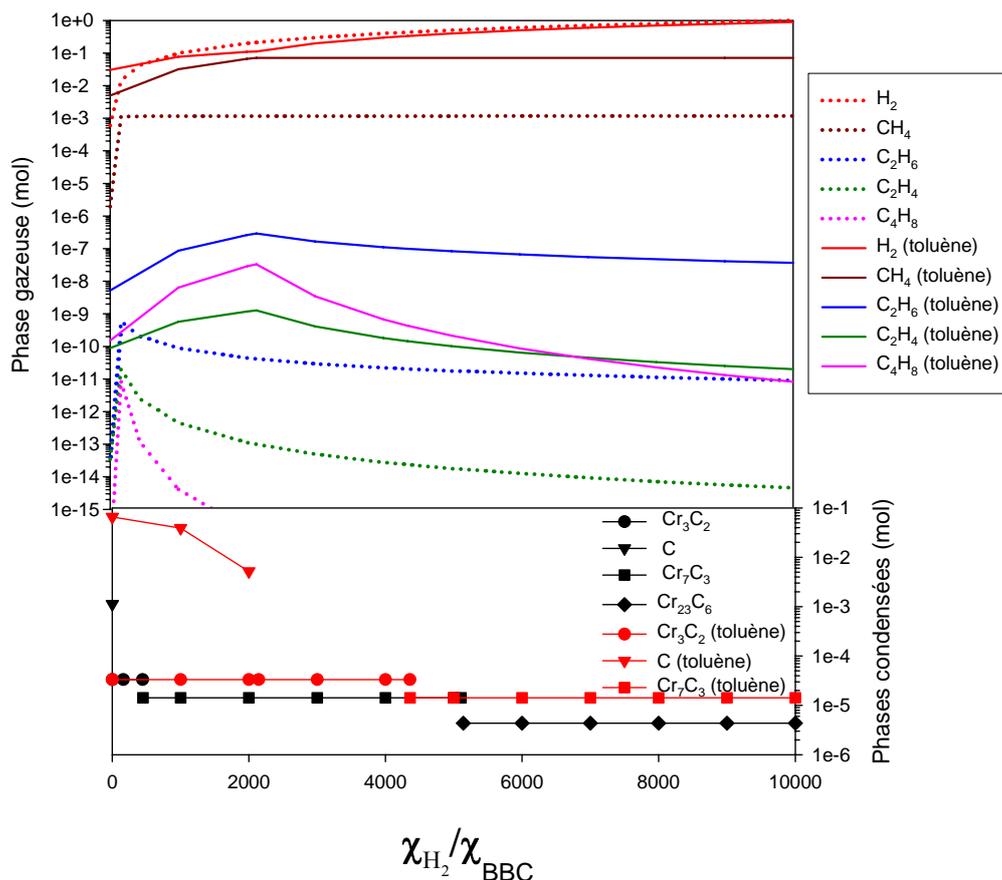


Figure IV.6: Composition des phase gazeuse et condensées pour le système Cr-C-H en fonction du rapport molaire H_2/BBC sous 1 atm à 450°C avec (traits pleins et symboles rouges) et sans solvant toluène (pointillés et symboles noirs)

En présence de toluène, on remarque que les espèces C_2H_4 , C_2H_6 et C_4H_8 suivent les mêmes variations (Figure IV.6). Ce sont des espèces qui sont issues du craquage partiel des ligands benzène du précurseur BBC, mais aussi des molécules de toluène similaires au ligand.

Sans solvant, une augmentation de CH_4 et également de C_2H_6 , C_2H_4 et C_4H_8 s'accompagne d'une diminution de la co-déposition de carbone pour des rapports $\chi_{H_2/BBC}$ compris entre 1000 et 2000 dans le domaine Cr_3C_2+C . En ajoutant H_2 à la phase gazeuse, l'équilibre de $CH_4 = 2H_2 + C$ va être déplacé vers la gauche (loi des masses à P et T constantes). Pour les phases carbures sans co-déposition de carbone, la quantité de CH_4 évolue peu et les autres espèces deviennent très minoritaires. Pour le système avec solvant, on voit que la quantité de CH_4 en phase gazeuse devient pratiquement constante à partir d'un rapport $\chi_{H_2/BBC}$ proche de 2000 (2143), quand on quitte le domaine du co-dépôt Cr_3C_2 et C libre. À partir de ce seuil, H_2 devient un diluant. Hors du domaine de co-déposition $C+Cr_3C_2$, les espèces C_2H_6 et C_2H_4 et C_4H_8 diminuent progressivement avec l'augmentation du rapport

H₂/BBC.

L'ajout d'hydrogène comme gaz réactif réduit la teneur en carbone libre dans le co-dépôt Cr₃C₂+C. En plus grande quantité, il permettrait d'obtenir des phases carbures beaucoup moins carbonées. Par contre, avec solvant, la phase Cr₂₃C₆ ne peut plus être obtenue.

3.2.4. Effet de la nature du solvant

Suivant les critères de sélection définis précédemment, concernant la mise en solution du précurseur BBC, seulement les solvants hydrocarbures non oxygénés seront considérés. La concentration en BBC dans chaque solvant sera supposée constante.

Conditions de calculs: BBC=1^E-4 mol, solvant = 0,01 mol, BBC+Ar+solvant=1 mol

Tableau IV.7 : Espèces gazeuses et phases condensées formées par DLI-MOCVD à partir de BBC dissous dans différents solvants sous 1 atm à 500°C

Espèces (ou code)	Sans solvant	toluène	cyclohexane	hexane	éthane
H ₂ gaz	6.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻²	5,0.10 ⁻²	5,7.10 ⁻²	1,9.10 ⁻²
CH ₄ gaz	7,7.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻³	5,2.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	7,8.10 ⁻⁴
C ₂ H ₆	1,4.10 ⁻¹⁴	2,7.10 ⁻⁹	7,5.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻⁸	4,4.10 ⁻¹⁰
C ₂ H ₄	5,4.10 ⁻¹⁴	1,9.10 ⁻¹⁰	3,7.10 ⁻¹⁰	4,7.10 ⁻¹⁰	5,5.10 ⁻¹¹
C ₄ H ₈ (g)	5.10 ⁻¹⁸	6.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹⁰	3.10 ⁻¹⁰	4,9.10 ⁻¹²
CH ₃	4.10 ⁻¹⁶	2.10 ⁻¹³	3.10 ⁻¹³	4.10 ⁻¹³	8.10 ⁻¹⁴
H	2.10 ⁻¹⁴	1,7.10 ⁻¹³	2,1.10 ⁻¹³	2,2.10 ⁻¹³	1,3.10 ⁻¹³
C _g (s)	1,1.10 ⁻³	6,9.10 ⁻²	5,6.10 ⁻²	5,4.10 ⁻²	2.10 ⁻²
Cr ₃ C ₂ (s)	3,33.10 ⁻⁵				

Pour diminuer la quantité de carbone co-déposé, un solvant peu carboné comme l'éthane est évidemment recommandé s'il était liquide dans les conditions normales (Tableau IV.7), puisqu'il a été précédemment montré que l'incorporation de carbone provenait majoritairement du craquage des molécules de solvant. Mais en injection liquide, d'autres critères de sélection entrent en jeu. Des solvants hydrocarbures très légers sont très volatils et vont être difficiles à manipuler. Par contre, l'intérêt de l'éthane en tant que solvant conventionnel est réduit, mais demeure dans la perspective d'un montage en fluide

supercritique. La concentration à saturation du BBC dans le solvant va également rentrer dans les paramètres de sélection. Généralement, plus cette concentration est importante, plus le débit de précurseur sera important et plus les vitesses de croissance pourront être importantes. Notons par ailleurs que d'autres critères peuvent entrer en compte comme la morphologie du dépôt obtenu. Nous avons vu au chapitre précédent que le toluène était préféré au THF comme solvant du précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$ puisque les dépôts correspondants présentaient des caractéristiques plus favorables à des applications de protection de pièces métalliques contre la corrosion ou l'usure.

3.3. Conclusion

Dans une atmosphère gazeuse neutre (Ar), les calculs prédisent la co-déposition de carbone avec la phase Cr_3C_2 , quelque soit la température, la pression, la fraction molaire du BBC, la présence ou non de solvant. L'ajout de solvant augmente considérablement la quantité de carbone co-déposé et si travailler à pression atmosphérique et basse température permet de diminuer significativement la quantité de ce carbone co-déposé, cela ne permet pas de l'éliminer complètement.

Le choix d'un solvant moins carboné serait une solution pour réduire cette augmentation de carbone co-déposé par rapport au système sans solvant mais d'autres critères de sélection concernant la mise au point des solutions injectables à base de BBC rentrent en jeu.

L'emploi de l'hydrogène comme gaz réactif en très forte proportion par rapport au BBC reste une solution pour obtenir d'autres carbures de chrome moins riches en carbone et sans co-dépôt. Par contre, Cr_{23}C_6 ne peut être obtenu avec ajout de solvant, alors que cette phase peut être obtenue stable en l'absence de solvant.

Enfin, une expérience de décomposition thermique du toluène seul à pression atmosphérique et à 500°C n'a montré aucun dépôt de carbone graphite sur substrat acier ou silicium nitruré dans les conditions DLI-CVD, alors que thermodynamiquement, la décomposition du toluène à 500°C devrait déjà donner du carbone graphite, rappelant ici que la simulation thermodynamique n'indique qu'une tendance et que cette décomposition est contrôlée par la cinétique.

4 Système chimique Cr-C-N-H

4.1. Choix du gaz de dilution

Pour les calculs relatifs au système chimique Cr-C-H, l'argon (Ar) a été utilisé comme gaz vecteur car N₂ est sensé être réactif dans nos conditions (1 atm, 500°C) et mène, du seul point de vue thermodynamique, à des phases nitrures alors qu'expérimentalement, aucune incorporation d'azote n'a été observée dans nos dépôts et seules des phases de type carbure sont obtenues.

Ce travail de simulation fait suite aux travaux de Schuster et coll. sur le système ternaire Cr-C-N [180]. Les conditions MOCVD avaient été simulées avec BBC comme précurseur, l'hydrazine ou l'ammoniac comme source d'azote, sous pression réduite dans une atmosphère gazeuse neutre d'hélium.

Expérimentalement dans ce travail, l'azote est utilisé comme gaz de dilution pour les raisons évoquées dans le chapitre II consacré aux méthodes expérimentales. Pour la simulation thermodynamique, l'azote et l'argon seront considérés séparément. En effet, si l'argon est utilisé comme gaz de dilution, il n'aura pas d'effet sur les déplacements des équilibres chimiques qui font intervenir de l'azote en phase gazeuse. Il masque donc le fait que l'azote comme gaz diluant peut modifier des équilibres ou favoriser certaines réactions plutôt que d'autres. Les deux diagrammes de dépôt obtenus avec argon et azote comme gaz de dilution devront être pris en considération, en l'absence d'une prise en compte de la cinétique.

4.2. Effets de la prise en compte de grandeurs thermodynamiques du BBC réalistes et de données du diagramme Cr-C-N (mieux optimisées)

Dans le Tableau IV.8 sont rappelées les espèces gazeuses et condensées considérées lors de l'analyse thermodynamique du système chimique Cr-C-N-H dans [37], mais aussi celles, plus complètes, considérées dans notre étude.

Tableau IV.8 : Récapitulatif des espèces prises en compte dans les calculs
(les espèces en gras étant communes aux deux bases)

Base utilisée dans [37, 180][Schuster, 1990 #306;Schuster, 1990 #83]	Espèces gazeuses (29 au total)	CH, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₈, C₄H₂, C₄H₆, C₆H₆, CHN, CN, CN₂, C₂N, C₂N₂, NH, NH₂, NH₃, N₂H₄, CrN, H, H₂, N, N₂, Cr, CH₅N, C₂H₇N
	Espèces condensées (7 pures et 1 solution solide)	Cr, C, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₃ C ₂ , CrN, Cr ₂ N, Cr ₂ (N,C)
Nouvelle base pour le système Cr-C-N-H (Ar ou N ₂ , BBC, NH ₃)	Espèces gazeuses (147 au total)	H₂, N₂, NH₃, CHN (g2), C₂H₄, H, C₂H₆, CH₃, CH₄, CHN (g), C₂H₂, H₂N, C₂H₅, Cr, C₂H₃, C₂H₂, CH₂, CrH, CN, HN, N₂H₂ (g3), N₂H₄, N₂H₂(g), N, CrN, H₂N₂(g2) C ₂ H, HN ₃ , Cr ₂ , CH , C ₃ N, C ₄ N, CN ₂ (g2), C, N ₃ , C ₂ HN, C ₂ N(g2), C ₃ , C ₂ , CN₂(g) , C ₄ N, C ₅ N, C ₆ N ₂ , C₂N(g) C ₄ , C ₅ , C ₆ N, BBC_ORGA + autres!!
	Espèces condensées (8 pures et 5 solutions solides) et leurs codes logiciel	C graphite, Cr ₃ C ₂ _m3c2(s), CrN_s1(s), Cr ₇ C ₃ _m7c3(s), Cr ₂ N_s1(s), Cr_bcc_a2(s), Cr ₃ C_ksi_carbi(s), Cr ₂₃ C ₆ (Cr20Cr3C6_m23c(s)), CrN(C) (FCC_A1), Cr(C) (BBC_A2), Cr ₂ (N,C) (HCP_A3), CBCC_A12, CUB_A13

Schuster et coll. avait calculé un diagramme de dépôt pour le mélange BBC+He (ou Ar) +NH₃, en considérant des données thermodynamiques « métastables » pour le BBC, qui assurait sa complète décomposition aux températures visées (aux environs de 500°C). Si l'on calcule avec notre base le diagramme de dépôt obtenu en portant la pression partielle initiale d'ammoniac en fonction de la pression partielle initiale en BBC à 527°C sous une pression

totale de $5 \cdot 10^{-3}$ atm, les domaines de stabilité comprenant la solution solide $\text{Cr}_2(\text{N,C})$ n'apparaissent plus (HCP_A3 dans notre nomenclature). Les deux diagrammes de dépôt en question sont comparés à la Figure IV.9.

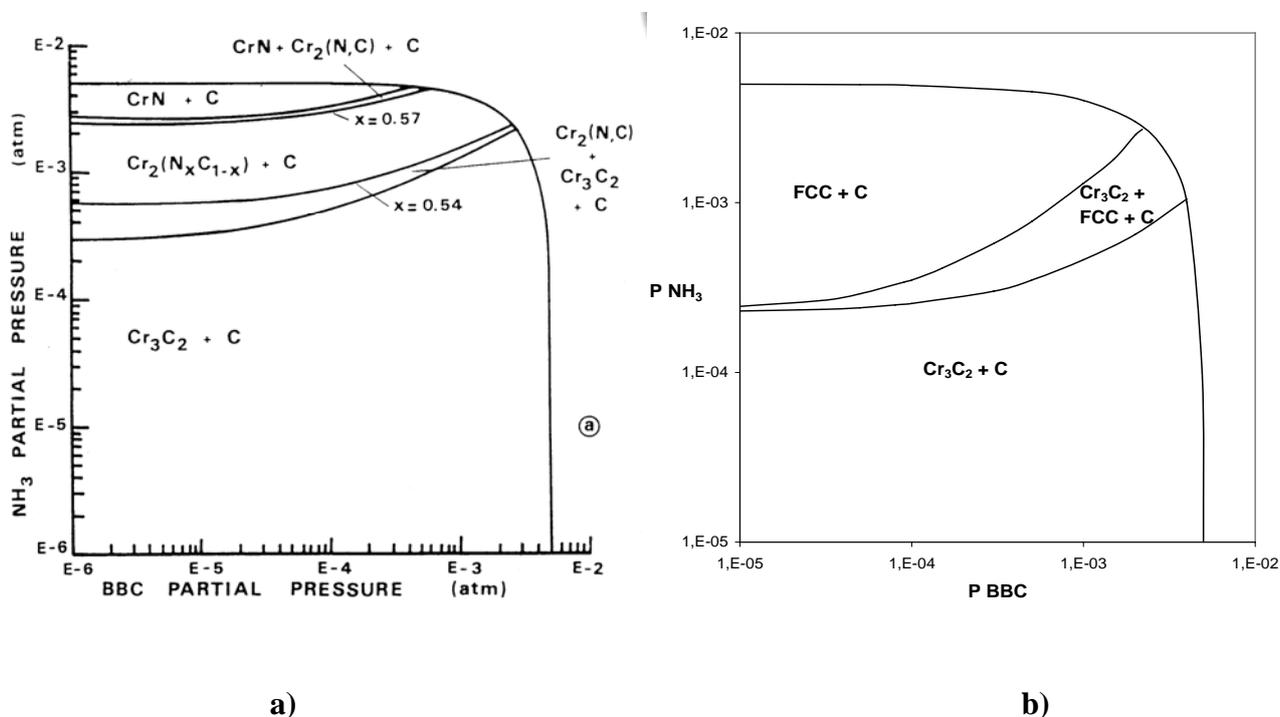


Figure IV.9 : Diagrammes de dépôt calculés pour une pression totale de 5^E-3 atm, pour le système BBC + He (ou Ar) + NH_3

a) d'après les travaux de Schuster et coll.

b) après modification de la base de données concernant le BBC (cette étude)

Pour une même fraction molaire en BBC, par augmentation de la pression partielle en ammoniac, la transition entre les domaines $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C}$ à $\text{CrN} + \text{C}$ se fait par le domaine de co-existence des phases Cr_3C_2 , CrN et C libre. Cela est en accord avec le nouveau diagramme de phase optimisé par Anderson, puis par le SGTE. La solution solide $\text{Cr}_2(\text{N,C})$ n'apparaît plus avec du carbone co-déposé, ni en co-existence avec $\text{CrN} + \text{C}$ et $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C}$. De plus, dans notre étude, CrN pur n'apparaît jamais dans nos calculs et fait place à la phase FCC_A1 (ou $\text{CrN}_{1-x}\text{C}_x$), proche de CrN en stœchiométrie mais avec un peu de carbone ($x=0,8\%$ atomique au maximum). Pour une pression partielle de BBC comprise entre 10^{-6} et $5 \cdot 10^{-3}$ atm, les domaines des phases condensées stables apparaissent dans l'ordre suivant lorsque l'on augmente la quantité de NH_3 : $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{C} + \text{FCC_A1}$, $\text{FCC_A1} + \text{C}$.

Schuster et coll avait calculé une coupe ternaire Cr-C-N à 527°C . Dans le cadre de cette étude, après constatation des différences entre les travaux de simulation de Schuster et

coll et cette étude, une nouvelle coupe ternaire Cr-C-N a été calculée. Les deux coupes ternaires sont présentées à la Figure IV.10.

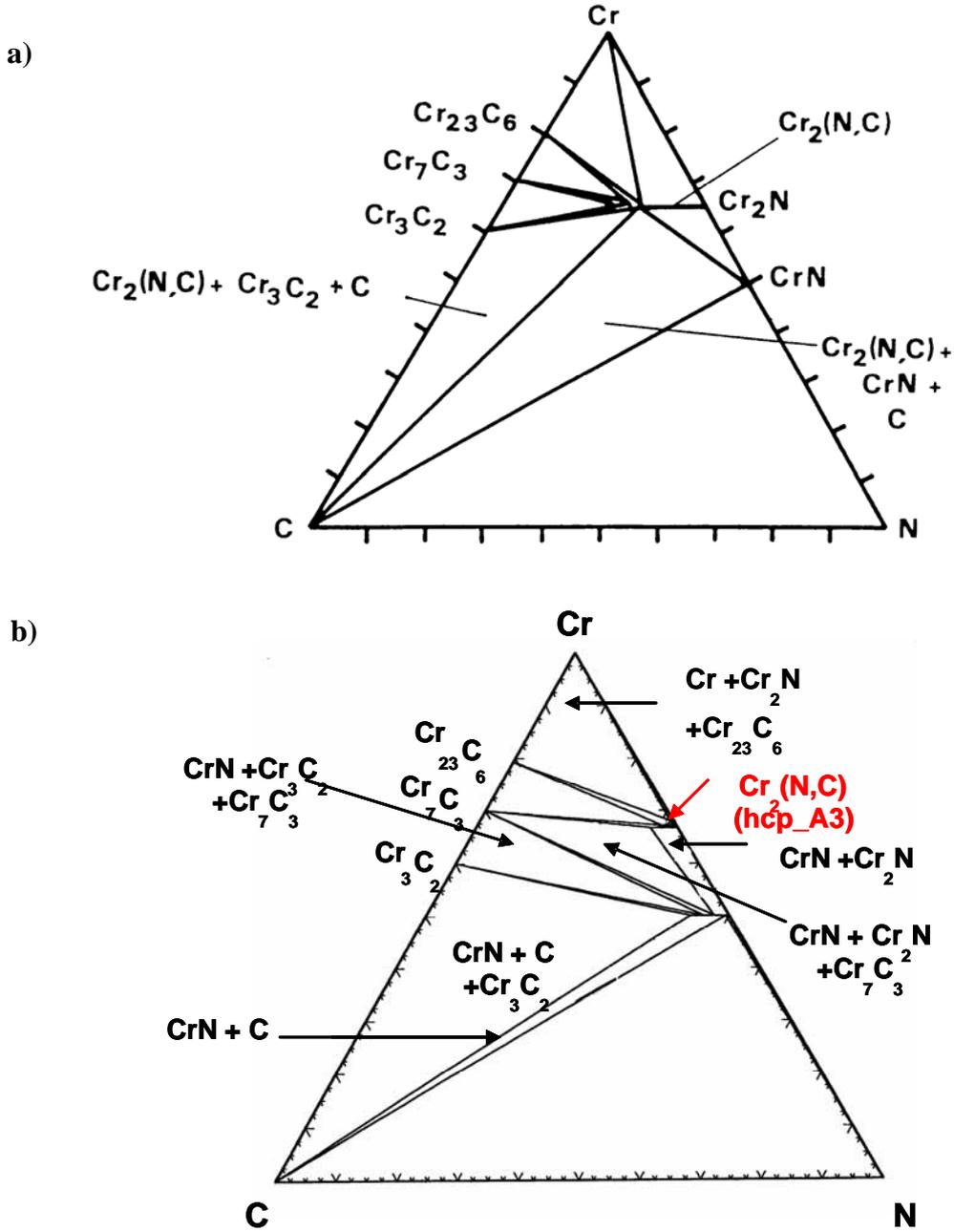


Figure IV.10 : Coupe ternaire Cr-C-N à 527°C

a) d'après Schuster et coll (base PED 2.1)

b) cette étude

Le domaine d'existence de la solution solide $Cr_2(N,C)$ notée HCP_A3 est considérablement réduit avec les nouveaux calculs. De plus, certains équilibres entre phases

ont changé : par exemple, les carbures Cr_7C_3 et Cr_3C_2 deviennent thermodynamiquement stables avec FCC_A1 ($\text{CrN}_{1-x}\text{C}_x$), **ce qui laisse supposer que des revêtements multicouches carbure de chrome/CrN seraient stables**. Compte tenu des progrès réalisés au niveau des modèles en sous-réseau ces dernières années, la coupe ternaire obtenue à partir des données du SGTE est certainement plus fiable que la précédente.

Nous allons nous intéresser maintenant à l'influence des conditions expérimentales CVD sur la nature des phases obtenues.

4.3. Effets des paramètres CVD en présence ou non de solvant

4.3.1. Effet de la pression totale

L'effet de la pression totale du système n'a été étudié que pour le système chimique BBC+N₂ avec solvant ou pas (toluène en l'occurrence). Des diagrammes de dépôt n'ont pas été tracés pour toutes les pressions de travail mais les nombreux calculs ont pu montrer qu'à de très faibles quantités de NH₃ (10⁻⁶ mole), quelque soit la pression totale du système, le domaine stable est toujours FCC_A1+C. On se contentera donc de suivre l'effet du rapport molaire NH₃/BBC sur la limite des domaines de stabilité FCC_A1+C / FCC_A1.

Conditions de calcul :

- BBC = 10⁻⁴ mole
- NH₃ = A mole (variable)
- Toluène = 0,0315 mole (lorsqu'il y a le solvant)
- BBC + N₂ + NH₃ + (toluène) = 1 mol
- 500°C, pression variant de 5,10⁻³ à 1 atm

Pour les calculs sans solvant, à faible pression de travail, un fort rapport molaire NH₃/BBC est nécessaire pour obtenir la phase FCC_A1 sans co-déposition de carbone (Figure IV.11). A pression atmosphérique, un faible rapport molaire NH₃/BBC est suffisant pour obtenir la phase FCC_A1 seule (appelée par la suite FCC).

Après ajout de toluène dans le système, la limite FCC+C/FCC est repoussée vers les forts rapports molaires NH₃/BBC. Pour une fraction molaire en BBC fixée, il faudrait rajouter en grande quantité NH₃ pour obtenir la phase seule FCC sans co-déposition de carbone.

Typiquement sous 1 atm, il faudra un rapport NH_3/BBC supérieur à 4500, ce qui revient quasiment à travailler sous atmosphère d'ammoniac pour empêcher la co-déposition de carbone avec la phase FCC dans le système avec solvant.

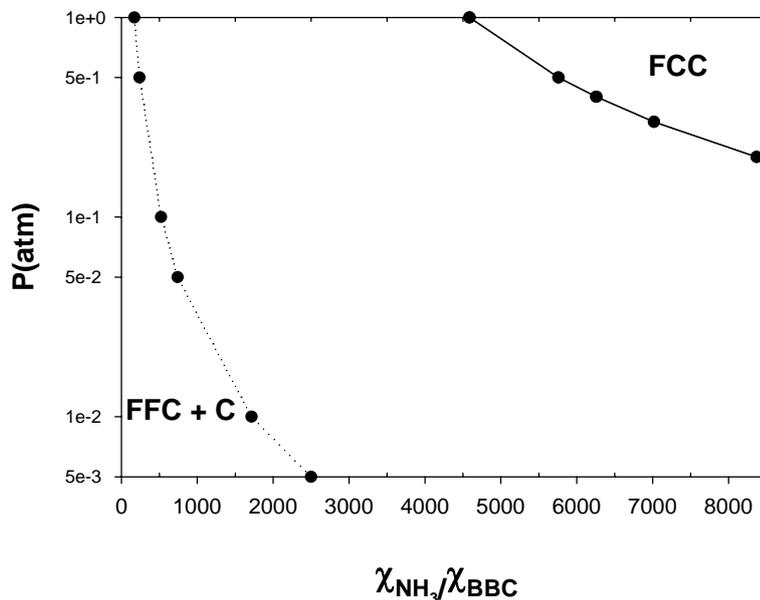


Figure IV.11 : Limite entre les domaines FCC et FCC+C en fonction de la pression totale et du rapport molaire NH_3/BBC sans solvant (pointillés) et avec solvant toluène (ligne pleine)

4.3.2. Effet de la température avec et sans solvant

Conditions des calculs:

- $P = 1 \text{ atm}$
- $T = 400^\circ\text{C}$ à 550°C
- $\text{BBC} = 10^{-4} \text{ mol}$
- $\text{NH}_3 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
- $\text{BBC} + \text{N}_2 \text{ (ou Ar)} + \text{NH}_3 = 1 \text{ mole}$

Le nombre de mole de NH_3 représente environ les 250 sccm de NH_3 pour 5000 sccm de gaz (hypothèse des gaz parfaits), conditions proches des expériences menées. Pour comparer d'abord l'effet de la nature du gaz diluant, nous allons comparer les espèces gazeuses et condensées obtenues avec l'argon ou l'azote comme gaz diluant sans solvant (Figure IV.12). Concernant les phases condensées, les deux sous-ensembles CrC et CrN constituant la solution solide FCC ($\text{CrN}_{1-x}\text{C}_x$) seront représentés de façon artificielle pour

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

illustrer l'incorporation de carbone en fonction de la température. La représentation du sous-ensemble artificiel CrN se confond avec celle de FCC.

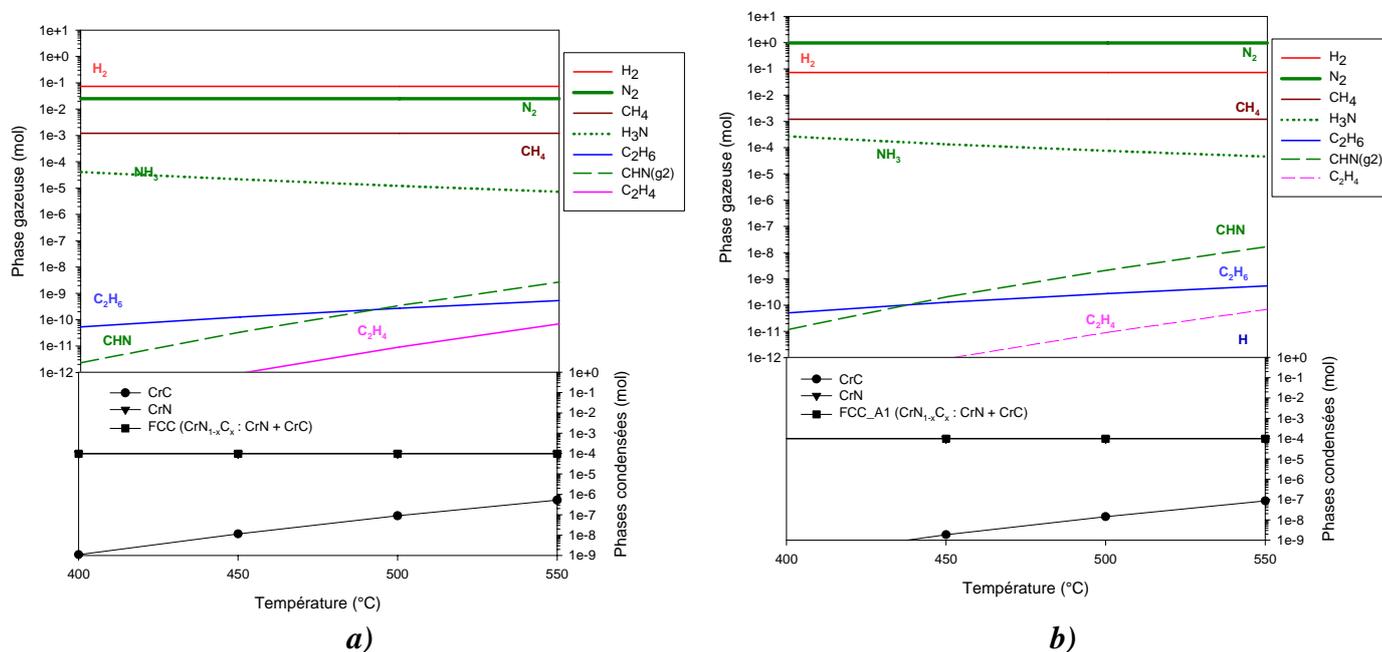


Figure IV.12 : Composition des phases gazeuse et condensées pour le système Cr-C-N-H en fonction de la température sous 1 atm simulant le mélange réactif BBC, NH₃ avec comme gaz diluant Ar (a) et N₂ (b)

En travaillant sous atmosphère N₂, la quantité de carbone incorporée dans la phase FCC est moins importante que sous atmosphère d'argon. Cela pourrait être lié à la présence d'azote en quantité beaucoup plus importante dans la phase gazeuse résultante et à l'évolution d'espèces comme NH₃ et HCN, les autres espèces gardant la même évolution en fonction de la température, quelque soit la nature de l'atmosphère gazeuse diluante. Dans les deux cas, l'élévation de température mène à une augmentation de carbone dans la phase FCC, avec la diminution de NH₃ et l'augmentation de CHN en phase gazeuse. Mais l'évolution de la quantité de ces deux espèces gazeuses est plus marquée dans le cas de l'azote comme atmosphère diluante, ce qui mène à cette incorporation moindre de carbone dans la phase FCC.

L'effet de la présence de solvant en fonction de la température a été étudié pour une atmosphère gazeuse d'azote, en rajoutant 0,0315 mol de toluène, dans les conditions du calcul précédent.

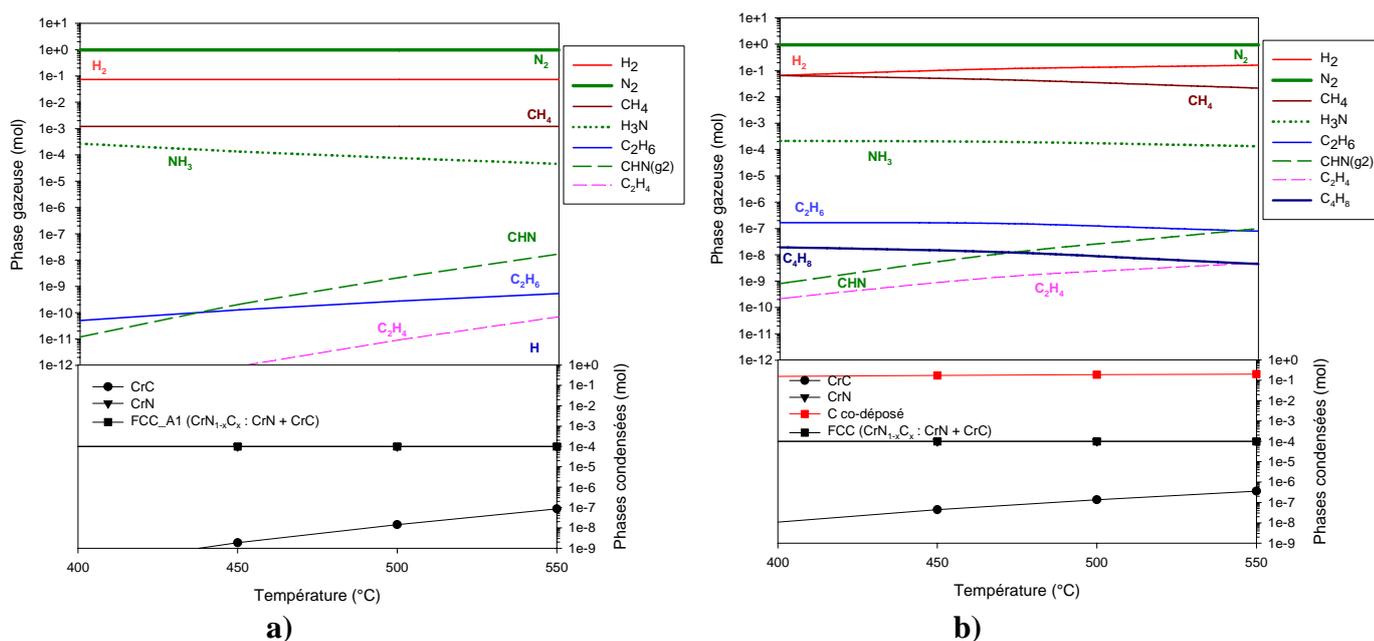


Figure IV.13: Composition des phases gazeuse et condensées pour le système Cr-C-N-H en fonction de la température sous 1 atm simulant le mélange réactif BBC, N_2 , NH_3 a) sans solvant, b) avec solvant toluène

En présence de solvant, quelque soit la température comprise entre 400 et 550°C, les phases stables sont la solution solide FCC ainsi que du carbone co-déposé, alors que dans les mêmes conditions sans solvant, la phase stable est uniquement la solution solide FCC (Figure IV.13). La co-déposition de carbone en présence de solvant est d'autant plus importante que la température est élevée. Suivant la présence ou non de solvant, l'évolution des espèces gazeuses en fonction de la température n'est pas la même. En présence de solvant, l'espèce C_4H_8 apparaît à des concentrations non négligeables, provenant de la pyrolyse des molécules de toluène. L'ammoniac en phase gazeuse ne diminue pas autant en présence de solvant.

La quantité d'espèce CH_4 diminue avec l'augmentation de la température, ceci est dû à l'augmentation du carbone co-déposé, alors que sans solvant, cette espèce a peu d'évolution en fonction de la température. Les espèces gazeuses CH_4 et H_2 jouent un rôle important lorsqu'il y a co-déposition de carbone. La quantité d'espèce C_2H_6 diminue en fonction de la température en présence de solvant alors qu'elle augmentait en l'absence de solvant. Elle est également en plus grande quantité avec ajout de solvant. En présence de solvant, ce sont les évolutions des espèces CH_4 , C_4H_8 , C_2H_4 et C_2H_6 (provenant essentiellement de la pyrolyse des molécules de solvant en grande quantité par rapport aux ligands benzènes du précurseur) qui priment sur la co-déposition de carbone. Notons aussi que l'incorporation de carbone dans la solution solide FCC est beaucoup plus importante en présence de solvant.

4.3.3. Effet du rapport molaire NH₃/BBC

Conditions des calculs :

- T = 350-550°C, P=1 atm
- BBC = 10⁻⁴ mol
- NH₃ = A mole (variable)
- Toluène = 0,0315 mol
- BBC + N₂ + NH₃ + (toluène)=1 mole

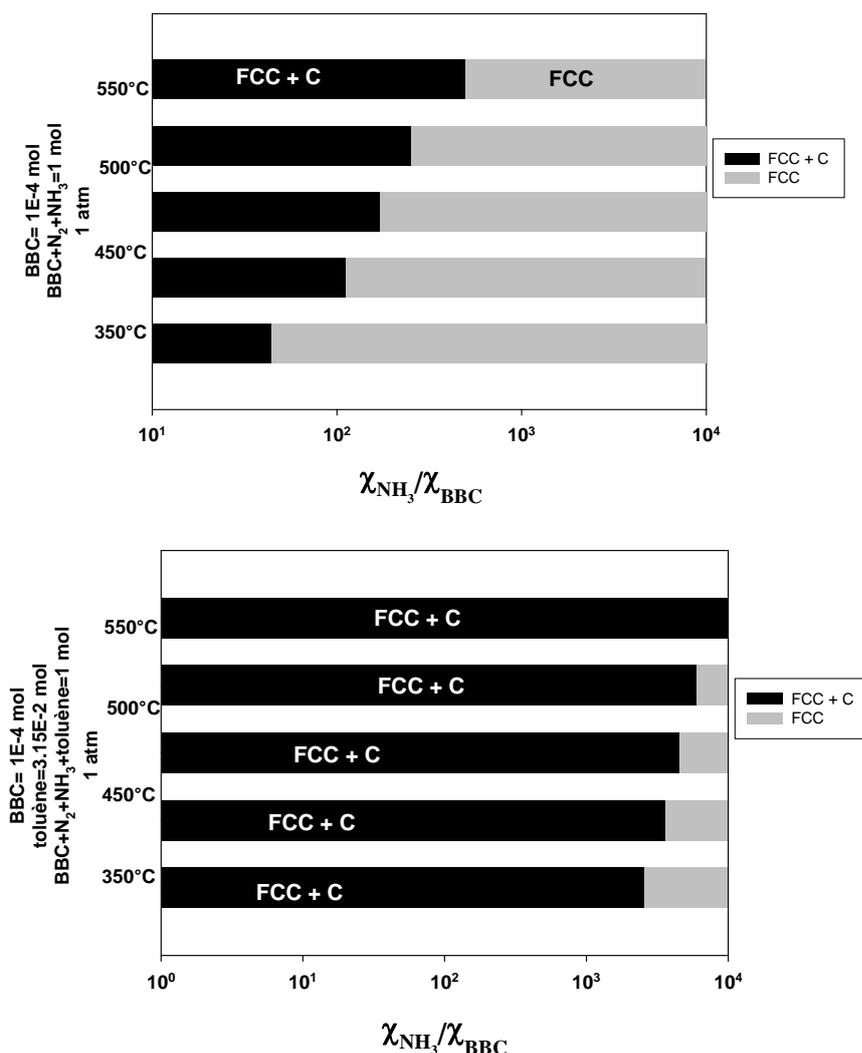


Figure IV.14 : Domaines de stabilité des phases condensées en fonction du rapport molaire ammoniac/BBC sous 1 atm de 350°C à 550°C avec (en bas) ou sans solvant toluène (en haut)

En présence de solvant, la solution solide FCC peut être obtenue seule jusqu'à 500°C avec un fort rapport molaire NH₃/BBC, comparé au cas sans solvant (Figure IV.14). Au dessus de 500°C, il est impossible d'obtenir seule la solution solide FCC sans co-déposition de carbone, même en atmosphère gazeuse totalement constituée d'ammoniac

4.3.4. Effet de la nature du solvant

Conditions de calcul :

- 500°C, 1 atm
- BBC = 10^{-4} mol
- $\text{NH}_3 = A$ variable
- Solvant = 0,01 mol
- $\text{BBC} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$ (+ solvant) = 1.

Le nombre de mole de solvant sera égal à 0,01 mol (concentration en BBC identique pour les solvants considérés).

Des rapports NH_3/BBC plus importants sont nécessaires pour ne déposer que la solution solide FCC_A1 à 500°C et 1 atm en présence de n'importe quel solvant testé (Figure IV.15). Des solvants moins carbonés permettent l'obtention de cette phase uniquement à des rapports NH_3/BBC plus faibles que ceux avec le toluène comme solvant.

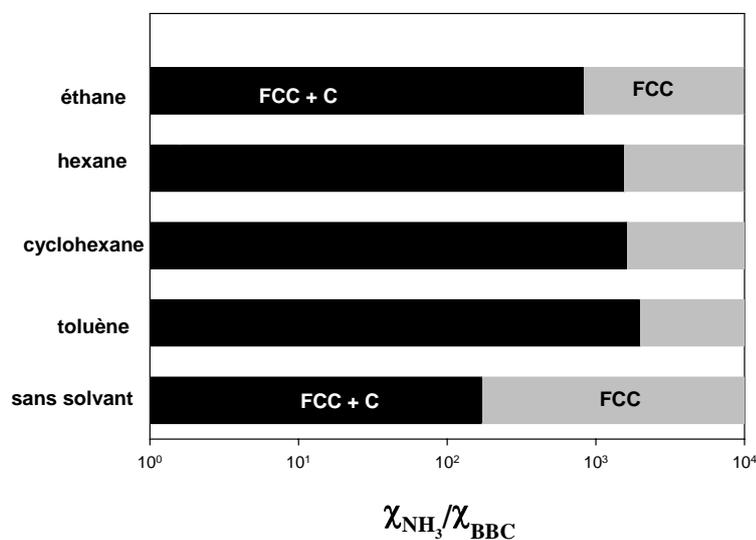


Figure IV.15 : Domaines de stabilité des phases condensées en fonction du rapport molaire ammoniac/BBC sous 1 atm de 350 à 550°C

4.3.5. Remplacement de N₂ par H₂ comme atmosphère gazeuse

Conditions de calcul

500°C, 1 atm

BBC = 1^E-4 mol

NH₃ = A (variable)

Toluène = 3,15.10⁻² mol

BBC + H₂ + NH₃ (+ toluène) = 1 mol

Sans solvant, les domaines de stabilité se succèdent suivant : Cr₂₃C₆ + HCP_A3, HCP_A3, HCP_A3 + FCC, puis FCC, lorsque le rapport NH₃/BBC augmente. La solution solide HCP_A3 peut être obtenue à de très faibles rapports molaires NH₃/BBC (transition Cr₂₃C₆+HCP_A3/HCP_A3 se situant pour un rapport molaire NH₃/BBC de 0,49 et transition HCP_A3/HCP_A3+FCC à 0,56). A partir d'un rapport molaire NH₃/BBC de 1,05 (donc très faible), la phase FCC est stable. Pour des soucis de clarté nous n'avons pas représenté ces domaines d'existence de phase, les rapports molaires correspondant aux transitions entre domaines étant très faibles.

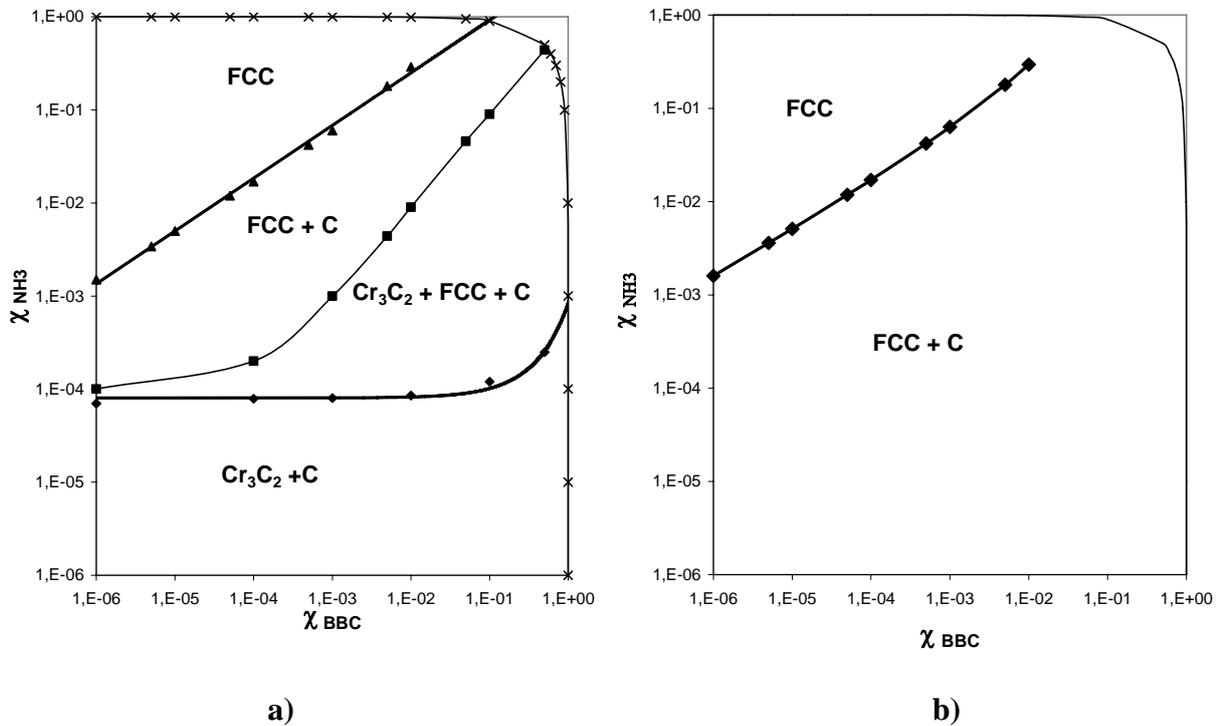
Avec ajout de solvant toluène, les domaines d'existence ne sont plus de même nature. Ils se succèdent suivant : Cr₃C₂/Cr₃C₂ + FCC (rapport molaire NH₃/BBC=0,15), puis FCC (rapport molaire NH₃/BBC=1,075). La solution solide HCP_A3 n'est plus stable et ne peut plus être obtenue dans le cas avec solvant.

Pour une atmosphère gazeuse d'hydrogène, les phases solides stables ne sont jamais accompagnées de co-déposition de carbone. Des phases carbures peuvent être obtenues en même temps que la solution solide FCC (avec solvant) ou HCP_A3 (sans solvant) mais à des rapports molaires NH₃/BBC très faibles et donc difficiles à obtenir expérimentalement. La solution HCP_A3 n'apparaît stable qu'en présence d'hydrogène et pour de très faibles rapports NH₃/BBC, avec un domaine d'existence très restreint. Il est pratiquement impossible de l'obtenir expérimentalement sous pression atmosphérique d'hydrogène.

Expérimentalement, l'emploi de H₂ au lieu de l'azote ou l'argon permettrait d'obtenir la solution FCC_A1 sans co-déposition de carbone, à de très faible rapport molaire NH₃/BBC, même en présence de solvant.

4.4. Diagrammes de dépôt

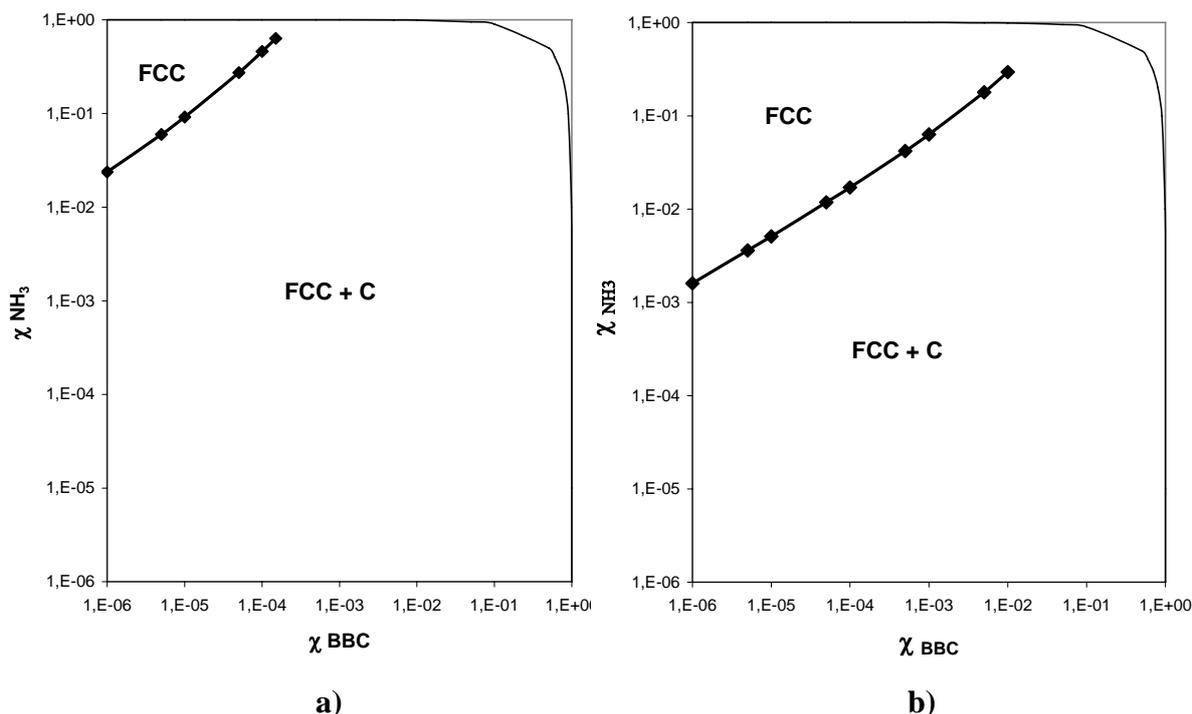
Deux diagrammes de dépôt ont été calculés à 500°C et sous pression atmosphérique pour deux atmosphères gazeuses diluantes : Ar et N₂ (Figure IV.16).



**Figure IV.16: Diagrammes de dépôt calculés sous 1 atm à 500°C simulant le mélange réactif BBC, NH₃ a) atmosphère gazeuse Ar
b) atmosphère gazeuse N₂**

A l'équilibre thermodynamique, l'azote étant réactif dans les conditions de pression et de température de dépôt, les calculs mènent à des phases nitrurées lorsqu'il est utilisé comme gaz diluant. Alors que sous atmosphère neutre d'argon, des phases carbures de chrome peuvent être co-dépôtés avec la phase FCC. Le diagramme de dépôt en atmosphère azote s'apparente à celui sous atmosphère neutre d'argon, sauf que les phases carbures de chrome ont disparu pour laisser la place à un unique domaine composé de FCC et de carbone co-dépôté. Expérimentalement, nous n'avons pu vérifier si l'azote utilisé comme gaz vecteur n'était pas réactif à ces températures. Il s'en suit que le diagramme de dépôt reflétant le mieux l'expérience est possiblement intermédiaire entre les deux présentés à la Figure IV.16.

Avec ajout de solvant (toluène = 0,0315 mol), à 500°C, dans une atmosphère gazeuse d'azote, la limite entre les domaines FCC /FCC + C est repoussée vers les plus fortes pressions partielles d'ammoniac, en considérant la même fraction molaire de BBC (Figure IV.17). En présence de solvant, beaucoup plus d'ammoniac devra donc être ajouté pour pouvoir déposer la phase FCC sans co-déposition de carbone, pour une même fraction molaire de BBC.



*Figure IV.17: Diagrammes de dépôt à 500°C sous 1 atm, atmosphère d'azote
a) avec et b) sans solvant toluène*

4.5. Conclusion

Le problème concernant la nature de la phase gazeuse dans les calculs de simulation faisant intervenir une espèce à cinétique de décomposition particulièrement lente (ex : N_2 , SiH_4 ...) a été posé. Les résultats des calculs à la fois sous atmosphère neutre d'argon et sous atmosphère d'azote "réactive" sont à prendre en compte, la simulation vraie étant un compromis des deux cas. Le changement des données thermodynamiques du BBC, et surtout globalement de la base de données du système (Cr,C,N), a significativement changé les résultats obtenus précédemment par Schuster et coll. Le dépôt de solution solide $\text{Cr}_2(\text{N},\text{C})$ (ou

HCP_A3) n'est plus prédit majoritairement. Elle ne peut être obtenue que si l'atmosphère gazeuse est constituée d'hydrogène, pour de faibles rapports molaire NH_3/BBC . De plus, son obtention sera difficile puisque son domaine d'existence est assez restreint. Dans nos conditions expérimentales, compte tenu des gammes de débit utilisées, sans ajout de solvant, la phase FCC est obtenue. Avec ajout de solvant toluène, la phase FCC est accompagnée de carbone co-déposé. Dans le cas avec solvant, la phase CrN pourrait être obtenue seule si l'atmosphère gazeuse était pratiquement constituée que d'ammoniac, avec de faible fraction molaire en BBC.

5 Système chimique Cr-C-H-Cl

La thermochimie du système Cr-C-Cl-H-He a été étudiée par Gueroudji et coll. [184]. L'utilisation simultanée du BBC, de l'hexachlorobenzène C_6Cl_6 en atmosphère d'hydrogène a été simulée à l'aide du logiciel GEMINI2. Les effets de la température ainsi que du rapport molaire $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ ont été étudiés sous pression réduite (6 Torr). Les résultats issus de la simulation ont été confrontés aux résultats issus de l'expérimentation, et avec un rapport $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cr}$ de 0,2. Ce rapport de 0,2 au lieu de 2 dans la molécule de BBC a été logiquement choisi après la proposition d'un mécanisme de décomposition thermique du BBC [185]. Il en résulte que l'obtention de la solution solide de chrome sursaturée en carbone n'est absolument pas prédite par les calculs de simulation thermodynamique.

Dans le cadre de notre étude, nous avons simulé l'utilisation simultanée du BBC et du C_6Cl_6 sous atmosphère neutre d'argon à 500°C et sous pression atmosphérique. Nous allons rajouter ensuite le solvant toluène pour simuler les conditions de dépôt DLI-MOCVD, conditions qui n'avaient pas été explorées.

Conditions des calculs :

- $P = 1 \text{ atm}$, $T = 500^\circ\text{C}$
- $\text{BBC} = 10^{-4} \text{ mol}$
- $\text{C}_6\text{Cl}_6 = 0 - 10^{-4} \text{ mol}$ tel que le rapport molaire $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ soit compris entre 0 et 1
- Toluène = 10^{-2} mol
- $\text{Ar} + \text{BBC} + \text{C}_6\text{Cl}_6 + (\text{toluène}) = 1$

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

Les espèces gazeuses et condensées sont les mêmes que pour le système Cr-C-H sauf que des espèces gazeuses chlorées sont prises en compte (90 espèces gazeuses au total), ainsi que les espèces condensées CrCl_2 et CrCl_3 .

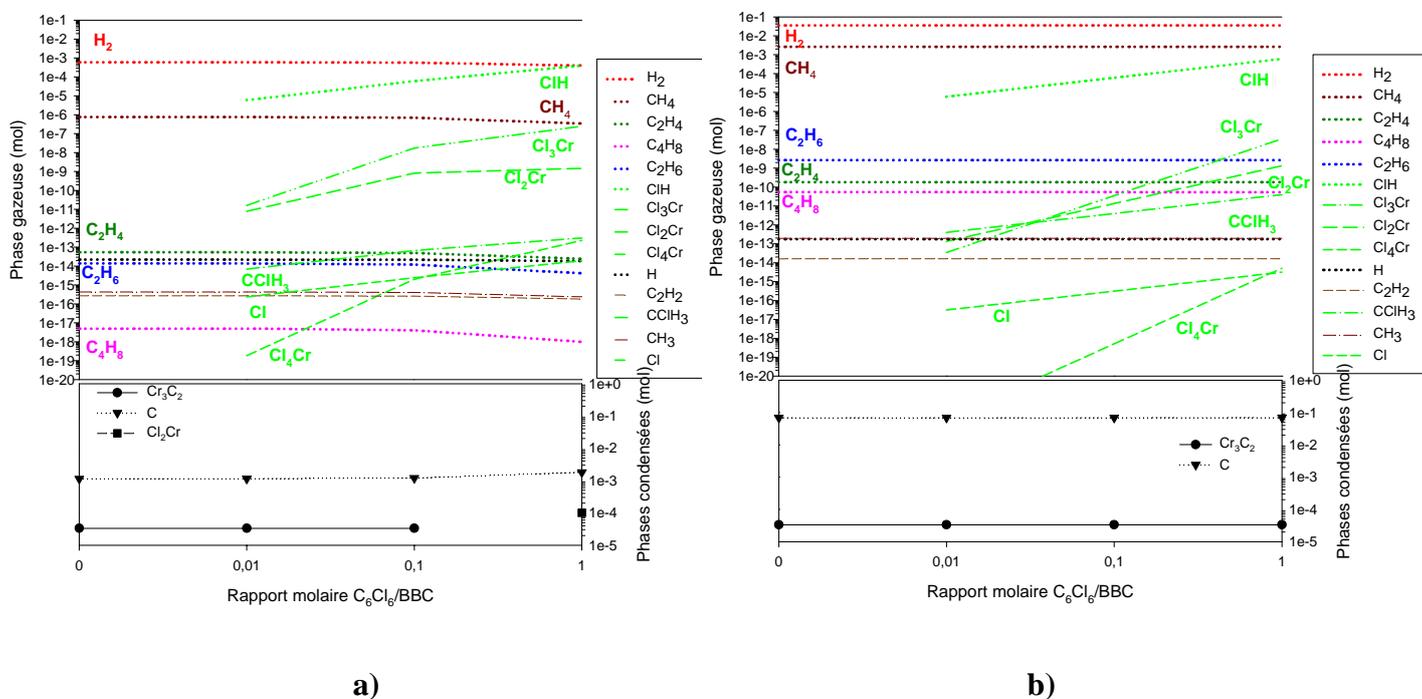


Figure IV.18 : Composition des phases gazeuse et condensées pour le système Cr-C-H-Cl sous atmosphère d'argon (1 atm) à 500°C pour $n_{\text{BBC}}=10^4$ mol en fonction du rapport molaire $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$: a) sans solvant ; b) avec solvant

En l'absence de solvant, la phase Cr_3C_2 et du carbone sont co-déposés pour des rapports molaires $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ inférieurs à 0,1. Au-delà, c'est la phase solide CrCl_2 qui est co-déposée avec le carbone. Cela s'accompagne d'un changement d'évolution des espèces gazeuses, notamment des espèces chlorées. Les espèces gazeuses H_2 et CH_4 diminuent plus significativement, entraînant plus de carbone condensé. HCl devient avec H_2 l'espèce majoritaire lorsque le rapport $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ augmente. L'augmentation de la quantité de carbone condensé vient donc de la pyrolyse de C_6Cl_6 , lorsque le rapport $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ augmente à partir de 0,1. **Tous ces calculs ne permettent pas d'expliquer l'obtention de la phase chrome observée expérimentalement.** Ce qui fait penser que l'effet de C_6Cl_6 n'est pas gouverné par la thermodynamique, mais qu'il est purement cinétique et/ou catalytique.

On peut en effet qualifier de catalytique l'effet de C_6Cl_6 sur la limitation de l'incorporation de carbone puisque deux expériences réalisées, après avoir utilisé C_6Cl_6 en

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

solution, ont menées à du chrome, alors que le réacteur et l'évaporateur avaient été préalablement purgés et qu'une solution injectable sans C_6Cl_6 avait été utilisée. Ce sont donc des traces de C_6Cl_6 restant piégées dans les recoins du dispositif CVD qui ont initié préférentiellement des revêtements de chrome sursaturé en carbone plutôt que des carbures de chrome. Ces calculs ont pu également montrer qu'il est préférable d'employer de faibles rapports molaires C_6Cl_6/BBC pour éviter le dépôt de $CrCl_2$.

Dans le système avec solvant, les espèces gazeuses CH_4 et H_2 ne varient pratiquement pas. La quantité de carbone condensé évolue de façon moins notable que dans le cas sans solvant. Le solvant est principalement responsable du carbone condensé. Une partie de ce carbone condensé vient toujours de la pyrolyse de C_6Cl_6 mais en très faible quantité par rapport à celle venant de la pyrolyse des molécules de solvant. Aucune transition n'est observée pour les domaines de phases condensées avec le rapport molaire C_6Cl_6/BBC en présence de solvant toluène. **La phase Cr_3C_2 ainsi que du carbone co-déposé sont obtenus, quelque soit le rapport molaire C_6Cl_6/BBC entre 0 et 1.** Il est par ailleurs intéressant de faire le parallèle avec nos expériences puisque que comme dans la simulation en présence de solvant (Figure IV.18 b), nous n'observons pas de variation de carbone incorporé dans nos dépôts en fonction du rapport molaire C_6Cl_6/BBC , bien que les phases condensées obtenues ne soient pas les mêmes dans les deux cas ($Cr_3C_2 + C$ en simulation, $Cr(C)$ expérimentalement).

Conclusion :

La modélisation n'explique pas la formation de Cr bcc. Mais ces calculs montrent que des rapports molaires C_6Cl_6/BBC faibles ($<0,1$) sont recommandés pour éviter le dépôt de phases solides chlorées.

Le mode d'action de C_6Cl_6 est probablement un empoisonnement de surface. Ce composé cyclique chloré limite la décomposition hétérogène des ligands aromatiques du précurseur bis(arène) métallique employé. Pour expliquer la diminution de carbone incorporé en présence de C_6Cl_6 , le mécanisme suivant peut être proposé. Le BBC perd son premier benzène en phase gazeuse (l'énergie d'ionisation de $\phi Cr-\phi$ étant plus faible que $Cr-\phi$), qui est éliminé dans la phase gazeuse en tant que molécule libre. L'espèce ϕCr est ensuite adsorbée sur la surface chauffée. Le ligand C_6H_6 de cette espèce ϕCr voit sa décomposition hétérogène limitée par l'adsorption de C_6Cl_6 . Cette molécule chlorée n'occupe pas la totalité des sites

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

d'adsorption car $\text{Cr}\phi_2$ et $\text{Cr}\phi$ arrivent à se coller sur la surface pour donner un dépôt de chrome. Deux idées peuvent être avancées pour expliquer la quantité de carbone excessive (10-15% at) observée dans les revêtements de chrome par DLI-MOCVD (Chapitre V).

(i) Les molécules de solvant étant en très large excès par rapport au précurseur BBC, l'effet du C_6Cl_6 comme empoisonneur de surface serait atténué. Mais la présence de C_6Cl_6 , même en faible quantité, est expérimentalement suffisante pour obtenir du chrome plutôt que des carbures de chrome.

(ii) C_6Cl_6 pourrait également agir sur les molécules de solvant susceptibles de se décomposer de façon similaire à celles des ligands benzènes du BBC, de part leur ressemblance chimique. D'où l'excès de carbone par rapport au système sans solvant. Notons que si C_6Cl_6 a un effet similaire sur les molécules aromatiques de solvant, il est possible expérimentalement d'obtenir du chrome cristallisé avec le cyclohexane, qui n'est pas aromatique comme solvant. Mais les molécules de cyclohexane peuvent s'adsorber sur la surface chauffée en configuration bateau, ce mode de collage ressemblant toujours à celui d'un cycle aromatique. Des essais complémentaires devraient être tentés dans le futur avec un solvant hydrocarbure linéaire comme l'heptane ou l'hexane pour vérifier si l'ajout de C_6Cl_6 permet toujours de déposer préférentiellement du chrome plutôt que des carbures de chrome prédits thermodynamiquement.

Expérimentalement, que ce soit avec du cyclohexane ou du toluène comme solvant du précurseur BBC, des sursaturations excessives (par rapport au diagramme connu) du chrome en carbone sont observées de l'ordre de 15% atomique, alors qu'en MOCVD classique, cette sursaturation en carbone n'est que de quelques pourcents atomiques [30]. Or en DLI-MOCVD, du chrome cristallisé est bel et bien obtenu et le réseau bcc du chrome ne peut accueillir autant de carbone. D'après les diagrammes d'équilibre, le chrome ne peut être en équilibre qu'avec au maximum 0,5% atomique de carbone en phase solide. Par contre, il est possible qu'à l'eutectique, on ait la précipitation d'une phase d'amorphe avec le chrome à basse température. Il serait donc intéressant d'analyser cette solution solide sursaturée en carbone (au MET par exemple) et de repérer des composantes amorphes comme du carbone aux joints de grain du chrome cristallisé ou bien des carbures de chrome amorphe.

6 Récapitulatif des résultats de la simulation

Le Tableau IV.19 récapitule les résultats de la simulation thermodynamique, comparés aux résultats expérimentaux concernant des échantillons représentatifs des trois systèmes chimiques étudiés. Y sont résumées les conditions opératoires, les compositions atomiques (déterminée par EPMA pour les expériences) et la nature des phases obtenues.

Tableau IV.19 : Comparaison entre prédictions thermodynamiques et résultats expérimentaux dans les conditions expérimentales utilisées

Essai	Conditions DLI-MOCVD (P=1 atm)				Données expérimentales		Prédictions thermodynamique	
	T _D (°C)	Phase gazeuse	χ _P (ppm)	χ _R /χ _P (a)	Structure DRX	Composition EPMA	Nature des phases prédites	Composition prédite
24	450	N ₂ + toluène	71	0	Cr-C amorphe	Cr _{0,69} C _{0,30} O _{0,01}	Cr ₃ C ₂ + C	Cr _{0,0015} C _{0,9985}
25	500	N ₂ + toluène	66	0	Cr-C amorphe	Cr _{0,69} C _{0,28} O _{0,03}	Cr ₃ C ₂ + C	Cr _{0,0015} C _{0,9985}
29	500	N ₂ + cyclohexane	91	0	Cr-C amorphe	Cr _{0,63} C _{0,18} O _{0,09} N ^(b) _{0,10}	Cr ₃ C ₂ + C	Cr _{0,0018} C _{0,9982}
30	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	130	1	Cr	Cr _{0,83} C _{0,17} O _{0,00}	Cr ₃ C ₂ + C	Cr _{0,0015} C _{0,9985}
32	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	120	0,25	Cr	Cr _{0,85} C _{0,15} O _{0,00}	Cr ₃ C ₂ + C	non calculé
33	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	115	0,1	Cr	Cr _{0,87} C _{0,13} O _{0,00}	Cr ₃ C ₂ + C	Cr _{0,0015} C _{0,9985}
35	500	N ₂ + toluène + NH ₃	178	160	CrN cfc	Cr _{0,38} N _{0,29} O _{0,31} C _{0,02}	FCC+C	Cr _{0,0005} N _{0,0005} C _{0,9990}
36	500	N ₂ + toluène + NH ₃	200	280	CrN cfc	Cr _{0,40} N _{0,27} O _{0,31} C _{0,02}	FCC+C	Cr _{0,0005} N _{0,0005} C _{0,9990}
37	500	N ₂ + toluène + NH ₃	178	595	CrN cfc	Cr _{0,58} N _{0,15} O _{0,23} C _{0,04}	FCC+C	Cr _{0,0006} N _{0,0006} C _{0,9988}

(a) ratio des fractions molaires du co-réactif NH₃ ou C₆Cl₆ (χ_R) et du précurseur BBC (χ_P)

(b) azote de contamination atmosphérique (voir Chapitre V, section 1.2.1)

Chapitre IV : Simulation thermodynamique des dépôts DLI-MOCVD à partir du BBC

La base de donnée concernant le BBC a été améliorée par rapport aux travaux antérieurs. L'évolution des phases à l'équilibre en présence de solvant, liée à l'incorporation de carbone, a été montrée. Des diagrammes de dépôt concernant le système chimique Cr-C-N-H ont été tracés et des premières tendances de certains paramètres (ajout de gaz réactif, nature du solvant, pression, température..) ont été mises en évidence.

La cohérence de ces résultats avec les travaux antérieurs a été regardée et une confrontation entre les résultats de l'expérience et de la modélisation montre un certain désaccord. Les résultats des expériences de dépôt DLI-MOCVD à partir du BBC sont plus amplement décrites dans le Chapitre V qui suit.

Chapitre V:

Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

1 Revêtements monocouches par DLI-MOCVD

1.1. Détails expérimentaux

Les films obtenus ont été déposés à partir d'une solution injectable de bisbenzènechrome (BBC) dans le toluène (revêtements Cr-C : essais 24 à 28), avec ajout possible de poudre d'hexachlorobenzène (C_6Cl_6) (revêtements Cr(C) : essais 30 à 33) directement dissous dans la solution, ou avec ajout de NH_3 comme gaz réactif (revêtements CrN : essais 35 à 38). Les solutions sont pressurisées à température ambiante sous 3 bars de N_2 . Dans le Tableau V.1 figurent les conditions de dépôt DLI-MOCVD d'échantillons représentatifs, ainsi que leurs principales caractéristiques structurales et physico-chimiques.

La stabilité et la réactivité de la solution de BBC dans le toluène, accompagnée de C_6Cl_6 , ont été étudiées. Aucune dégradation du précurseur BBC n'a été mise en évidence par spectroscopie UV-Vis.

Deux expériences de dépôt ont été réalisées à partir d'une solution de BBC dans le cyclohexane (essai 29), avec C_6Cl_6 en même temps en solution (essai 34).

Si on considère les fractions molaires en précurseur χ_p pour des mêmes paramètres d'injection (fréquence et temps d'ouverture), elles ne sont pas exactement les mêmes. Pour contrôler précisément χ_p , la pression d'injection doit être régulée pour maintenir un débit de liquide de solution injectée fixe dans le temps. De plus, les temps d'ouverture de l'injecteur sont très courts pour favoriser l'évaporation flash sous pression atmosphérique, ce qui ne permet pas un fonctionnement reproductible de l'injecteur (taille de gouttes). Pour des expériences de dépôt dans les mêmes conditions mais de durée plus courtes, des vitesses de croissance différentes ont été obtenues. Cela peut s'expliquer par la mise en régime de l'injecteur.

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

Tableau IV.1 : Conditions DLI-MOCVD et principales caractéristiques des revêtements monocouches Cr-C-N obtenus sous pression atmosphérique à partir du BBC

Essai (code)	Conditions DLI-MOCVD						Vitesse de croissance ($\mu\text{m/h}$)	Structure DRX	Taille de cristallites (nm) ^(c)	Composition EPMA
	T _D (°C)	Phase gazeuse	F ^(a) (Hz)	t _o ^(a) (ms)	χ_P (ppm)	χ_R / χ_P (b)				
24	450	N ₂ + toluène	4	0,5	71	0	0,27	Cr-C amorphe	-	Cr _{0,69} C _{0,30} O _{0,01}
25	500	N ₂ + toluène	4	0,5	66	0	0,33	Cr-C amorphe	-	Cr _{0,69} C _{0,28} O _{0,03}
26	500	N ₂ + toluène	10	0,3	114	0	0,74	Cr-C amorphe (+traces Cr ₂ O ₃)	-	Cr _{0,53} C _{0,31} O _{0,16}
27	500	N ₂ + toluène	10	0,5	178	0	0,78	Cr-C amorphe (+traces Cr ₂ O ₃)	-	Cr _{0,61} C _{0,24} O _{0,15}
28	500	N ₂ + toluène	20	0,5	336	0	1,80	Cr-C amorphe	-	Cr _{0,63} C _{0,23} O _{0,14}
29	500	N ₂ + cyclohexane	10	0,5	91	0	0,4	Cr-C amorphe	-	Cr _{0,63} C _{0,18} O _{0,09} N _{0,10}
30	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	10	0,3	130	1	0,38	Cr	5	Cr _{0,83} C _{0,17} O _{0,00}
31	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	4	0,5	78	0,5	0,27	Cr	8	Cr _{0,85} C _{0,15} O _{0,00}
32	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	10	0,3	120	0,25	0,24	Cr	11	Cr _{0,85} C _{0,15} O _{0,00}
33	500	N ₂ + toluène + C ₆ Cl ₆	10	0,3	115	0,1	0,36	Cr	8	Cr _{0,87} C _{0,13} O _{0,00}
34	500	N ₂ + cyclohexane + C ₆ Cl ₆	10	0,5	88	0,1	0,40	Cr	8	Cr _{0,86} C _{0,13} O _{0,01}
35	500	N ₂ + toluène + NH ₃	10	0,5	178	160	0,22	CrN cfc	6	Cr _{0,38} N _{0,29} O _{0,31} C _{0,02}
36	500	N ₂ + toluène + NH ₃	10	0,5	200	280	0,25	CrN cfc	12	Cr _{0,40} N _{0,27} O _{0,31} C _{0,02}
37	500	N ₂ + toluène + NH ₃	10	0,5	178	595	0,25	CrN cfc	6	Cr _{0,58} N _{0,15} O _{0,23} C _{0,04}
38	500	N ₂ + toluène + NH ₃	10	0,5	186	304	0,4	CrN cfc	13	Cr _{0,39} N _{0,54} O _{0,06} C _{0,01}

(a) fréquence (F) et temps d'ouverture (t_o) de l'injecteur

(b) ratio des fractions molaires du co-réactif NH₃ ou C₆Cl₆ (χ_R) et du précurseur BBC (χ_P)

(c) calculée par la loi de Scherrer à partir de la largeur à mi-hauteur du pic (200) de la structure cfc de CrN, ou du pic (110) de la structure cubique centrée de Cr

1.2. Caractérisations des revêtements

1.2.1. Cas des revêtements Cr-C

Les revêtements obtenus sous atmosphère N_2 à partir de la décomposition thermique du BBC dissous dans le toluène à $450^\circ C$ et $500^\circ C$ (respectivement essais 24 et essais 25 à 28) sont des carbures de chrome. Les diagrammes de diffraction RX correspondants révèlent une structure quasi amorphe, avec deux pics larges englobant les pics de diffraction des carbures de chrome connus (Figure V.2). C'est pour cette raison que nous qualifierons dans la suite ces revêtements par Cr-C. Les compositions EPMA montrent une stoechiométrie proche de Cr_7C_3 pour les revêtements des essais 24 et 25, sans détection d'oxygène. Les compositions EPMA des revêtements des essais 26 à 28 révèlent la présence d'oxygène, ce qui se traduit par la présence de traces de Cr_2O_3 cristallisé en DRX (essais 26 et 27). Cela montre la très grande affinité de ces revêtements pour l'oxygène et la difficulté de réaliser de tels revêtements sous pression atmosphérique sans contamination d'oxygène. L'augmentation de la température de dépôt de $450^\circ C$ (essai 24) à $500^\circ C$ (essai 25) ne semble affecter ni la structure quasi amorphe, ni la composition chimique.

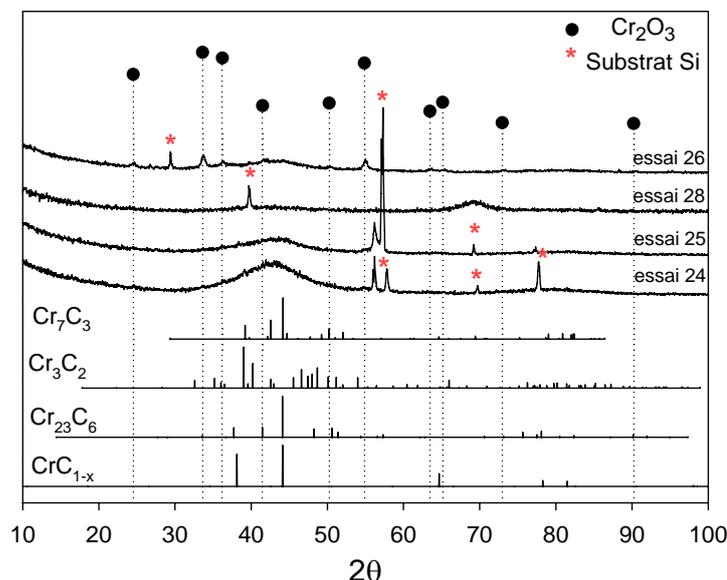


Figure V.2 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements Cr-C (essai 24 : $450^\circ C$, essais 25-28 : $500^\circ C$). La phase CrC_{1-x} est indexée suivant [186].

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

Lors des premiers essais de dépôt DLI-MOCVD (essais 24 à 26) à partir d'une solution de BBC dans le toluène, les revêtements obtenus avaient un aspect gris terne, mais surtout une morphologie de surface relativement accidentée révélée au MEB. Des « cratères » sont d'ailleurs visibles (Figure V.3), sûrement dû à la vaporisation au contact de la surface des substrats chauffés à 500°C des gouttes non évaporées de manière flash dans l'évaporateur. Le gaz vecteur N₂ n'était pas suffisamment chauffé avant son entrée dans l'évaporateur, et cela entraînait un courant froid directement sur le nez de l'injecteur, ne favorisant pas l'évaporation « flash » de l'aérosol produit par l'injecteur. Après préchauffage du gaz vecteur à au moins la température de l'évaporateur, l'état de surface s'est considérablement amélioré par la disparition de ces cratères (Figure V.4). Par contre, les revêtements Cr-C des essais 27 et 28 présentent toujours un aspect gris terne, dû à une forte rugosité de surface ($R_a=50$ à 150 nm). Les revêtements Cr-C des essais 24 à 28 présentent une très forte compacité en coupe (Figures V.3 et V.4). La morphologie, ainsi que la composition chimique des revêtements Cr-C (essais 24 à 29) ne diffèrent pas suivant la nature du substrat (Si, SiN/Si et acier SS304L).

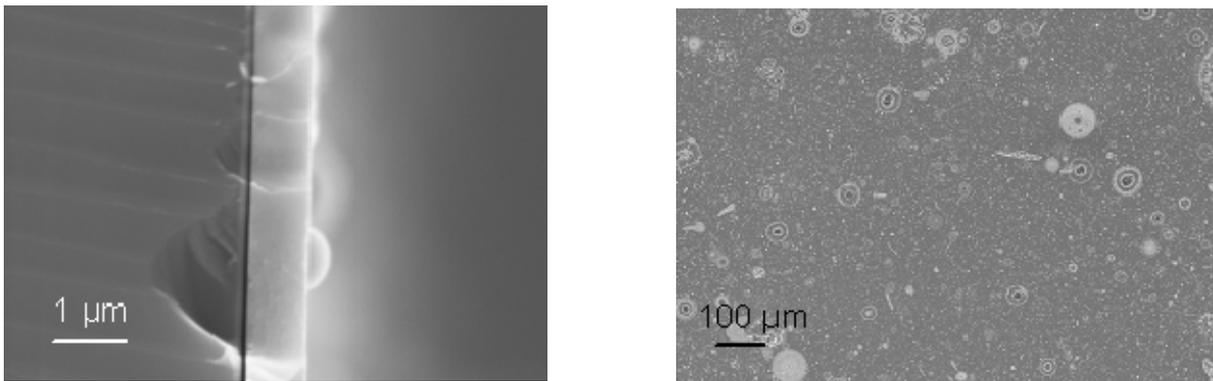


Figure V.3 : Morphologie de surface (à gauche) d'un revêtement Cr-C (essai 25) sur acier SS304L, et vue en coupe (à droite) sur substrat Si.

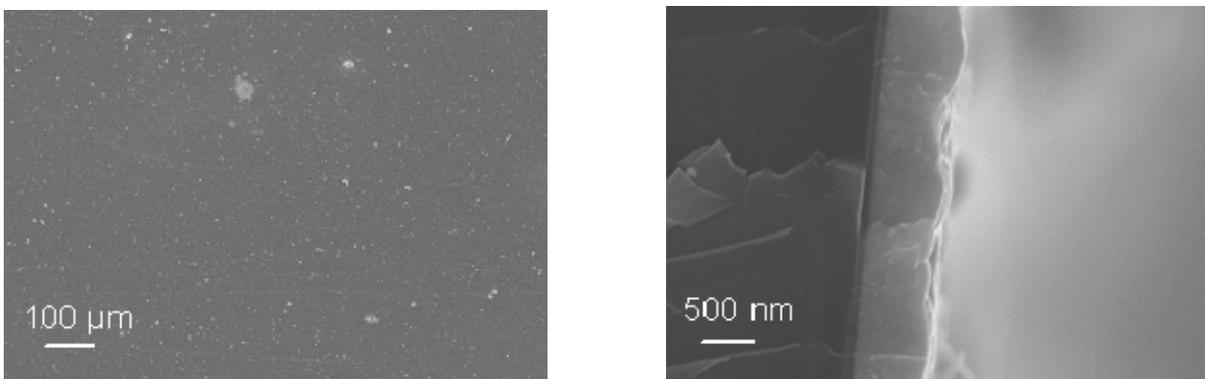


Figure V.4 : Morphologie de surface (à gauche) d'un revêtement Cr-C (essai 27) sur acier SS304L et vue en coupe sur substrat Si (à droite)

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

Après amélioration du préchauffage du gaz vecteur, la surface des revêtements est constituée de grains nodulaires accolés de très petite taille (quelques centaines de nm), et toujours de quelques excroissances nodulaires d'un micron de largeur.

En CVD, la vitesse de dépôt dépend de la fraction molaire en précurseur et en DLI-CVD, χ_p est ajusté en jouant sur la fréquence d'injection, le temps d'ouverture et la concentration de la solution initiale. Pour un même temps d'ouverture de l'injecteur et dans les mêmes conditions de flux gazeux et de température de dépôt, l'augmentation de la fréquence d'injection permet d'augmenter linéairement la vitesse de croissance des revêtements Cr-C (Figure V.5), sans en changer la nature (structure toujours amorphe et morphologie des dépôts identique). La vitesse de croissance reste globalement toujours la même (aux incertitudes près) en fonction du temps de dépôt. On observe une augmentation quasi linéaire de la vitesse de dépôt avec χ_p , indiquant une limitation par le transport de BBC vers la surface à recouvrir.

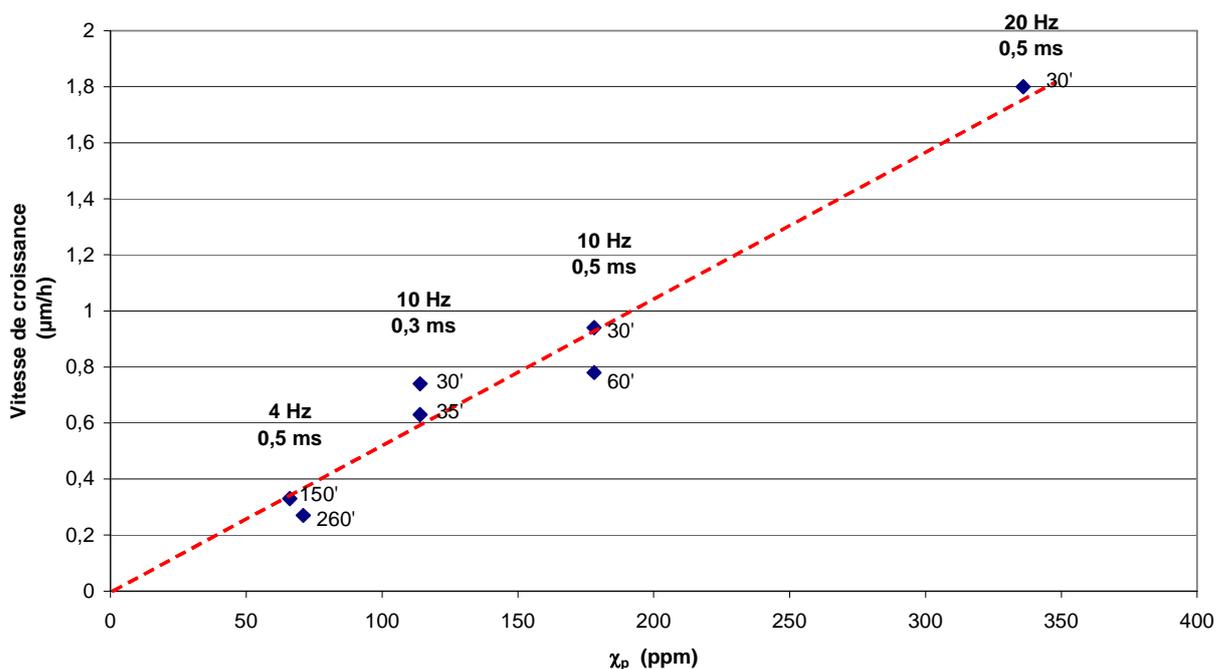


Figure V.5 : Evolution de la vitesse de croissance des revêtements Cr-C (essais 25 à 28) en fonction des paramètres d'injection (F , t_o) et de la durée du dépôt (en minutes entre parenthèses)

Concernant les revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de BBC dans le cyclohexane à 500°C (essai 29), il s'agit de revêtements Cr-C dont la structure cristallographique peut être qualifiée de quasi amorphe (Figure V.6). Les pics de

diffraction correspondant à la phase métastable CrC_{1-x} semblent se démarquer [186].

Dans les mêmes conditions d'injection (10 Hz/0,5 ms), la vitesse de croissance correspondante à l'essai 29 n'est seulement de 0,4 $\mu\text{m/h}$, alors qu'elle est d'environ 0,8 $\mu\text{m/h}$ pour les revêtements Cr-C obtenus à partir d'une solution de BBC dans le toluène. Cela s'explique par la plus faible fraction molaire en précurseur, en raison de la plus faible concentration à saturation du BBC dans le cyclohexane.

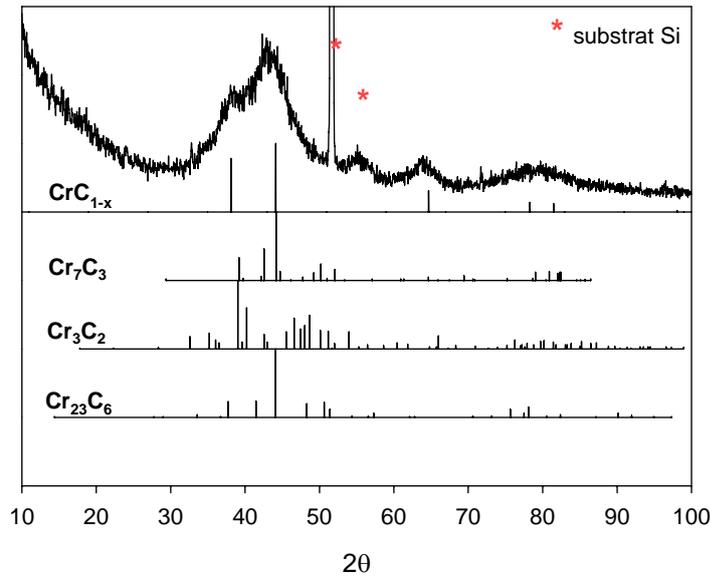


Figure V.6 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) du revêtements Cr-C à partir de la solution de BBC dans le cyclohexane (essai 29 : 500 °C).

La phase CrC_{1-x} est indexée suivant [186].

Les revêtements correspondant à l'essai 29 (solvant cyclohexane) ont un aspect gris terne, et possèdent une forte rugosité de surface, de même ordre que celle des revêtements Cr-C obtenus à partir d'une solution de BBC dans le toluène. Un mauvais état de surface, plus granuleux, est révélé par les clichés MEB (Figure V.7), comparé aux revêtements Cr-C obtenus dans les mêmes conditions de dépôt à partir d'une solution de BBC dans le toluène (Figure V.4). Les clichés en coupe montrent une sous couche très dense avec de nombreuses excroissances nodulaires en surface.

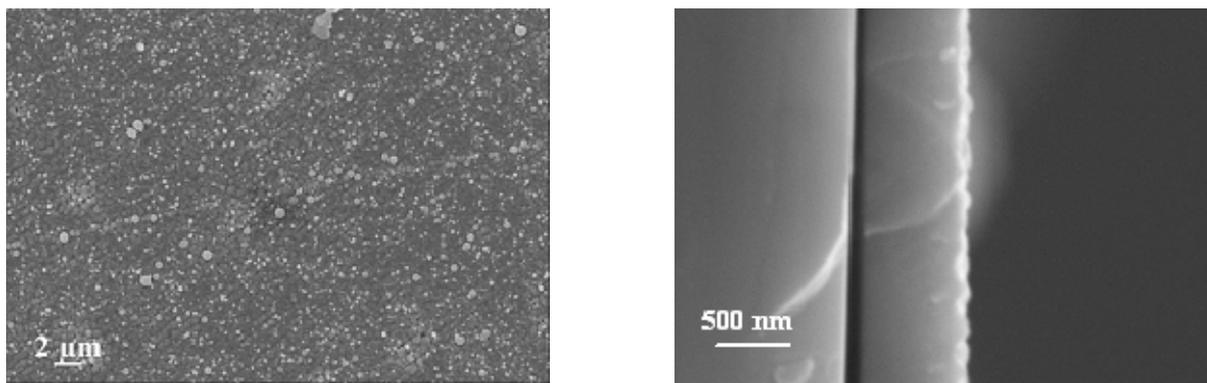


Figure V.7 : Morphologie de surface (à gauche) d'un revêtement Cr-C (essai 7) sur acier SS304L et vue en coupe sur substrat Si (à droite)

La composition EPMA est proche de Cr_7C_3 pour les revêtements Cr-C de l'essai 29, avec une contamination en azote singulière. Cette composition est représentative des revêtements de l'essai 29 sur les deux types de substrat utilisés (SiN/Si et acier 304L). Cette contamination singulière en azote s'explique par le mauvais état de surface des revêtements en question qui favorise une forte contamination de surface, résultant d'une entrée des échantillons dans la microsonde sous flux d'azote et ce malgré un dégazage long.

1.2.2. Cas des revêtements Cr(C)

Les revêtements obtenus à partir d'une solution de BBC et C_6Cl_6 **en mélange dans le toluène** à 500°C sous pression atmosphérique sont du chrome, quelque soit le rapport molaire $\text{C}_6\text{Cl}_6/\text{BBC}$ (χ_R/χ_P) compris entre 0,1 et 1. Les diagrammes DRX correspondant aux essais 30 à 33 montrent une structure cristallisée cubique centrée correspondant au chrome, de type nanocristalline avec des tailles de cristallites entre 5 et 11 nm (Figure V.8).

Plus χ_R/χ_P augmente, plus le pic d'indexation (110) du chrome s'élargit à sa base. Cela peut s'expliquer par la présence d'une ou plusieurs composantes amorphes de type carbures de chrome. Les compositions EPMA correspondant aux essais 30 à 33 révèlent une forte incorporation de carbone de l'ordre de la dizaine de pourcents atomiques, alors que le réseau cubique centré du chrome ne peut accueillir théoriquement que 0,4 % atomiques de carbone. L'augmentation de χ_R/χ_P ne semble pas influencer le taux de carbone incorporé dans les revêtements. Seule une tendance à l'amorphisation est donc observée.

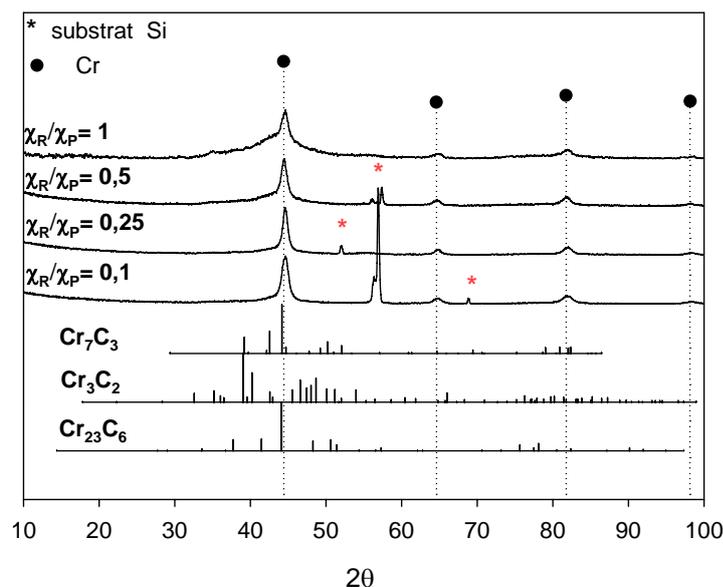


Figure V.8 : Diagrammes DRX des revêtements Cr(C) (essais 30 à 33) avec différents rapports molaires C_6Cl_6/BBC (χ_R/χ_P) obtenus à 500°C et sous 1 atm à partir d'un mélange $BBC-C_6Cl_6$ dans le toluène.

Ces revêtements à base de solution solide de chrome avaient déjà été obtenus par MOCVD classique sous pression réduite (0,8 kPa) à 350° à partir du BBC [164, 187], mais avec au maximum 5% at en carbone. Des expériences de dépôt similaires mais à pression plus élevée (2 kPa) montraient une augmentation du taux de carbone incorporé (12 % at), tout en gardant la structure cristallisée du chrome. Des taux similaires sont obtenus pour nos dépôts sous pression atmosphérique. Ce qui pourrait indiquer qu'à des pressions élevées, des réactions en phase gazeuse resteraient en compétition avec les réactions de surface, diminuant l'efficacité de C_6Cl_6 . Une autre explication, plus probable, peut être avancée. La présence des molécules de solvant en grande quantité peut aussi diminuer l'efficacité du C_6Cl_6 selon deux processus :

- (i) en s'adsorbant sur la surface au détriment des ligands benzène du BBC (Chapitre IV, section 5).
- (ii) en subissant une décomposition thermique qui contribue à une incorporation additionnelle de carbone. En appui de cette dernière hypothèse, notons que les expériences DLI-MOCVD à partir de $Cr(CO)_6$ dans le toluène (Chapitre III, section 3.3) avaient montré que le solvant n'était pas forcément inerte dans la zone de dépôt

Les dépôts obtenus sont gris métallique miroir ($R_a=30-40$ nm sur acier SS304L poli miroir). La surface des revêtements est constitués de grains accolés de quelques centaines de

nanomètres de largeur, avec quelques excroissances en surface (Figure V.9) et l'aspect en coupe est très compact (Figure V.10).

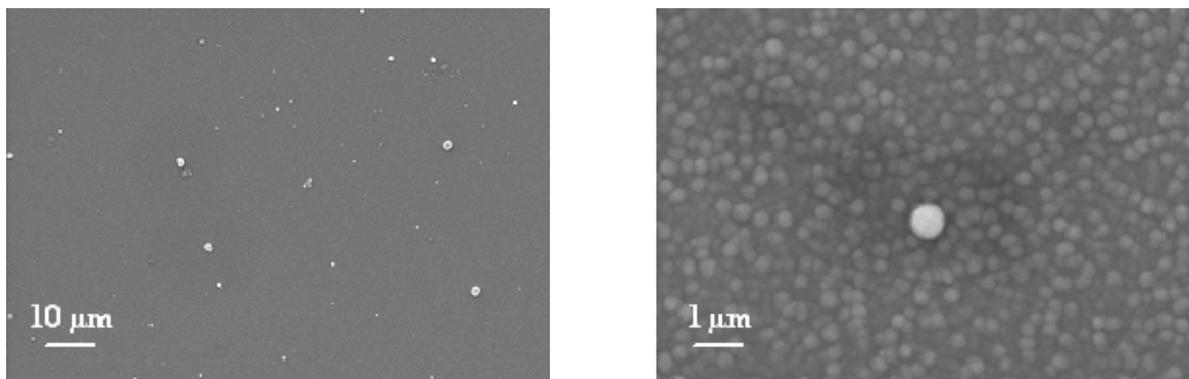


Figure V.9 : Morphologies de surface du revêtement Cr(C) (essai 30) sur substrat acier : aspect général (gauche) et détail (droite)

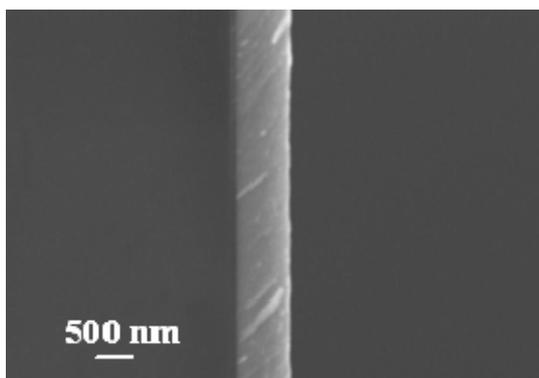


Figure V.10 : Morphologie en coupe sur substrat silicium du revêtement Cr(C) (essai 33)

Au cours de la croissance, des taches noires à la surface peuvent apparaître. On pourrait penser à la corrosion localisée de l'acier inox par C_6Cl_6 mais ces tâches noires apparaissent également sur les substrats silicium. Après observations au MEB (Figure V.11), ces défauts se rencontrent à la fois sur substrat SiN/Si et acier. Des pointés EDS montrent que du chlore est détecté sur les bords des défauts, mais pas au centre. Il est difficile de quantifier cette teneur en chlore car le pic associé est compris dans le bruit de fond, comparé aux pics associés au Cr, O, C. De plus, du chlore est détecté sur la surface.

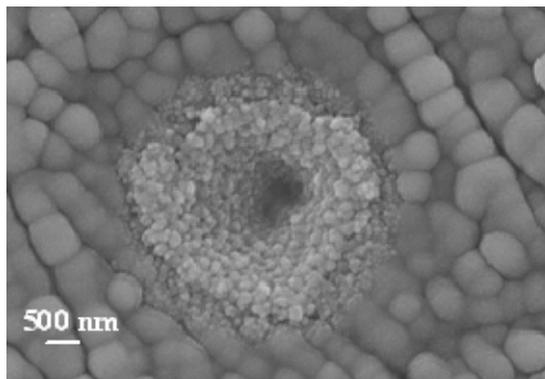


Figure V.11 : Clichés MEB d'une « tache noire » à la surface des revêtements Cr(C) sur acier inox SS304L

(échantillons réalisés pour des tests de tribologie suivant les conditions de l'essai 33)

Les profils SIMS des revêtements Cr(C) montrent une distribution continue des éléments Cr, C et O dans le revêtement. Une interface légèrement oxydée peut être mise en évidence dans certains cas, mais pas de sous-couche enrichie en carbone à l'interface, comme cela avait été remarqué par Gueroudji et coll [176].

Même pour des rapports χ_R/χ_P élevés, la contamination en surface par le chlore révélée par EDS reste très proche de la limite de détection (0,1% massique) (Figure V.12). Une analyse globale par EPMA ne détecte que quelques pourcents atomiques de chlore. Bien que les analyses EPMA ne révèlent aucune trace d'oxygène, les spectres EDS mettent en évidence une contamination en surface.

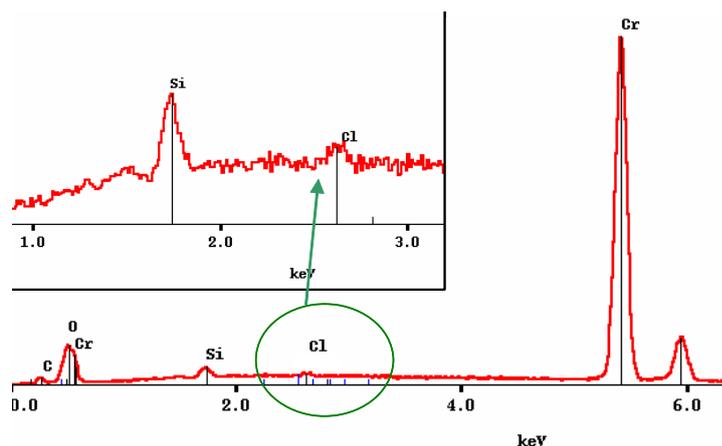


Figure V.12 : Spectre EDS général de la surface du revêtement Cr(C) sur substrat SiN/Si avec $\chi_R/\chi_P=1$ (essai 30) et zoom de la région du chlore en encadré

Des revêtements à partir d'une **solution de BBC et C₆Cl₆ dans le cyclohexane** avec un rapport χ_R/χ_P de 0,1 ont été obtenus à 500°C et sous pression atmosphérique (essai 34).

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

Les diagrammes DRX montrent une structure cristallisée de type cubique centrée correspondant au chrome. Les compositions EPMA sont similaires à celles des revêtements obtenus avec le toluène comme solvant. L'incorporation de carbone est similaire, à hauteur de la dizaine de pourcents atomiques. En revanche, les revêtements Cr(C) obtenus avec le cyclohexane comme solvant ont un aspect gris terne, du à une forte rugosité de surface ($R_a=80-100$ nm). Les observations MEB révèlent en coupe une sous-couche dense de quelques centaines de nanomètres, puis une surcouche constituée de gros grains nodulaires. La surface comprend beaucoup d'excroissances de forme nodulaire de quelques microns de diamètre (Figure V.13).

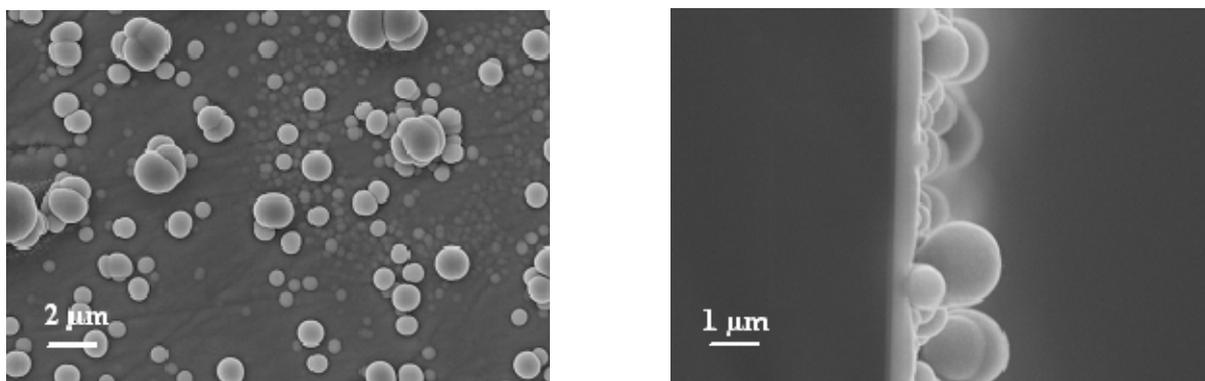


Figure V.13 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et vue en coupe sur substrat Si d'un revêtement Cr(C) obtenu à partir de la décomposition thermique à 500°C d'une solution de BBC/C₆Cl₆ ($\chi_R/\chi_P=0,1$) dans le cyclohexane.

L'ajout de C₆Cl₆ permet de moduler à la fois l'incorporation de carbone et la structure cristallographique, pour obtenir du chrome métallique cristallisé au lieu de carbures de chrome amorphes, que ce soit en présence de toluène ou de cyclohexane. L'hypothèse selon laquelle C₆Cl₆ s'adsorbe sur la surface en cours de croissance au détriment des ligands benzènes – voire des molécules de solvant - et bloque les sites d'adsorption est toujours valable en DLI-MOCVD sous pression atmosphérique [164, 185]. Le rapport molaire entre C₆Cl₆ et BBC (χ_R/χ_P) n'influence pas les caractéristiques des revêtements en terme de morphologie, structure cristallographique et composition chimique. Les vitesses de croissance obtenues sont relativement faibles (0,3 -0,4 μm/h), comparées à celles obtenues pour les revêtements Cr-C (0,8 μm/h). Une faible quantité de C₆Cl₆ est nécessaire pour obtenir du chrome ($\chi_R/\chi_P < 10$ %). Des revêtements de chrome cristallisé ont même été obtenus sans ajout intentionnel de C₆Cl₆ dans les expériences qui ont suivi, si le procédé DLI-MOCVD n'est pas purgé correctement (par exemple au moyen de THF qui dissout bien le C₆Cl₆).

1.2.3. Cas des revêtements CrN

Les revêtements obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de BBC dans le toluène à 500°C en présence de NH₃ sont des nitrures de chrome. Les diagrammes DRX montrent pour les revêtements des essais 35 à 38 une structure cfc type CrN, de nature nanocristalline, quelque soit le rapport molaire entre NH₃ et BBC ($\chi_{\text{NH}_3}/\chi_{\text{BBC}}$) (Figure V.14). La taille moyenne des cristallites est en moyenne 6-12 nm.

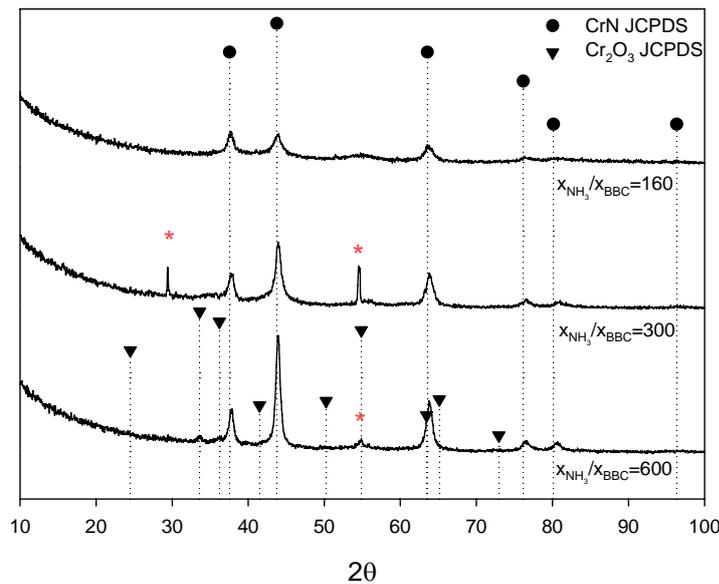


Figure V.14 : Diagrammes DRX en incidence rasante (2°) des revêtements CrN (essais 35 à 37) obtenus à 500°C sous pression atmosphérique à partir d'une solution de BBC dans le toluène, en présence de NH₃

Il semble que la cristallinité augmente avec le rapport molaire entre NH₃ et BBC. Mais aucune relation évidente entre la taille des cristallites et χ_R n'est trouvée, puisque les incertitudes sur les calculs sont très grandes, compte tenu de la largeur importante des pics à mi-hauteur des pics. Les revêtements correspondant à l'essai 37 semblent présenter des traces de Cr₂O₃.

Pour des revêtements CrN de faible épaisseur (< 500 nm), l'aspect est gris métallique miroir. Les clichés MEB montrent une morphologie de surface constituée de grains très fins, avec un aspect très compact en coupe (Figure V.15). La rugosité moyenne de surface (R_a) très faible (20 nm) et proche de celle du substrat acier SS304L poli miroir (10 – 20 nm) traduit très bien l'aspect de surface d'un revêtement CrN de faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres).

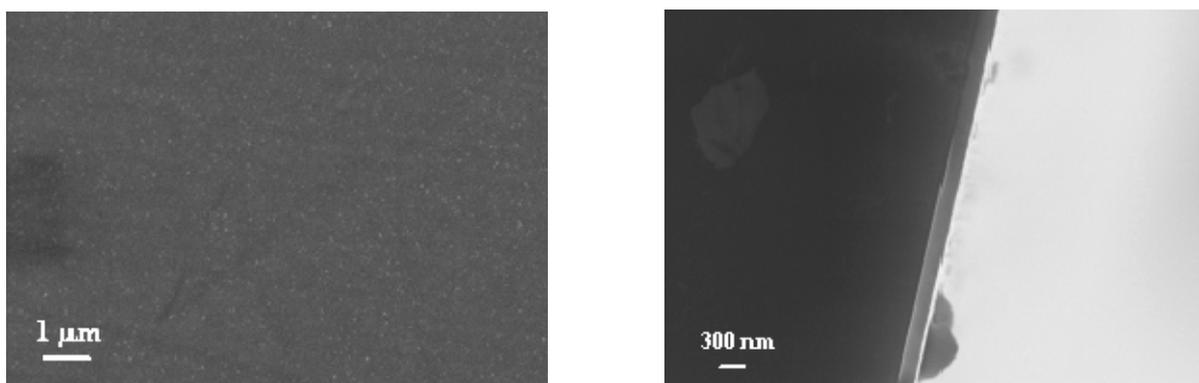


Figure V.15 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et vue en coupe sur substrat Si d'un revêtement CrN de faible épaisseur (essai 36) obtenu à partir de la décomposition thermique à 500°C d'une solution de BBC dans le toluène en présence de NH_3 ($\chi_R=300$)

Pour des revêtements CrN plus épais, obtenus dans les mêmes conditions DLI-MOCVD (essai 38) et très peu contaminés en C et O, l'aspect devient gris terne au cours de la croissance. La surface diffuse la lumière et les revêtements présentent un éclat miroir en incidence rasante, avec un éclat gris-jaune. Les clichés MEB révèlent une morphologie de surface singulière, résultant du facetage très net des colonnes qui croissent perpendiculairement à la surface et qui émergent (Figure V.16). Les rugosités de surface sur substrat acier SS304L poli miroir des revêtements CrN de l'essai 38 sont de l'ordre de 100-120 nm pour une épaisseur de 1,7 μm. Des revêtements ont été réalisés dans les mêmes conditions de l'essai 38, avec une épaisseur de 1 μm et leur rugosité de surface est de 30-40 nm. La rugosité de surface semble donc augmenter avec l'épaisseur des revêtements, et le développement de cette morphologie est confirmé (Figure V.16).

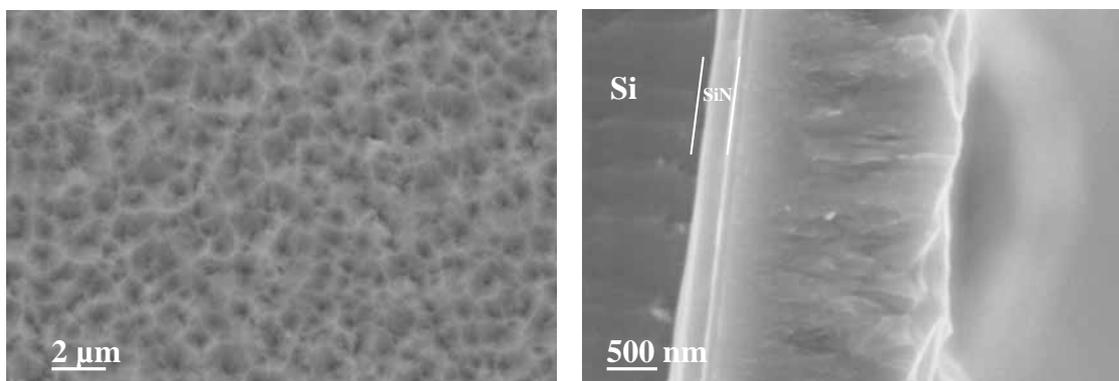


Figure V.16 : Morphologie de surface sur acier SS304L (à gauche) et vue en coupe sur substrat SiN/ Si d'un revêtement CrN de 1,7 μm (essai 38) obtenu à partir de la décomposition thermique à 500°C d'une solution de BBC dans le toluène en présence de NH_3 ($\chi_R=300$)

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

Cette morphologie singulière se retrouve pour tout revêtement CrN épais ($> 1 \mu\text{m}$), quelque soit la nature du substrat (acier SS304L ou silicium nitruré). La structure colonnaire observée en coupe sur les revêtements CrN épais semble se développer après 500 nm d'épaisseur, cette structure colonnaire n'avait pas été remarquée sur des revêtements plus fins.

Cette croissance colonnaire s'accompagne d'une texturation très forte suivant la direction (100) de la maille cfc, traduite par la seule présence des pics (200) et (400) dans les diagrammes DRX en configuration symétrique (Figure V.17). La réponse DRX en rasant est de type polycristalline et ne permet pas de mettre en évidence la texturation. Aucune texturation n'est mise en évidence par DRX sur les revêtements CrN de faible épaisseur.

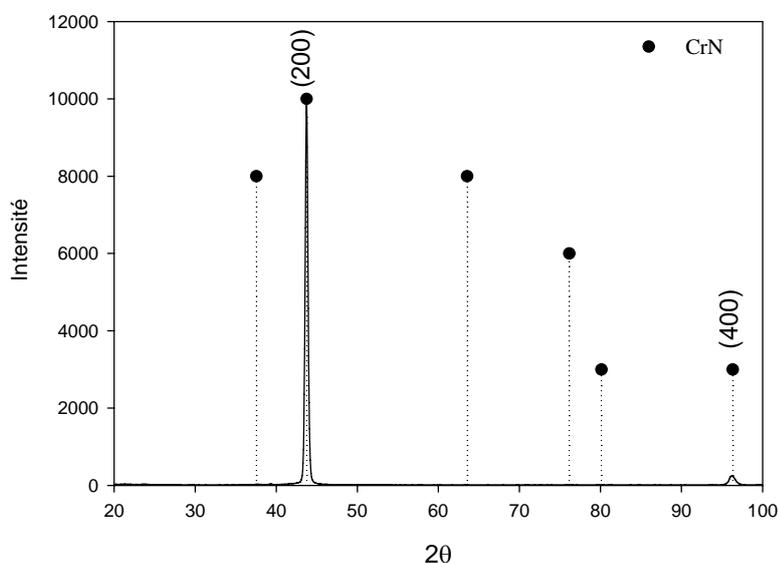


Figure V.17 : Diagramme DRX en configuration symétrique d'un revêtement CrN de 1,7 μm (essai 38) montrant la texturation suivant (200) et (400).

La composition EPMA correspondant à l'essai 38 est proche de la stoechiométrie Cr:N =1:1. Pour les homologues des séries 35 à 37, les quelques pourcents atomiques d'oxygène de contamination se substituent essentiellement à l'azote. L'origine de cet oxygène toujours présent n'a pu être identifiée, malgré l'utilisation de NH_3 qualité microélectronique. Cela confirme bien la forte sensibilité du CrN à l'incorporation d'oxygène [178]. Aucune trace de carbone n'est mise en évidence en EPMA et le niveau du fragment $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}$ est très bas sur les profils SIMS, comparés aux niveaux des autres fragments considérés (notamment $^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}$).

Il n'y a pas d'influence du rapport entre NH_3 et BBC sur la composition chimique des revêtements. Les vitesses de croissance sont relativement faibles, comprises entre 0,2 et 0,4 μm . Il n'y a pas non plus d'influence nette de χ_{NH_3} sur la cinétique de croissance, à fraction

molaire en précurseur BBC identique. Les profils SIMS montrent une distribution homogène des éléments Cr, N, et O dans l'épaisseur des revêtements, sauf pour les revêtements de l'essai 37, où une sous-couche plus oxydée à l'interface est mise en évidence. Ce qui montre encore la forte sensibilité des revêtements CrN à la contamination en oxygène.

D'autres sources réactives d'azote peuvent être envisagées comme l'emploi de l'hydrazine. Cette dernière est cependant très toxique, explosive au contact de l'air et doit donc être manipulée avec précaution. Le solvant cyclohexylamine a été envisagé comme source d'azote et solvant à la fois. Il s'est avéré que les vapeurs de cyclohexylamine sont très corrosives pour certains joints d'étanchéité du bâti DLI-CVD. Un dépôt très fin a été obtenu de couleur jaune orangée, mais n'a pu être analysé compte tenu de sa très faible épaisseur. Compte tenu des très faibles vitesses de croissance observées, de la très faible concentration à saturation du BBC et ses vapeurs corrosives, la cyclohexylamine a finalement été écartée comme source d'azote.

2 Revêtements multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

2.1. Choix de la nanostructuration et procédure expérimentale

L'empilement CrN/Cr-C servira de démonstrateur, Cr-C à l'interface et donc CrN en couche externe. Il est important de choisir une même température de dépôt pour les deux types de couches constituant l'empilement, en vue d'un traitement de surface isotherme d'une bande d'acier. Les couches individuelles Cr-C et CrN seront réalisées suivant les conditions de dépôt étudiées dans la partie précédente, à savoir 10Hz/0,5 ms pour les paramètres de l'injecteur, 500°C pour la température de dépôt et le réacteur sous pression atmosphérique. Le pilotage de la phase gazeuse réactive se fera sur l'arrivée de NH₃, au plus près de l'entrée du réacteur. Suivant la taille du réacteur CVD utilisé, le débit d'ammoniac sera fixé pour avoir un rapport $\chi_{\text{NH}_3}/\chi_{\text{BBC}}$ proche de 300.

Des revêtements multicouches ont été réalisés dans un premier temps par pilotage automatique du débitmètre ammoniac. Le débitmètre se trouvant loin de l'entrée du réacteur, relié à ce dernier par un flexible d'un mètre environ, l'alternance des atmosphères gazeuses

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

avec et sans NH_3 n'était pas assez nette pour garantir l'empilement voulu, même avec des périodes intermédiaires de purge. De plus, le choix de travailler sous pression atmosphérique dans nos conditions de flux gazeux ne permet pas des vitesses de flux (5 cm/s) aussi grandes que celle obtenues sous vide. Le temps de résidence des espèces réactives gazeuses est donc relativement long dans la zone de dépôt, générant des périodes transitoires. C'est donc une vanne d'arrivée de NH_3 à l'entrée du réacteur qui a été actionnée.

Il est important de rappeler qu'aucune étude ne rapporte l'obtention de revêtements multicouches nanostructurés sous pression atmosphérique, et que la limite inférieure de la bi-période obtenue en PA-MOCVD (procédé opérant sous vide) est 10 nm [79]. Des travaux récents rapportent l'obtention de revêtements multicouches pour applications mécaniques par le procédé CVD en lit fluidisé. Cette technique de dépôt « lourde » permet pour le moment l'obtention de bipériodes submicroniques (>100 nm) sous pression atmosphérique mais à haute température (> 750°C), par l'emploi de précurseurs halogénures [73, 74].

Trois types de multicouches CrN/Cr-C d'épaisseur globale 1 μm ont été réalisés avec trois bi-périodes (λ) différentes : 200, 100 et 50 nm. On raisonnera en bipériode (CrN + Cr-C) car l'épaisseur des couches nitrures et carbures n'est pas rigoureusement identique. Une optimisation de la cinétique de dépôt des procédés reste à réaliser.

L'architecture des revêtements CrN/Cr-C est : (i) pour $\lambda=200$ nm, 10 couches individuelles d'épaisseur visée 100 nm, (ii) pour $\lambda=100$ nm, 20 couches d'épaisseur visée 50 nm (iii) pour $\lambda=50$ nm, 40 couches d'épaisseur visée 25 nm. Les temps de dépôt de chaque couche ont été calculés à partir des vitesses de croissance des revêtements monocouches. Des phases intermédiaires de purge de 5 minutes, avec arrêt de l'injecteur, ont été jugées nécessaires entre les phases de dépôt CrN et Cr-C pour limiter les effets transitoires. Après la phase de dépôt de la première couche de Cr-C, la vanne d'arrivée de NH_3 à l'entrée du réacteur est ouverte manuellement. Elle pourra être pilotée à l'avenir par une vanne pneumatique. Une circulation du gaz NH_3 pendant quelques minutes a été réalisée avant le lancement de l'injection pour l'étape de croissance CrN, afin de stabiliser plus rapidement la composition de la phase gazeuse. Lors de la croissance, quelque soit la bipériode testée, l'alternance des couches Cr-C et CrN est observée visuellement, puisque les couches Cr-C ont un aspect gris métallique plus clair que les couches CrN (gris métallique foncé). Le suivi in-situ a également été réalisé par pyrométrie InfraRouge (Annexe 2).

2.2. Caractérisations des revêtements multicouches CrN/Cr-C

2.2.1. Microscopie à balayage MEB

Les clichés MEB des revêtements multicouches CrN/Cr-C pour $\lambda=200$ nm sur substrat SiN/Si montrent un empilement constitué en première analyse de seulement cinq couches discernables (Figure V.18). Le même cliché en électrons rétrodiffusés permet de distinguer 9 des 10 couches (la dernière en surface étant confondue avec l'arrière plan). Des contrastes chimiques apparaissent du fait de la différence de stoechiométrie entre les deux couches (Cr-C avec Cr : C = 7 : 3 et CrN avec Cr : N = 1 : 1 déterminées par EPMA sur les revêtements monocouches).

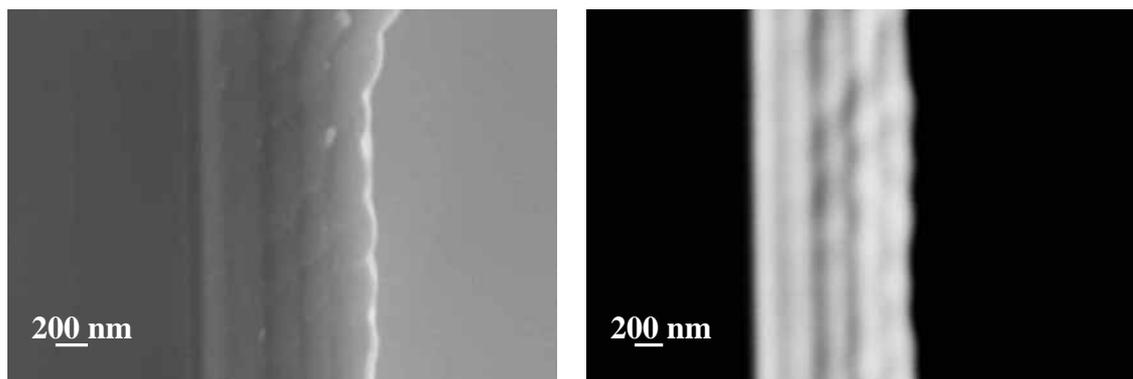


Figure V.18 : Clichés MEB en coupe (électrons secondaires à gauche et électrons rétrodiffusés à droite) d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C avec $\lambda=200$ nm sur substrat SiN/Si.

L'empilement multicouche sur une éprouvette de flexion en SS304L polie sur la tranche est vérifié par observations MEB pour un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200nm (Figure V.19). Le cliché MEB en électrons rétrodiffusés permet encore mieux d'apprécier le contraste chimique entre les couches CrN et Cr-C empilées.

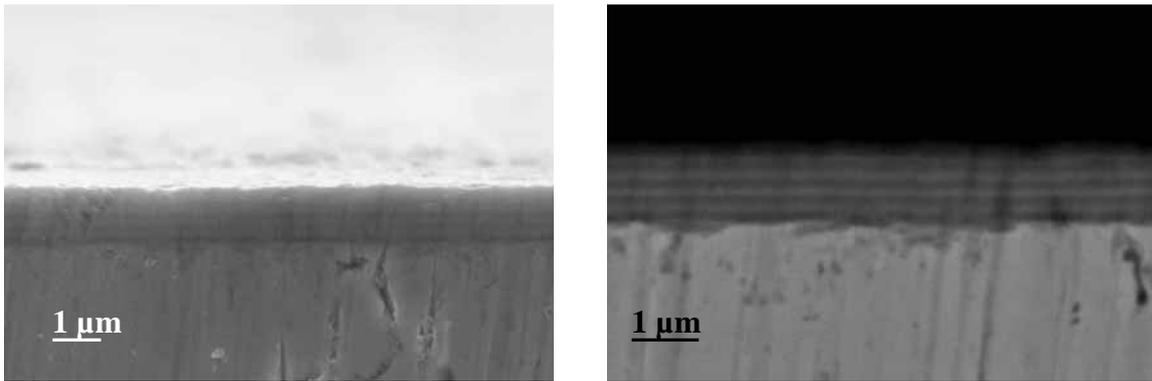


Figure V.19 : Clichés MEB en coupe (électrons secondaires à gauche et électrons rétrodiffusés à droite) d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C avec $\lambda=200$ nm sur substrat acier SS304L.

Les clichés MEB-FEG permettent de distinguer nettement les 10 couches constituant l'empilement et d'apprécier la différence de morphologie entre les couches CrN et Cr-C. Les couches Cr-C sont très denses, alors que les couches CrN possèdent la structure colonnaire évoquée précédemment (Figure V.20). En modifiant le contraste, on peut distinguer les grains nanométriques constituant les couches Cr-C, et les grains à tendance colonnaire des couches CrN, dont la taille semble limitée par l'épaisseur de la couche CrN.

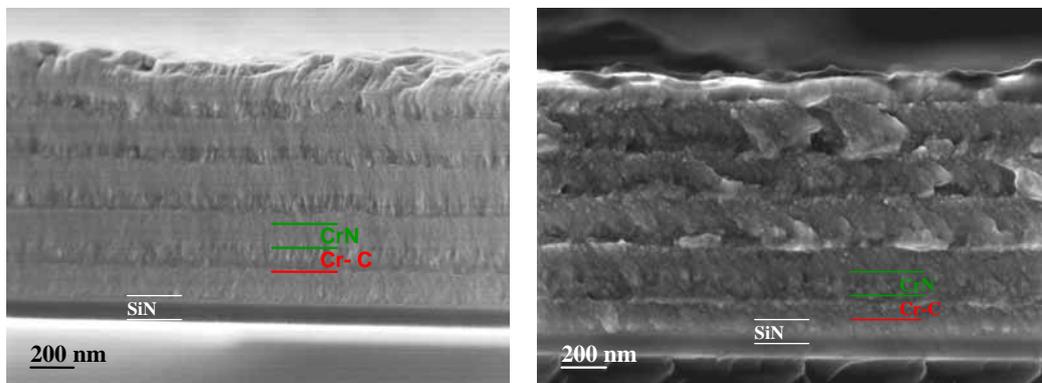


Figure V.20 Clichés MEB-FEG en coupe d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C avec $\lambda=200$ nm sur substrat SiN/Si (à droite, contraste forcé)

Seules des observations MEB-FEG permettent de confirmer les empilements avec des bipériodes égales ou inférieures à 100 nm (Figure V.21).

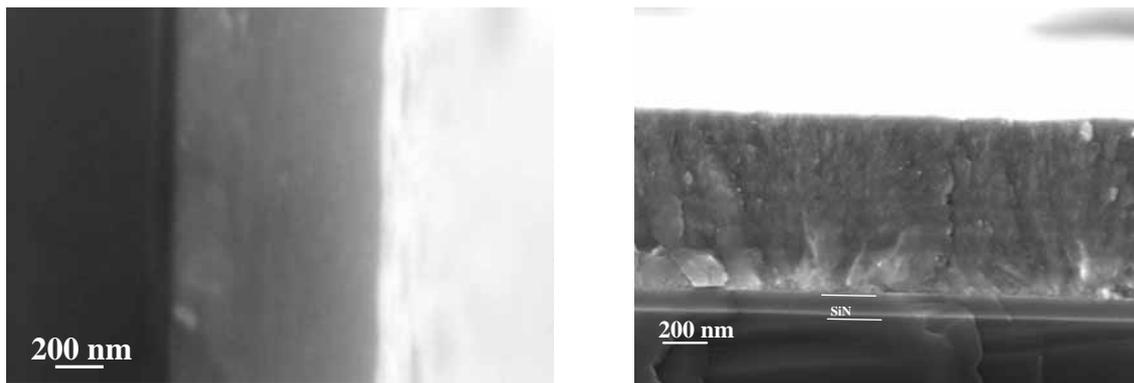


Figure V.21: Clichés MEB (gauche) et MEB-FEG (à droite) en coupe d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C avec $\lambda=100$ nm sur substrat SiN/Si

Concernant le revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm (Figure V.21), des observations MET en coupe transverse permettront de mieux définir la nature et la qualité cristallographique de chaque couche CrN et Cr-C, ainsi que la qualité des interfaces (section 2.2.5 de ce chapitre).

2.2.2. Spectroscopie de masses en ions secondaires (SIMS)

Les observations MEB et MEB-FEG atteignant leur limite pour des revêtements multicouches à bipériode inférieure à 100 nm, les profils SIMS permettent de confirmer la réalisation d'un empilement de couches de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Par ailleurs, les profils SIMS permettent de juger la qualité des interfaces, quelque soit la bipériode de l'empilement. Les conditions des analyses SIMS sont détaillées à l'Annexe 1.

A la Figure V.22 est représenté le profil SIMS du revêtement CrN/Cr-C de bipériode $\lambda=200$ nm sur substrat SiN/Si dont les clichés MEB et MEB-FEG sont aux Figures V.18 et V.20. L'alternance des couches Cr-C et CrN est clairement visible sur les profils des fragments $^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}$ et $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}$, représentatifs respectivement de l'azote et du carbone dans le revêtement. La modulation de composition et le changement d'une couche à l'autre se traduit également par les profils des fragments ^{52}Cr et $^{133}\text{Cs}^{52}\text{Cr}$. Comme cela a été vu pour les analyses EPMA, les couches CrN sont contaminées en oxygène. Le niveau du fragment $^{133}\text{Cs}_2^{16}\text{O}$ représentatif de l'oxygène est d'ailleurs plus élevé que celui du fragment $^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}$ mais les analyses SIMS ne peuvent être quantitatives que pour des éléments en trace, ce qui n'est pas le cas ici compte tenu des compositions chimiques trouvées par EPMA. Cependant, le niveau du fragment ^{52}Cr est plus élevé que celui de $^{133}\text{Cs}^{52}\text{Cr}$ dans la couche CrN, ce qui

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

s'explique par sa nature ionique. Le phénomène inverse est observé pour les couches Cr-C, qui ont un caractère plus métallique. Cette modulation de composition permet de distinguer les interfaces. Il est intéressant de remarquer également que le niveau du fragment $^{133}\text{Cs}_2\ ^{16}\text{O}$ augmente au moment de la croissance de la couche CrN, et diminue de nouveau lorsque la couche Cr-C croît. Ce qui signifie bien que la couche CrN est très sensible à la contamination en oxygène, et que la cause probable pourrait être des traces d'eau, impuretés souvent signalées du gaz NH_3 utilisé (pourtant de qualité microélectronique).

. A l'interface avec le substrat SiN/Si se trouve une sous couche oxydée formée dans les premiers stades de la croissance de Cr-C. Cela est couramment observé dans les revêtements MOCVD à base de chrome, ce métal étant un piège à oxygène. La contamination initiale du dispositif de dépôt par des produits organiques adsorbés, et/ou des traces résiduelles d'oxygène sont à l'origine de cette sous-couche oxydée en début de croissance. Cette contamination est difficile à éviter, malgré un étuvage et un pompage efficace du dispositif complet pendant 24 heures.

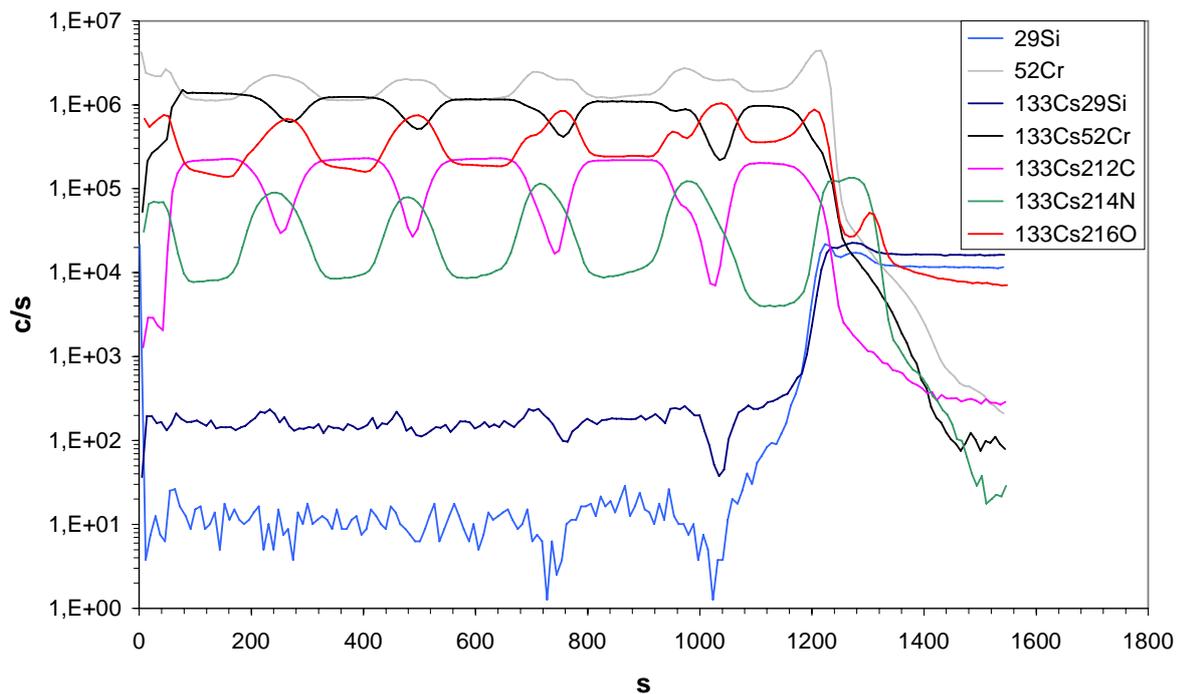


Figure V.22 : Profil SIMS d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm (10 couches) sur substrat SiN/Si

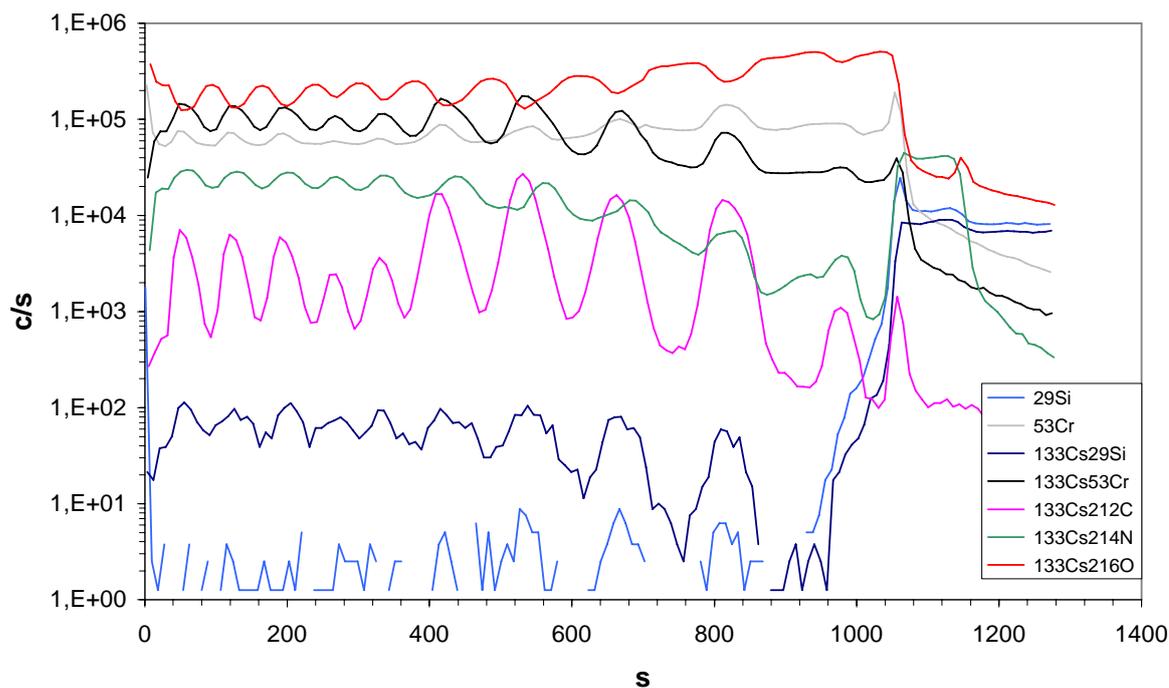


Figure V.23 : Figure V.22 : Profil SIMS d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm (20 couches) sur substrat SiN/Si

A la Figure V.23 est représenté le profil SIMS du revêtement CrN/Cr-C de bipériode $\lambda=100$ nm sur substrat SiN/Si dont les clichés MEB et MEB-FEG sont à la Figure V.21. Ici, il a été choisi de suivre le fragment ^{53}Cr , et non plus le fragment ^{52}Cr , pour des raisons d'interférences. Les interfaces sont toujours abruptes et clairement visibles, traduites par la modulation de composition chimique en C, N (et O). L'interface avec le substrat est toujours légèrement sur oxydée par rapport à l'ensemble du revêtement. Quelques perturbations sont observées à l'approche de la surface. La rugosité de surface et celle des dernières interfaces formées, conjuguée avec les effets secondaires du décapage ionique, suffisent à expliquer ces quelques irrégularités. De toute évidence, le caractère moins ionique de la couche Cr-C est démontré par les signaux en phase des fragments $^{133}\text{Cs}_2^{12}\text{C}$ et $^{133}\text{Cs}^{53}\text{Cr}$. La croissance des couches Cr-C s'accompagne toujours d'une diminution du signal du fragment $^{133}\text{Cs}_2^{16}\text{O}$.

A la Figure V.24 est représenté le profil SIMS du revêtement CrN/Cr-C de bipériode $\lambda=50$ nm sur substrat SiN/Si. Il y a toujours présence d'une couche riche en oxygène à l'interface du substrat SiN/Si.

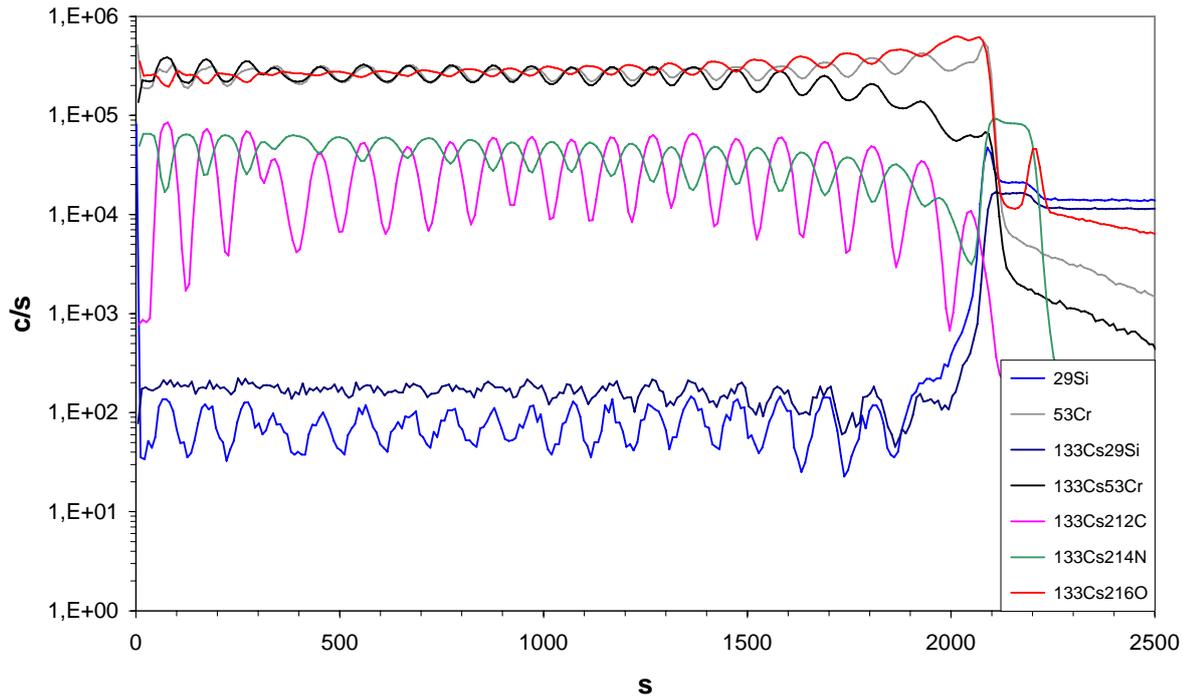


Figure V.24 : Profil SIMS d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm (40 couches) sur substrat SiN/Si

La modulation chimique en carbone est clairement visible. Elle est en revanche beaucoup moins nette sur le signal de $^{133}\text{Cs}_2^{14}\text{N}$, et encore moins sur celui de $^{133}\text{Cs}_2^{16}\text{O}$. Ce profil SIMS du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm atteste de l'empilement de 40 couches bien distinctes avec des interfaces abruptes. Pour la bipériode de 50 nm, les limites de l'analyse SIMS n'ont pas été encore atteintes. Cela est dû notamment à la faible rugosité de surface de ces échantillons ($R_a = 30\text{-}40$ nm pour les revêtements CrN/Cr-C de bipériode 50 nm sur acier SS304L poli miroir).

Ces analyses SIMS faites à posteriori confirment le suivi in situ et en temps réel réalisé par pyrométrie IR durant la croissance. Ce diagnostic nous permet en effet de s'assurer que le procédé DLI-CVD se déroule bien. A titre d'exemple, un suivi pyrométrique d'un revêtement Cr-C/CrN de bipériode 100 nm sur acier SS304L est montré à la Figure V.25 et plus de détails sont apportés en annexe.

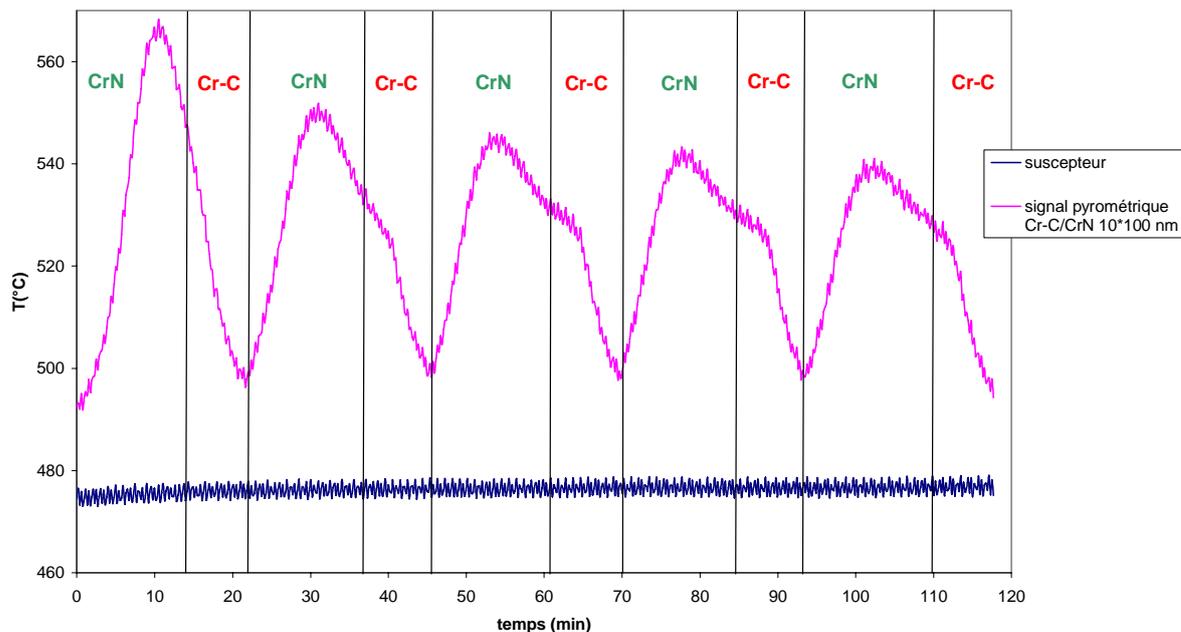


Figure V.25 : Suivi pyrométrique de la croissance d'un revêtement multicouche Cr-C/CrN de bipériode 200 nm sur substrat acier inox

2.2.3. DRX des revêtements multicouches CrN/Cr-C

Le diagramme de diffraction des rayons X en configuration rasante du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm est la superposition des diagrammes RX des monocouche Cr-C et CrN considérées séparément (Figure V.26). Le niveau du bruit de fond est élevé dans la région de réponse en diffraction des carbures de chrome. Les pics de diffraction de la phase CrN sont clairement visibles et leur largeur à mi-hauteur démontre une structure nanocristalline (taille moyenne des cristallites évaluée entre 14 et 17 nm suivant la largeur à mi-hauteur du pic (200) de la structure CrN en configuration DRX symétrique). Les diagrammes DRX en configuration symétrique des revêtements CrN/Cr-C de bipériode 200 nm sont identiques à ceux obtenus en configuration rasante (Figure V.26), confirmant que la phase CrN n'a pas développé la texture (100) qu'elle prend pour les plus fortes épaisseurs.

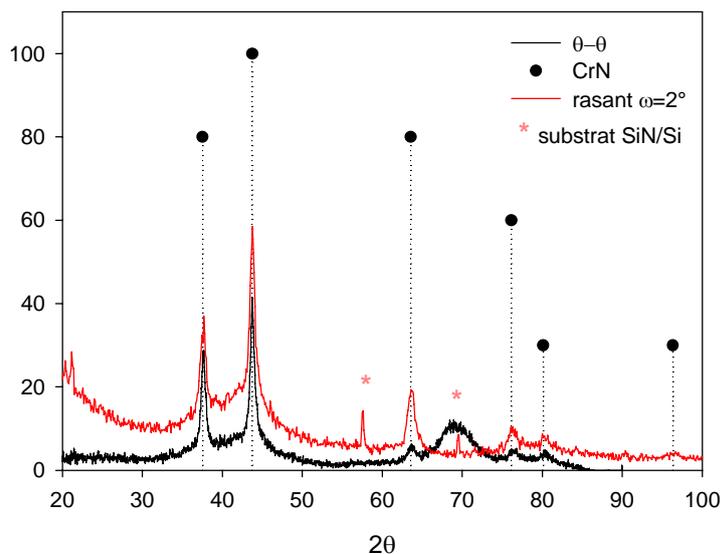


Figure V.26 : Diagrammes DRX en configuration symétrique (en noir) et en configuration rasante (en rouge) d'un revêtement multicouches CrN/Cr-C de bipériode 200 nm sur substrat SiN/Si

En revanche, les diagrammes DRX des revêtements multicouches CrN/Cr-C de bipériode 100 nm et 50 nm s'apparentent à la réponse DRX d'un revêtement monocouche CrN, c'est-à-dire qu'on ne distingue plus de bruit de fond important caractéristique du carbure (Figure V.27). La taille des cristallites est en moyenne de 15-20 nm. Aucune texturation suivant (100) n'est observée pour des épaisseurs globales de 1 μ m. L'aspect des revêtements de bipériode 100 nm et 50 nm est gris métallique, sans effet diffusant de la surface, comme cela est observé pour les revêtements monocouche CrN de forte épaisseur. Les analyses DRX des revêtements multicouches à faible bipériode (100 nm et 50 nm) sont encore une preuve de la constitution de l'empilement par des couches bien distinctes, compte tenu de l'absence de texturation observée sur les revêtements CrN monocouche.

Lorsque la bipériode diminue, les diagrammes de diffraction semblent s'affiner avec la diminution du bruit de fond dans la zone de réponse DRX des carbures de chrome, sans variation significative de la taille des cristallites. La diminution de la bipériode dans les revêtements CrN/Cr-C pourrait favoriser la cristallisation de la couche Cr-C, de nature amorphe sous forme de monocouches, vers la phase métastable cfc CrC_{1-x} structuralement compatible avec CrN. Des diagrammes de diffraction aux petits angles (LAXRD) et aux grands angles (HAXRD) autour des pics (200) et (111) de la phase cristallisée cfc CrN n'ont pas permis de mettre en évidence une accommodation épitaxiale et une signature superréseau. Si la bipériode de 50 nm, atteinte lors de ce travail, produit une nanostructuration remarquable

des revêtements, elle est sûrement encore trop grande pour prétendre avoir des revêtements type superréseaux. Pour aller dans cette optique, il conviendra de complètement asservir le pilotage de la phase gazeuse réactive.

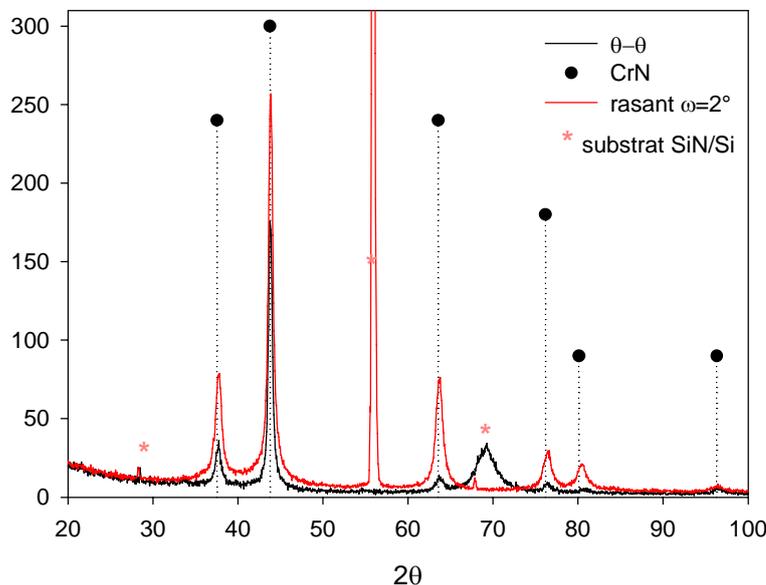


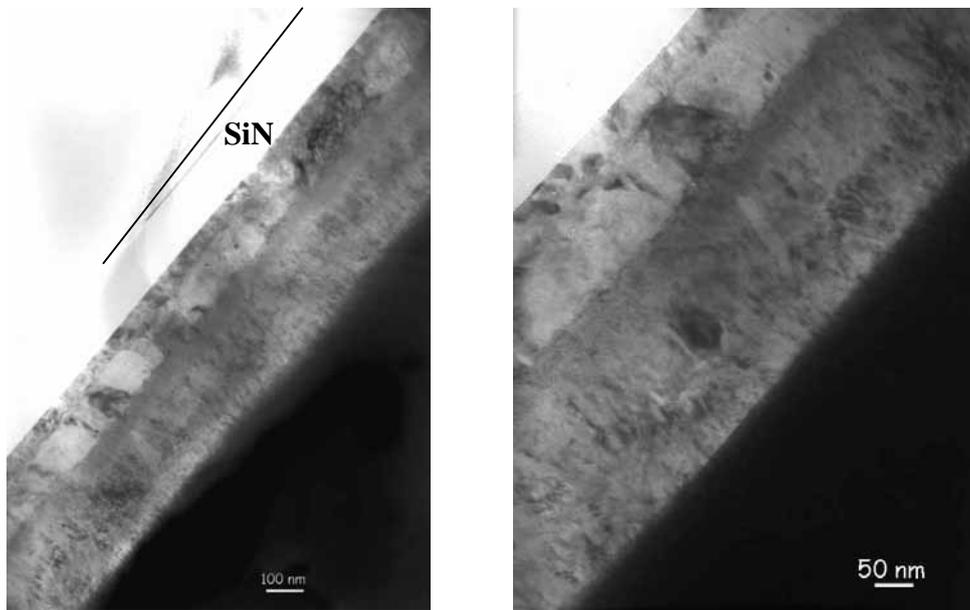
Figure V.27 : Diagrammes DRX en configuration symétrique (en noir) et en configuration rasante (en rouge) d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm sur substrat SiN/Si

2.2.4. Analyses EPMA

L'analyse EPMA d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm, constituée de 10 couches donne une composition globale de $\text{Cr}_{0,62}\text{C}_{0,19}\text{N}_{0,16}\text{O}_{0,03}$, quelque soit la nature du substrat (SiN/Si et acier SS304L). Cette composition est représentative d'un carbonitride de chrome, mais pas forcément de l'ensemble du revêtement. En effet, lorsque les bipériodes diminuent, les compositions EPMA sont de type nitrure de chrome, avec de très faibles contaminations en carbone et oxygène. Pour exemple, les analyses EPMA d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm (40 couches empilées) donnent une composition globale de $\text{Cr}_{0,48}\text{N}_{0,37}\text{C}_{0,07}\text{O}_{0,08}$. Des phénomènes d'absorption de la réponse du carbone des couches Cr-C doivent se produire. Une tentative de modélisation de la réponse d'un empilement multicouche CrN/Cr-C à l'aide du logiciel Stratagem n'a mené à rien, puisque l'élément chrome est toujours présent dans les couches successives. L'objectif de cette tentative était de vérifier si la composition globale correspondait bien à la moyenne des compositions des couches individuelles pondérées de leur épaisseur.

2.2.5. Microscopie électronique en transmission

Une section transverse d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C avec $\lambda=100$ nm a été observée en transmission. L'amincissement sur substrat SiN/Si n'a permis de visualiser en MET que les 4 premières couches de l'empilement (20 au total) (Figure V.28).



*Figure V.28 : Sections transverses d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C
 $\lambda=100$ nm sur substrat SiN/Si*

Le diaphragme utilisé est de diamètre 250 nm. Les clichés de diffraction sont réalisés suivant l'axe qui donne le plus de contraste aux grains choisis pour la diffraction (et non comme de la diffraction pure en recherchant les lignes de Kikuchi et leur convergence en un axe de zone). Le maximum de contraste signifie que l'orientation sous le faisceau est proche de celle d'un axe de zone.

Les couches Cr-C et CrN se distinguent nettement par leur différence de morphologie. La couche Cr-C, quasi-amorphe d'après sa réponse en DRX, ne cristallise pas sous le faisceau. Aucune transformation de l'empilement sous l'effet du faisceau ne s'est produite d'ailleurs. La première couche Cr-C est constituée de petites cristallites de taille 10-20 nm, orientés dans toutes les directions (Figure V.29).

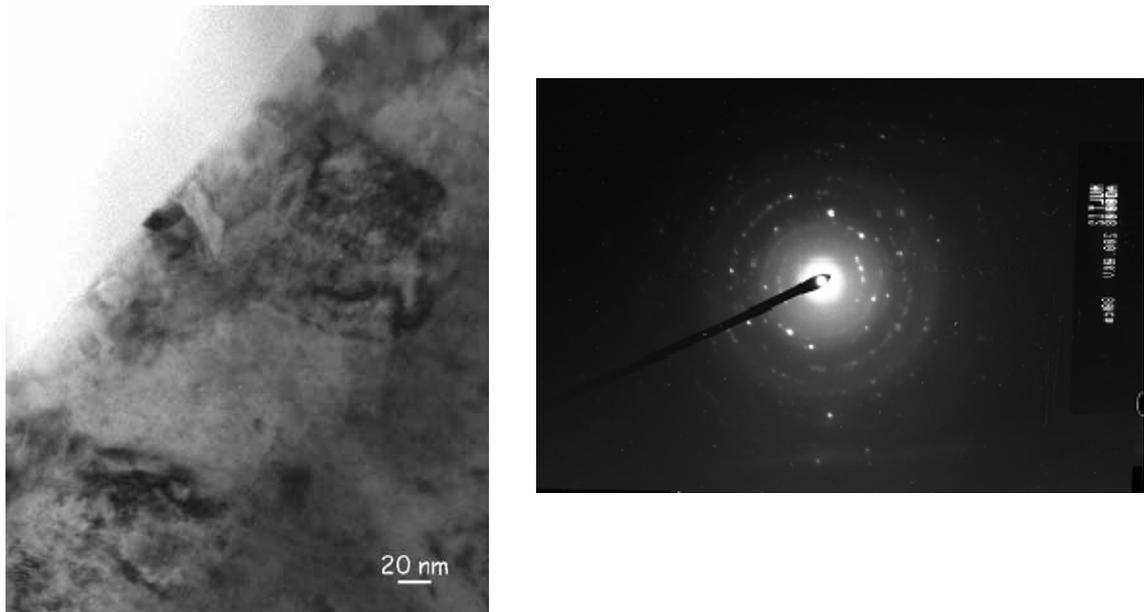


Figure V.29 : Image MET du début de l'empilement montrant la première couche Cr-C constituée de grains fins et cliché de diffraction associé

Les clichés de diffraction de la première couche Cr-C (épaisseur 30 nm au MET) présentent des petits points orientés dans tous les sens, dû à ce désordre dans l'orientation des cristallites, ainsi que des anneaux. Il est très difficile de réaliser des clichés de diffraction de ces petites cristallites, en raison de la taille du diaphragme de sélection d'aire utilisé. Le cliché de diffraction de la Figure V.29 comporte probablement la réponse de la couche CrN suivante (anneaux concentriques caractéristiques des distances interréticulaires du CrN cfc, voir Figure V.31), ainsi que des taches de diffraction. Des clichés de diffraction plus sélectifs seraient réalisables par nanodiffraction à l'aide d'un faisceau très fin (« nanobeam ») pour éviter la superposition des réponses en diffraction des couches adjacentes. De gros grains équiaxes, de taille 90 nm, sont visibles seulement dans la deuxième couche de l'empilement (Figure V.30). Les clichés de diffraction correspondant sont caractéristiques du Cr_2O_3 . Ce qui n'est pas surprenant puisque du Cr_2O_3 cristallisé a été mis en évidence sur les diagrammes DRX de ce revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm, pour lequel une large sous couche oxydée, englobant les premières couches, est visible sur les profils SIMS (Figure V.23). Le cliché de diffraction de la Figure V.29 doit donc comporter à la fois la réponse du CrN (ou Cr-C) sous forme d'anneaux, mais aussi celle du Cr_2O_3 .

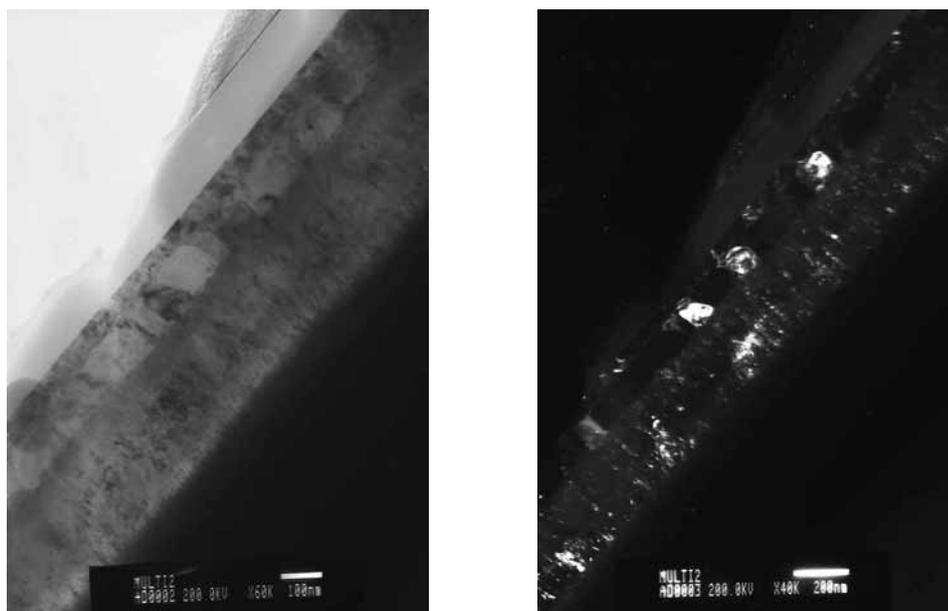


Figure V.30 : Images MET en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) mettant en évidence la deuxième couche constituée de gros cristallites de Cr_2O_3

La quatrième couche de l'empilement qui est à nouveau CrN dans l'empilement n'a pas le même aspect que la deuxième couche. Des gros grains sont tout de même visibles, mais cette deuxième couche CrN semble plus finement cristallisée et désordonnée que la première (Figure V.31). Le cliché de diffraction associé montre des anneaux de diffraction concentriques qui correspondent aux distances interréticulaires du CrN cfc, à savoir 2,42 Å ($d_{111} = 2,394$ Å), 2,05 Å ($d_{200} = 2,068$ Å) et 1,45 Å ($d_{022} = 1,463$ Å). Les distances interréticulaires théoriques sont données entre parenthèses suivant la fiche JCPDS n° 11065. Les taches de diffraction correspondant à Cr_2O_3 ne sont plus visibles, ce qui montre bien que seules les toutes premières couches sont oxydées.

La présence d'un empilement multicouche est vérifiée, du moins pour les quatre premières couches transparentes en section transverse. La nature de la première couche est ambiguë, car elle peut comporter à la fois des carbures de chrome amorphes ou métastables cfc, mais aussi du Cr_2O_3 , compte tenu de la présence d'une large interface oxydée mise en évidence par SIMS.

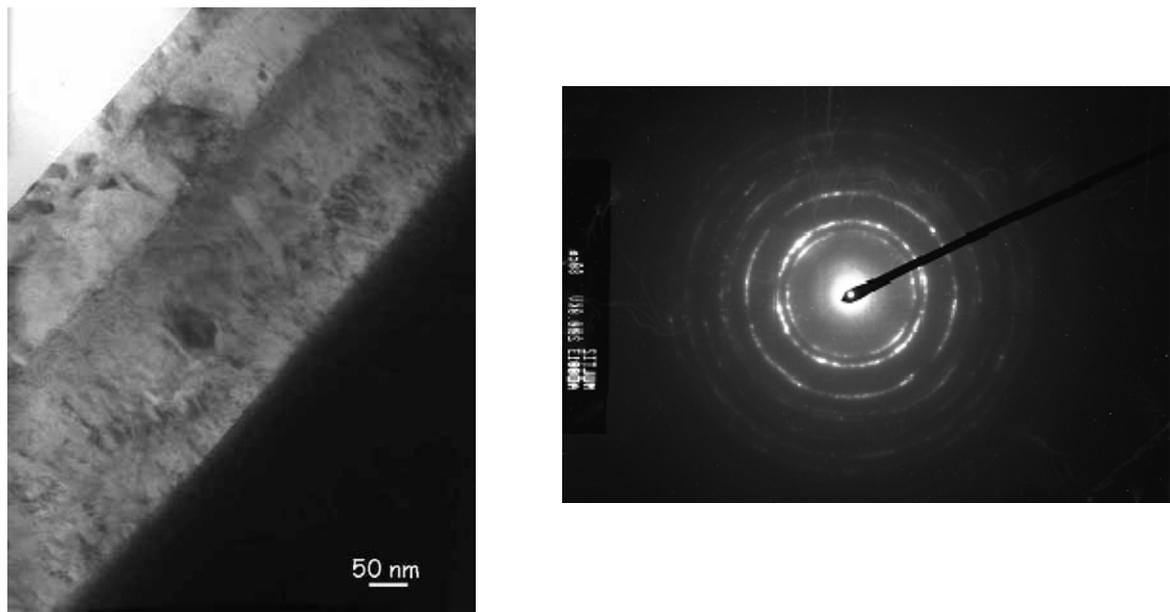


Figure V.31 : Image MET du début de l'empilement montrant la quatrième couche CrN où un grain est contrasté, et cliché de diffraction associé (à droite)

Plus loin dans l'empilement, dans la quatrième couche, les clichés de diffraction ne comporte que des anneaux bien formés et caractéristiques d'une structure cfc type CrN. Les clichés de diffraction ne sont cependant pas assez clairs pour séparer la réponse des couches Cr-C et CrN. Les paramètres de maille étant très proches entre cfc CrN (0,4140 nm) et cfc CrC_{1-x} (0,412 nm), les réponses en diffraction ne seront pas discernables.

Compte tenu de la difficulté d'amincir l'échantillon, seules les premières couches à l'interface du substrat SiN/Si ont pu être examinées en transmission. D'après le profil SIMS associé à cet empilement, ces quatre premières couches ne sont pas les plus représentatives de l'empilement. D'autres sections transverses seraient à réaliser, de manière à examiner les couches plus proches de la surface, qui sont vraiment représentatives de la nanostructuration du revêtement.

2.3. Stabilité thermique

Une bonne stabilité thermique des revêtements est requise pour des applications de protection en métallurgie. Trois échantillons multicouches déposés sur substrat SiN/Si ont subi un recuit à 700°C sous pression atmosphérique d'azote en flux continu d'azote pendant quatre heures. Les revêtements ayant été recuit dans ces conditions sont

- Cr-C/CrN de bipériode 500 nm (4 couches)
- Cr-C/CrN de bipériode 200 nm (10 couches)
- CrN/Cr-C de bipériode 50 nm (40 couches)

Après une heure de recuit, l'aspect de la surface des dépôts a rapidement changé d'aspect pour devenir coloré (gris métallique miroir avant recuit). Après recuit, lors du refroidissement pourtant lent, les dépôts se sont écaillés sur substrat SiN/Si. Cela n'est pas surprenant compte tenu des états de contraintes internes des revêtements en question sur substrat acier (voir Chapitre VI).

Les profils SIMS des revêtements multicouches recuits dans les conditions énoncées précédemment sont identiques aux profils SIMS avant recuit, à une différence près : l'extrême surface des revêtements est oxydée, ce qui explique l'aspect coloré des échantillons après recuit. A part en extrême surface, même pour des bipériodes courtes (50 nm), les interfaces sont stables jusqu'à 700°C sous atmosphère inerte. Il semblerait que les oscillations des signaux traduisant le passage d'une couche à l'autre du signal de l'azote soient moins prononcées, d'autant plus qu'on approche de la surface et que la bipériode de l'empilement est courte (Figure V.32). Cela pourrait traduire une interdiffusion entre les couches

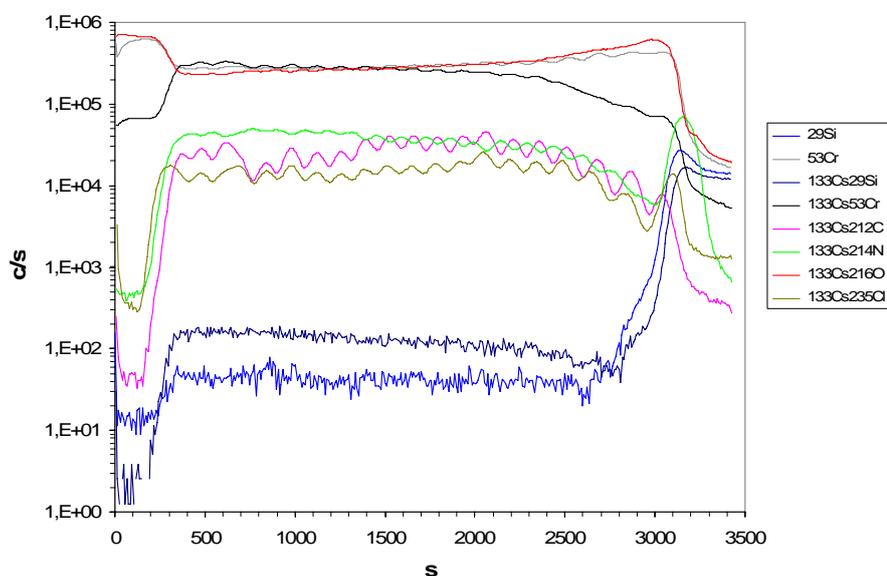


Figure V.32 : Profil SIMS d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm (40 couches) sur substrat SiN/Si ayant subi un recuit de 4 heures à 700°C sous flux d'azote.

Les diagrammes de diffraction des rayons RX des échantillons multicouches recuits montrent toujours la présence de la phase cfc CrN, ainsi que des traces de Cr₂O₃. La largeur à mi hauteur des pics de diffraction de la phase CrN sont rigoureusement identique, la structure étant toujours nanocristalline. Pour le revêtement Cr-C/CrN de bipériode 500 nm et

Chapitre V : Revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N par DLI-MOCVD

comprenant 4 couches, la phase orthorhombique $\text{Cr}_3\text{C}_{1,5}\text{N}_{0,5}$ (fiche JCPDS 420852) est clairement présente après recuit d'après les diagrammes DRX.. Pour les empilements comprenant 10 et 40 couches, cette phase n'est pas repérée aussi nettement sur les diagrammes de diffraction après recuit mais il semblerait que le niveau de bruit de fond autour du pic (200) de la phase CrN cfc diminue et que la base du pic s'affine. C'est justement dans cette zone que se situent les pics associés à la phase $\text{Cr}_3\text{C}_{1,5}\text{N}_{0,5}$. (Figure V.33).

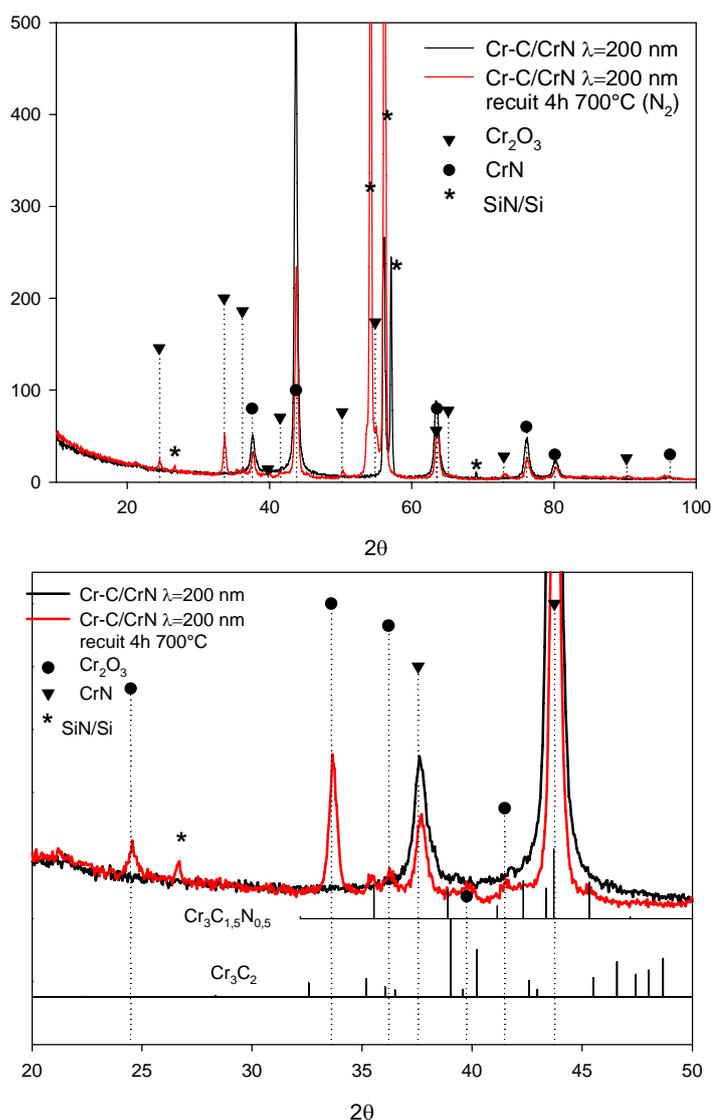


Figure V.33 : Diagramme DRX en incidence rasante (2°) du revêtement Cr-C/CrN $\lambda=200$ nm et recuits sur silicium nitruré (général en haut, et zoom de la région 20-50° en bas)

La présence de cette phase carbonitride après recuit est bien le signe d'une interdiffusion entre les couches CrN et Cr-C pendant le traitement thermique.

Chapitre VI :

Fonctionnalités des revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N

1 Introduction

L'étude préliminaire des propriétés mécaniques, de la tenue à l'usure et à la corrosion est importante, compte tenu de l'application potentielle des monocouches et multicouches à base de chrome obtenues par DLI-MOCVD en tant que revêtements métallurgiques de protection. Dans ce chapitre sont présentées des propriétés mécaniques préliminaires (dureté H et module d'Young E) déduites de tests de nanoindentation, et des propriétés d'adhérence déduites de tests de rayure (scratch test), corrélées aux états de contraintes internes. Des tests de frottement pion disque vont permettre d'apprécier la tenue et la résistance à l'usure de revêtements représentatifs monocouches et multicouches. Des essais préliminaires de corrosion NaCl vont permettre également d'apprécier la tenue à la corrosion des aciers inox SS304L revêtus de monocouches de Cr(C), Cr-C et CrN.

2 Duretés, modules d'Young et états de contraintes

2.1. Résultats

Les revêtements monocouches Cr-C, CrN et Cr(C) ont été testés en nanoindentation, ainsi que les revêtements multicouches CrN/Cr-C de bipériode visée 200, 100 et 50 nm. Les duretés et les modules d'Young, déduits des tests de nanoindentation, sont présentés dans le Tableau VI.1, ainsi que les valeurs de contraintes internes déduites par la méthode de la flèche sur des éprouvettes polies miroir d'acier SS304L (épaisseur du revêtement correspondant entre parenthèses dans le Tableau VI.1 si différente de celle de l'échantillon testé en nanoindentation). Sont également indiquées dans le Tableau VI.1 les valeurs calculées de résilience H/E et du rapport H^3/E^2 . Ces critères permettent d'évaluer la durabilité des revêtements. La dureté est souvent le critère principal définissant la résistance à l'usure. Mais le module d'Young a son importance. Selon Leyland et coll, un rapport H/E élevé (traduisant la résistance élastique à la rupture ou indice de plasticité), associé à une dureté élevée et à un module d'Young E proche du substrat, est un excellent critère de durabilité pour un revêtement métallurgique [188]. Pour des valeurs H^3/E^2 élevées, des applications mécaniques sous fortes charges peuvent être envisagées. Ce rapport caractérise le comportement élastique du matériau et il est proportionnel à la charge nécessaire à l'initiation de la déformation plastique. Lorsque le rapport H^3/E^2 est élevé, le revêtement est résistant à la pénétration sous

charge.

Tableau VI.1 : Caractéristiques mécaniques des dépôts monocouches et multicouches élaborés par DLI-MOCVD à 500°C et sous pression atmosphérique (les incertitudes sont indiquées entre parenthèses)

Revêtements	Epaisseur (µm)	H (GPa)	E (GPa)	σ_{int} (GPa)	H/E	H ³ /E ²
Acier SS304L nu	-	6,9 (±0,5)	222 (±15)	-	3,1.10 ⁻²	6,7.10 ⁻³
Cr-C (essai 28)	0,9	13,7	250	-0,8 (±0,1) : 1,2 µm -0,6 (±0,1) : 0,9 µm	5,5.10 ⁻²	4,1.10 ⁻²
CrN	0,25	23,1 (±1,5)	294 (±14)	nd	7,9.10 ⁻²	1,4.10 ⁻¹
	1,7	14,8 (±3,8)	281 (±83)	-2,0 (±0,1) : 1,2 µm -1,6 (±0,3) : 0,6 µm	5,3.10 ⁻²	4,1.10 ⁻²
Cr(C)	0,45	17 (±2,5)	270 (±35)	-1,3 : 1,5 µm	6,3.10 ⁻²	6,7.10 ⁻²
CrN/Cr-C Λ = 200 nm 10 couches	1,1	18,7 (±5,7)	225 (±60)	-1,9	8,3.10 ⁻²	1,3.10 ⁻¹
CrN/Cr-C Λ = 100 nm 20 couches	0,85	25	280	nd	9.10 ⁻²	2.10 ⁻¹
CrN/Cr-C Λ = 50 nm 40 couches	1	24,1 (±1,2)	303 (±10)	-2	8,0.10 ⁻²	1,5.10 ⁻¹
CrN/Cr-C ^(*) Λ = 50 nm 40 couches	1	19,1 (±5,6)	343 (±106)	nd	6,1.10 ⁻²	6,9.10 ⁻²

nd : non déterminé

(*) échantillon élaboré lors d'essais préliminaires avant optimisation du contrôle de la phase gazeuse (interfaces moins abruptes)

De manière générale, quelques soient la nature et l' agencement des revêtements sous forme de mono ou multicouche, leurs duretés sont largement supérieures à la dureté caractéristique du chrome électrolytique (8 à 12 GPa après recuit), qui est ici considéré

comme revêtement de référence compte tenu de sa large utilisation.

L'état de contraintes internes des revêtements DLI-MOCVD déposés à 500°C est légèrement compressif, ce qui peut induire un bon comportement en adhérence. Cela est généralement observé pour des états de contraintes internes compressifs. Des valeurs de contraintes internes très importantes sont souvent liées à d'excellentes duretés mais un compromis doit être trouvé car des contraintes trop importantes peuvent entraîner une mauvaise adhérence du revêtement sur le substrat. Les calculs de contraintes thermiques donnent des valeurs très proches, mais légèrement inférieures aux valeurs de contraintes internes macroscopiques déterminées expérimentalement. Ce qui signifie que l'état de contraintes observé dans les revêtements élaborés à 500°C par DLI-MOCVD est essentiellement dû à l'effet thermoélastique. Des contraintes intrinsèques de nature compressives contribuent minoritairement à l'état de contraintes global.

2.2. Revêtements monocouches

Concernant les revêtements monocouches Cr-C quasi amorphes et de stoechiométrie Cr : C = 7 : 3 obtenus par DLI-MOCVD à 500°C, l'obtention de résultats exploitables a été difficile compte tenu des fortes rugosités de surface ($R_a > 100$ nm). Cependant, la valeur de dureté d'un échantillon SS304L revêtu de Cr-C, qui a pu être exploité en nanoindentation, est quasi similaire à celles déterminées sur des revêtements de Cr_7C_3 amorphes obtenus par MOCVD sous pression atmosphérique (essai CO2-6 : 15,2 GPa, Chapitre II, section 2.3.4), inférieure elle-même à la dureté d'un revêtement Cr-C amorphe obtenu par MOCVD sous pression réduite (essai CO2-3 : 17 GPa).

Les revêtements Cr-C DLI-MOCVD présentent une dureté et un module d'Young plus faibles que les autres revêtements monocouches CrN et Cr(C) testés, bien qu'ils semblent présenter une grande compacité observée sur les clichés MEB (Figure VI.2).

Les faibles caractéristiques mécaniques peuvent être expliquées par une forte rugosité de surface des revêtements, ce qui entraîne de grandes incertitudes sur les mesures par nanoindentation. Elles peuvent être également expliquées par le caractère amorphe des couches. Il est en effet courant d'obtenir de plus faibles duretés et modules d'Young pour des revêtements amorphes, comparés à ceux obtenus par le même procédé de dépôt avec une même composition chimique mais de structure cristallisée.

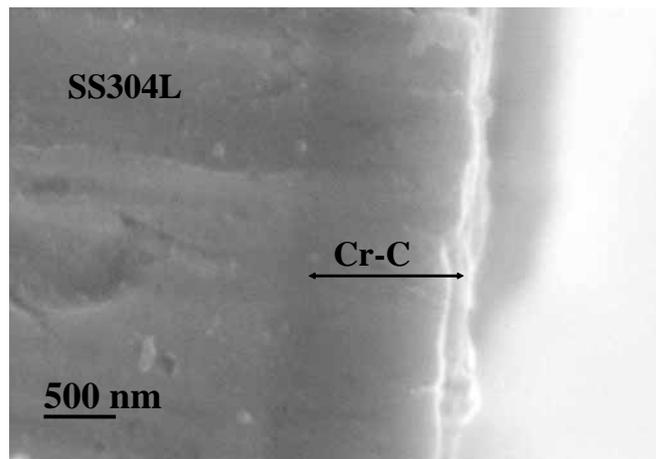


Figure VI.2 : Cliché MEB en coupe d'un revêtement Cr-C (conditions essai 27) sur une éprouvette d'acier SS304L polie sur sa tranche

Les revêtements monocouches CrN obtenus par DLI-MOCVD présentent des duretés très intéressantes, notamment pour de faibles épaisseurs. Ces duretés sont du même ordre de grandeur que celles des revêtements CrN obtenus par PVD ou MOCVD sous pression réduite. Lorsque l'épaisseur des revêtements CrN est plus importante, la dureté et le module d'Young correspondants diminuent. Cela peut être expliqué par la morphologie de surface particulière observée pour des revêtements d'épaisseur au dessus du micron. Les modules d'Young obtenus sont caractéristiques de revêtements céramiques, quelque soit l'épaisseur du revêtement. La détermination des contraintes macroscopiques pour deux épaisseurs différentes montre que l'état de contraintes compressives augmente avec l'épaisseur. Ce qui signifie que la contribution des contraintes intrinsèques augmente avec l'épaisseur du revêtement CrN DLI-MOCVD.

Les revêtements Cr(C) obtenus sur acier SS304L à 500°C par DLI-MOCVD à pression atmosphérique présentent également une dureté intéressante de l'ordre de 17 GPa, largement supérieure à celle du chrome massif (6 GPa) et un module d'Young de 270 GPa proche de celui du chrome massif (285 GPa). Il est intéressant de remarquer que la dureté de ces couches de chrome sursaturé en carbone est du même ordre de grandeur que celle des revêtements obtenus précédemment au laboratoire CIRIMAT par MOCVD sous pression réduite, mais légèrement inférieure aux duretés observées pour les revêtements de chrome sursaturés en éléments métalloïdes obtenus par PVD.

Les valeurs calculées de la résilience (H/E) et du rapport H^3/E^2 restent dans le même ordre de grandeur pour les revêtements Cr-C, CrN et Cr(C) monocouches obtenus par DLI-MOCVD. Des valeurs plus importantes sont obtenues pour les revêtements CrN de faible épaisseur (quelques centaines de nanomètres).

2.3. Revêtements multicouches CrN/Cr-C

Les duretés des revêtements multicouches CrN/Cr-C testés en nanoindentation sur substrat acier SS304L sont supérieures à celles des revêtements monocouches Cr-C et CrN pris séparément et pour une épaisseur de même ordre. Ce qui signifie que l'empilement de couches CrN et Cr-C produit un effet composite bénéfique en tout cas sur les propriétés de dureté. Cela entraîne évidemment une légère augmentation des valeurs de résilience et du rapport H^3/E^2 pour les revêtements multicouches CrN/Cr-C, par rapport aux revêtements monocouches.

Les revêtements multicouches présentent des duretés élevées, de 20 GPa pour le revêtement CrN/Cr-C de bipériode 200 nm, 25 GPa pour une bipériode de 100 nm et 24 GPa pour le revêtement de bipériode 50 nm. Il semblerait donc que la diminution de la bipériode de 200 nm à 100 nm permettrait d'augmenter dans une certaine mesure la dureté des revêtements multicouches CrN/Cr-C. En revanche, les modules d'Young des deux revêtements multicouches testés restent dans le même ordre de grandeur que CrN en monocouche (aux incertitudes près). Ce qui se traduit par une augmentation de la résilience (H/E) et du rapport H^3/E^2 , et donc une possible amélioration de la durabilité des revêtements multicouches en diminuant la bipériode. Il faut cependant relativiser cette dernière remarque car des échantillons, en plus grand nombre et de bipériode plus faible seraient nécessaires à la validation ou non de cette hypothèse. En revanche, aucune variation remarquable de l'état de contraintes n'est observée en fonction de la bipériode de l'empilement multicouche.

Aucun saut remarquable de dureté n'est observé, compte tenu des valeurs importantes de bipériode testées dans cette étude. Il est cependant intéressant de remarquer que les duretés obtenues pour les revêtements DLI-MOCVD, obtenus sous pression atmosphérique, de bipériode supérieure à 50 nm et sans optimisation de la nanostructuration, sont déjà supérieures à celles des revêtements multicouches à base de chrome obtenus par PVD dans les travaux de Esteve et coll. Ces auteurs avaient d'ailleurs observé un saut de dureté à 21 GPa pour des revêtements superréseaux CrN/Cr-C de bipériode 5 nm obtenus par PVD à 300°C.

3 Tests de rayure

Différents échantillons caractéristiques des revêtements monocouches Cr-C, CrN et Cr(C), ainsi que des revêtements multicouches CrN/CrC sur acier SS304L poli miroir ont été rayés suivant les conditions à l'Annexe 1. Les principales caractéristiques des échantillons, ainsi que les charges critiques associés sont résumées dans le Tableau VI.3.

Tableau VI.3 : Résultats des tests de rayure sur différents échantillons SS304L revêtus de monocouches et multicouches élaborés par DLI-MOCVD à 500°C et sous pression atmosphérique

Nature	Essai n°	Epaisseur (µm)	Lc _{fiss} (N)	Lc _{écaill} (N)	Lc _{up} (N)
Cr-C (toluène)	24	1	3,1	10,4	31,2
	27	0,45	1,7	-	36
	28	0,95	1	10,2	16,1
Cr-C (cyclohexane)	29	0,8	1,4	7,1	15,5
Cr(C) (toluène)	33	0,55	1,6	8,8	17,4
	33	0,2	3,2	14,1	21
CrN	36	0,2	2,2	5,9	16,6
	38	1,7	1,4	7,3	17,7
CrN/Cr-C λ=200 nm 10 couches	-	1,2	2,7	11,8	14,9
Cr-C/CrN λ=200 nm 10 couches	-	1,1	1,3	3,3	15
CrN/Cr-C λ=100 nm 20 couches	-	0,9	1,3	4,8	14,2

3.1. Revêtements monocouches Cr-C

Tous les échantillons SS304L revêtus d'un revêtement monocouche Cr-C présentent un mode de rupture identique qui peut être qualifié de mixte cohésif-adhésif.

Pour l'échantillon d'acier SS304L revêtu d'un revêtement monocouche Cr-C réalisé dans les conditions de l'essai 24, des fissurations apparaissent dès les plus faibles charges, ce qui correspond à la détection d'émission acoustique sous forme de pics de faible intensité

dès le début du test. Ces fissurations sont difficiles à mettre en évidence par observation optique, compte tenu de la morphologie très accidentée de l'échantillon, mise en évidence à la Figure V.3 et due à une évaporation flash insuffisante. Les observations MEB en électrons rétrodiffusés permettent de bien mettre en évidence ces fissurations en chevrons en avant de l'indenteur se produisant à faible charge lors du test de rayure (Figure VI.4)

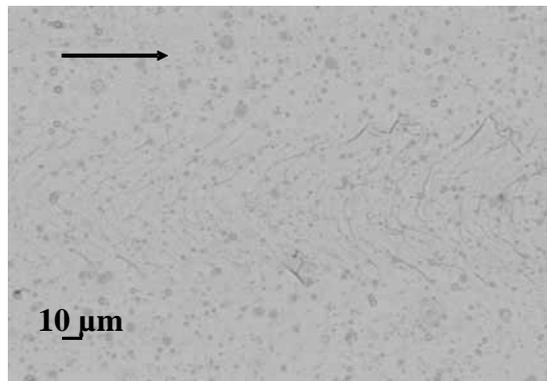


Figure VI.4 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés de la rayure du revêtement Cr-C (essai 24) à faible charge, révélant des fissurations en chevron.

Les fissures ne se propagent pas hors de la trace, mais se rejoignent pour former un réseau de fissuration plus dense dans la trace lorsque la charge normale appliquée à l'indenteur augmente. Des détachements partiels à l'interface sont ensuite observés à 10,4 N ($L_{c\text{écaill}}$) (Figure VI.5).

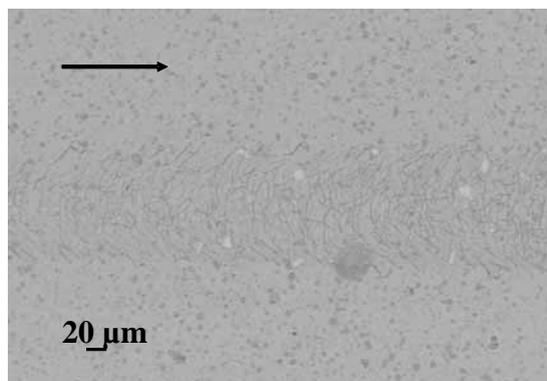


Figure VI.5 : Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) de la rayure du revêtement Cr-C (essai 24) révélant les premiers écaillages interfaciaux ($L_{c\text{écaill}}=10,4N$)

L'émission acoustique est toujours détectée sous forme de pics mais leur intensité augmente dès les faibles charges appliquées. Les premières fissurations observées traduisent un relâchement des contraintes induites sous l'avancée de l'indenteur. Ces fissurations sont caractéristiques d'échantillons ductiles. Les écaillages interfaciaux permettent de relâcher ce taux de contraintes trop élevé et se produisent pour minimiser l'énergie emmagasinée sous

l'avancée de l'indenteur.

Ces écaillages interfaciaux sont très peu nombreux, de faible taille et se produisent dans les traces et sur ses bords, puis au fur à et mesure, ils deviennent de plus en plus importants. L'émission acoustique atteint alors un plateau (24,2 N), puis diminue, ce qui traduit la mise à nu du substrat ($L_{c_{up}} = 31,2N$).

Les échantillons d'acier SS304L revêtus des revêtements monocouches Cr-C, réalisés dans les conditions des essais 27 et 28, présentent un mode de rupture mixte cohésif-adhésif mais ne présentent pas du tout le même comportement. Cette différence de comportement est sûrement liée au changement des conditions de dépôt pour améliorer l'évaporation flash. Dès les faibles charges, l'émission acoustique est détectée sous forme de pics peu nombreux mais de forte intensité, puis elle atteint un plateau rapidement ($L_{C_{fiss}} = 1-2 N$). Les observations MEB révèlent dès les faibles charges un réseau de fissuration dans la trace, qui s'intensifie sous l'avancée de l'indenteur (Figure VI.6). Ce réseau de fissures doit probablement se créer sous l'avancée de l'indenteur, avec détachement partiel de débris et leur encastrément dans la trace, ce qui caractérise un revêtement moyennement adhérent.

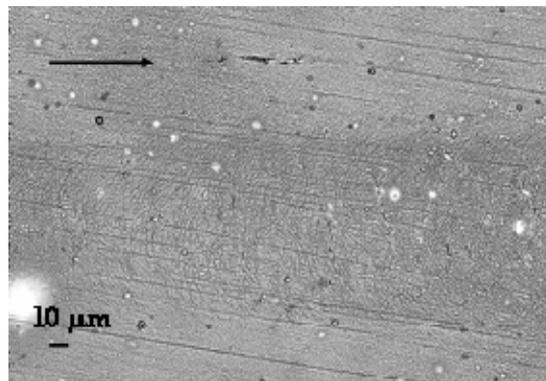
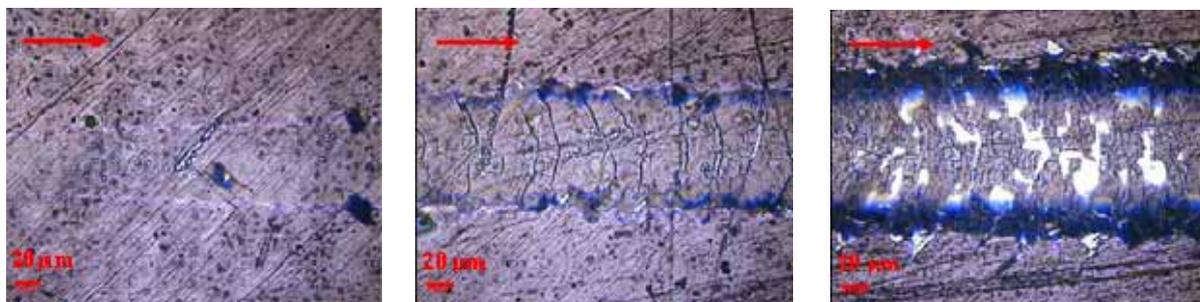


Figure VI.6 : Cliché MEB (électrons rétrodiffusés) de la rayure du revêtement Cr-C (essai 27) révélant la forte densification du réseau de fissures dans la trace ($L = 7 N$)

Les premiers écaillages interfaciaux sont observés dans la trace pour des charges normales comprises entre 7 et 10 N ($L_{c_{écaill}}$). Ces écaillages prennent de l'ampleur pour un revêtement plus épais (essai 28, 0,95 μm).

L'échantillon d'acier SS304L revêtu d'un revêtements monocouche Cr-C, réalisés dans les conditions de l'essai 29, avec comme solvant le cyclohexane, présente un comportement différent en scratch test. L'allure de l'émission acoustique est similaire aux deux exemples précédents. Des fissures en forme de chevron apparaissent aux bords de la

trace dès les faibles charges ($L_{c_{fiss}} = 1,4$ N), correspondant aux premiers pics d'énergie acoustique enregistrés. Des fissurations en avant de l'indenteur apparaissent ($L = 5,5$ N), puis des écaillages interfaciaux relativement importants se produisent aux bords du sillon dans le prolongement des fissures et en avant des fissures dans la trace ($L_{c_{fiss}} = 7,1$ N) (Figure VI.7).



$L = 2,4$ N

$L_{c_{écaill}} = 7,4$ N

$L_{c_{up}} = 15,5$ N

Figure VI.7 : Vue générale de la rayure du revêtement DLI-MOCVD Cr-C avec comme solvant le cyclohexane (essai 29) en imagerie optique

Les observations MEB en coupe de ce revêtement ont révélé une couche très dense mais très rugueuse, compte tenu de la présence de nombreuses excroissances en surface (Figure V.7). D'après les modes de rupture définis par Burnett et Rickerby (voir Annexe 1), les fissurations avant observées pour le film obtenu à partir d'une solution de BBC dans le cyclohexane (essai 29) sont caractéristiques d'une bonne adhérence.

3.2. Revêtements monocouches Cr(C)

Deux échantillons d'acier SS304L polis miroirs revêtus de monocouches Cr(C) de deux épaisseurs différentes suivant les conditions de dépôt de l'essai 33 ($0,55$ μm et $0,2$ μm).

Concernant le revêtement Cr(C) d'épaisseur $0,55$ μm , des pics d'émission acoustique de faible intensité sont détectés dès les faibles charges, correspondant optiquement à des fissures en forme de chevron. Des écaillages, sans mise à nu apparente du substrat, se produisent pour une charge de 3 N en bord de la trace à l'émergence des fissures. Des fissures avant (similaires à celles observées pour le revêtement Cr-C avec comme solvant le cyclohexane) apparaissent pour une charge de $4,7$ N. Le réseau de fissure s'intensifie et les premiers écaillages interfaciaux apparaissent pour $L_{c_{écaill}} = 8,8$ N, jusqu'à la mise à nu du substrat ($L_{c_{up}} = 17,4$ N). Une vue globale de la trace en imagerie optique est présentée à la

Figure VI.8.

Le même comportement est observé en imagerie optique pour le revêtement Cr(C) de plus faible épaisseur ($0,2 \mu\text{m}$), avec des charges critiques supérieures.

Ce comportement en scratch test est caractéristique d'un revêtement adhérent, notamment pour de faibles épaisseurs.

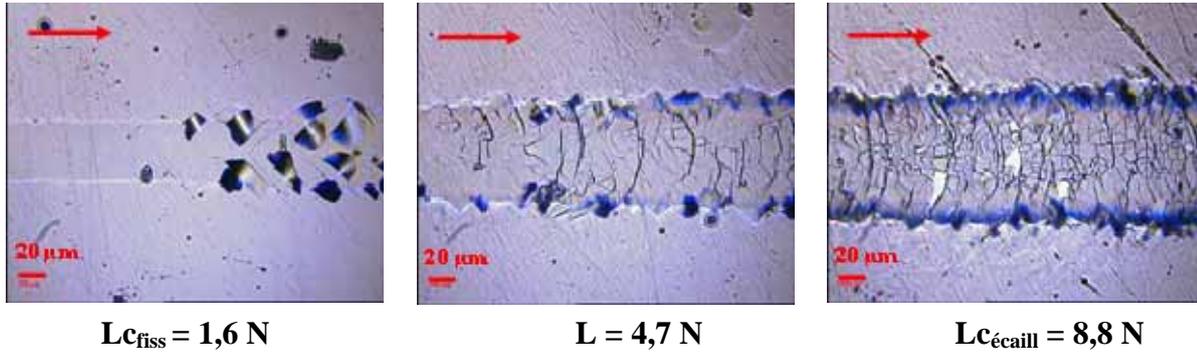


Figure VI.8 : Vue générale en imagerie optique de la rayure du revêtement DLI-MOCVD Cr(C) (essai 33, $0,55 \mu\text{m}$)

3.3. Revêtements monocouches CrN

Le revêtement CrN DLI-MOCVD de faible épaisseur (200 nm) présente le même comportement en scratch test que les revêtements Cr(C), à savoir des fissurations en chevron au bord de la trace dès les faibles charges ($L_{c_{fiss}} = 2,2 \text{ N}$), une densification de la fissuration dans la trace sous l'avancée de l'indenteur, avec incrustation des débris dans la trace. Les premiers écaillages interfaciaux apparaissent à $L_{c_{écaill}} = 5,9 \text{ N}$. Des fissurations en avant de l'indenteur ne sont pas visibles dans ce cas.

Pour une épaisseur plus importante ($1,7 \mu\text{m}$, essai 38), des pics d'émission acoustique de forte intensité sont détectés dès les faibles charges, correspondant à des fissures en chevron le long de la trace (Figure VI.9). Puis l'émission acoustique atteint un plateau, correspondant à des fissures et des écaillages interfaciaux importants et périodiques jusqu'à $15\text{-}20 \text{ N}$ ($L_{c_{up}}$) (Figure VI.10). Le cliché MEB en électrons rétrodiffusés montrent bien la densification de la fissuration dans la trace.

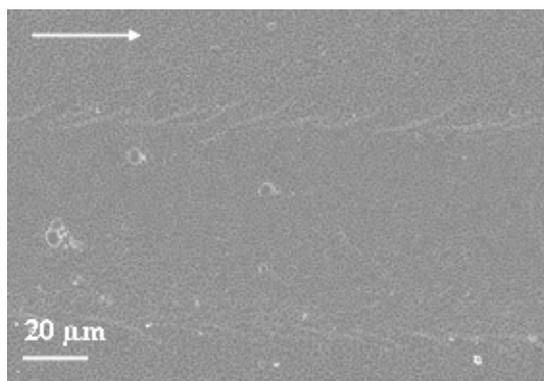


Figure VI.9 : Image MEB (électrons secondaires) de la trace du revêtement DLI-MOCVD CrN (essai 38, 1,7 μm) montrant les premières fissurations le long de la trace ($L_{c_{fiss}}=2,2 N$)

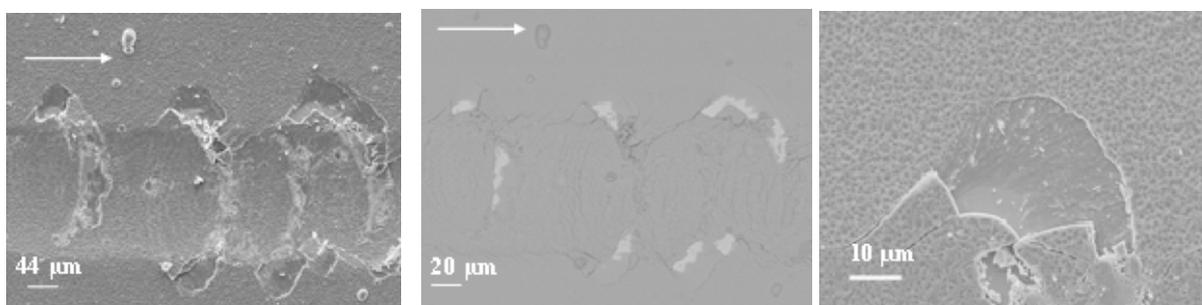


Figure VI.10 : Vue générale de la trace d'un revêtement CrN DLI-MOCVD (essai 38) à $L_{c_{écaill}}$ en imagerie MEB (gauche : électrons secondaires, milieu : électrons rétrodiffusés) et détail d'un écaillage au bord de la trace (droite : électrons secondaires).

3.4. Revêtements multicouches CrN/Cr-C

Lors des tests de rayure du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm, l'émission acoustique enregistrée semble révéler la présence d'interfaces entre les couches (Figure VI.11), traduites par les changements abrupts et périodique d'intensité. Les premiers écaillages à l'interface apparaissent pour des charges élevées ($L_{c_{écaill}} = 11,8 N$ en moyenne). La rupture sous l'avancée de l'indenteur se produirait par délamination successive des couches. Le mode de rupture associé est mixte cohésif/adhésif.

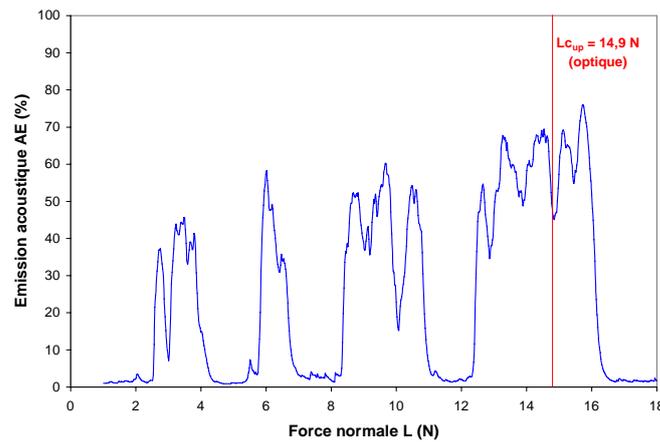


Figure VI.11 : Emission acoustique lors du test de rayure du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm sur acier SS304L

Pour le revêtement multicouche de bipériode 200 nm avec inversement de l'empilement et commençant par une couche de CrN, le comportement en scratch test est différent de celui observé pour le revêtement précédent commençant par une couche de Cr-C. Les traces observées par microscopie optique sont similaires à celles des revêtements CrN d'épaisseur importante, sauf que les écaillages interfaciaux sont de moins grande ampleur (Figure VI.12). L'allure de l'émission acoustique est également similaire à celle de la rayure d'un revêtement CrN, à savoir quelques pics de forte intensité aux faibles charges ($L_{c_{fiss}}$) correspondant à des fissures en chevron le long de la trace, puis atteinte d'un plateau correspondant à la rupture à 2,4 N et à la fissuration périodiques dans la trace, jusqu'à 15 N en moyenne ($L_{c_{up}}$).

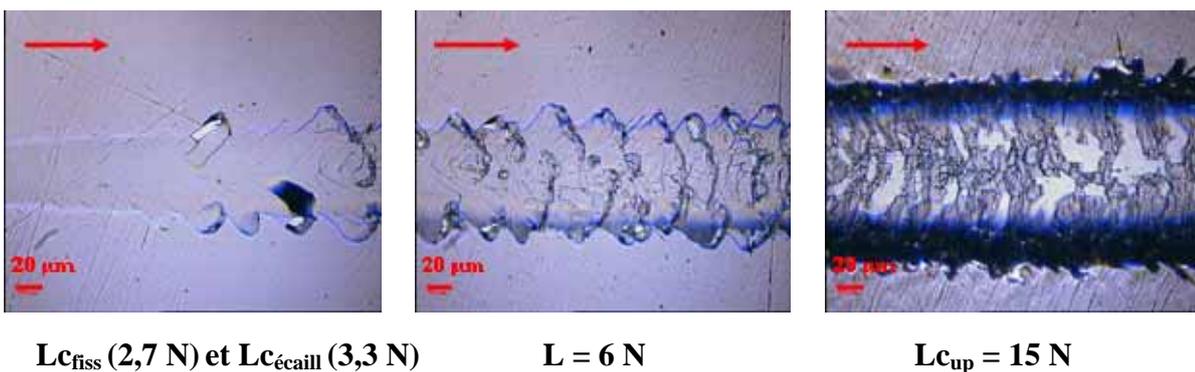


Figure VI.12 : Vue générale en imagerie optique de la rayure du revêtement multicouche Cr-C/CrN de bipériode 200 nm.

L'émission acoustique enregistrée pendant les tests de rayure du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm a la même allure que pour le cas précédent.

L'attente d'un plateau se fait plus tardivement (vers 5-8 N). Des pics d'émission acoustiques de faible intensité sont détectés dès les faibles charges, correspondant à des fissures en chevron. L'émission acoustique atteint alors un plateau qui correspond à la densification de la fissuration dans la trace révélée par des observations MEB, puis des petits écaillages interfaciaux apparaissent aux bords et dans la trace.

3.5. Conclusion

Quelques soient la nature, l'agencement et l'épaisseur des films, des fissures se produisent dans les films dès les faibles charges. Il est important de noter que les fissures et les écaillages restent toujours localisés dans la trace. Le mode de rupture des revêtements Cr-C est mixte de type cohésif/adhésif, ce qui traduit une adhérence moyenne. Quant aux revêtements CrN, leur mode de rupture est purement adhésif, caractéristiques de films céramiques et contraints.

Les revêtements monocouches Cr-C ont un caractère ductile : ils ont tendance à fissurer pour contenir l'énergie emmagasinée sous l'avancée de l'indenteur, puis à écailler. A l'inverse, les revêtements monocouches CrN ont tendance à écailler dès l'apparition des premières fissures, ces écaillages à l'interface prenant de l'ampleur avec l'épaisseur des films. Ces observations sont cohérentes avec l'état de contraintes internes des films : l'état de contraintes des films Cr-C est moins important que celui dans les films CrN pour de mêmes épaisseurs. De plus, d'une part, les tests de nanoindentation ont révélé pour les films CrN un caractère beaucoup plus céramique que pour les films Cr-C ($E_{CrN} = 290$ GPa et $E_{Cr-C} = 250$ GPa) ; d'autre part, les revêtements CrN voient leurs contraintes internes augmenter avec l'épaisseur, ce qui pourrait expliquer l'ampleur des décollements interfaciaux pour les fortes épaisseurs.

Concernant les revêtements monocouches Cr(C), leur mode de rupture est caractéristique d'un film céramique, mais adhésif.

Le revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 200 nm présente un mode de rupture mixte cohésif/adhésif, avec semble-t-il la délamination successive des couches sous l'avancée de l'indenteur. Pour une bipériode plus courte de 100 nm, le mode de rupture observé est quasi identique à celui d'un revêtement monocouche CrN. L'alternance des couches CrN avec les couches Cr-C semble être bénéfique puisque le dépôt a tendance à fissurer avant d'écailler à l'interface. Même remarque lorsque l'ordre dans l'empilement est inversé pour une bipériode de 200 nm.

Chapitre VI : Fonctionnalités des revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N

L'ordre de l'empilement ne semble pas influencer l'adhérence des revêtements. La diminution de la bipériode, avec la multiplication des interfaces semble réduire l'ampleur des écaillages interfaciaux et l'alternance des couches Cr-C ductiles avec les couches CrN fragiles semble bénéfique.

4 Tests de frottement pion/disque

Les tests tribologiques sont réalisés dans les conditions décrites dans l'Annexe 1. Deux dépôts monocouches DLI-MOCVD Cr-C et CrN ont été testés, ainsi que quatre revêtements multicouches CrN/Cr-C de bipériode 500 nm, 100 nm et 50 nm. Un revêtement multicouche de séquence inverse Cr-C/CrN et de bipériode 200 nm a également été testé. Un test d'une pastille nue d'acier SS304L servira de référence.

Les caractéristiques des revêtements testés, ainsi que les principaux résultats déduits des tests de tribologie, sont présentés dans le Tableau VI.13.

Tableau VI.13 : Caractéristiques des échantillons testés en tribologie et principaux résultats

Echantillon	e ^(a) (μm)	Cycles	μ départ	μ min	μ max	μ moyen	μ final	L ^(b) (μm)	p ^(c) (nm)	τ ^(d) ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	R _a ^(e) (nm)
SS304L poli miroir	-	1000	0,16	1,72	3,01	0,6 (+/-0,6)	-	200	4300	$8,6 \cdot 10^{-4}$	10
Cr-C amorphe	0,7	3000	0,29	0,13	0,58	0,46 (+/-0,08)	0,50	100	60	$2 \cdot 10^{-6}$	20 à 150
CrN	1,3	3000	0,21	0,15	0,60	0,39 (+/-0,08)	0,49	50	60	$3 \cdot 10^{-9}$	30
CrN/CrC $\lambda = 500 \text{ nm}$ 4 couches	1,3	3000	0,52	0,35	0,66	0,47 (+/-0,06)	0,51	100	65	$2,2 \cdot 10^{-6}$	20
CrN/CrC $\lambda = 100 \text{ nm}$ 20 couches	1,1	1000	0,32	0,09	0,70	0,47 (+/-0,05)	0,56	40	70	$3 \cdot 10^{-9}$	30
CrN/CrC $\lambda = 50 \text{ nm}$ 40 couches	1,1	3000	0,32	0,10	0,58	0,40 (+/-0,04)	0,46	50	50	$8 \cdot 10^{-10}$	20
Cr-C/CrN $\lambda = 200 \text{ nm}$ 10 couches	1,1	3000	0,78	0,27	0,76	0,54 (+/-0,5)	0,58	56	1800	$4 \cdot 10^{-8}$	30

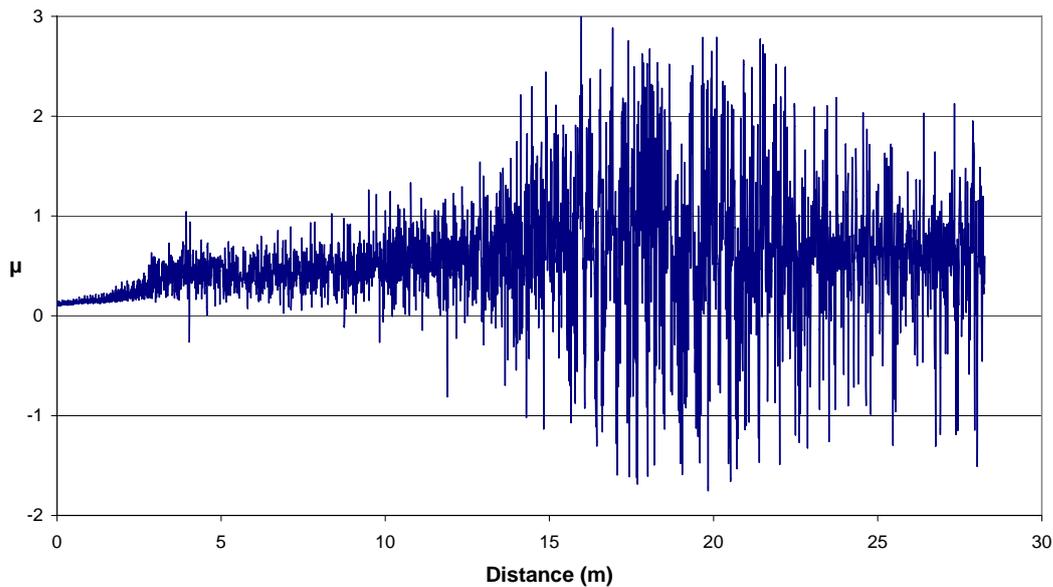
(a) épaisseur des revêtements déterminés en coupe sur substrat SiN/Si

(b) largeur du sillon et (c) profondeur du sillon et (e) rugosité moyenne de surface mesurées par profilométrie optique

(d) taux d'usure (pour son calcul, voir Annexe 1)

4.1. Acier SS304L nu

Lors de l'essai, beaucoup de bruit s'est fait entendre dès les premières révolutions de la bille. Le coefficient de friction enregistré est très bruité mais se stabilise rapidement autour de 0,8 (Figure VI.14). Cela préfigure une usure importante et la présence de débris d'usure demeurant dans la trace sous le passage de la bille. Au bout de 1000 cycles, la trace est bien visible. Les profondeurs du sillon mesurées par profilométrie optique sont comprises entre 3 et 4,5 μm . Le sillon est uniforme en largeur (200 μm).



*Figure VI.14 : Essai de frottement pion/disque de la pastille d'acier SS304L
(bille Al_2O_3 , $F=1\text{ N}$, $v=5\text{ cm/s}$)*

Les observations MEB révèlent la présence de nombreux débris de nature oxydée dans le sillon et notamment sur les bords. Des pointés EDX mettent en évidence la nature oxydée de ces débris et révèlent la présence d'Al. Ce qui signifie que la bille s'est usée au contact de la pastille, bien qu'elle soit très dure par rapport à l'acier testé. Ce qui n'a rien d'étonnant compte tenu de l'aspect de la bille après le test, dans laquelle étaient incrustés des débris au niveau de la zone de contact.

4.2. Revêtements monocouches

L'évolution du coefficient de friction des revêtements monocouches en fonction de la distance parcourue est à la Figure VI.15.

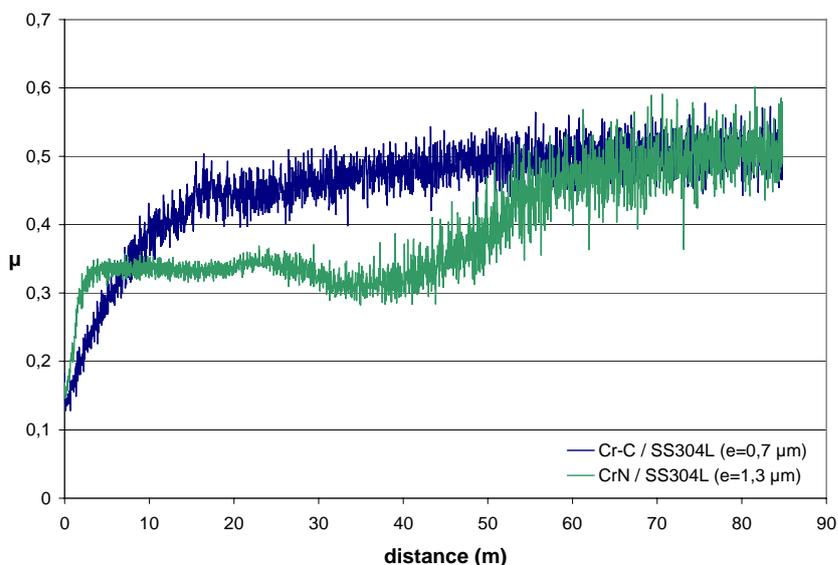


Figure VI.15 : Essais de frottement pion/disque de la pastille d'acier SS304L revêtus de Cr-C et CrN DLI-MOCVD (bille Al_2O_3 , $F=1 \text{ N}$, $v=5 \text{ cm/s}$)

4.2.1. Pastille SS304L revêtue de Cr-C

Peu de bruit s'est fait entendre pendant le test de friction et la trace est très peu visible sur la pastille revêtue après le test. Le coefficient de friction μ augmente fortement au cours des 20 premiers mètres parcourus puis se stabilise autour de 0,5 au bout de 80 mètres parcourus par la bille (Figure VI.15). La largeur du sillon formé est en moyenne de $100 \mu\text{m}$ avec une profondeur moyenne de 30 nm . Des bourrelets sont présents de chaque côté de la trace, de hauteur comprise entre 50 et 90 nm .

Des observations MEB de la trace montre la présence aux bords de la trace des débris de petite taille et de nature oxydée (Figure VI.16). A l'intérieur de la trace, des débris de forme allongée sont présents et semblent être de même nature que le dépôt d'après les clichés MEB en électrons rétrodiffusés. Le dépôt s'est plastifié au fond du sillon. Aucune fissure ou délamination du revêtement Cr-C n'a été observée après le test de frottement.

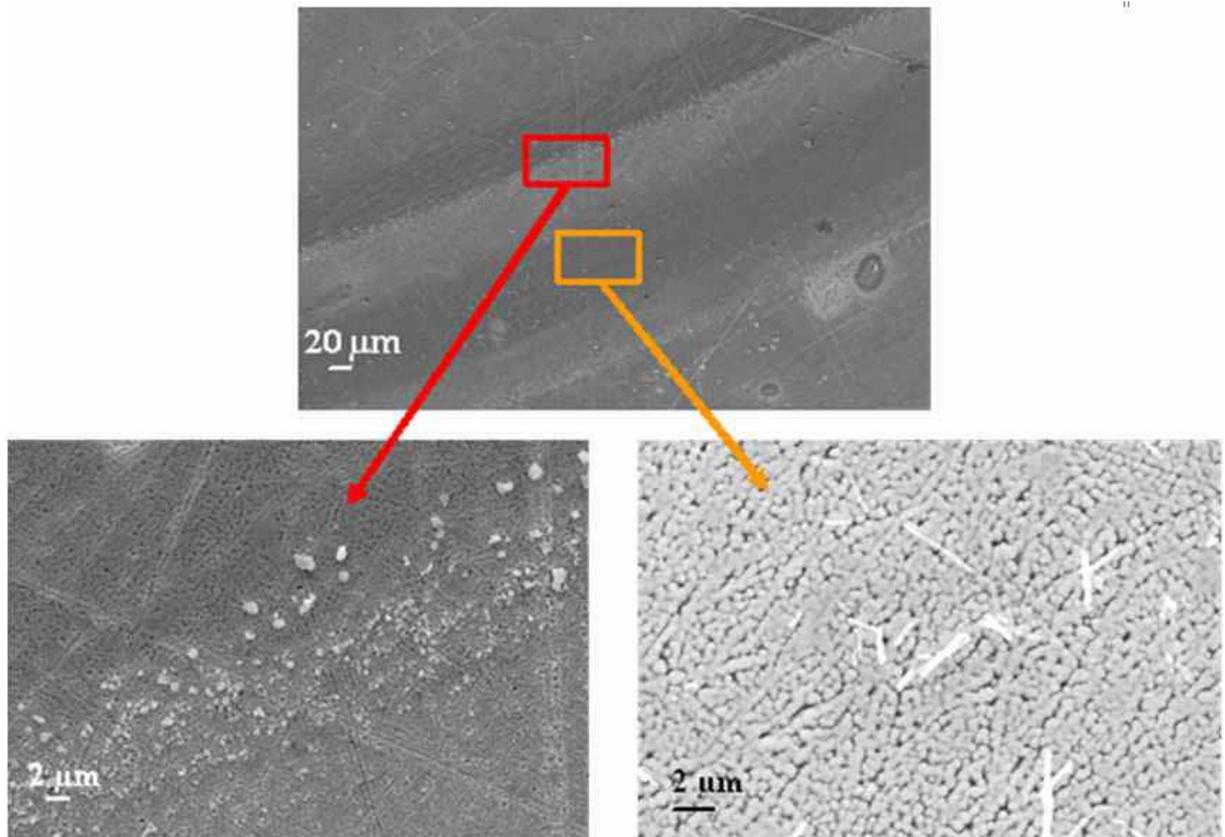


Figure VI.16 : Imagerie MEB de la trace après test pion/disque du revêtement Cr-C et détails des deux types de débris

4.2.2. Pastille SS304L revêtue de CrN

Le coefficient de friction augmente brutalement aux environs de 0,33 pour se stabiliser dès les premiers mètres parcourus. Au bout de 20 mètres, le coefficient de friction augmente à nouveau légèrement et il est de plus en plus bruité. Après 40 mètres parcourus par la bille, il se stabilise à une valeur de 0,5. La pastille revêtue de CrN présente donc deux comportements différents. Les observations MEB du sillon montrent la présence de débris de nature oxydée, à la fois aux bords du sillon et dans le sillon (Figure VI.17). Des débris de forme allongés, d'une dizaine de microns, sont remarqués au milieu du sillon, probablement dus à l'écrêtage de la rugosité de surface. Ces débris sont disposés perpendiculairement à la trajectoire de la bille. Le dépôt en milieu de sillon s'est plastifié sous le passage de la bille (Figure VI.18). Comme lors du test de frottement du revêtement Cr-C, aucune fissure ou mise à nu du substrat n'a été observée

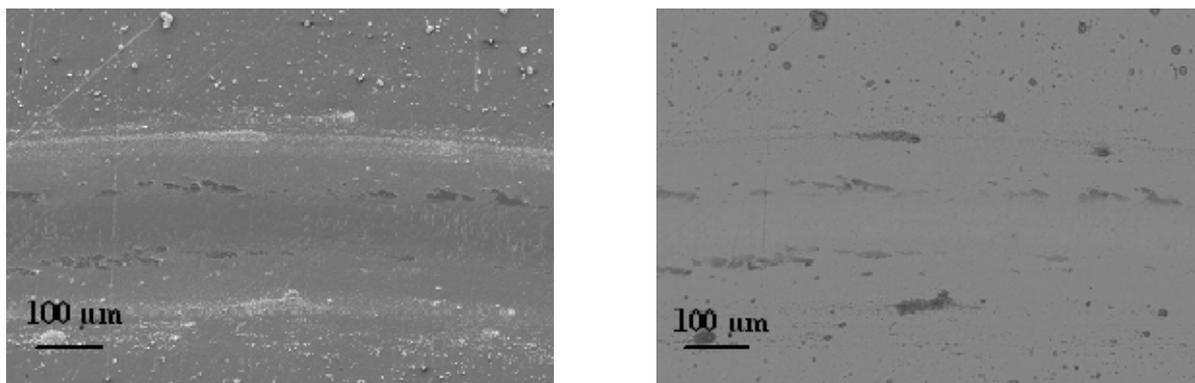


Figure VI.17 : Imagerie MEB de la trace après test pion/disque du revêtement CrN durant 3000 cycles (électrons secondaires à gauche, et rétrodiffusés à droite).

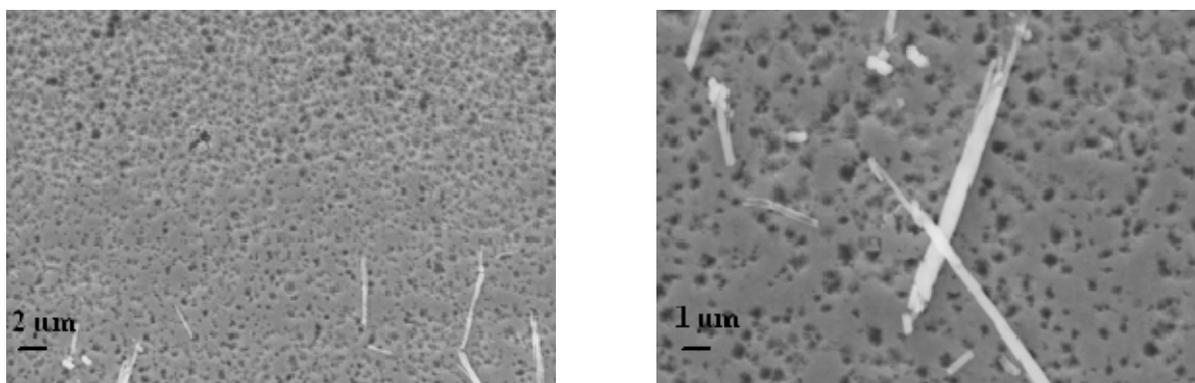


Figure VI.18 : Clichés MEB du milieu du sillon révélant la plastification du dépôt CrN et la présence de débris allongés (3000 cycles).

Un essai de frottement a été réalisé sur 400 cycles uniquement, afin d'étudier le régime transitoire observé lors de l'essai sur 3000 cycles. L'évolution du coefficient de friction est globalement le même. Les observations MEB de la trace correspondante montrent les mêmes types de débris de forme allongée observés à la Figure VI.18, mais de plus petite taille et globalement moins nombreux. Seuls les débris de nature oxydée sont présents au bord de la trace. Aucun débris de nature oxydée n'est observé à l'intérieur du sillon.

4.3. Revêtements multicouches

L'évolution des coefficients de friction des revêtements multicouches en fonction de la distance parcourue par la bille est présentée à la Figure VI.19. Les coefficients de friction des revêtements monocouches CrN et Cr-C sont rappelés. Les enregistrements obtenus sont assez bruités, les courbes ont donc été lissées.

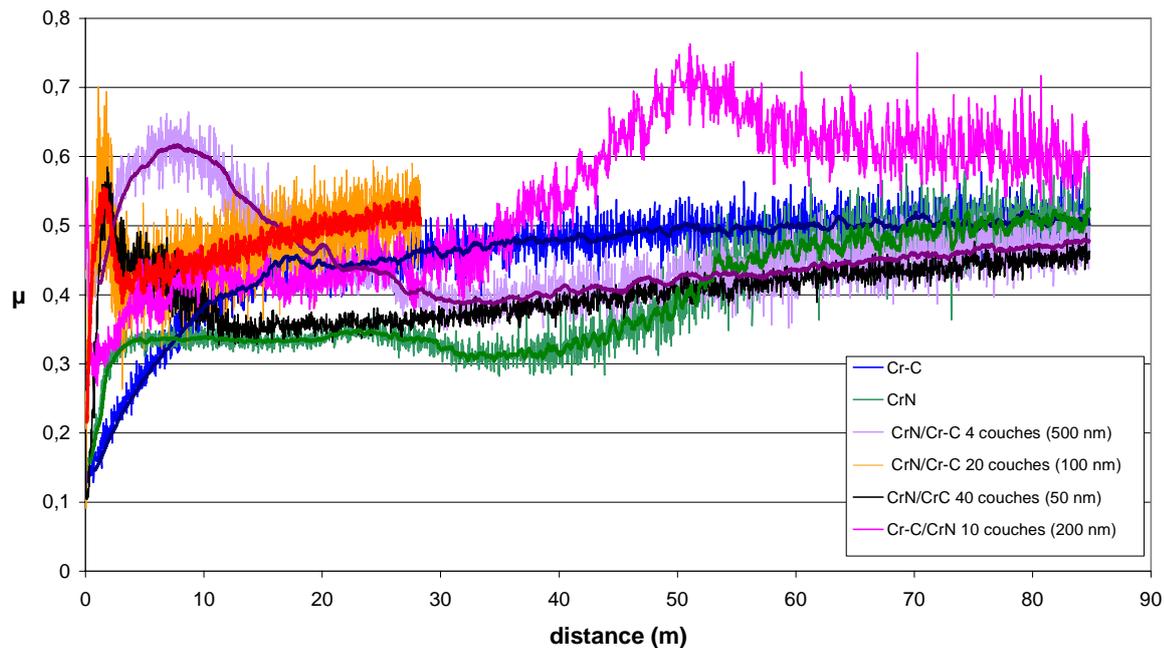


Figure VI.19 : Essais de frottement pion/disque de l'ensemble des revêtements DLI-MOCVD testés (bille Al_2O_3 , $F=1N$, $v=5$ cm/s)

Le coefficient de friction du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 500 nm et constitué de 4 couches augmente rapidement au cours des 10 premiers mètres puis diminue pour se stabiliser aux alentours de 0,4. Le coefficient de friction augmente ensuite pour atteindre une valeur en dessous de 0,5. Quant aux revêtements multicouches de bipériode plus faible (100 et 50 nm), leurs coefficients de friction augmentent dès le début du test mais ce régime transitoire est beaucoup plus court. Les coefficients de friction se stabilisent dès les premiers mètres parcourus par la bille.

Les observations MEB de la trace de frottement des revêtements multicouches CrN/Cr-C de bipériode 500 nm sont quasiment identiques à celles du revêtement monocouche CrN, avec des débris oxydés aux bords et au milieu du sillon, des débris de forme allongés au fond du sillon et une plastification du revêtement. Une analyse SIMS a été réalisée au milieu de la trace, après test de frottement du revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode

500 nm, montre la présence de l'empilement. Aucune couche oxydée en surface n'est mise en évidence.

Quant aux revêtements de CrN/Cr-C de bipériode 100 et 50 nm, les traces de frottement sont très peu visibles et les observations MEB révèlent la présence de débris oxydés de très petite taille uniquement aux bords de la trace et des débris de forme allongés au milieu perpendiculairement à la trajectoire de la bille.

Les coefficients de friction au final des revêtements multicouches CrN/Cr-C sont dans le même ordre de grandeur que ceux des revêtements monocouches, entre 0,4 et 0,5 après 3000 cycles. Aucune fissuration ou délamination n'est observée. Des régimes transitoires correspondant à une élévation du coefficient de friction lors des premiers cycles sont uniquement observés pour les multicouches, la durée du régime transitoire semblant diminuer avec la bipériode. Les taux d'usure τ sont également du même ordre de grandeur, compte tenu de la méthode et les incertitudes de calcul de τ , avec tout de même une légère diminution du taux d'usure avec la bipériode des revêtements CrN/Cr-C.

Un empilement inversé Cr-C/CrN de bipériode 200 nm a été testé, avec Cr-C en surface et CrN à l'interface. L'évolution du coefficient de friction est le même que pour celles des monocouches lors des premiers cycles. Puis le coefficient de friction augmente brutalement au-delà de 40 m et devient plus bruité, probablement dû à la génération de débris. La valeur finale de μ est largement supérieure à celles de tous les revêtements testés. Des débris en nombre, de taille importante et de nature oxydée, sont présents dans la trace et hors de la trace (Figure VI.20). Des analyses ponctuelles EDS sur les débris aux bords de la trace de trace ont montré la présence de Cr, O ainsi que des traces de Fe (provenant du substrat) et d'Al (corps antagoniste). Un double comportement avait aussi été observé pour CrN.

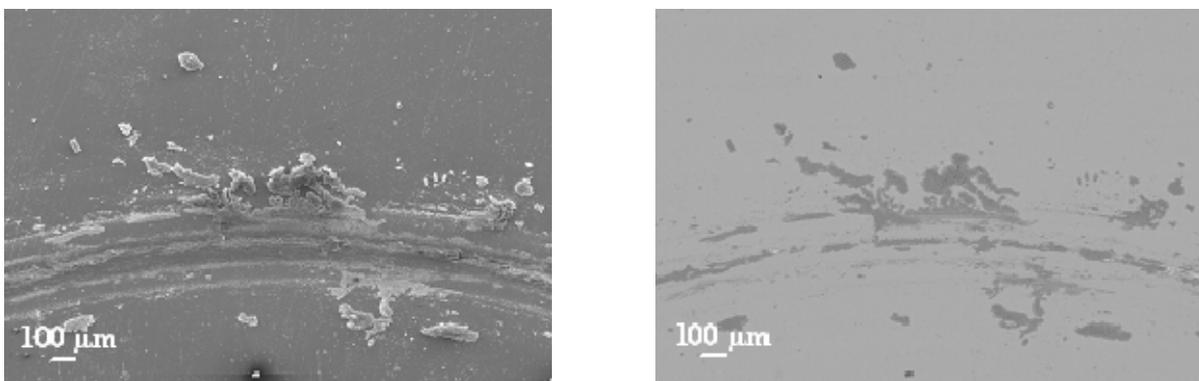


Figure VI.20 : Imagerie MEB de la trace après test pion/disque du revêtement Cr-C/CrN de bipériode 200 nm (électrons secondaires à gauche, et rétrodiffusés à droite).

Les observations MEB de la trace montrent des fissurations du revêtement en fond de trace avec des mises à nu du substrat par endroits, apparaissant plus clairs en électrons rétrodiffusés (Figure VI.21). Le dépôt est également oxydé par endroit. Il semblerait que la (ou les) couches supérieures se fissurent (ou se délaminent). Les débris en résultant sont incrustés sous le passage de la bille, ce qui perpétue la fissuration des couches inférieures et leur oxydation. La mise à nu du substrat et/ou la fissuration du revêtement sont probablement à l'origine de l'élévation du coefficient de friction observée au bout d'un certain nombre de cycle. Un essai de frottement a été réalisé dans les mêmes conditions pour un faible nombre de cycle (400). Des mises à nu du substrat sont déjà observées.

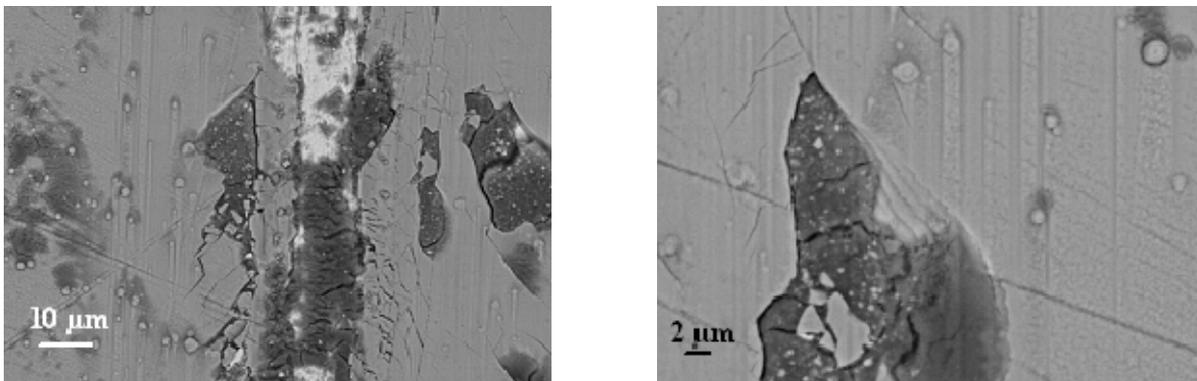


Figure VI.20 : Images MEB de la trace après test pion/disque du revêtement Cr-C/CrN de bipériode 200 nm (électrons rétrodiffusés) montrant la mise à nu du substrat (gauche) et la délamination des couches superficielles (droite)..

4.4. Conclusion

Le comportement en tribologie de l'acier SS304L est considérablement amélioré par tous les revêtements testés. Aucune fissuration ou délamination des revêtements n'est observée à la suite des tests de frottement sur 3000 cycles, à part pour le revêtement Cr-C/CrN. L'empilement dans l'ordre CrN/Cr-C et se terminant par une couche CrN sera donc préféré.

Les multicouches CrN/Cr-C présentent systématiquement un régime transitoire, correspondant à une élévation du coefficient de friction, suivie d'une stabilisation, quelle que soit la bipériode de l'empilement, contrairement aux revêtements monocouches Cr-C et CrN. La durée de cette période transitoire semble diminuer avec la bipériode. Les valeurs finales des coefficients de friction sont comprises entre 0,4 et 0,5, quel que soient la nature et l'agencement des revêtements.

Les profils de surface obtenus par interférométrie optique révèlent des profondeurs de sillon dans l'ordre de grandeur de la rugosité initiale de la surface. Lors des tests de frottement, la bille d'alumine élimine ces rugosités de surface, qui sont transformées en débris. Les taux d'usure estimés sont très faibles, notamment pour les revêtements multicouches et le revêtement monocouche CrN, comparés à celui de l'acier inox nu.

5 Tests préliminaires de corrosion

Des tests préliminaires en milieu NaCl (conditions détaillées à l'Annexe 1) ont permis d'estimer la résistance à la corrosion des échantillons d'acier inox SS304L revêtu de films monocouches Cr-C, CrN et Cr(C). Deux épaisseurs de revêtements de Cr(C) ont été testées. Différents paramètres relatifs à la tenue à la corrosion sont comparés entre les échantillons dans le Tableau VI.21.

Tableau VI.21 : Principaux paramètres issus des tests de potentiométrie

code	Nature des échantillons	Epaisseur (µm)	i_{cath} (E=-0,75V/ECS) (A/cm ²)	E_{corr} (V)	E_P (V)	E_P-E_{corr} (V)	i_p (A/cm ²)
inox	acier SS304L	-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-0,21	0,13	0,34	$1 \cdot 10^{-6}$
Essai 28	Cr-C amorphe	0,9	$8 \cdot 10^{-7}$	-0,34	0,13	0,47	$1 \cdot 10^{-8}$
Essai 38	CrN cfc	1,7	$3 \cdot 10^{-7}$	-0,40	-	-	-
Essai 30	Cr(C)	0,5	$2,7 \cdot 10^{-5}$	-0,09	-	-	-
Essai 33	Cr(C)	0,2	$8,6 \cdot 10^{-6}$	-0,16	-	-	-

5.1. Revêtements monocouches Cr-C et CrN

5.1.1. Tests potentiométriques

La courbe de polarisation du revêtement monocouche Cr-C (essai 28) est présentée à la Figure VI.22, superposée avec celle correspondant au revêtement monocouche CrN (essai 38), et à l'acier SS304L.

Les courbes potentiométriques ont la même allure que celle de l'acier inox nu : passivation puis piquation. Concernant la partie cathodique, pour un potentiel fixé de -0,75V/ECS, les densités de courant (i_{cath}) correspondant aux aciers revêtus de Cr-C et CrN

sont plus faibles que l'acier nu, de plus de deux décades de différence.

Le potentiel de corrosion des échantillons revêtus devrait être idéalement supérieur à celui de l'acier nu, afin d'assurer la protection du substrat. Or, les potentiels de corrosion E_{corr} des revêtements Cr-C et CrN sont décalés vers les plus bas potentiels. La possibilité de la formation d'une couche de passivation peut être envisagée sur les échantillons revêtus en milieu NaCl.

L'intensité du courant correspondant au palier de passivation de l'échantillon revêtu de Cr-C est inférieure de deux décades par rapport à l'acier SS304L nu. Ce qui suppose une bonne résistance du revêtement. Des décrochements de courant sont observés au niveau du palier de passivation, qui signifie la repassivation immédiate d'une zone piquurée.

La courbe de polarisation de l'acier SS304L revêtu de CrN ne présente pas de palier de passivation. Il est fortement possible que le revêtement se soit décollé et qu'une couche d'air se soit formée à l'interface substrat revêtement, compte tenu de l'état de contraintes internes élevé dans ce type de revêtement.

L'échantillon d'acier revêtu de Cr-C piquûre au même potentiel que l'acier nu.

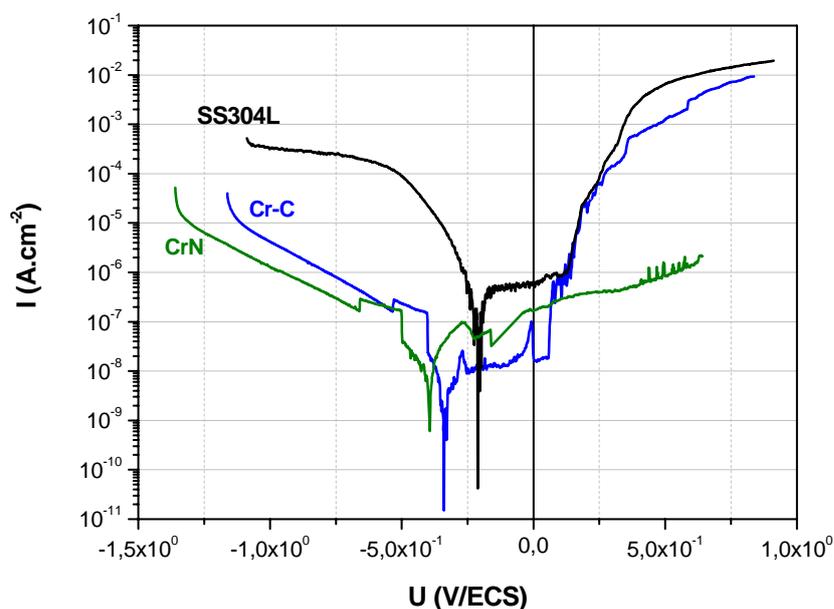


Figure VI.22 : Courbes de polarisation $I=f(E)$ des aciers SS304L nu et revêtus de Cr-C (essai 28) et CrN (essai 38) obtenus par DLI-MOCVD.

5.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Compte tenu des courants très faibles mesurés en potentiométrie, la spectroscopie d'impédance est mieux adaptée pour discuter de la résistance à la corrosion des échantillons testés. D'après la représentation de Nyquist (Figure VI.23), le rapprochement des courbes vers l'axe des ordonnées (partie imaginaire de l'impédance du système) démontre un caractère fortement capacitif pour l'acier revêtu de Cr-C. Cela peut être expliqué par son caractère amorphe.

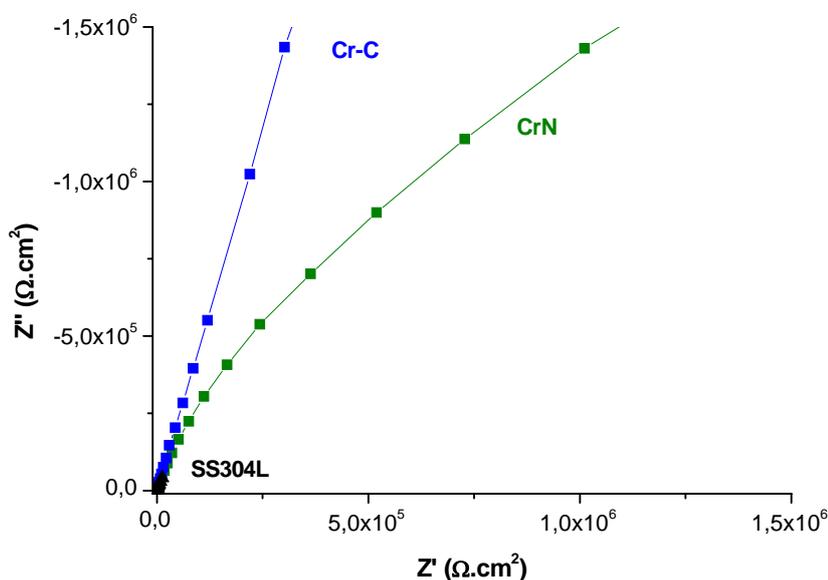


Figure VI.23 : Diagrammes de Nyquist des aciers SS304L nu et revêtus de Cr-C (essai 28) et CrN (essai 38) obtenus par DLI-MOCVD.

La représentation de Bode (module de l'impédance en fonction de la fréquence F du signal sinusoïdal appliqué autour de E_{corr}) permet de montrer que les résistances de polarisation (R_p) des revêtements Cr-C et CrN sont du même ordre de grandeur ($2 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et sont supérieures à celle de l'acier SS304L nu ($4 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) (Figure VI.24)

La représentation de Bode θ en fonction de F montre des allures différentes pour les échantillons revêtus par rapport à l'acier nu. Un glissement vers les hautes fréquences est observé, traduisant des mécanismes de corrosion différents. Aux basses fréquences, une diminution rapide de θ est observée pour CrN, alors qu'une stabilisation de θ est observée pour Cr-C (Figure VI.24). Cela traduit encore le caractère fortement capacitif du revêtement Cr-C.

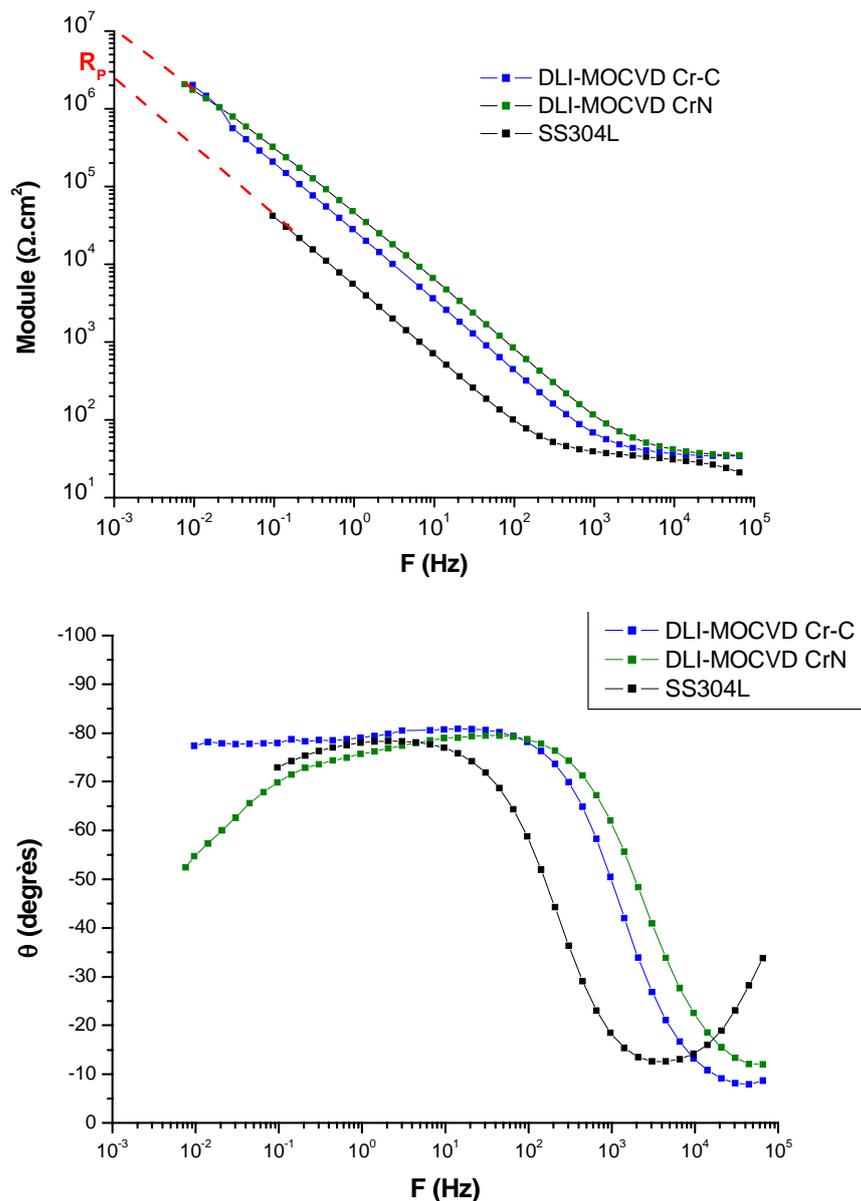


Figure VI.24 : Représentations de Bode des aciers SS304L nu et revêtus de Cr-C (essai 28) et CrN (essai 38) obtenus par DLI-MOCVD.

5.1.3. Observations des échantillons après polarisation

L'observation en microscopie optique de la surface des échantillons après les tests de polarisation révèle pour l'acier revêtu de Cr-C une dizaine de piqûres comme celle présentée à la Figure VI.25 (milieu). L'échantillon revêtu de CrN montre de très petites piqûres en petit nombre, mais le revêtement semble avoir disparu à certains endroits. Comparée à l'acier SS304L, la dégradation par corrosion est beaucoup moins importante pour les aciers revêtus de Cr-C et CrN.

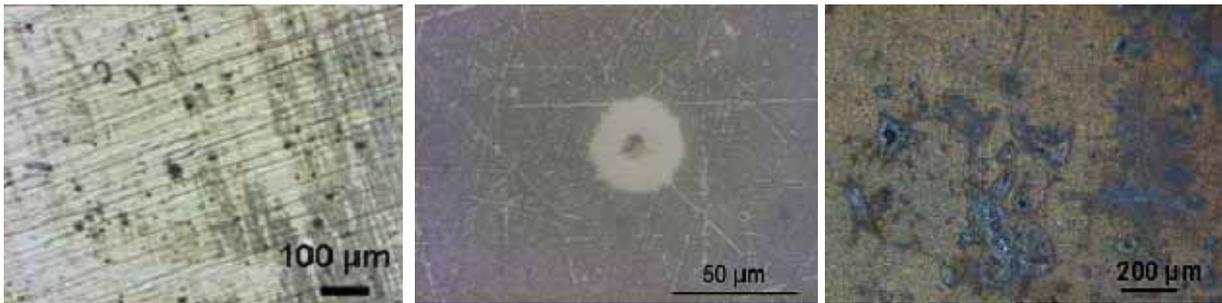


Figure VI.25 : Clichés optiques des échantillons testés d'acier SS304L nu (gauche) et revêtus de Cr-C (milieu) et de CrN (droite).

5.2. Revêtements monocouches Cr(C)

Les courbes de polarisation des revêtements monocouches Cr(C) de deux épaisseurs différentes sur acier SS304L, représentées à la Figure VI.26, ne présentent pas de palier de passivation. Les échantillons revêtus de monocouches Cr(C) piquent rapidement après le potentiel de corrosion. La surface de l'acier inox est en revanche anodisée par les revêtements Cr(C), les potentiels de corrosion étant décalés vers les plus hauts potentiels. Pour un potentiel appliqué de $-0,75\text{V/ECS}$, les densités de courants cathodiques correspondant sont inférieures d'une décennie à celles de l'acier inox nu.

Les observations de la surface des échantillons après polarisation montrent des cloquages du revêtement Cr(C) d'épaisseur plus importante ($0,5\ \mu\text{m}$), ainsi que des piqûres (Figure VI.27). Aucun cloquage n'est observé pour le revêtement Cr(C) de plus faible épaisseur ($0,2\ \mu\text{m}$). Les cloquages observés sont probablement la signature d'un film très contraint (Figure VI.27).

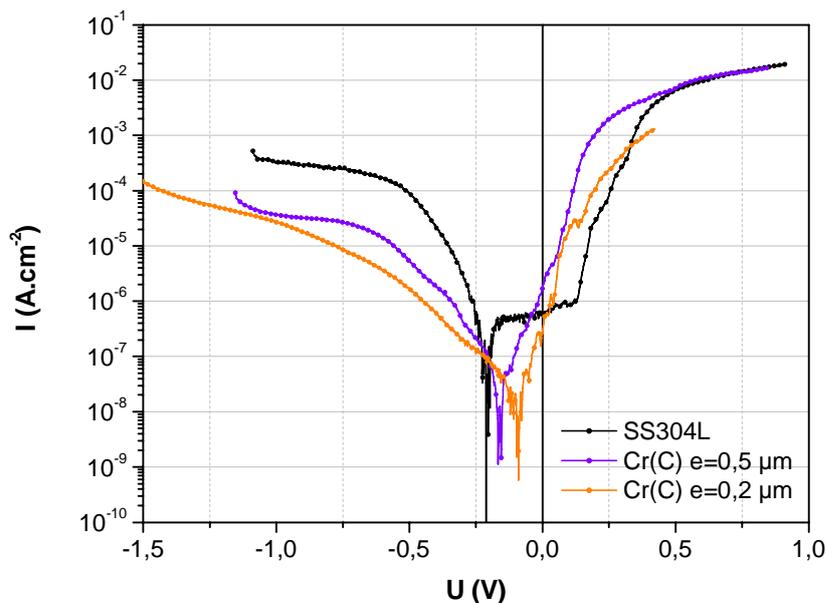


Figure VI.26 : Courbes de polarisation $I=f(E)$ des aciers SS304L nu et revêtus de Cr(C) de deux épaisseurs différentes obtenus par DLI-MOCVD.



Figure VI.27 : Clichés optiques des échantillons d'acier SS304L revêtus de Cr(C) (gauche : $e=0,5 \mu\text{m}$, droite : $e=0,2 \mu\text{m}$)

5.3. Conclusion

Ces tests préliminaires de corrosion ont montré que le comportement en milieu NaCl de l'acier inox SS304L testé est amélioré avec la présence en surface des revêtements monocouches Cr-C et CrN. Le revêtement Cr-C montre un très fort caractère capacitif. Des décollements ont été observés lors des tests de potentiométrie pour les revêtements CrN et Cr(C), probablement liés à un état de contraintes internes élevées.

Il serait intéressant d'approfondir cette étude en procédant à une approche statistique. Les aciers inoxydables étant sensibles à la corrosion localisée, le moindre défaut dans le

Chapitre VI : Fonctionnalités des revêtements monocouches et multicouches Cr-C-N

revêtement peut détériorer la résistance à la corrosion de l'acier SS304L. Des optimisations de l'état de contraintes internes dans les revêtements restent à faire pour éviter les décollements ou cloquages observés.

6 Conclusion du chapitre

Le Tableau VI.28 résume les principaux résultats de ce chapitre.

Tableau VI.28 : Propriétés typiques des films élaborés à partir du BBC par DLI-MOCVD et appréciations de leur aptitude à être utilisés comme revêtements métallurgiques de protection et en particulier leurs meilleures fonctionnalités.

Nature	Morphologie (R_a et compacité)	H (GPa)	E (GPa)	Adhérence	Tribologie	Corrosion sur acier SS304L (NaCl)
Acier SS304L	Poli miroir	6,9	222	-	+	++
Cr-C	+++	13,7	250	+++	++	+++
Cr(C)	+++	17	270	+++	nd	+
CrN	++	14,8- 23	270- 280	++	+++	+++
Cr-C/CrN $\Lambda=200$ nm	+++	14,1	229	++	+	nd
CrN/Cr-C $\Lambda=500$ nm	++	nd	nd	nd	++	nd
CrN/Cr-C $\Lambda=200$ nm	+++	18,7	225	++	+++	nd
CrN/Cr-C $\Lambda=100$ nm	+++	25	280	+++	+++	nd
CrN/Cr-C $\Lambda=50$ nm	+++	24,1	303	nd	+++	nd

nd : non déterminé

+ : médiocre

++ : bon

+++ : très bon

Conclusions générales et perspectives

Le secteur des traitements de surface reste stratégique pour les industries métallurgiques. De nombreux compromis restent à trouver entre performance des revêtements protecteurs contre l'usure essentiellement et coût de revient de la pièce revêtue en fonction de l'application visée.

Les revêtements de chrome sont largement utilisés pour des applications décoratives, mais aussi pour la protection de pièces contre l'usure et la corrosion. Le chrome dur apparaît irremplaçable en tant que revêtement métallurgique dans le secteur des traitements de surface. A l'heure où les procédés d'électroplaquage en bains sont décriés, notamment ceux liés au chromage et à base de chrome hexavalent, de nouveaux procédés par voie sèche, dits « propres », se sont proposés comme alternative. Parmi eux, nous citerons les techniques de dépôt physique sous vide (PVD) et les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Parmi ces procédés concurrentiels par voie sèche, très peu opèrent à pression atmosphérique et à basse température.

Par ailleurs, les revêtements monocouches, notamment à base de carbure ou de nitrure de titane, ont atteint leur limite de développement. De nouveaux revêtements nanostructurés suscitent l'attention compte tenu de leur propriétés exacerbées en tenue à l'usure, à la corrosion ou encore à l'oxydation haute température. Parmi eux, les empilements multicouches permettent de combiner les propriétés fonctionnelles de chaque couche empilée, et présentent des comportements améliorés lorsque l'épaisseur de chaque couche est nanométrique.

Le projet français DIADEME a pour objectif de développer à l'échelle industrielle une technologie propre et à coût réduit, le procédé CVD injection, capable de générer des ruptures technologiques dans de nombreux secteurs industriels, hors secteur microélectronique. Le groupe III, dans lequel est intégré ce travail de thèse, avait pour objectif d'adapter le savoir du CIRIMAT au procédé DLI-MOCVD opérant à basse température et pression atmosphérique. Ce travail de thèse vise à élaborer pour la première fois des revêtements protecteurs à base de chrome, principalement de type Cr-C-N et de démontrer la faisabilité de revêtements multicouches nanostructurés pour applications métallurgiques par DLI-MOCVD à basse température et sous pression atmosphérique.

La première partie de ce travail a été dédiée à la conception du bâti DLI-MOCVD et à la sélection des solutions injectables. La sélection et l'étude des propriétés physico-chimiques des solutions injectables sont deux points importants à considérer. Des critères de choix ont été définis en fonction des contraintes liées à la MOCVD, mais aussi à l'Injection Directe Liquide. Un choix raisonné de solvants a été fait pour solubiliser les deux précurseurs de chrome retenus : l'hexacarbonylchrome $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et le bisbenzènechrome (BBC), en fonction de trois critères importants : concentration à saturation du précurseur dans le solvant la plus importante, intégrité de la molécule de précurseur en solution et stabilité de la solution injectable dans le temps. Une méthode quantitative de détermination de la concentration à saturation de ces deux précurseurs dans des solvants organiques a été mise au point par spectroscopie UV-Vis. Cette méthode d'analyse spectroscopique permet également d'étudier la réactivité et la stabilité des solutions injectables au cours du temps.

Les fluides supercritiques ont été proposés comme alternatives aux solvants organiques coûteux et polluants, et surtout pour leur forte capacité à solubiliser des composés. Le CO_2 supercritique a retenu l'attention, car il est très employé, donc très bien connu et peu coûteux. Des premiers essais de détermination de concentration à saturation du $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le CO_2 supercritique ont montré les limites du protocole expérimental utilisé et devront être complétés par d'autres essais. Des essais de dépôt MOCVD à partir du BBC ont montré la réactivité du CO_2 et l'obtention d'oxydes de chrome, au lieu de carbures de chrome sans apport de gaz CO_2 . Le CO_2 reste une alternative intéressante comme solvant supercritique pour les systèmes chimiques oxydes considérés dans les autres axes du projet global. Par contre, d'autres fluides supercritiques devront être envisagés pour les systèmes chimiques non oxydes.

La seconde partie de cette étude a fait l'objet de dépôts MOCVD et DLI-MOCVD sous pression atmosphérique et à basse température à partir du précurseur $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Des revêtements originaux et nanocristallins, de type oxydes, oxycarbures et oxynitrides de chrome ont été obtenus par MOCVD sous pression atmosphérique et à basse température ($<300^\circ\text{C}$), en utilisant $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et N_2 , H_2 et NH_3 comme atmosphère gazeuse. Les revêtements d'oxydes et d'oxycarbures de chrome présentent des morphologies poreuses et peu compactes, contrairement aux revêtements d'oxynitrides de chrome. Certains revêtements d'oxynitrides de chrome possèdent des stoechiométries proches de CrN , et présentent une stabilité thermique remarquable après 5h de recuit sous vide.

Conclusions générales et perspectives

Par procédé DLI-MOCVD à partir de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sont obtenus des revêtements d'oxydes, d'oxycarbures de chrome et d'oxycarbonitrides de chrome. Le toluène est le solvant retenu puisque les revêtements d'oxycarbures de chrome obtenus sont denses à l'éclat miroir, contrairement à ceux obtenus à partir de la décomposition thermique d'une solution de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans le THF.

Les aciers inox SS304L revêtus d'oxynitrides de chrome obtenus par MOCVD et d'oxycarbonitrides par DLI-MOCVD présentent une tenue à la corrosion saline améliorée. Les revêtements DLI-MOCVD d'oxycarbures de chrome présentent des duretés pouvant aller jusqu'à 16 GPa.

Une approche thermodynamique prédictive nous a fourni de précieux renseignements concernant les systèmes chimiques Cr-C-H, Cr-C-N-H et Cr-C-H-Cl étudiés expérimentalement ultérieurement. La cohérence des calculs entrepris dans cette étude a été vérifiée par rapport à des travaux antérieurs du laboratoire.

L'impact du rajout du solvant sur l'influence de certains paramètres de dépôt, mise en évidence lors de l'étude des systèmes chimiques sans présence de solvant, a été précisé. Pour le système Cr-C-H, les calculs prédisent la co-déposition de carbone avec la phase Cr_3C_2 , quelque soit la température, la pression, la fraction molaire du BBC et la présence ou non de solvant. Le carbone co-déposé vient presque totalement du craquage thermique des molécules de solvant. Le travail à pression atmosphérique, à basse température, le rajout d' H_2 comme gaz réactif en grande quantité et l'emploi de solvant peu carboné est favorable à la diminution du carbone co-déposé.

La mise à jour de la base de donnée du BBC, et plus globalement du système Cr-C-N a permis le calcul d'une nouvelle coupe ternaire Cr-N-C à 527°C , ainsi que le calcul de deux diagrammes de dépôt (pression partielle de NH_3 en fonction de la pression partielle en BBC), avec et sans solvant toluène, pour 1 atm et 500°C . La nouvelle coupe ternaire obtenue laisse supposer que des revêtements multicouches combinant nitrure et carbure de chrome seraient stables thermodynamiquement.

En revanche, la modélisation ne permet toujours pas d'expliquer la formation de chrome à partir de BBC et d'hexachlorobenzène C_6Cl_6 . La comparaison des résultats issus de la simulation thermodynamique avec les résultats expérimentaux montre un désaccord flagrant révélant le rôle de la cinétique dans ces procédés de dépôt.

La quatrième partie de cette étude concerne l'élaboration de revêtements non oxydes à

Conclusions générales et perspectives

base de chrome à partir du BBC par DLI-MOCVD sous pression atmosphérique et à 500°C. Des revêtements de carbure de chrome (Cr-C), de stœchiométrie Cr_7C_3 et de structure cristallographique quasi amorphe, sont obtenus à partir d'une solution de BBC dans le toluène ou dans le cyclohexane. Des revêtements de nitrure de chrome CrN, nanocristallins et faiblement contaminés en oxygène, sont obtenus en ajoutant l'ammoniac comme gaz réactif. Des revêtements nanocristallins de chrome, anormalement sursaturés en carbone (jusqu'à 15% at) sont obtenus à partir d'une solution injectable de BBC et C_6Cl_6 en mélange dans le toluène ou le cyclohexane. Les revêtements monocouches ainsi obtenus présentent des morphologies compactes.

Des revêtements multicouches CrN/Cr-C sont obtenus à partir d'une solution de BBC dans le toluène, sous pression atmosphérique et à 500°C, par pilotage de la composition de la phase gazeuse en NH_3 . Les profils SIMS notamment montrent des interfaces nettes et abruptes pour les revêtements CrN/Cr-C jusqu'à une bipériode de 50 nm, limite inférieure testée.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude préliminaire des potentialités des revêtements céramiques de carbure et nitrure de chrome, des revêtements métalliques de chrome et des revêtements multicouches nanostructurés CrN/Cr-C ayant servis de démonstrateur. Des duretés entre 14 et 25 GPa ont été obtenues. Les tests d'adhérence ont confirmé les caractères céramiques et contraints des revêtements, notamment pour ceux de CrN. La combinaison du caractère ductile des couches Cr-C avec le caractère céramique des couches CrN, ainsi que la multiplication des interfaces, semblent être bénéfique pour l'adhérence des revêtements multicouches sur acier SS304L. Le grippage observé en frottement pour l'acier SS304L n'est totalement remédié par les revêtements monocouches Cr-C, CrN et multicouches CrN/Cr-C. La couche externe des empilements sera de préférence CrN. Les tests d'adhérence n'ont pas montré de choix préférable pour la première couche de l'empilement. Les taux d'usure estimés sont très faibles, notamment pour les revêtements multicouches et le revêtement monocouche CrN, comparés à celui de l'acier inox nu. Des tests de corrosion saline ont montré le caractère capacitif des couches Cr-C. Des problèmes d'adhérence des couches Cr(C) et CrN ont été mis en évidence, liés aux fortes contraintes internes.

L'intérêt de la pyrométrie IR comme suivi in situ et outil de diagnostic du procédé atmosphérique DLI-MOCVD est démontré en Annexe 2, notamment concernant la croissance

Conclusions générales et perspectives

des revêtements multicouches CrN/Cr-C. Cela est dû aux différences d'émissivité entre les couches et le substrat (acier inox ici), mais également aux différences d'émissivité entre les deux couches durant la croissance de revêtements multicouches de bipériodes comprises entre 50 et 200 nm. Un premier modèle a été adapté en fonction des suivis pyrométriques réels. Des investigations plus poussées et des modèles plus complexes sont nécessaires pour déterminer en temps réel les épaisseurs des couches en croissance, dans le but d'asservir les paramètres du procédé de dépôt. Mais le suivi pyrométrique de la croissance de revêtements multicouches CrN/Cr-C atteint ses limites lorsque la bipériode devient très faible, les variations n'étant plus assez significatives pour distinguer la croissance d'une couche par rapport à l'autre.

L'ensemble de ce travail a montré la faisabilité de revêtements multicouches nanostructurés par le procédé DLI-MOCVD sous pression atmosphérique et à 500°C. Des expériences complémentaires sont nécessaires et le procédé DLI-MOCVD reste à améliorer, notamment concernant le contrôle précis du changement d'atmosphère gazeuse entre chaque couche. Les premières propriétés mécaniques concernant la dureté et la tenue à l'usure des revêtements multicouches CrN/Cr-C sont prometteuses. L'élaboration de revêtements multicouches CrN/Cr-C de bipériode inférieure à 50 nm, avec un contrôle précis des épaisseurs de chaque couche, reste un challenge à l'issue de ce travail de thèse. Une étude plus approfondie concernant l'influence de la bipériode sur les propriétés fonctionnelles reste à entreprendre.

Les larges potentialités du procédé DLI-MOCVD en terme de revêtements ont été démontrées à l'issue de ce travail. Il serait intéressant d'envisager de nouvelles combinaisons de revêtements totalement à base de chrome – par exemple Cr(C)/CrN à partir d'une solution de BBC et C₆Cl₆ en mélange et par pilotage de la nature de la phase gazeuse-, ou bien des combinaisons de revêtements à base de chrome et d'un métal différent dont la chimie est apparentée à celle du chrome (V, Nb par exemple). Ces combinaisons peuvent allier des revêtements céramiques carbures et/ou nitrures d'éléments métalliques différents, ou bien des revêtements céramiques et métalliques, ou encore des revêtements uniquement à caractère métalliques. Le savoir faire du CIRIMAT concernant la MOCVD du système chimique Cr-C-N sous pression atmosphérique a été adaptée avec succès au procédé DLI-MOCVD sous pression atmosphérique. Il serait intéressant de procéder à la même démarche concernant le système chimique V-C-N. Des combinaisons seraient alors possibles entre revêtements carbures, carbonitrures de vanadium et les revêtements à base de chrome faisant l'objet de ce

Conclusions générales et perspectives

mémoire. Le niobium présente également une chimie apparentée à celle du chrome. Les revêtements multicouches nanostructurés NbN/CrN réalisés par PVD présentent d'ailleurs de très grandes potentialités en tant que revêtements métallurgiques. Il serait donc très intéressant d'appliquer la démarche entreprise dans ce mémoire au système chimique Nb-C-N.

Ces quelques perspectives ouvrent la voie à de nombreux travaux de recherche concernant les combinaisons de revêtements pour obtenir par DLI-MOCVD, à basse température et sous pression atmosphérique, des revêtements multicouches nanostructurés, voire superréseaux, à propriétés fonctionnelles nouvelles et/ou exacerbées par la nanostructuration. L'adaptation de ces procédés atmosphériques DLI-MOCVD et l'élaboration à échelle industrielle de ces revêtements émergents restent des défis à relever. Dans cette optique, deux projets de dépôt de brevet ont été déposés à l'issue de ce travail et le CIRIMAT est en recherche de partenariat pour poursuivre cette étude.

Annexes

Annexe 1 : Techniques expérimentales

1 Caractérisations physico-chimiques et structurales

1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été effectuées au CIRIMAT au moyen d'un diffractomètre Seifert 3000tt à monochromateur graphite arrière. Le rayonnement incident est donné par la raie K_{α} du cuivre ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$). Le rayonnement incident n'est pas rigoureusement monochromatique (contribution de 0,3% de la raie K_{β} : $\lambda=1,3922 \text{ \AA}$). Des pics satellites peuvent apparaître autour de pics de très forte intensité, dû à ce rayonnement parasite.

Les acquisitions DRX ont été menées de préférence en incidence rasante ($\omega = 2^{\circ}$), compte tenu de la faible épaisseur des revêtements (1 μm). Une acquisition rapide ($\omega = 3^{\circ}$) peut être effectuée pour confondre les pics de diffraction correspondant aux substrats Si(100) monocristallin, qui subissent un décalage de 1° par rapport à l'acquisition précédente. Les acquisitions ont été menées de préférence sur substrat SiN/Si monocristallin pour plus de clarté. Des acquisitions en configuration symétrique $\theta-\theta$ ont été également réalisées, afin notamment d'étudier de possibles texturations des revêtements.

La formule de Sherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites des phases à structure cfc. Pour cela, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (200) $\text{FWHM}_{(200)}$ a été utilisée suivant l'équation (A1.1) pour calculer la taille de cristallites (D).

$$D = \frac{K * \lambda}{\sqrt{(\text{FWHM}_{(200)}^2 - \text{FWHM}_{\text{Si}}^2)} * \cos\theta} \quad (\text{A1.1})$$

où K est un facteur de forme (0,9),

λ caractérisant le rayonnement incident (λ_{Cu}),

FWHM_{Si} la largeur expérimentale (élargissement des pics de Si monocristallin lié à l'appareillage et à la configuration d'analyse utilisée)

θ la position du pic de diffraction considéré.

1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations MEB ont été réalisées au CIRIMAT au moyen d'un appareil LEO-435. Deux types de faisceaux ont été utilisés pour réaliser les images : les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. Les observations des morphologies de surface et en coupe des revêtements ont été réalisées en haute résolution, c'est à dire avec un courant de sonde de 90 pA, une tension d'accélération de 15 kV et une faible distance de travail (10-14 mm). Les observations des revêtements multicouches en coupe ont été réalisés également au moyen d'électrons rétrodiffusés, afin de faire ressortir le contraste chimique de l'empilement constituées de couches où le chrome est associé à des éléments métalloïdes avec des stoechiométries différentes. Des images MEB ont également été réalisées au moyen des électrons rétrodiffusés dans le cadre des échantillons testés en tribologie, afin d'étudier la nature des débris engendrés lors des tests de frottement, ou bien pour les échantillons testés en scratch-test. Les conditions typiques sont une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 1500 (notamment pour les observations des multicouches en coupe) à 3000 pA.

L'appareil utilisé est équipé d'un analyseur EDX IMIX-PC de marque PGT, à diode de germanium. Les conditions d'analyses sont une tension d'accélération de 15 kV, un courant de sonde de 1,5 nA et une distance de travail de 19 mm (conditions fixes pour l'analyse quantitative).

Les observations des empilements multicouches en coupe, pour des bipériodes inférieures à 200 nm, ont été réalisées au moyen d'un MEB à effet de champ (MEB-FEG) au Service de Microscopie Electronique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Il s'agit d'un appareil JEOL JSM6700F.

1.3. Profilométrie optique

La rugosité des revêtements a été déterminée au CIRIMAT à l'aide d'un interféromètre optique Zygo MetroPro (New View 100) à l'aide d'un objectif *10. Les profondeurs de traces après tests de tribologie, ainsi que leur largeur ont été déterminées par cette méthode.

1.4. Microsonde électronique de Castaing (EPMA)

L'analyse chimique des couches minces, notamment en éléments légers (C, O, N), ont été effectuées au Service d'Analyse par Microscopie Electronique de l'Observatoire Midi-Pyrénées. L'appareillage utilisé est une microsonde SX50 de marque CAMECA, équipée de trois spectromètres en longueur d'onde (WDS). Le logiciel Stratagem, mis au point par l'ONERA, a permis l'estimation des épaisseurs des revêtements à partir des compositions en éléments, en fixant une densité (5-6). Ce qui permet de valider la mesure, puisque le point essentiel limitant de l'EPMA (Electron Probe Microscopic Analysis) est l'épaisseur des revêtements ($> 1 \mu\text{m}$), leur compacité et leur rugosité de surface (faible de préférence). Concernant les revêtements multicouches, des absorptions de rayonnement par les couches supérieures peuvent être observées, l'analyse EPMA n'étant plus représentative de l'échantillon global.

1.5. ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)

La spectroscopie ESCA (ou XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive. Les éléments des couches superficielles sont excités par des photons X, émis par une source monochromatique de Mg ou Al. Les photoélectrons émis par chaque élément sont caractéristiques de leur environnement chimique. Seuls quelques dizaines d'Å sont analysés, compte tenu du faible parcours moyen des photoélectrons émis. Afin d'analyser les revêtements plus en profondeur et/ou de nettoyer l'échantillon de sa couche de contamination organique en surface, un décapage ionique au moyen d'ions Ar^+ peut être réalisé.

Les analyses ESCA ont été effectuées au CIRIMAT au moyen d'un spectromètre VG Scientific ESCALab à l'aide d'une anticathode Mg $K\alpha$ à 1253,6 eV. Les spectres sont recalés par rapport au carbone libre servant de référence (285 eV). Les revêtements déposés sur substrat silicium et collés à l'aide d'une colle d'argent ont été analysés. Des analyses semi-quantitatives ont pu être également réalisées.

1.6. Spectroscopie d'ions secondaires (SIMS)

Les analyses SIMS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre CAMECA IMS 4F6 localisé dans le Service d'Analyse Ionique de l'INSA de Toulouse. L'analyse par un spectromètre de masse des ions secondaires, émis sous le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'ions lourds, permet le suivi des profils des éléments choisis au travers de la couche. Des ions Cs^+ sont utilisés comme faisceau incident. L'utilisation du canon électron (pour neutraliser la cible-échantillon lors du bombardement) et du « beam blanking » est requise pour obtenir des profils de résolution supérieure (notamment dans le cas des revêtements multicouches).

1.7. Microscope Electronique en Transmission (MET)

Un revêtement multicouche sur substrat SiN/Si a été examiné en coupe transverse au moyen d'un microscope électronique en transmission TEMSCAN JEOL 2010 localisé au Service de Microscopie Electronique TEMSCAN de l'UPS à Toulouse.

2 Caractérisations mécaniques

2.1. Nanoindentation

La technique de nanoindentation a été employée pour déterminer la dureté (H) et le module d'Young (E) de nos revêtements de faible épaisseur (de 200 nm à 1 μm environ) sur substrat acier SS304L. Les tests de nanoindentation ont été effectués sur un NanoIndenteurTM II au laboratoire CNRS-PROMES (Procédés, Matériaux et Energie Solaire) de Perpignan. L'indenteur en diamant est de type Berkovitch (pyramide à trois faces) d'un angle de $65,3^\circ$ entre la face et la verticale. Cet angle a été choisi dans le but d'obtenir le même rapport entre la surface d'indentation et la profondeur de pénétration que pour une pyramide Vickers. La dureté et le module sont calculés à l'aide de la méthode d'Oliver et Pharr [189].

De faibles charges ont été utilisées (protocole 1 : 0,5 – 1 – 2,5 mN ; protocole 2 : 0,5 à 4 mN). Suivant le protocole 1, des charges fixes ont été utilisées, et une moyenne a été déterminée à partir des résultats des tests sélectionnés suivant le respect de la règle de 1/10 concernant la profondeur de pénétration. Suivant le protocole 2, la charge a été adaptée pour

respecter la règle de 1/10. Dans les deux cas, pour chaque charge, une série de 10 à 12 indentations a été réalisée.

Concernant le test, la pointe est approchée de l'échantillon revêtu, le chargement se fait à vitesse constante, la charge est maintenue pendant 10 secondes (pour prendre en compte un éventuel fluage), le déchargement se fait à 50% de la vitesse de charge jusqu'à 90% de la décharge. L'indenteur est maintenu à cet endroit pendant 100 secondes, nécessaire à la mesure d'une éventuelle dérive thermique prise en compte dans les calculs. La remise en charge se fait à vitesse constante jusqu'à la charge maximale puis le déchargement de fait à 50% de la vitesse de charge jusqu'à 100% de la décharge pour la mesure de la raideur, pour être sûr de mesurer une profondeur d'indentation et non une déformation du système. La qualité des résultats obtenus dépend beaucoup de l'homogénéité des couches en surface, en épaisseur et en composition, les profondeurs de pénétration étant nanométriques.

La technique de micro-indentation a été tentée avec des charges utilisées allant de 0,1 N à 10 N à l'aide d'un indenteur en forme de pyramide à base carrée d'angle 68° (dureté Vickers), au moyen d'un microduromètre de marque BUEHLER au CIRIMAT. Cette technique convient mieux à la détermination de la dureté d'échantillons massifs ou de revêtements durs et épais (quelques microns d'épaisseur). Les duretés intrinsèques des revêtements ont été pourtant recalculées au moyen d'une loi composite [190] mais les valeurs obtenues sont en général bien en dessous des nanoduretés déterminées par nanoindentation.

2.2. Test de la rayure ou « scratch-test »

Ce test permet de qualifier et « quantifier » l'adhérence d'un revêtement sur un substrat donné par rayure de la surface à l'aide d'un indenteur vertical sphérique sous une charge constante ou croissante (F_N) [191]. Le test de rayure, ainsi que ses principaux paramètres, est schématisé à la Figure A1.1

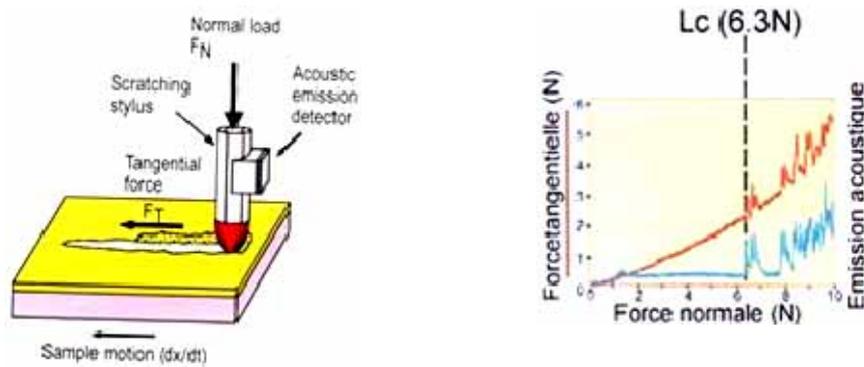


Figure A1.1 : Test de rayure schématisé avec ses paramètres expérimentaux, ainsi qu'un exemple d'enregistrement de l'émission acoustique et de la force tangentielle en fonction de la force normale

Généralement, les charges critiques sont définies comme suit. La charge critique correspondant à l'apparition d'un premier défaut, sans mise à nu du substrat, est appelée charge critique basse ($L_{c_{down}}$ ou L_{c_d}). La charge minimale à partir de laquelle le film se détache du substrat est appelée charge critique haute ($L_{c_{up}}$). Les charges critiques dépendent des paramètres intrinsèques au test comme la charge appliquée, la vitesse de charge appliquée, la vitesse de déplacement de l'indenteur, la géométrie et l'usure de la pointe de l'indenteur. Ces valeurs de charges critiques dépendent aussi fortement des propriétés mécaniques du couple revêtement-substrat (H , E , état de contraintes, rugosité de surface, épaisseur du film) [192-194]. La rupture du revêtement s'accompagne d'une émission acoustique (AE) enregistrée lors du test de rayure à l'aide d'un capteur sur le support de l'indenteur, et/ou d'un changement d'évolution de la force tangentielle (F_T). Les charges critiques peuvent être déterminées par observation microscopique de la rayure et par l'émission acoustique [195]. Des informations complémentaires peuvent être obtenues concernant le mode d'endommagement (fissuration, écaillage) par observations au microscope optique ou au MEB des rayures [192, 196].

Différents modes de ruptures peuvent être combinés, menant à des interprétations difficiles. Différents auteurs ont tenté de classer ces modes de rupture par catégories. Ces catégories sont représentées à la Figure A1.2 selon Bull [194] en fonction des propriétés de dureté du couple substrat-revêtement.

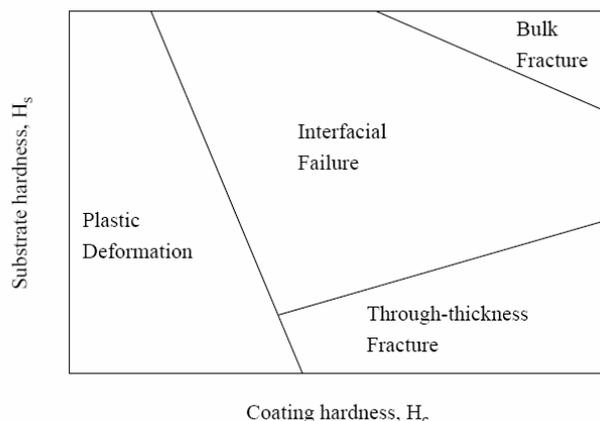


Figure A1.2 : Schéma des différents modes de rupture en scratch test en fonction des duretés du substrat et du revêtement (d'après [194])

Concernant les revêtements mous ($H < 5$ GPa), leur adhésion est difficile à qualifier et quantifier [194]. Ils sont souvent déformés plastiquement sous l'avancée de l'indenteur. Lorsque le couple revêtement-substrat présente des propriétés mécaniques largement différentes, le film est progressivement déformé plastiquement sous l'avancée de l'indenteur, jusqu'à une certaine charge critique où le substrat est mis à nu. La charge critique correspondante est difficile à déterminer : l'émission acoustique peut être une indication, ou encore le changement de pente pour la force tangentielle, ou bien la mise à nu du substrat révélée par observations optiques ou au MEB (électrons rétrodiffusés).

Concernant la rupture des revêtements durs en scratch test, Bull [194] les classe en trois catégories : (i) fissurations dans le film (« through thickness cracking »), (ii) décollement du film (« interfacial failure ») incluant les ruptures par flambage (buckling), par décollement-écaillage (spallation), et enfin (iv) écaillage non interfacial (chipping). Ces trois grandes catégories se déclinent ensuite en sous catégories [196].

D'autres auteurs Burnett et Rickerby [192] dénombrent jusqu'à 5 modes de rupture concernant les revêtements durs (Figure A1.3).

- a) la rupture par décollement (chipping mode ou bulk cracking) se traduit par un détachement complet du film dans la trace, mais aussi autour. Ce mode de rupture est caractéristique d'un film peu adhérent.
- b) La rupture par flambage (buckling mode) se traduit par un détachement partiel du film à intervalles réguliers en avant de l'indenteur. Des fissures semi-circulaires peuvent être observées. Ce mode est courant pour des films d'épaisseur inférieure à $10 \mu\text{m}$.

Annexe 1 : Techniques expérimentales

Les deux modes de rupture par décollement et par flambage sont qualifiés d'adhésifs (interfacial failures) et résultent du champ de contraintes compressives engendré par l'avancée de l'indenteur.

- c) La rupture mixte adhésive-cohésive résulte de l'encastrement des débris de films dans la trace lorsque le décollement a lieu à proximité de la tête de l'indenteur. Aux bords de la trace, le dépôt se fissure et s'écaille régulièrement. Cela traduit le comportement d'un revêtement moyennement adhérent.
- d) et e) Les ruptures par fissuration arrière ou avant dans le film (« through-thickness coating cracking ») sont caractéristiques d'une bonne adhérence. La fissuration n'a lieu que dans la trace. Sous l'avancée de l'indenteur, le couple substrat-revêtement se déforme et la direction des fissures (avant ou arrière) va dépendre des contraintes internes du film et de l'importance du champ de contraintes compressives ou en tension généré par l'avancée de l'indenteur.

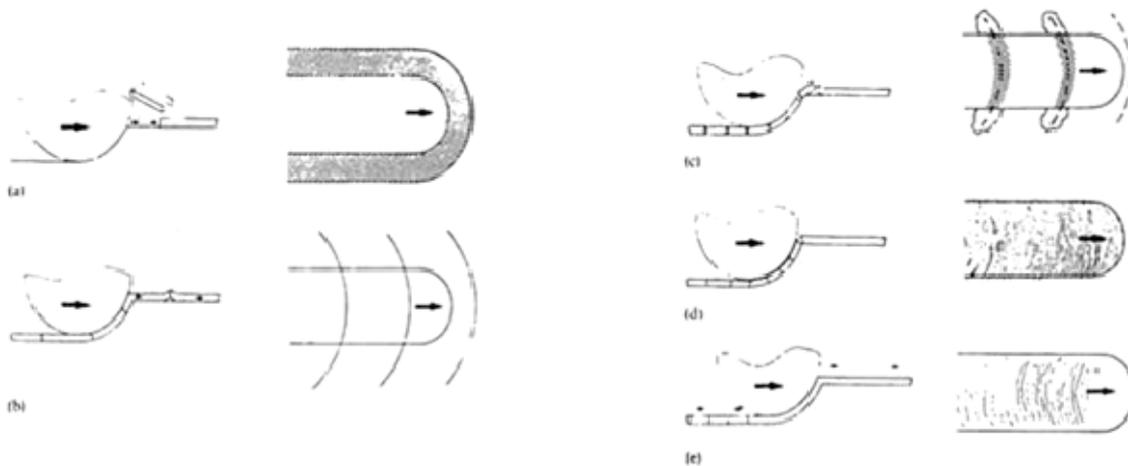


Figure A1.3 : Représentation schématique des cinq modes de rupture pour un revêtement dur d'après Burnett et Rickerby [192].

D'une manière générale, il est très difficile de quantifier l'adhérence d'un film sur un substrat ou comparer des valeurs de L_C entre elles, à moins que les revêtements et les substrats soient de même nature, de même épaisseur et qu'ils soient testés avec le même appareillage dans les mêmes conditions. La combinaison de modes de rupture peut rendre difficile l'appréciation de l'adhérence d'un revêtement sur un substrat donné.

Dans ce travail, des revêtements à base de chrome de différentes natures ont été testés à l'aide d'un appareil Revetest (CSEM Instruments), équipé d'un indenteur diamant à pointe sphérique de rayon 200 μm et de rayon de courbure 120°. F_N croît linéairement de 1 à 50 N avec une vitesse de 10 N/min et une vitesse de déplacement de l'échantillon sous l'indenteur

de 1,28 mm/min. Les substrats étaient toujours de l'acier inox SS304L « poli miroir » jusqu'au papier SiC de grade 4000. Trois charges critiques seront déterminées à partir des observations au microscope optique : $L_{c_{fiss}}$ correspondra à la charge où apparaissent les premières fissures dans le revêtement, $L_{c_{écaill}}$ sera la charge où se produit la première mise à nu du substrat par écaillage, puis $L_{c_{up}}$ traduira la mise à nu complète du substrat. Ces valeurs de charges critiques seront données en fonction des épaisseurs des revêtements. La charge critique $L_{c_{fiss}}$ correspondra souvent au premier pic d'émission acoustique, l'observation des premières fissures restant limitée au moyen d'un microscope optique (objectif *20). Une observation plus en détail pourra être faite au MEB.

2.3. Etat de contraintes des revêtements

L'état de contraintes des revêtements permet de comprendre l'adhérence des revêtements et de faire des corrélations avec leurs propriétés mécaniques déduites des tests de nanoindentation. Si cet état de contraintes est trop important, cela peut engendrer un décollement total du revêtement, même sous faible charge ou de manière spontanée. La durée de vie de la pièce revêtue peut être d'ailleurs fortement réduite dans le cas de contacts dynamiques. De manière générale, un état de contraintes compressives ($\sigma < 0$) est souvent avantageux pour garantir une bonne adhérence du film sur un substrat donné.

Il existe deux origines de contraintes : thermiques (σ_{th}) et intrinsèques (σ_i). L'état de contraintes macroscopiques résiduelles dans le film (σ) est donc la somme de deux champs de contraintes (Equation A1.2) :

$$\sigma = \sigma_{th} + \sigma_i \quad (A1.2)$$

2.3.1. Contraintes thermiques (σ_{th})

Elles sont générées par la différence entre les coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le film, ainsi qu'entre les propriétés mécaniques (H, E) (effet thermoélastique). Ces contraintes sont souvent négligées dans les procédés d'élaboration opérant à basse température. Dans notre cas, bien que la température de dépôt ne soit pas excessive (500°C au maximum) et que la montée en température et le refroidissement avant et après l'expérience

Annexe 1 : Techniques expérimentales

de dépôt sont lents (10°C/min), les contraintes thermiques ne seront pas négligés et seront calculées suivant l'Equation A1.3:

$$\sigma_{th} = \frac{(\alpha_f - \alpha_s) * (T_d - T_{amb}) * E_f}{1 - \nu_f} \quad (A1.3)$$

où α_f est le coefficient de dilatation thermique du film

α_s est le coefficient de dilatation thermique du substrat

T_d la température de dépôt

T_{amb} la température ambiante

E_f le module d'Young du film (déterminé par nanoindentation)

ν_f le coefficient de Poisson du film

Le calcul des contraintes thermiques par cette formule demande des caractéristiques mécaniques du revêtement difficiles à déterminer comme le coefficient de Poisson, ou le coefficient de dilatation thermique. Leur détermination directe sur nos échantillons permettrait des calculs plus justes. Les valeurs rencontrées dans la littérature sont souvent données pour des échantillons massifs. Des valeurs de ν_f comprises en 0,2 et 0,3, données pour Cr et CrN, sont trouvées. ν_f sera pris égale à 0,2 quelque soit la nature du revêtement. Des valeurs de coefficient de dilation thermique sont seulement disponibles pour Cr, Cr₃C₂ et CrN (respectivement $6,2 \cdot 10^{-6}$ $10,3 \cdot 10^{-6}$ et $3,5 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ [197]). α_s sera de $18,7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ pour l'acier inox 304L.

2.3.2. Contraintes intrinsèques (σ_i)

Les conditions d'élaboration peuvent engendrer ce type de contraintes (mode de croissance, épaisseur du film, structure du film, état de surface du substrat).

2.3.3. Méthodes de détermination de l'état de contraintes

Dans le cas d'un matériau cristallin, la mesure des contraintes peut s'effectuer à partir du décalage, et de l'élargissement des pics de diffraction [40]. Cette méthode n'est applicable que si les diagrammes DRX sont d'excellente qualité, avec de préférence des revêtements monophasés et polycristallins, et des pics de diffraction aux grands angles pour une meilleure précision. Une technique parmi les plus simples à mettre en œuvre consiste à mesurer la

Annexe 1 : Techniques expérimentales

courbure de la surface du substrat avant et après dépôt, à l'aide d'un profilomètre (Tencor P-2 situé à l'Atelier Interuniversitaire de MicroElectronique AIME à Toulouse). Il s'agit de la méthode de la flèche. Les contraintes macroscopiques sont alors calculées selon le formalisme de Stoney (Equation A1.4).

$$\sigma = \frac{E_s * e_s^2 * (1/r_i - 1/r_f)}{6 * (1 - \nu_f) * e_f} \quad (A1.4)$$

soit encore

$$\sigma = \frac{4 * E_s * e_s^2 * (f_i - f_f)}{3 * (1 - \nu_f) * e_f * L^2}$$

où E_s est le module d'Young du substrat (déterminé par nanoindentation)

e_s est l'épaisseur du substrat

e_f est l'épaisseur du film

r_i et r_f sont les rayons de courbure du substrat respectivement avant et après dépôt

ν_f est le coefficient de Poisson du film (0,2)

f_i et f_f sont les flèches du substrat respectivement avant et après dépôt

L la longueur de palpé profilométrique.

Les substrats sont des éprouvettes rectangulaires d'acier SS304L prélevées par découpage laser dans le sens du laminage, de dimensions de l'ordre de $40*5*0,5 \text{ mm}^3$ (mesurées précisément au pied à coulisse). Ces éprouvettes polies miroir ont été spécialement réalisées dans le grand réacteur et certaines ont servi aux mesures de déflexion.

La méthode de la flèche suppose que l'état de contraintes radiales soit le même ($\alpha_x = \alpha_y$), avec un état de contraintes axial nul ($\alpha_z = 0$).

2.4. Tests de tribologie « pion-disque »

Les essais de frottement ont été effectués sur un tribomètre Tribometer de marque CSEM Instruments. La bille est fixée et seule la platine sur laquelle l'échantillon est fixé tourne. La bille utilisée pour tous les tests est en alumine. La bille d'alumine étant par nature très dure, sa surface devrait rester intacte au détriment de la surface de l'échantillon testé. Le coefficient de friction dépend du couple revêtement-bille, mais aussi des paramètres expérimentaux comme la charge normale appliquée (F_N), la vitesse de rotation de la bille. Il est calculé en faisant le rapport entre la force tangentielle enregistrée (F_T) et F_N (constante). Compte tenu des valeurs des charges critiques basses déterminées par scratch-test, une faible valeur de F_N a été choisie (1N). La vitesse de rotation de la platine est fixée à 5 cm/s. Le diamètre de la trace sera 4,5 ou 7 mm. Les échantillons ont été spécialement préparés sur des pastilles d'acier SS304L ($\phi= 2$ cm) polies miroir dans le grand réacteur.

Le taux d'usure τ représente le volume d'usure par unité de force et de longueur de frottement et sera calculé suivant la formule suivante :

$$\tau = V/(F*d) \quad (A1.5)$$

V est le volume d'usure (compte tenu de la faible profondeur du sillon, la section sera assimilée à un rectangle et V sera le produit de la profondeur et la largeur du sillon, déterminées par profilométrie, optique par le périmètre du cercle parcouru par la bille), F la force normale appliquée, et d la distance parcourue par la bille. Les profils 2D et 3D par profilométrie optique de la trace résultant du test pion disque d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm sont donnés pour exemple à la Figure A1.4.

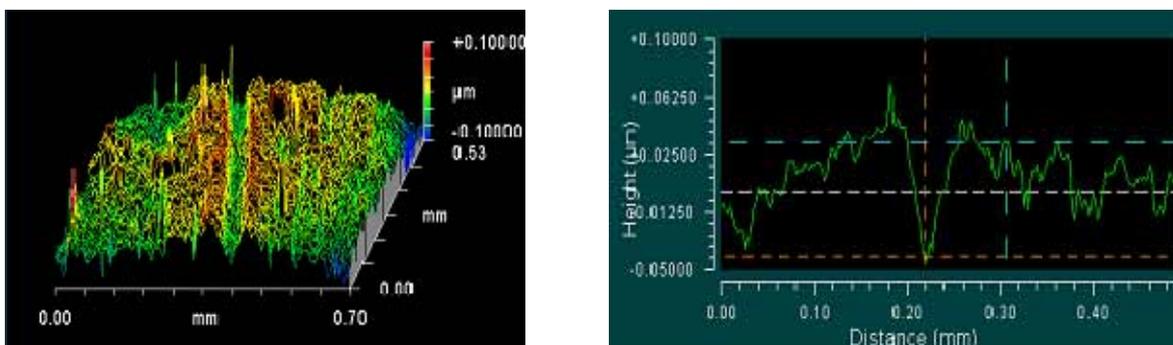


Figure A1.4 : Profils 3D (gauche) et 2D (droite) de la trace résultant du test pion disque d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm

3 Tenue à la corrosion

Deux méthodes complémentaires sont utilisées pour étudier le comportement des échantillons d'acier SS304L revêtus en milieu NaCl 0,1 M (non agité).

3.1. Tests de polarisation

Des tests de polarisation électrochimique ont été effectués au moyen d'un montage conventionnel de trois électrodes : l'électrode de référence au calomel saturé en KCl (ECS), la contre-électrode cylindrique et creuse en Pt, et l'électrode de travail placée au centre de la contre électrode (Figure A1.5). L'électrode de travail est constituée de l'échantillon à tester, enrobé de manière à éviter un couplage galvanique avec les fils soudés assurant la liaison électrique avec les appareillages. Une surface de l'échantillon de 1 cm² est également isolée par un joint en silicone, afin d'éviter les effets de bords qui favoriseraient la localisation du passage du courant. Les trois électrodes sont ensuite reliées à un potentiostat afin d'appliquer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de mesurer un courant entre l'électrode de travail et la contre électrode (Figure A1.6).

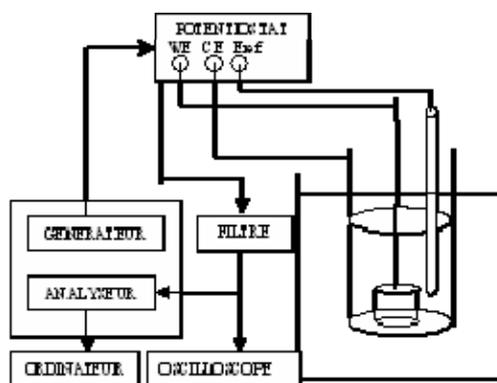


Figure A1.5 : Schéma du montage à trois électrodes utilisé lors des essais de corrosion.

La plage de potentiel balayée est -1 mV - 1mV/ECS autour du potentiel de corrosion (E_{corr}) à une vitesse de 1 V/h. Le courant est enregistré tous les mV à température ambiante.

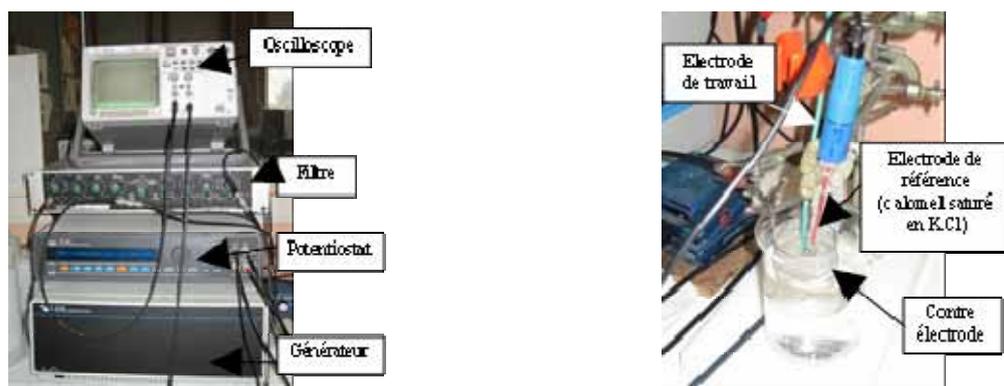


Figure A1.6 : Appareillage utilisé pour les essais de corrosion (CIRIMAT)

3.2. Tests de spectroscopie d'impédance électrochimique

Les tests de spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisés avant le balayage potentiométrique, ce dernier étant destructif pour l'échantillon. Les mesures ont été réalisées en mode potentiostatique, c'est-à-dire en imposant un potentiel sinusoïdal d'amplitude 15 mV autour d'un potentiel de corrosion, état naturel de l'échantillon immergé dans le milieu corrosif (ici NaCl). Les réponses du courant sinusoïdal sont enregistrées. La plage de fréquence (F) balayée est $10^2 - 10^6$ Hz.

L'impédance du système est le rapport entre la différence de potentiel appliquée à l'électrode de travail (l'échantillon) et l'intensité du courant résultant. L'impédance du système est définie par :

$$Z = |Z| \times e^{i\theta} \quad (A1.6)$$

soit décomposé en une partie imaginaire (Z'') et en partie réelle (Z') :

$$Z'' = |Z| \times \sin(\theta) \text{ et } Z' = |Z| \times \cos(\theta).$$

Les diagrammes de Nyquist (Z'' en fonction de Z') et les diagrammes de Bode ($|Z|$ en fonction de la fréquence F, et la phase θ en fonction de F) peuvent être tracés.

3.3. Procédure des tests de corrosion

La stabilisation du potentiel libre du système en circuit ouvert est d'abord attendue pendant une heure, traduisant l'équilibre du système (E_{corr}). Les essais de spectroscopie d'impédance sont ensuite réalisés (car non destructifs). Le système repasse ensuite en circuit ouvert pour se restabiliser et revenir à l'équilibre (10 minutes). Les essais de balayage en potentiel peuvent ensuite être effectués.

Annexe 2 : Suivi *in situ* de la croissance par pyrométrie IR

1 Pyrométrie

1.1. Intérêt du suivi *in situ*

Des couches de plus en plus fines sont demandées pour des applications en épitaxie (microélectronique), mais aussi pour des revêtements nanostructurés où la bipériode λ joue fortement sur leur performance en tant que revêtements métallurgiques protecteurs. Un grand intérêt est donc porté pour les outils de diagnostic *in situ* des procédés de dépôt. Ils peuvent à la fois fournir des informations sur (i) la nature des espèces chimiques présentes sur la surface, (ii) la cinétique des réactions de surface et (iii) la dynamique de la croissance (vitesse de dépôt). Ces outils de diagnostic *in situ* permettent une meilleure compréhension des mécanismes, une optimisation et un bon contrôle des processus de croissance et des vitesses de dépôt. Ces outils de diagnostic *in situ* sont généralement basés sur des méthodes d'analyse de surface. Concernant les procédés CVD, ces outils ont été particulièrement développés pour les procédés de dépôt de semi-conducteur par épitaxie, par exemple pour le contrôle en temps réel des vitesses de dépôt de monocouches atomiques par RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction). Un bilan de ces outils de diagnostic est disponible dans la référence [198].

Peu de travaux reportent le suivi *in situ* de croissance de couches métalliques ou céramiques. L'ellipsométrie a été appliquée pour le suivi de croissance de zircone ou d'oxyde de titane. C'est une méthode relativement lourde, complexe et coûteuse, comparée à la pyrométrie IR. La pyrométrie optique est un instrument de choix pour le contrôle de la température des films lors de leur croissance. Cet outil de diagnostic *in situ* a d'ailleurs été utilisé par Barrat et coll. pour étudier les premières étapes de la croissance de films de diamant obtenus par MP-CVD (Microwave Plasma CVD) sur substrat silicium [199, 200].

Le pyromètre mesure l'intensité du rayonnement thermique émis par un corps à une longueur d'onde donnée ou dans une étroite gamme de longueur d'onde [201]. Si l'émissivité de l'échantillon est connue, sa température peut être déduite suivant la loi de Stefan-Boltzmann [202]. Les pyromètres optiques bi-bandes sont conçus pour mesurer la température réelle des objets visés en s'affranchissant des différences d'émissivité des matériaux par une correction automatique. Par contre, un pyromètre monochromatique sera sensible aux

variations d'émissivité. Dans cette étude, le coefficient d'émissivité de l'objet visé sera fixé sur le pyromètre. Les variations du signal pyrométrique (ou température apparente) et leur origine seront exploitées.

Récemment, au sein du laboratoire, la pyrométrie optique a été appliquée au contrôle *in situ* des premières étapes de la croissance de films minces de caractère métallique à base de chrome, déposés par un procédé MOCVD sur substrat silicium, pour des applications de barrières à la diffusion du cuivre [203], de films de Fe et des films minces transparents de TiO₂, sur substrats silicium et acier [114].

Dans ce travail, la pyrométrie optique a été appliquée au contrôle *in situ* de la croissance de films monocouches et multicouches à base de chrome, déposés par le procédé DLI-MOCVD sur substrat acier inox. Dans cette annexe, nous discuterons des potentialités de la pyrométrie optique comme outil de diagnostic particulièrement innovant, facile à utiliser et de faible coût pour le contrôle de procédés CVD, et de ses potentialités pour le contrôle des épaisseurs de chaque couche constituant les revêtements multicouches nanostructurés.

1.2. Théorie et méthodologie

Le pyromètre optique mesure la luminance spectrale du corps réel suivant l'équation :

$$L_{\lambda,T} = \varepsilon_{\lambda} L_{\lambda,T}^{bb} \quad (\text{Eq. A2.1})$$

où ε_{λ} est l'émissivité spectrale du corps rayonnant et $L_{\lambda,T}^{bb}$ est la luminance spectrale du corps noir. Ces deux paramètres dépendent de la longueur d'onde λ . La luminance spectrale du corps noir $L_{\lambda,T}^{bb}$ dépend de la température suivant la loi de Planck [202] :

$$L_{\lambda,T}^{bb} = \frac{2\pi c^2 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1} \quad (\text{Eq. A2.2})$$

où k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Avant la croissance du film, le signal pyrométrique correspond au rayonnement émis par le substrat qui peut être écrit suivant l'équation (Eq. A2.1) comme :

$$L_{\lambda,T}^{sub} = \varepsilon_{\lambda,T}^{sub} L_{\lambda,T}^{bb} \quad (\text{Eq. A2.3})$$

Quand le film déposé a une émissivité significativement différente de celle du substrat, et pour une température donnée, si l'émissivité est fixée sur le pyromètre à la valeur du substrat,

Annexe 2 : Suivi *in situ* de la croissance par pyrométrie IR

alors la température apparente (ou signal pyrométrique) va changer de façon significative suivant les équations ci-dessus.

Ainsi, si $\varepsilon_{\lambda,T}^{film}$ est plus grande que l'émissivité du substrat, et pour de très fines épaisseurs de film, le rayonnement du système film/substrat détecté par le pyromètre est principalement originaire du substrat par transmission à travers le film. Ces suppositions sont satisfaites dans les premiers instants de la croissance de films sur Si ou acier, puisque ces matériaux présentent des émissivités différentes (Tableau A2.1). Par conséquent, la luminance spectrale du système film/substrat peut être écrite sous la forme :

$$L_{\lambda,T}^{film/sub} = T_{\lambda,d,\sigma}^{film} \varepsilon_{\lambda,T}^{sub} L_{\lambda,T}^{bb} \quad (\text{Eq. A2.4})$$

La transmittance du film $T_{\lambda,d,\sigma}^{film}$ vient ici corriger l'émissivité du substrat, elle dépend de la longueur d'onde (λ), de l'épaisseur (d) et de la rugosité (R_a) du film. En comparant les équations (Eq. A2.3) et (Eq. A2.4), le produit $T_{\lambda,d,\sigma}^{film} \varepsilon_{\lambda,T}^{sub}$ peut être considéré comme une émissivité effective du système film/substrat en accord avec la littérature [204].

L'émissivité spectrale ε_{λ} dépend de la réflectivité et de la transmittance du matériau et varie beaucoup avec la rugosité de surface. Généralement, les valeurs les plus élevées de l'émissivité sont obtenues pour les surfaces les plus rugueuses. L'émissivité ε_{λ} typique de divers matériaux est reportée dans le Tableau A2.1. Elle dépend de la longueur d'onde et généralement les métaux ont des valeurs plus faibles que les oxydes ou le silicium.

Gasquères et coll. ont utilisé un modèle qui suppose une absorption par le film de la réponse du substrat sous le rayonnement incident à longueur d'onde fixée [198]. La rugosité est négligée car le modèle est appliqué à des films très fins semi transparents en début de croissance.

Duminica et coll. ont ensuite appliqué ce modèle au suivi *in situ* de la croissance de films transparents et semi transparents et l'ont complété en intégrant l'émission par le film à la réponse du couple film substrat. Le seul paramètre qui diffère entre ces deux approches est le coefficient d'absorption des couches (k), qui est supposé très faible pour des films transparents à semi transparents, alors qu'il est très grand pour des couches métalliques. Ce modèle plus complet est donc également applicable aux couches à caractère métallique.

Les principes de la pyrométrie optique, ainsi que la méthodologie employée sont décrits plus précisément dans la référence [114].

Tableau A2.1 : Emissivités caractéristiques de différents matériaux

Matériaux	Emissivité (à $\lambda = 1 \mu\text{m}$)
Cr	0,3
Cr oxydé	0,7-0,8
Si	0,68 ^(a)
Fe brut	0,24 ^(a)
Acier SS304L poli miroir ($R_a=10 \text{ nm}$)	0,19-0,20 ^(b)

(a) pour $\lambda=1,6 \mu\text{m}$

(b) cette étude

1.3. Appareillage

Un pyromètre Infra Rouge monochromatique (AOIP modèle TR7020E) a été utilisé pour mesurer le rayonnement émis et est sensible à la longueur d'onde $1,6 \mu\text{m}$. Les échantillons ont été visés à travers la paroi en Pyrex du réacteur à mur froid, dans une direction inclinée d'environ 30° par rapport à la verticale (Figure A2.2). Le pyromètre est connecté à un ordinateur qui permet l'enregistrement du signal pyrométrique. La température du substrat (température vraie) est mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré dans le susceptible de graphite passivé SiC. Elle est enregistrée également par l'ordinateur au cours de l'expérience de dépôt.

Avant de débiter le dépôt, l'émissivité a été ajustée sur le pyromètre à la valeur du substrat. L'émissivité pour un substrat d'acier inox poli « miroir » est de l'ordre de 0,19-0,20. Cette émissivité est ajustée pour obtenir un signal pyrométrique (température apparente) de 500°C , c'est à dire la consigne de température du générateur HF (température vraie). Cet ajustement est fait dans les conditions de flux gazeux. Il apparaît une différence de 5 à 15°C entre la température de consigne (500°C) et la température lue par le thermocouple et enregistrée par l'ordinateur (485°C), provenant d'un problème d'étalonnage du contrôleur de température du générateur HF, ou par un léger refroidissement de la surface visée par le flux gazeux. Des oscillations continues brulent les suivis pyrométriques, dues à la régulation en température du générateur HF (qu'il aurait été préférable de contrôler ici en tension, notamment lorsque le grand susceptible d'inox est utilisé). D'où l'intérêt d'enregistrer en

même temps la température lue par le thermocouple inséré au cœur du suscepteur.

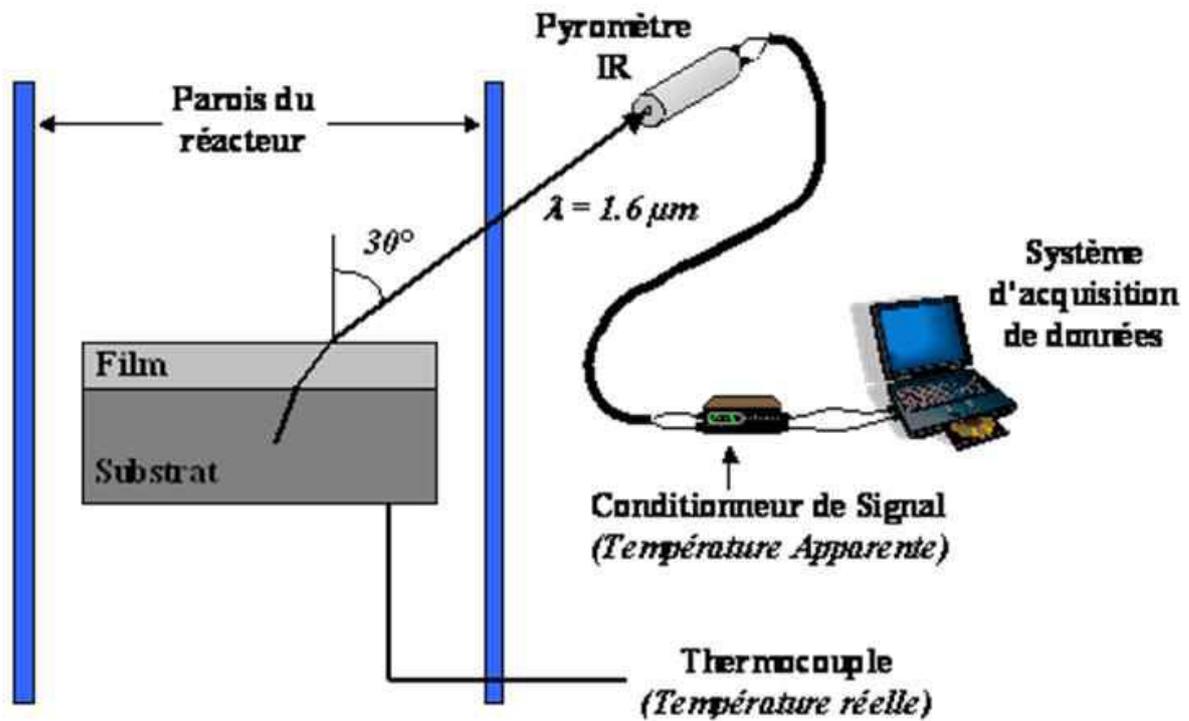


Figure A2.2 : Schéma de principe du suivi in situ par pyrométrie de la croissance des monocouches et multicouches DLI-MOCVD

2 Résultats et discussion

2.1. Suivi pyrométrique *in situ* de la croissance de monocouches

2.1.1. Monocouches DLI-MOCVD Cr-C

Le suivi pyrométrique d'un revêtement monocouche Cr-C réalisé dans les conditions de l'essai 27 d'épaisseur $0,47 \mu\text{m}$ sur substrat acier inox est montré à la Figure A2.3.

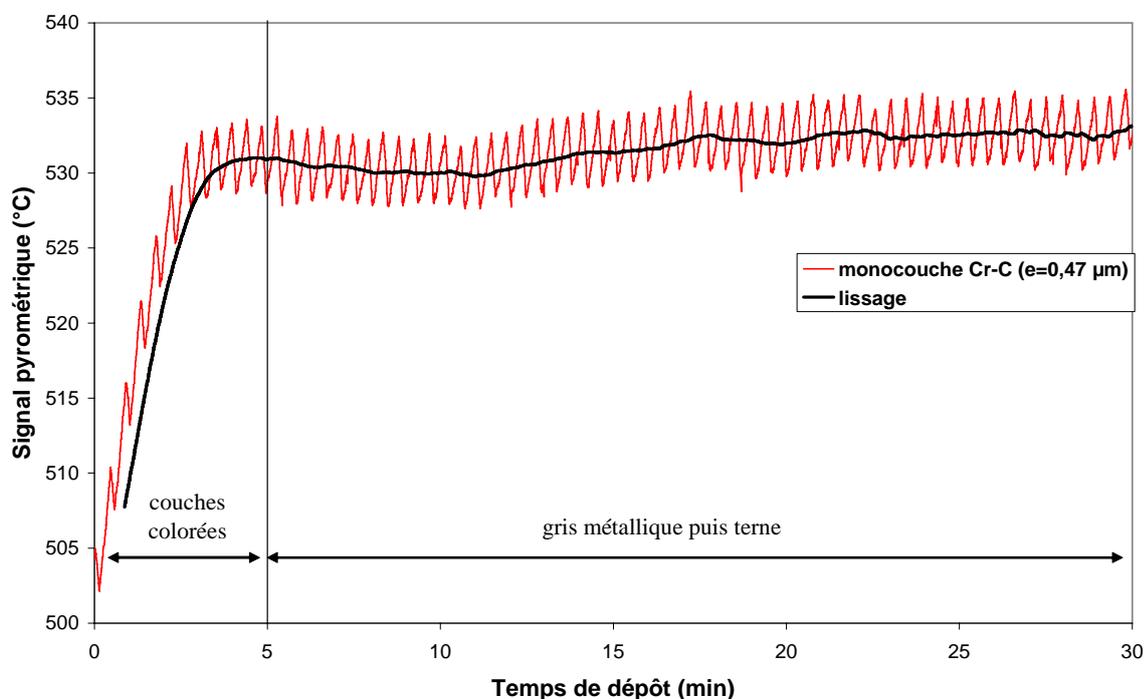


Figure A2.3 : Suivi pyrométrique typique d'un revêtement monocouche Cr-C (conditions essai 27, 500°C , 1 atm) d'épaisseur $0,47 \mu\text{m}$ sur substrat acier inox.

Pendant les cinq premières minutes de dépôt, des couches colorées apparaissent puis le dépôt présente un aspect gris métallique miroir, puis terne (augmentation de la rugosité de surface). Généralement, l'augmentation du signal pyrométrique est due à une augmentation d'émissivité de la couche déposée. L'émissivité du chrome oxydé ($\epsilon = 0,7$) est supérieure à celle du substrat acier inox 304L utilisé (Tableau A2.1). L'augmentation brutale du signal pyrométrique de 500°C jusqu'à 535° dans les premiers stades du dépôt traduit la croissance de

ces couches colorées de nature oxydée, due à la consommation d'oxygène résiduel dans le réacteur CVD. La présence de cette sous couche oxydée à l'interface est d'ailleurs prouvée par le profil SIMS des revêtements Cr-C en question sur substrat SiN/Si, et il est fort probable qu'elle existe également sur substrat acier.

Le signal pyrométrique expérimental se stabilise après les premiers stades de la croissance. Ce qui signifie que le substrat n'a plus qu'une influence négligeable et que le signal pyrométrique est caractéristique du film Cr-C. Une modélisation préliminaire de ce signal a été tentée, en adaptant au mieux les paramètres optiques caractéristiques de la couche en fonction de la longueur d'onde du pyromètre : indices optiques réel n et complexe k (coefficient d'extinction), ainsi que les émissivités du film et du substrat, l'épaisseur de la couche, la rugosité de surface. Dans le modèle utilisé, les émissivités de la couche et du substrat sont fixes, ainsi que l'épaisseur totale et les caractéristiques optiques de la couche. Seule la rugosité de la couche varie linéairement avec le temps (choix arbitraire).

L'émissivité de la couche Cr-C ($\varepsilon = 0,35$) ainsi trouvée est supérieure à celle du substrat acier SS304L ($\varepsilon = 0,2$). Le caractère métallique de cette couche induit un coefficient d'extinction très important ($k = 3,5$), qui intervient dans la stabilisation du signal pyrométrique, lorsque la couche devient opaque.

2.1.2. Monocouches DLI-MOCVD CrN(O)

Le suivi pyrométrique d'un revêtement monocouche CrN(O) réalisé dans les conditions de l'essai 38 d'épaisseur $1,7 \mu\text{m}$ sur substrat acier inox est montré à la Figure A2.4.

Une forte augmentation du signal pyrométrique est observée pendant les 10 premières minutes du dépôt. Cela correspond expérimentalement à la croissance de couches colorées, sûrement suroxydée à l'interface par rapport au reste du revêtement. Des oscillations du signal pyrométrique sont observées, dont l'amplitude s'atténue dans le temps. Au bout d'une heure de dépôt, le signal pyrométrique se stabilise.

L'ajustement du modèle décrit par Duminica et coll. [114] avec le signal pyrométrique expérimental permet la détermination des paramètres optiques du film de CrN (Figure A2.5), à savoir son indice optique réel (n) et son coefficient d'absorption (k).

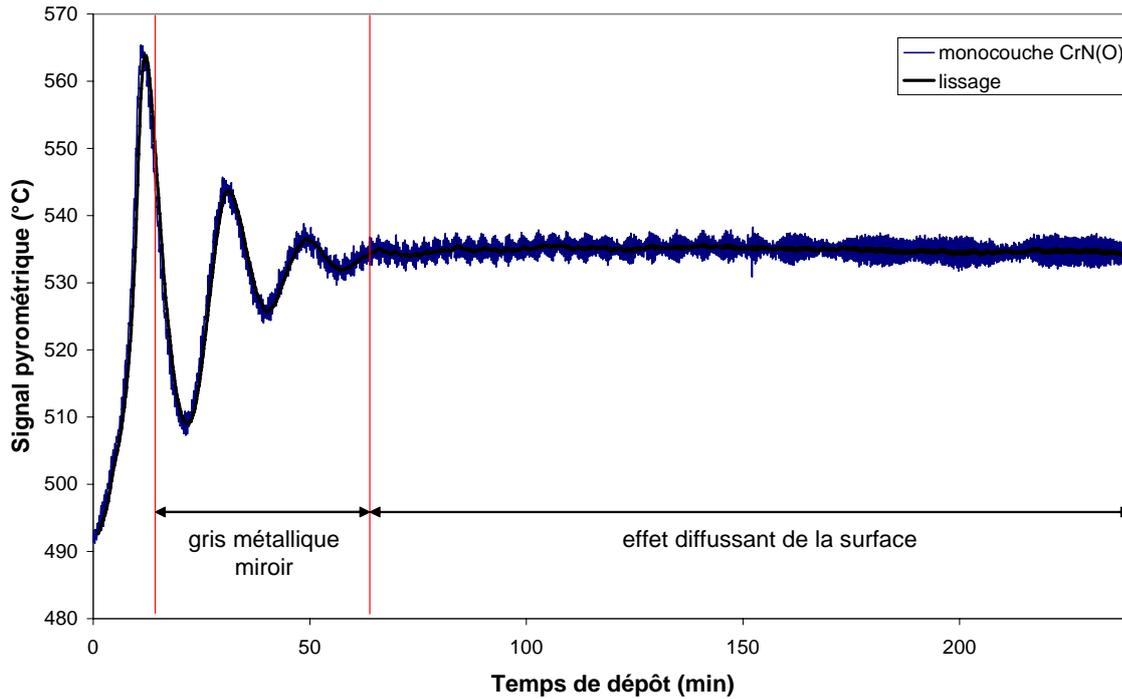


Figure A2.4 : Suivi pyrométrique typique d'un revêtement monocouche CrN(O) (conditions essai 38, 500°C, 1 atm) d'épaisseur 1,7 μm sur substrat acier inox.

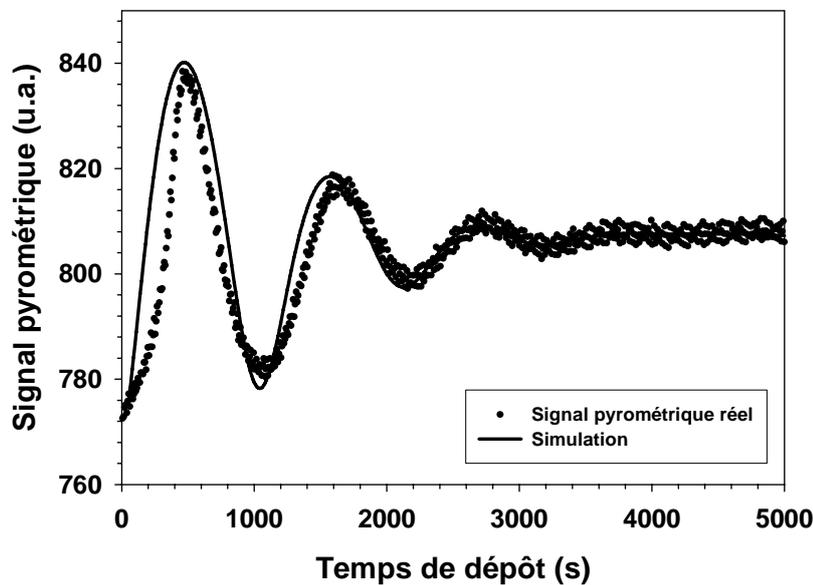


Figure A2.5 : Variations des signaux pyrométriques expérimental et calculé lors du dépôt CVD de CrN sur Inox 304 à 500 °C. Paramètres théoriques issus de l'ajustement du modèle

: vitesse de croissance = 0,3 nm/s, $n_{\text{film}} = 2,4$, $k_{\text{film}} = 0,035$, σ (nm) = 0,038*durée (s)

(vitesse de croissance expérimentale : 0,11 nm/s)

Un faible coefficient d'extinction est obtenu ($k = 0,035$), caractéristique de couches semi transparentes. Cette semi transparence induit des multiréflexions à l'interface avec le substrat, générant des oscillations multiples durant la croissance. A partir d'une certaine épaisseur (qui est fonction du coefficient d'extinction k), le signal pyrométrique se stabilise et la réponse pyrométrique est caractéristique du matériau déposé. Cette émissivité peut être ajustée au moyen du signal pyrométrique avec la température vraie du thermocouple logé dans le suscepteur. Une valeur d'émissivité de 0,65 est trouvée pour CrN, proche de celle du chrome oxydé. Ce qui est cohérent avec les analyses par EPMA, révélant des quantités d'oxygène de 10% at incorporées probablement dans le réseau cfc CrN. La vitesse de croissance du modèle (0,3 nm/s) reste dans l'ordre de la valeur expérimentale (0,11 nm/s).

2.2. Suivi pyrométrique *in situ* de la croissance de multicouches CrN/Cr-C

Les suivis pyrométriques de revêtements multicouches Cr-C/CrN de bipériode 200 nm, et CrN/Cr-C de bipériodes 100 nm et 50 nm réalisés sur substrat acier inox dans les conditions décrites au chapitre V sont respectivement aux Figures A2.6, A2.7 et A2.8.

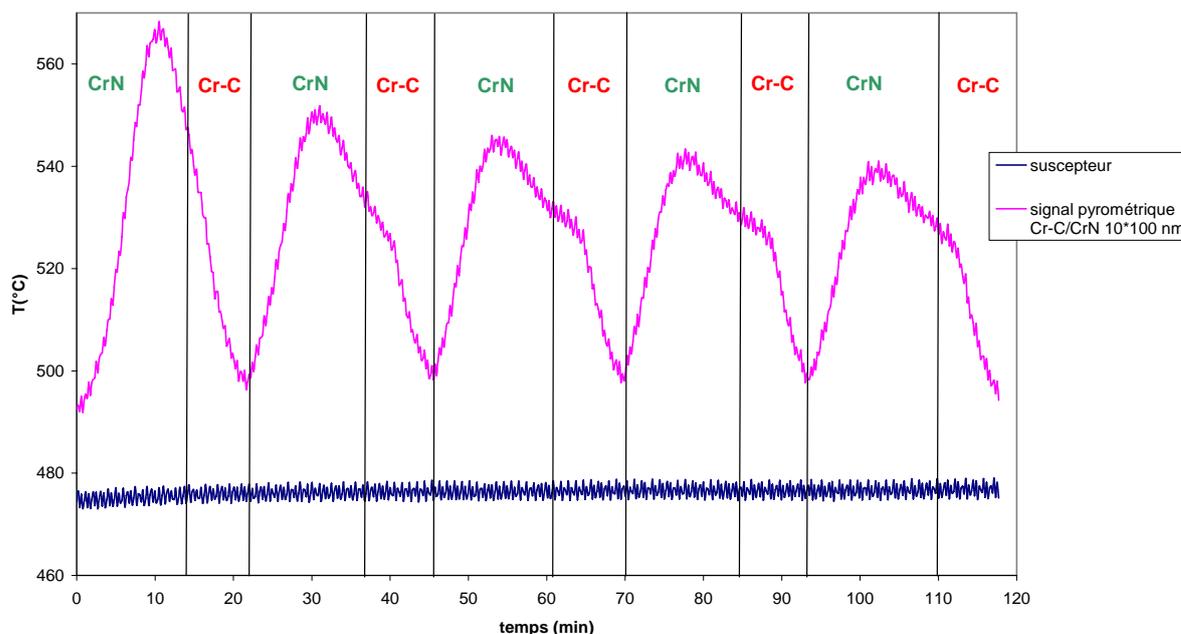


Figure 2.6 : Suivi pyrométrique de la croissance d'un revêtement multicouche Cr-C/CrN de bipériode 200 nm sur substrat acier inox

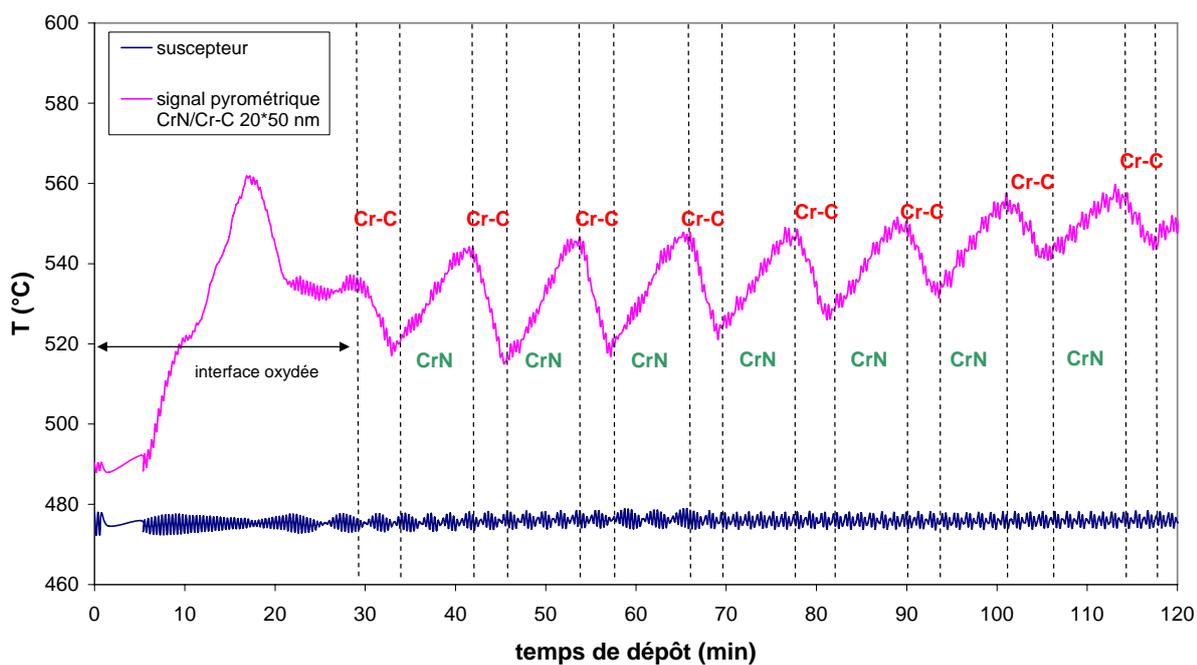


Figure A2.7 : Suivi pyrométrique de la croissance d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 100 nm sur substrat acier inox

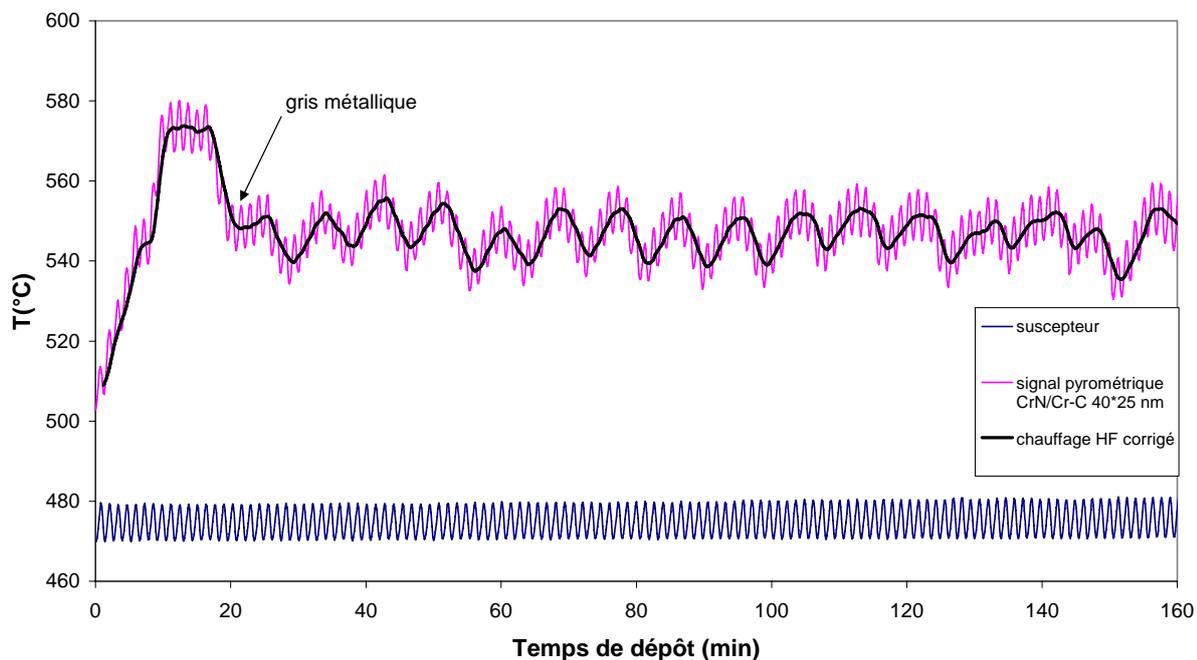


Figure A2.8 : Suivi pyrométrique de la croissance d'un revêtement multicouche CrN/Cr-C de bipériode 50 nm sur substrat acier inox

Dans tous les cas de suivis pyrométriques présentés ici, la première oscillation d'amplitude importante est due à la croissance d'un film mixte de CrN, Cr₂O₃ et Cr-C. Ce qui est cohérent la présence dans certains cas de Cr₂O₃ cristallisé en traces mis en évidence par diffraction des RX et par observations MET. A partir de la deuxième bicouche (cinquième couche dans l'ordre de l'empilement), le profil pyrométrique est reproductible, avec une légère diminution de l'intensité du signal avec l'augmentation de la durée du dépôt, liée certainement à l'augmentation de la rugosité de surface. Pour chaque bicouche, deux zones se distinguent. L'une correspond à l'augmentation du signal pyrométrique jusqu'à un maximum, suivie d'une diminution. Ce comportement est similaire de celui observé pour les monocouches CrN sur substrat acier. Puis, un changement relativement abrupt du signal pyrométrique est observé, consistant en une diminution plus rapide. Cette deuxième zone correspond à la croissance de la couche Cr-C d'émissivité $\epsilon_{Cr-C}=0,35$ sur une couche CrN d'émissivité supérieure ($\epsilon_{CrN}=0,65$).

La diminution de la bipériode des revêtements multicouches CrN/Cr-C permet de mieux identifier le comportement pyrométrique de chaque couche car le maximum de la première oscillation correspondant à la croissance de CrN n'est pas atteint. L'augmentation du signal pyrométrique sera donc due seulement à la croissance de couches CrN et sa diminution due à la croissance de couches Cr-C.

Une modélisation du signal pyrométrique de la croissance des films multicouches Cr-C/CrN de bipériode 200 nm a été réalisée en collaboration avec F.D Duminica au moyen du même modèle, en utilisant les caractéristiques optiques des revêtements monocouches Cr-C et CrN, déduites des modélisations précédentes (Figure A2.9).

La première oscillation concernant la première bicouche est assimilée à une couche CrN en croissance sur un substrat acier. La réponse pyrométrique de chaque bicouche est simulée séparément, en considérant deux zones bien distinctes : la croissance de la couche CrN puis immédiatement la croissance de la couche Cr-C, sans prendre en compte une éventuelle interphase.

Cette approche est encore très préliminaire, du fait de la méconnaissance des constantes optiques des matériaux considérés. De plus, ces matériaux ne peuvent pas être qualifiés de semi-transparents. La détermination d'épaisseur de couches individuelles ne peut alors être effectuée par interférométrie par exemple (comme cela est pratiqué par Duminica et coll sur des couches de TiO₂).

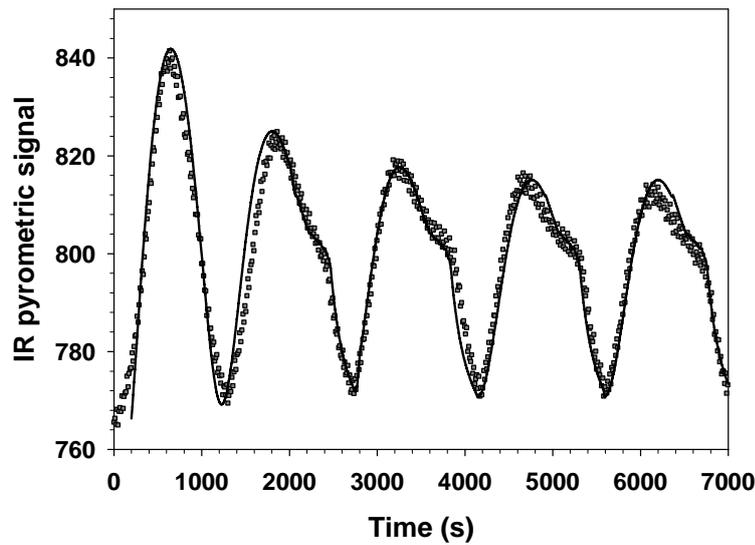


Figure A2.9 : Variations des signaux pyrométriques expérimental et calculé lors de la croissance d'un revêtement multicouche CrC/CrN de période de 200 nm sur inox.

Paramètres théoriques issus de l'ajustement du modèle :

$$n_{CrN} = 2,4, k_{CrN} = 0,035, n_{Cr-C} = 2,5, k_{Cr-C} = 3,5$$

3 Conclusion sur le suivi pyrométrique

Des variations significatives du signal pyrométrique ont été observées durant la croissance de films monocouches CrN et Cr-C par DLI-MOCVD, dû aux différences d'émissivité entre les couches et le substrat (acier inox ici), mais également durant la croissance de revêtements multicouches de bipériodes comprises entre 50 et 200 nm, dû aux différences d'émissivité entre les deux couches ($\epsilon_{Cr-C}=0,35$ et $\epsilon_{CrN}=0,65$). Le caractère métallique des couches Cr-C se traduit par un fort coefficient d'absorption obtenue ($k_{Cr-C} = 3,5$). Les couches CrN ont en revanche un caractère semi transparent traduit par un faible coefficient d'absorption ($k_{CrN} = 0,035$), et présentent une émissivité proche du chrome oxydé.

La pyrométrie optique possède des aptitudes très attractives pour le suivi en temps réel des procédés CVD, en plus de la mesure de la température qui est sa fonctionnalité première même sur des substrats en acier. Parmi ces avantages, nous retenons qu'il s'agit d'un outil de diagnostic qui peut être utilisé pour le contrôle *in situ* de la croissance, même à pression

Annexe 2 : Suivi *in situ* de la croissance par pyrométrie IR

atmosphérique, d'une large variété de films minces, à condition qu'ils aient une émissivité suffisamment différente de celle du substrat. Le système pyrométrique a une sensibilité élevée et c'est un système de détection simple, non encombrant et de faible prix, qui peut être adapté facilement sur les réacteurs CVD conventionnels.

Des études plus poussées pourraient permettre la détermination des caractéristiques optiques de chaque couche et leur épaisseur puisque ici, les caractéristiques présentées ont été déduites de l'adaptation du modèle en fonction des suivis pyrométriques réels (validation du modèle) Au-delà d'un simple suivi en temps réel du procédé DLI-MOCVD, des modèles plus complexes permettraient de déterminer en temps réel les épaisseurs des couches en croissance et d'asservir les paramètres du procédé de dépôt (pilotage de l'injecteur par exemple), dans le but d'obtenir des revêtements multicouches constitués de couches d'épaisseur précise et reproductible. Nous avons vu en effet que les empilements multicouches constitués de couches d'épaisseur contrôlée présentent des caractéristiques intéressantes en terme de dureté et de tenue à l'usure, d'autant plus performantes que les épaisseurs des couches sont nanométriques. Or, le suivi pyrométrique de la croissance de revêtements multicouches CrN/Cr-C atteint ses limites lorsque la bipériode devient très faible, les variations n'étant plus assez significatives pour distinguer la croissance d'une couche par rapport à l'autre.

Annexe 3 : Estimations des débits en procédés MOCVD et DLI-MOCVD

1 MOCVD

1.1. Bilan des débits gazeux

Le débit total **gazeux** (Q_T) est :

$$Q_T = Q_p + Q_{gv}^b + Q_{gv}^{dil}$$

Où Q_T = débit total gazeux (5000 cm³/min)

Q_p = débit gazeux de précurseur

Q_{gv}^b = débit de gaz vecteur (N₂ ou H₂ : 300 cm³/min)

Q_{gv}^{dil} = débit de gaz vecteur de dilution (N₂)

1.2. Débit de précurseur

Il est supposé en théorie que la pression dans le bulleur est égale à la pression de vapeur saturante ($P_{vap\ sat}$) du précurseur à la température du bulleur (T_b).

Le débit gazeux de précurseur Q_p est :

$$Q_p = \frac{P_{vap\ sat} \times Q_{gv}^b}{P_T}$$

Où $P_{vap\ sat}$ = 0,093 Torr à 100 °C pour le bisbenzènechrome (BBC)

= 5,8 Torr à 60 °C (1,36 Torr à 40°C) pour l'hexacarbonylchrome Cr(CO)₆

P_T = 1 atm = 756 Torr

La fraction molaire en précurseur (théorique) est $\chi_p^{théo}$:

$$\chi_p^{théo} = \frac{Q_p}{Q_T}$$

Soit :

$$x_p^{théo} = \frac{P_{vapsat} \times Q_{gv}^b}{P_T \times Q_T}$$

Le débit expérimental en précurseur Q_p^{exp} peut être calculé par différence de masse du bulleur avant et après expérience de dépôt. La pression réelle dans le bulleur (P_b) peut alors être calculée :

$$P_b = \frac{P_T \times Q_p^{exp}}{Q_{gv}^b}$$

En général, P_b est souvent inférieure à la pression de vapeur saturante calculée à l'aide de la loi de Clapeyron du précurseur. Les débits expérimentaux en précurseur sont donc inférieurs à ceux prévus par la loi de pression saturante. Il faut multiplier ce débit par un facteur correctif β (<1), caractéristique de l'efficacité du bulleur.

2 DLI-MOCVD

2.1. Bilan des débits gazeux

Le débit total **gazeux** (Q_T) est

$$Q_T = Q_p + Q_{solvant} + Q_{gv}^{dil}$$

Où Q_p est le débit de vapeur de précurseur

$Q_{solvant}^{liq} = Q_{solution} = 1,4$ mL/min à l'état liquide (pour une différence de pression de 2,5 bar, et 10 Hz/0,5ms pour l'injecteur).

Ce débit liquide $Q_{solvant}^{liq}$ correspond au débit $Q_{solvant}^{vap}$ à l'état de vapeur

$$Q_{solvant}^{vap} = Q_{solvant}^{liq} * \rho_{solvant} * 22400 / M$$

où $\rho_{solvant}$ est la masse volumique du solvant liquide à 25°C et M sa masse molaire.

2.2. Débit de précurseur

Le débit de précurseur (Q_p) en DLI-CVD est :

$$Q_p = Q_{solution} \times [\text{précurseur}] \times \frac{22400}{1000}$$

Où $Q_{solution}$ est en mL/min (débit de liquide)

[précurseur] : concentration en précurseur dans le solvant (mol/L)

22400 correspond au volume (mL) occupé par une mole de gaz (hypothèse des gaz parfaits).

La fraction molaire en précurseur (x_p) est :

$$x_p = \frac{Q_p}{Q_p + Q_{gv}^{dil} + Q_{solution} \times \frac{\rho_{solvant} \times 22400}{M_{solvant}}}$$

Où $\rho_{solvant}$ est la masse volumique du solvant (g/mL).

$M_{solvant}$ est la masse molaire du solvant (g/mol).

$Q_{solution}$ dans les conditions d'injection (débit de liquide)

$Q_{gv}^{dil} \approx 5000 \text{ cm}^3/\text{min}$ (N_2)

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] O. Knotek, F. Löffler, and G. Krämer, "*Applications to cuttings tools: CVD-coated cutting tools*", in "*Handbook of Hard Coatings: Deposition technologies, properties and applications*", ed. by R.F. Bunshah, G.E. McGuire and S.M. Rosnagel (2000) p. 377-379.
- [2] R. Lévêque, "*Traitements superficiels des aciers à outils*", in "*Techniques de l'Ingénieur: Traité matériaux métalliques*"(2003).
- [3] S.C. Tjong and H. Chen, "*Nanocrystalline materials and coatings*", *Materials Science and Engineering* **R45** (2004) 1-88.
- [4] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, and J. Dian, "*Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials*", *Surface and Coatings Technology* **86-87**(Part 1) (1996) 394-401.
- [5] J.S. Koehler, "*Attempt to design a strong solid*", *Physical Review B* **2**(2) (1970) 547-551.
- [6] H. Holleck and H. Schulz, "*Advanced layer material constitution*", *Thin Solid Films* **153** (1987) 11-17.
- [7] P.C. Yashar and W.D. Sproul, "*Nanometer scale multilayered hard coatings*", *Vacuum* **55**(3-4) (1999) 179-190.
- [8] U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.E. Sundgren, L.C. Markert, and J.E. Greene, "*Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness*", *Journal of Applied Physics* **62**(2) (1987) 481-484.
- [9] K.K. Shih and D.B. Dove, "*Ti/Ti-N, Hf/Hf-N and W/W-N multilayer films with high mechanical hardness*", *Applied Physics Letters* **61**(6) (1992) 654-656.
- [10] M. Flores, S. Muhl, L. Huerta, and E. Andrade, "*The influence of the period size on the corrosion and the wear abrasion resistance of TiN/Ti*", *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 1315-1319.
- [11] W.H. Soe and R. Yamamoto, "*Mechanical properties of ceramic multilayers: TiN/CrN, TiN/ZrN, and TiN/TaN*", *Materials Chemistry and Physics* **50** (1997) 176-181.
- [12] J. An and Q.Y. Zhang, "*Structure, morphology and nanoindentation behavior of multilayered TiN/TaN coatings*", *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 2451-2458.
- [13] C. Mendibide, "*Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour applications mécaniques: aspects chimiques, mécaniques et tribologiques*", Thèse de doctorat de l'INSA - Lyon (2003), n° d'ordre 03 ISAL 0039.

Références bibliographiques

- [14] S. Logothetidis, N. Kalfagiannis, K. Sarakinos, and P. Patsalas, "*Investigation of bilayer period and individual layer thickness of CrN/TiN superlattices by ellipsometry and X-ray techniques*", Surface and Coatings Technology **200**(22-23) (2006) 6176-6180.
- [15] M. Nordin, M. Larsson, and S. Hogmark, "*Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN*", Surface and Coatings Technology **106** (1998) 234-241.
- [16] D.G. Kim, T.Y. Seong, and Y.J. Baik, "*Effects of annealing on the microstructures and mechanical properties of TiN/AlN nano-multilayer films prepared by ion-beam assisted deposition*", Surface and Coatings Technology **153** (2002) 79-83.
- [17] J.W. Lim, S.H. Lee, and J.J. Lee, "*Preparation and properties of nanoscale multilayered TiN/AlN coatings deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition*", Surface and Coatings Technology **169-170** (2003) 460-463.
- [18] S.H. Yao, "*Evaluation of TiN/AlN nano-multilayer coatings on drills used for micro-drilling*", Surface and Coatings Technology **197** (2005) 351-357.
- [19] P. Yashar, X. Chu, S.A. Banett, J. Rechner, Y.Y. Wang, M.S. Wong, and W.D. Sproul, "*Stabilization of cubic CrN_{0.6}/TiN superlattice*", Applied Physics Letters **72**(8) (1998) 987-989.
- [20] J.K. Park and Y.J. Baik, "*The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coatings prepared by DC magnetron sputtering*", Surface and Coatings Technology **200** (2005) 1519-1523.
- [21] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, "*Mechanical strengthening in nanometric CrN/Cr multilayers measured by nanoindentation*", Journal of Physics D: Applied Physics **35** (2002) 1880-1883.
- [22] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, "*Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers*", Surface and Coatings Technology **163-164** (2003) 571-577.
- [23] A. Aubert, J. Danroc, A. Gaucher, and J.P. Terrat, "*Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition*", Thin Solid Films **126** (1985) 61-67.
- [24] F. Cosset, G. Contoux, A. Celerier, and J. Machet, "*Deposition of corrosion-resistant chromium and nitrogen-doped chromium coatings by cathodic magnetron sputtering*", Surface and Coatings Technology **79** (1996) 25-34.
- [25] C. Rebholz, J.M. Schneider, A. Leyland, and A. Matthews, "*Wear behaviour of carbon-containing tungsten coatings prepared by reactive magnetron sputtering*", Surface and Coatings Technology **112**(1-3) (1999) 85-90.

Références bibliographiques

- [26] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, and A. Matthews, "Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* **115** (1999) 222-229.
- [27] V.G. Ivanchenko and T.V. Mel'nichehko, "Phase equilibria and thermodynamics of chromium-nitrogen system", *Metallofizika* **13**(2) (1991) 23-30.
- [28] E. Rudy, "Part V: Compendium of phase diagram Data in Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon- Silicon Systems", Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio (1969) p. 1-689.
- [29] G.A. Lausmann, "Electrodeposited hard chromium", *Surface and Coatings Technology* **86-87** (1996) 814-820.
- [30] F. Maury, L. Gueroudji, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Pelletier, "Carbon free Cr metal thin films deposition at low temperature by MOCVD" in *Chemical Vapor Deposition*, ed. by M.D. Allendorf and C. Bernard, Vol.97(25) (14th Inter. Conf. on CVD and 11th Euro-CVD, Pennington, NJ, 1997), p.944-951.
- [31] C.-C. Lin, J.-W. Lee, K.-L. Chang, W.-J. Hsieh, C.-Y. Wang, Y.-S. Chang, and H.-C. Shih, "The effect of substrate bias voltage on the mechanical and corrosion properties of chromium carbide thin films by filtered cathodic vacuum arc deposition", *Surface and Coatings Technology* **200** (2006) 2679-2685.
- [32] R.Y. Fillit, F. Maury, and F. Schuster, "Structural characterization of chromium carbide coatings deposited by MOCVD: evidence for a cubic metastable CrC_{1-x} " in *Proceeding of the. 8th Inter. Conf. on Ion and Plasma Assisted Techniques (IPAT, Brussels, 1991)*, p.50-55.
- [33] E. Bouzy, E. Bauer-Grosse, and G. Le Caër, "NaCl and filled Re_3B -type structures for two metastable chromium carbides", *Philosophical Magazine B* **68**(619-639) (1993).
- [34] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, and C.T. Wu, "Comparison of tribological behavior of three films TiN, TiCN and CrN grown by physical vapor deposition", *Wear* **213**(1-2) (1997) 165-174.
- [35] M. Cekada, M. Macek, D. Kek Merl, and P. Panjan, "Properties of Cr(C,N) hard coatings deposited in Ar-C₂H₂-N₂ plasma", *Thin Solid Films* **433**(1-2) (2003) 174-179.
- [36] S.H. Yao and Y.L. Su, "The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process", *Wear* **212** (1997) 85-94.
- [37] F. Schuster, "Dépôts chimiques en phase vapeur de revêtements durs issus du système Cr-C-N à partir de sources organométalliques", Thèse de doctorat de l'INPT - Toulouse (1990), n° d'ordre 349.

Références bibliographiques

- [38] E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, S. Guerreiro, and H.K. Zimmermann, "*Cr-C-N coatings deposited with different reactive carbon carrier gases in the arc PVD process*", *Surface and Coatings Technology* **94-95** (1997) 416-421.
- [39] T. Polcar, L. Cvrcek, P. Siroky, and R. Novak, "*Tribological characteristics of CrCN coatings at elevated temperature*", *Vacuum* **80** (2005) 113-116.
- [40] J. Almer, M. Oden, and G. Hakansson, "*Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr-C-N coatings*", *Thin Solid Films* **385**(1-2) (2001) 190-197.
- [41] F. Schuster, F. Maury, J.F. Nowak, and C. Bernard, "*Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by OMCVD*", *Surface and Coatings Technology* **46** (1991) 275-288.
- [42] J. Almer, M. Oden, and G. Khakansson, "*Microstructure and thermal stability of arc-evaporated Cr-C-N coatings*", *Philosophical Magazine* **84**(7) (2004) 611-630.
- [43] D.K. Merl, P. Panjan, M. Cekada, and M. Macek, "*The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates*", *Electrochimica Acta* **49**(9-10) (2004) 1527-1533.
- [44] N. Maréchal, E. Quesnel, and Y. Pauleau, "*Deposition process and characterization of chromium-carbon coatings produced by direct sputtering of a magnetron carbide target*", *Journal of Materials Research* **9**(7) (1994) 1820-1828.
- [45] J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, and A. Lousa, "*Nanometric chromium nitride/chromium carbide multilayers by RF magnetron sputtering*", *Surface and Coatings Technology* **180-181** (2004) 335-340.
- [46] D. Oquab, "*Applications du procédé OM-CVD aux revêtements de céramiques sur acier: dépôts basse température de carbure de chrome à partir de bis arènes chrome*", Thèse de doctorat de l'INPT - Toulouse (1988), n° d'ordre 147.
- [47] J.-W. Lee, S.-K. Tien, Y.-C. Kuo, and C.-M. Chen, "*The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering*", *Surface and Coatings Technology* **200**(10) (2006) 3330-3335.
- [48] M. Pakala and R.Y. Lin, "*Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings*", *Surface and Coatings Technology* **81** (1996) 233-239.
- [49] H.C. Barshilia, A. Jain, and K.S. Rajam, "*Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings*", *Vacuum* **72**(3) (2003) 241-248.
- [50] F.B. Wu, S.K. Tien, and J.G. Duh, "*Manufacture, microstructure and mechanical properties of CrWN and CrN/WN nanolayered coatings*", *Surface and Coatings Technology* **200** (2005) 1514-1518.

Références bibliographiques

- [51] Y.-Z. Tsai and J.-G. Duh, "*Thermal stability and microstructure characterization of CrN/WN multilayer coatings fabricated by ion-beam assisted deposition*", Surface and Coatings Technology **200** (2005) 1683-1689.
- [52] P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, W.-D. Muunz, A. Rouzaud, and P. Juliet, "*Chromium nitride/niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc/unbalanced magnetron technique*", Surface and Coatings Technology **116-119** (1999) 727-734.
- [53] W.D. Münz, "*Large scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc unbalanced magnetron sputtering*", MRS Bulletin **28**(3) (2003) 173-179.
- [54] D.B. Lewis, D. Reitz, C. Wüstefels, R. Ohser-Wiedemann, H. Oettel, A.P. Ehiasarian, and P.E. Hovsepian, "*Chromium nitride/niobium nitride nano-scale multilayer coatings deposited at low temperature by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique*", Thin Solid Films **503** (2006) 133-142.
- [55] C. Ducros, V. Benevent, and F. Sanchette, "*Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools*", Surface and Coatings Technology **163-164** (2003) 681-688.
- [56] D.D. Wolfe, J. Singh, and K. Narasimha, "*Synthesis of titanium carbide/chromium carbide multilayers by the co-evaporation of multiple ingots by beam physical vapor deposition*", Surface and Coatings Technology **160** (2002) 206-218.
- [57] P.E. Hovsepian, D.B. Lewis, C. Constable, Q. Luo, Y.N. Kok, and W.D. Münz, "*Combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron grown C/Cr nanoscale multilayer coatings for tribological applications*", Surface and Coatings Technology **174-175** (2003) 762-769.
- [58] G.A. Domrachev, V.A. Varuhin, and A.A. Zakurazhnov, "*Protective materials on the base of the Cr-C system with phase gradient*" in Proceedings of 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradients materials, ed. by B. Ilschner and N. Cherradi, Lausanne, 1994), p.549-554.
- [59] A. Lousa, J. Romero, E. Martinez, J. Esteve, F. Montala, and L. Carreras, "*Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting*", Surface and Coatings Technology **146-147** (2001) 268-273.
- [60] J. Romero, A. Lousa, E. Martinez, and J. Esteve, "*Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications*", Surface and Coatings Technology **163-164** (2003) 392-397.
- [61] M.A. Gomez, J. Romero, A. Lousa, and J. Esteve, "*Tribological performance of chromium/chromium carbide multilayers deposited by r.f magnetron sputtering*", Surface and Coatings Technology **200** (2005) 1819-1824.

Références bibliographiques

- [62] M. Berger, U. Wirklund, M. Eriksson, H. Engqvist, and S. Jacobson, "*The multilayer effect in abrasion - optimising the combination of hard and tough phases*", Surface and Coatings Technology **116-119** (1999) 1138-1144.
- [63] M.L. Kuruppu, G. Negrea, I.P. Ivanov, and L. Rohde, "*Monolithic and multilayer Cr/CrN, Cr/Cr₂N and Cr₂N/CrN coatings on hard and soft substrates*", Journal of Vacuum Science Technology A **16**(3) (1998) 1949-1955.
- [64] J.M. Lackner, W. Waldhauser, B. Major, J. Morgiel, L. Major, H. Takahashi, and T. Shibayama, "*Growth structure and growth defects in pulsed laser deposited Cr-CrN_x-CrC_xN_{1-x} multilayer coatings*", Surface and Coatings Technology **200**(11) (2006) 3644-3649.
- [65] J.A. Sue and T.P. Chang, "*Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures*", Surface and Coatings Technology **76-77**(Part 1) (1995) 61-69.
- [66] S. Hogmark, S. Jacobson, and M. Larsson, "*Design and evaluation of tribological coatings*", Wear **246** (2000) 20-33.
- [67] P. Benaben, "*Chromage*", in "*Traité Matériaux Métalliques*", Techniques de l'Ingénieur (1997).
- [68] S. Audisio, "*Les dépôts chimiques en phase gazeuse*", L'actualité chimique **8** (1978) 25-33.
- [69] R. Yigit, I. Özdemir, E. Celik, B. Uyulgan, and T. Aksoy, "*Wear and friction properties of multilayer hard coatings by HTCVD method*", Key Engineering Materials **264-268** (2004) 585-588.
- [70] H. Holzschuh, "*Deposition of Ti-B-N (single and multilayer) and Zr-B-N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools*", Thin Solid Films **469-470** (2004) 92-98.
- [71] M. Stoiber, S. Perlot, C. Mitterer, M. Beschliesser, C. Lugmair, and R. Kullmer, "*PACVD TiN/Ti-B-N multilayers: from micro- to nano-scale*", Surface and Coatings Technology **177-178** (2004) 348-354.
- [72] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nobauer, T. Muller, and R. Kullmer, "*Industrial applications of PACVD hard coatings*", Surface and Coatings Technology **163-164** (2003) 716-722.
- [73] J. Perez-Mariano, K.-H. Lau, A. Sanjurjo, J. Caro, J.M. Prado, and C. Colominas, "*Multilayer coatings by chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor at atmospheric pressure (AP/FBR-CVD): TiN/TaN and TiN/W*", Surface and Coatings Technology (2006) **In Press**.

Références bibliographiques

- [74] J. Perez-Mariano, J. Caro, and C. Colominas, "*TiN/SiN_x submicronic multilayer coatings obtained by Chemical Vapor Deposition in a Fluidized Bed Reactor at atmospheric pressure*", submitted to ICMCTF 2006.
- [75] F. Maury, "*MOCVD of hard metallurgical coatings: Examples in the Cr-C-N system*", *Electrochimica Acta* **50**(23) (2005) 4525-4530.
- [76] A. Dasgupta, P.A. Premkumar, F. Lawrence, L. Houben, P. Kuppasami, M. Luysberg, K.S. Nagaraja, and V.S. Raghunathan, "*Microstructure of thick chromium-nitride coating synthesized using plasma assisted MOCVD technique*", *Surface and Coatings Technology* **In Press** (2006).
- [77] J.F. Nowak, D. Oquab, F. Maury, and R. Morancho, "*Procédé de dépôt de revêtements céramiques sur substrats métalliques et composants avec un dépôt obtenu par ce procédé*", brevets FR 8902048, EU 90400374.6, US 5302422 (1989).
- [78] J.F. Nowak, F. Schuster, F. Maury, and R. Morancho, "*Procédé de dépôt en phase gazeuse à basse température de revêtements céramiques nitrures et carbonitrures métalliques*", brevets FR 8902045, EU 90400375, US 5077091 (1989).
- [79] D.-C. Lim, G.C. Chen, S.-B. Lee, and J.-H. Boo, "*Structures and properties of BON and multilayered TiN/BON thin films prepared by PAMOCVD method*", *Surface and Coatings Technology* **163-164** (2003) 318-322.
- [80] S. Hoshino, H.A. Laitinen, and G.B. Hoflung, "*The electrodeposition and properties of amorphous chromium films prepared from chromic acid solutions*", *The Journal of the Electrochemical Society* **133**(4) (1986) 682-685.
- [81] J.G. Buijnsters, P. Shankar, J. Sietsma, and J.J.t. Meulen, "*Gas nitriding of chromium in NH₃-H₂ atmosphere*", *Materials Science and Engineering A* **341** (2003) 289-295.
- [82] F.J. Pérez, F. Pedraza, M.P. Hierro, M.C. Carpintero, and C. Gomez, "*Chromising of stainless steels by the use of the CVD-FBR technology*", *Surface and Coatings Technology* **184** (2004) 47-54.
- [83] A. Dasgupta, P. Kuppasami, F. Lawrence, V.S. Raghunathan, P.A. Premkumar, and K.S. Nagaraja, "*Plasma assisted metal-organic chemical vapor deposition of hard chromium nitride thin film coatings using chromium(III) acetylacetonate as the precursor*", *Materials Science and Engineering A* **374** (2004) 362-368.
- [84] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, F. Rick, and J. Holland, "*PVD Cr_xN coatings for tribological application on piston rings*", *Surface and Coatings Technology* **97**(1-3) (1997) 661-668.

Références bibliographiques

- [85] J. Stockemer, R. Winand, and P. Vanden Brande, "Comparison of wear and corrosion behaviors of Cr and CrN sputtered coatings", *Surface and Coatings Technology* **115** (1999) 230-233.
- [86] J.W. Seok, N.M. Jadeed, and R.Y. Lin, "Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels", *Surface and Coatings Technology* **138** (2001) 14-22.
- [87] S. Groudeva-Zotova, R.G. Vitchev, and B. Blanpain, "Phase composition of Cr-C thin films deposited by a double magnetron sputtering system", *Surface and Interface Analysis* **30** (2000) 544-548.
- [88] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, and C. Mitterer, "Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* **142-144** (2001) 78-84.
- [89] H.Y. Chen, C.H. Tsai, and F.H. Lu, "The Young's modulus of chromium nitride films", *Surface and Coatings Technology* **184** (2004) 69-73.
- [90] J. Lim and C. Lee, "The rf-power dependences of the deposition rate, the hardness and the corrosion-resistance of the chromium nitride film deposited by using a dual ion beam sputtering system", *Materials Chemistry and Physics* **95** (2006) 164-168.
- [91] J.T.S. Andrews, E.F. Westrum, and N. Bjerrum, "Heat capacity and vapor pressure of crystalline bis(benzene)chromium", *Journal of Organometallic Chemistry* **17** (1969) 293-302.
- [92] M. Manly, M. Windsor, and A.A. Blanchard, "The vapor pressure and molecular weight of chromium carbonyl", *Journal of the American Chemical Society* **56** (1934) 823-825.
- [93] F.D. Duminica, F. Maury, and F. Senocq, "Optimisation de la vaporisation de précurseurs liquides et solides pour alimenter des procédés CVD" in *Récents Progrès en Génie des Procédés* (ISBN 2-910239-66-7), ed. Lavoisier Techniques et Documentation, Vol.92 (10ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Toulouse, 2005).
- [94] R. Hiskes, S.A. DiCarolis, J.L. Young, S.S. Laderman, R.D. Jacowitz, and R.C. Taber, "Single source metalorganic chemical vapor deposition of low microwave surface resistance $YBa_2Cu_3O_7$ ", *Applied Physics Letters* **59**(5) (1991) 606-607.
- [95] D.A. Edwards, R.M. Harker, M.F. Mahon, and K.C. Molloy, "Aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD) of silver films from triphenylphosphine adducts of silver beta-diketonates and beta-diketoiminates, including the structure of $[Ag(hfac)(PPh_3)]$ ", *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999) 1771-1780.

Références bibliographiques

- [96] J.P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, and A. Abrutis, "*Procédé et dispositif d'introduction de précurseurs dans une enceinte de dépôt chimique*", brevet FR 2 707 671 (1993).
- [97] A.R. Kaul and B.V. Seleznev, "*New principle of feeding for flash evaporation MOCVD devices*", *Journal de Physique IV* **3** (1993) 375-378.
- [98] J.S. Na, D.H. Kim, K. Young, and S.W. Rhee, "*Direct Liquid Injection Metallorganic Chemical Vapor Deposition of ZrO_2 thin films using $Zr(dmae)_4$ as a novel precursor*", *Journal of the Electrochemical Society* **149**(1) (2002) C23-C27.
- [99] A. Abrutis, A. Bartasyte, V. Kubilius, A. Teiserskis, P. Baumann, J. Lindner, M. Schumacher, and C. Dubourdieu, "*Growth of Al_2O_3 films by pulsed injection MOCVD: comparative study of precursor materials*" in *Chemical Vapor Deposition*, ed. by M. Allendorf, F. Maury, and F. Teyssandier, The Electrochemical Society, Vol.2 (*Chemical Vapor Deposition XVI et EuroCVD 14*, Paris, 2003), p.771-776.
- [100] W. Tao, S.B. Desu, and T.K. Li, "*Direct Liquid Injection MOCVD of high quality PLZT films*", *Materials Letters* **23** (1995) 177-180.
- [101] A. Abrutis, J.P. Sénateur, F. Weiss, V. Kubilius, V. Bigelyté, Z. Saltyté, B. Vengalis, and A. Jukna, "*Thin YBCO films on $NdGaO_3$ (001) substrates grown by injection CVD*", *Superconductor Science and Technology* **10** (1997) 959-965.
- [102] F. Felten, J.P. Sénateur, M. Labeau, K.Y. Zhang, and A. Abrutis, "*Deposition of Ta_2O_5/SiO_2 multilayers films by a new process "injection MOCVD"*", *Thin Solid Films* **296** (1997) 79-81.
- [103] F. Weiss, J. Lindner, J.P. Sénateur, C. Dubourdieu, and V. Galindo, "*Injection MOCVD: ferroelectric thin films and functional oxide superlattices*", *Surface and Coatings Technology* **133-134** (2000) 191-197.
- [104] J.P. Endle, Y.M. Sun, N. Nguyen, S. Madhukar, R.L. Hance, J.M. White, and J.G. Ekerdt, "*Iridium precursor pyrolysis and oxydation reactions and direct liquid injection chemical vapor deposition of iridium films*", *Thin Solid Films* **388** (2001) 126-133.
- [105] C. Marcadal, E. Richard, J. Torres, J. Palleau, and R. Madar, "*CVD process for copper interconnection*", *Microelectronic Engineering* **37-38** (1997) 97-103.
- [106] K. Fröhlich, K. Husekova, D. Machajdik, and J. Soltys, "*Effect of solvent on growth of Ru and RuO_2 films by liquid injection MOCVD*" in *Chemical Vapor Deposition*, ed. by M. Allendorf, F. Maury, and F. Teyssandier, The Electrochemical Society, Vol.8 (*Chemical Vapor Deposition XVI et EuroCVD 14*, Paris, 2003), p.879-885.

Références bibliographiques

- [107] L. Gao, P. Härter, C. Linsmeier, J. Gstöttner, R. Emling, and D. Schmitt-Landsiedel, "*Metalorganic chemical vapor deposition of silver thin films for future interconnects by direct liquid injection system*", *Materials Science in Semiconductor Processing* **7** (2004) 331-335.
- [108] J.P. Endle, Y.M. Sun, J. Silverman, A.H. Cowley, J.M. White, and J.G. Ekerdt, "*Titanium-aluminium nitride films growth and related chemistry using dimethylamino-based precursors*", *Thin Solid Films* **385** (2001) 66-73.
- [109] S. Gilles, N. Bourhila, J.P. Senateur, and R. Madar, "*Deposition of Ti(C, N) thick films by ILPCVD starting from TDMAT*", *Materials Research Society Symposium Proceedings (Chemical Aspects of Electronic Ceramics Processing)* **495** (1998) 177-182.
- [110] D. Vernardou, M.E. Pemple, and D.W. Sheel, "*Vanadium oxides prepared by liquid injection MOCVD using vanadyl acetylacetonate*", *Surface and Coatings Technology* **188-189** (2004) 250-254.
- [111] M. Burriel, G. Garcia, J. Santiso, A.N. Hansson, S. Linderoth, and A. Figueras, "*Co₃O₄ protective coatings by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition*", *Thin Solid Films* **473** (2005) 98-103.
- [112] Z.G. Xiao and T.D. Mantei, "*Deposition of hard metal nitride-like coatings in an electron cyclotron resonance discharge*", *Surface and Coatings Technology* **177-178** (2004) 389-393.
- [113] Y.S. Li, S. Shimada, H. Kiyono, and A. Hirose, "*Synthesis of Ti-Al-Si-N nanocomposite films using liquid injection PECVD from alkoxide precursors*", *Acta Materialia* **54**(8) (2006) 2041-2048.
- [114] F.D. Duminica, "*Fonctionnalisation de surfaces d'aciers par des procédés CVD compatibles avec le traitement de plaques au défilé: dépôt de TiO₂ et Fe*", Thèse de doctorat de l'INPT - Toulouse (2004), n° d'ordre 2088.
- [115] F. Maury, L. Gueroudji, and C. Vahlas, "*Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings*", *Surface and Coatings Technology* **86-87** (1996) 316-324.
- [116] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. by D.R. Lide, CRC Press. (2004).
- [117] *Base de données des fiches toxicologiques*, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) (www.inrs.fr).

Références bibliographiques

- [118] C.S. Blackman, C.J. Carmalt, T.D. Manning, I.P. Parkin, L. Apostolico, and K.C. Molloy, "*Low temperature deposition of crystalline chromium phosphide films using dual-source atmospheric pressure chemical vapour deposition*", Applied Surface Science **233**(1-4) (2004) 24-28.
- [119] J. Weber, M. Geoffroy, A. Goursot, and E. Pénigault, "*Application of the Multiple Scattering X α Molecular Orbital Method to the Determination of the Electronic Structure of Metallocene Compounds 1. Dibenzenechromium and its Cation*", Journal of The American Chemical Society **100**(13) (1978) 3995-4003.
- [120] A. Penner, A. Amirav, S. Tasaki, and R. Bersohn, "*Photodissociation and photoionization and their branching ratio in bisbenzene chromium*", Journal of Chemistry and Physics **99**(1) (1993) 176-183.
- [121] D. Seyferth, "*Bis(benzene)chromium. 2. Its Discovery by E. O. Fischer and W. Hafner and Subsequent Work by the Research Groups of E. O. Fischer, H. H. Zeiss, F. Hein, C. Elschenbroich, and Others*", Organometallics **21** (2002) 2800-2820.
- [122] J. Hu and P.F. Grosshart, "*Direct Liquid Injection of Liquid Ammonia Solutions in Chemical Vapor Deposition*", brevet US 5968594 (1996).
- [123] J.A. Darr and M. Poliakoff, "*New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids*", Chemical Reviews **99** (1999) 495-541.
- [124] A.F. Lagalante, B.N. Hansen, and T.J. Bruno, "*Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide*", Inorganic Chemistry **34** (1995) 5781-5785.
- [125] B.N. Hansen, B.M. Hybertson, R.M. Barkley, and R.E. Sievers, "*Supercritical Fluid Transport-Chemical Deposition of Films*", Chemistry of Materials **4** (1992) 749-752.
- [126] A. O'Neil and J.J. Watkins, "*Fabrication of Device Nanostructures Using Supercritical Fluids*", MRS Bulletin **30** (2005) 967-975.
- [127] J.J. Lander and L.H. Germer, "*Plating molybdenum, tungsten and chromium by thermal decomposition of their carbonyls*", American Institute of Mining and Metallurgist Engineers **14**(6 Tech. Pub n°2259) (1947) 42 pp.
- [128] B.B. Owen and R.T. Webber, "*Plating chromium by thermal decomposition of chromium hexacarbonyl*", American Institute of Mining and Metallurgist Engineers **15**(1, Tech. Pub. n°2306) (1948) 5 pp.
- [129] P. Pawlik, "*Chromium plating of metal objects with chromium hexacarbonyl*", brevet US 2685532 (1954).

Références bibliographiques

- [130] S.R. Nutt and F.E. Wawner, "*CVD coatings from metal carbonyls on silicon carbide filaments*", Ceramic Engineering and Science Proceedings **2**(7-8) (1981) 840-848.
- [131] E. Erben, R. Bertinger, A. Muehrlatzer, B. Tihanyi, and B. Cornils, "*CVD black chrome coatings for high temperature photothermal energy conversion*" Solar Energy Materials **12**(3) (1985) 239-248.
- [132] F. Schuster and F. Maury, "*Influence of organochromium precursor chemistry on the microstructure of MOCVD chromium carbide coatings*", Surface and Coatings Technology **43-44** (1990) 185-198.
- [133] M. Kmetz, B.J. Tan, W. Willis, and S. Suib, "*CVD Mo, W and Cr oxycarbide, carbide and silicide coatings on SiC yarn*", Journal of Materials Science **26** (1991) 2107-2110.
- [134] T. Maruyama and H. Akagi, "*Chromium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from chromium acetylacetonate and chromium hexacarbonyl*", Journal of the Electrochemical Society **143**(6) (1996) 1955-1958.
- [135] T. Ivanova, M. Surtchev, and K. Gesheva, "*Characterization of CVD chromium oxide thin films*", Physica Status Solidi (a) **184**(2) (2001) 507-513.
- [136] R. Solanki, P.K. Boyer, and G.J. Collins, "*Low temperature refractory metal thin film deposition*", Applied Physics Letters **41**(11) (1982) 1048-1050.
- [137] D.K. Flynn and D.S. Sethi, "*Deposition of refractory metal films by rare-gas halide laser photodissociation of metal carbonyls*", Journal of Applied Physics **59**(11) (1986) 3914-3917.
- [138] R. Nowak, L. Konstantinov, and P. Hess, "*Laser induced chemical vapor deposition of chromium films from chromium hexacarbonyl using a KrF excimer laser*", Applied Surface Science **36** (1989) 177-184.
- [139] T. Kado and Y. Noda, "*Characteristics of chromium oxycarbide thin film prepared by plasma assisted CVD method*", Journal of the Electrochemical Society **136**(8) (1989) 2184-2187.
- [140] T. Kado and Y. Noda, "*Structural and mechanical properties of Cr₂CO films*", Japanese Journal of Applied Physics **28**(8) (1989) 1450-1454.
- [141] P.A. Dowben, Y.G. Kim, and S. Baral-Tosh, "*Fabrication of ferromagnetic and antiferromagnetic chromium oxides by organometallic chemical vapor deposition*", Journal of Applied Physics **67**(9) (1990) 5658-5660.
- [142] F.K. Perkins, C. Hwang, M. Onellion, Y.G. Kim, and P.A. Dowben, "*Chromium oxide thin films fabricated by chromium hexacarbonyl chemical vapor deposition*", Thin Solid Films **198**(1-2) (1991) 317-329.

Références bibliographiques

- [143] D.C. Mancini, P. Skytt, and J. Nordgren, "*Chemical vapor deposition of Cr, Mo and W thin films induced by synchrotron radiation*", *Vacuum* **46**(8-10) (1995) 1165-1169.
- [144] A.M. Peters, X.M. He, M. Trkula, and M. Nastasi, "*Annealing of chromium oxycarbide coatings deposited by plasma immersion ion processing (PIIP) for aluminium die casting*", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **175-177** (2001) 599-604.
- [145] M. Nastasi, X.-M. He, K.C. Walter, M. Hakovirta, and M. Trkula, "*The use of plasma immersion ion processing in the synthesis of protective coatings for Al die casting*", *Surface and Coatings Technology* **136**(1-3) (2001) 162-167.
- [146] G. Carta, M. Natali, G. Rosseto, P. Zanella, G. Salmaso, S. Restello, V. Rigato, S. Kaciulis, and A. Mezzi, "*A comparative study of Cr₂O₃ thin films obtained by MOCVD using three different precursors*", *Chemical Vapor Deposition* **11**(8-9) (2005) 375-380.
- [147] L. Poirier, "*Réalisation de revêtements céramiques dans le système V-C-O à partir d'un précurseur organométallique: le vanadocène*", Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan - Perpignan (1996), n° d'ordre 81 D.
- [148] W.L. Worrell, "*A Thermodynamic Analysis of the Cr-C-O, Mo-C-O and W-C-O Systems*", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **233** (1965) 1173-1177.
- [149] V.S. Volkov, G.A. Toporishchev, V.M. Getmanchuk, and M.A. Ryss, "*About the question of equilibrium in the chromium-oxygen-carbon system*", *Sbornik Trudov Chelyabinskogo Elektrometallurgicheskogo Kombinata* **4**(130-135) (1975).
- [150] A.V. Orlov, A.G. Varlamov, A.A. Shiryaev, and Y.M. Grigor'ev, "*Thermodynamic analysis of the formation conditions of the condensed phases in the chromium-carbon-oxygen-hydrogen system with the use of chromium carbonyl*", *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **37**(6) (1992) 1396-1402.
- [151] H. Lux, Ignatowicz, A., "*Über die Oxidcarbide von Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadin*", *Chemische Berichten* **101** (1968) 809-814.
- [152] T. Kado and Q. Fan, "*Chromium oxycarbide thin films prepared by inductively coupled radio frequency plasma assisted magnetron sputtering*", *Journal of the American Ceramic Society* **84**(8) (2001) 1763-1766.
- [153] T. Kado, "*Structural and mechanical properties of tungsten oxycarbide films synthesized by inductively coupled RF plasma-assisted magnetron sputtering*", *Vacuum* **76** (2004) 165-168.
- [154] M.P. Roubin and J.M. Pâris, "*Sur l'obtention d'oxynitrides de chrome*", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **260**(14-groupe 8) (1965) 3981-3984.

Références bibliographiques

- [155] X. Gouin, L. Le Gendre, R. Marchand, and Y. Laurent, "*Mise en évidence d'une nouvelle famille d'oxynitrides de chrome de grande surface spécifique*", *Annales de Chimie* **20** (1995) 293-299.
- [156] C. Gautier and J. Machet, "*Study and elaboration of ternary chromium based compounds (Cr, O, N) deposited by vacuum arc evaporation*", *Surface and Coatings Technology* **94-95** (1997) 422-427.
- [157] W.-Y. Ho, C.-H. Hsu, D.-H. Huang, Y.-C. Lin, C.-L. Chang, and D.-Y. Wang, "*Corrosion behaviors of Cr(N,O)/CrN double-layered coatings by cathodic arc deposition*", *Surface and Coatings Technology* **200**(5-6) (2005) 1303-1309.
- [158] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer, and M. H., "*The reactive magnetron deposition of CrN_xO_y films: first results of property investigations*", *Surface and Coatings Technology* **112** (1999) 181-184.
- [159] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, and K. Yatsui, "*Preparation of Cr(N_xO_y) thin films by pulsed laser deposition*", *Thin Solid Films* **407** (2002) 118-121.
- [160] Y. Makino, M. Nose, T. Tanaka, M. Misawa, A. Tanimoto, T. Nakai, K. Kato, and K. Nogi, "*Characterization of Ti(N_xO_y) coatings produced by the arc ion plating method*", *Surface and Coatings Technology* **98** (1998) 934-938.
- [161] S. Agouram, F. Bodart, and G. Terwagne, "*LEEIXS and XPS studies of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air*", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **134**(2-3) (2004) 173-181.
- [162] P. Wilhartitz, S. Dreer, and P. Ramminger, "*Can oxygen stabilize chromium nitride?*" *Thin Solid Films* **447-448** (2004) 289-295.
- [163] I.M. Watson, J.A. Connor, and R. Whyman, "*Low temperature pyrolysis products of chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyls*", *Polyhedron* **8**(13-14) (1989) 1794-1796.
- [164] F. Maury, C. Vahlas, S. Abisset, and L. Gueroudji, "*Low temperature MOCVD routes to chromium metal thin films using bis(benzene)chromium*", *Journal of the Electrochemical Society* **146** (1999) 3716-3723.
- [165] D. Rats, L. Vandenbulcke, R. Herbin, R. Benoit, R. Erre, V. Serin, and J. Sevely, "*Characterization of diamond films deposited on titanium and its alloys*", *Thin Solid Films* **270**(1-2) (1995) 177-183.
- [166] F.M. Capece, V.D. Castro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Fragale, M. Gargano, and M. Rossi, "*Copper chromite Catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity*", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **27**(2) (1982) 119-128.

Références bibliographiques

- [167] O. Nishimura, K. Yabe, and M. Iwaki, "*X-ray photoelectron spectroscopy studies of high-dose nitrogen ion implanted-chromium: a possibility of a standard material for chemical state analysis*", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **49**(3) (1989) 335-342.
- [168] I. Bertóti, P. H. Mayrhofer and C. Mitterer, "*Surface chemical changes induced by low-energy ion bombardment in chromium nitride layers*", *Surface and Interface Analysis* **34**(1) (2002) 740-743.
- [169] T. Kado, "*Structural analysis of heat-treated chromium oxycarbide films*", *Journal of the American Ceramic Society* **82**(11) (1999) 3245-3247.
- [170] A.A. Popov, P.N. Ostrik, and M.I. Gasik, "*Thermodynamics of reduction and carbide formation in the chromium-carbon-oxygen system*", *Chernaya. Metallurgiya* **10** (1986) 1-3.
- [171] V. Dufek, F. Petru, and V. Brozek, "*Über Sauerstoff-haltige Verbindungen von Strukturtyp B1 der ersten vier Übergangsmetalle*", *Monatshefte für Chemie* **98**(6) (1967) 2424-2430.
- [172] A. Lifshitz, M. Bidani, and S. Bidani, "*Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 2. Pyrolysis of tetrahydrofuran behind reflected shocks*", *The Journal of Physical Chemistry* **90** (1986) 3422-3429.
- [173] K.M. Pamidimukkala, R.D. Kem, M.R. Patel, H.C. Wei, and J.H. Kiefer, "*High temperature pyrolysis of toluene*", *The Journal of Physical Chemistry* **91**(8) (1987) 2148-2154.
- [174] A.C. Jones, T.J. Leedham, P.J. Wright, M.J. Corsbie, P.A. Lane, D.J. Williams, K.A. Fleeting, D.J. Otway, and P. O'Brien, "*MOCVD of zirconia thin films by direct liquid injection using a new class of zirconium precursor*", *Chemical Vapor Deposition* **4**(2) (1998) 46-49.
- [175] S. Gilles, "*Elaboration de couches minces de (Ti,Al)N par MOCVD: Etude thermodynamique et expérimentale*", Thèse de doctorat de INPG - Grenoble (1997), n° d'ordre 1997INPG0155.
- [176] L. Gueroudji, "*Etude de l'incorporation du carbone dans les revêtements à base de chrome élaborés par MOCVD*", Thèse de doctorat de INPT - Toulouse (1996), n° d'ordre 1214.
- [177] M. Pons, C. Bernard, E. Blanquet, and R. Madar, "*Combined thermodynamic and mass transport modeling for material processing from the vapor phase*", *Thin Solid Films* **365**(2) (2000) 264-274.
- [178] Y.S. Ho, F.S. Huang, and F.H. Lu, "*Influence of oxygen impurity contained in nitrogen gas on the reactions of chromium with nitrogen*", *Journal of Materials Research* **20**(10) (2005) 2745-2753.

Références bibliographiques

- [179] Scientific Group Thermodata Europe, (<http://www.sgte.org/>).
- [180] F. Schuster, M.C. Schouler, C. Bernard, F. Maury, R. Morancho, and J.F. Nowak, "Thermodynamic and experimental study of Cr-C-N MOCVD coatings" in Chemical Vapor Deposition, ed. by K.E. Spear and G.W. Cullen, The Electrochemical Society. Inc, Vol.90-12 (*11th International Conference on CVD*, 1990), p.113-119.
- [181] E.S. Domalski and E.D. Hearing, "Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K", Journal of Physical and Chemistry Reference Data **22**(4) (1993) 805-1159.
- [182] SGTE, "Numerical and Functional Relationship in Science and Technology: New series, Group IV : Physical Chemistry-Vol 19: Thermodynamic properties of inorganic materials", subvolume B Part 3, ed. Landolt-Börnstein-Springer (2005).
- [183] J.O. Anderson, "Thermodynamic properties of Cr-C", CALPHAD **11**(2) (1987) 271-276.
- [184] L. Geroudji, "Etude de l'incorporation du carbone dans les revêtements à base de chrome élaborés par MOCVD", Thèse de doctorat de INPT - Toulouse (1996), n° d'ordre 1214.
- [185] C. Vahlas, F. Maury, and L. Gueroudji, "A thermodynamic approach to the CVD of chromium and chromium carbides starting from $Cr(C_6H_6)_2$ ", Chemical Vapor Deposition **4**(2) (1998) 69-76.
- [186] K. Bewilogua, B. Rau, H.J. Heinitz, and S. Schulze, "A chromium carbide phase with B1 structure in thin films prepared by ion plating", Thin Solid Films **167** (1988) 233-243.
- [187] S. Abisset, "Optimisation de l'adhérence de revêtements dans le système V-C-N par MOCVD", Thèse de doctorat de l'INPT - Toulouse (1997), n° d'ordre 1363.
- [188] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour", Wear **246** (2000) 1-11.
- [189] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Materials Research **7**(6) (1992) 1564-1583.
- [190] A. Richardt and A.-M. Durand, "Généralités sur les couches dures", in "Le vide, les couches minces, les couches dures", ed. by I. Fine, (1994) p. 392-393.
- [191] D.S. Rickerby, "A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion", Surface and Coatings Technology **36** (1988) 541-557.

Références bibliographiques

- [192] P.J. Burnett and D.S. Rickerby, "*The relationship between hardness and scratch adhesion*", *Thin Solid Films* **154** (1987) 403-416.
- [193] N.X. Randall, G. Favaro, and C.H. Frankel, "*The effect of intrinsic parameters on the critical load as measured with the scratch test method*", *Surface and Coatings Technology* **137**(2-3) (2001) 146-151.
- [194] S.J. Bull and E.G. Berasetegui, "*An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*", *Tribology International* **39**(2) (2006) 99-114.
- [195] J. Sekler, P.A. Steinamnn, and H.E. Hintermann, "*The scratch test: different critical load determination techniques*", *Surface and Coatings Technology* **36** (1988) 519-529.
- [196] S.J. Bull, "*Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test*", *Tribology International* **30**(7) (1997) 491-498.
- [197] *MatWeb: Material property data*, (www.matweb.com).
- [198] C. Gasqueres, F. Maury, and F. Ossola, "*In-Situ Optical Pyrometry in the CVD of Metallic Thin Films for Real Time Control of the Growth*", *Chemical Vapor Deposition* **9**(1) (2003) 34-39.
- [199] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, and B. Weber, "*Observation of spectral and normal emissivity as a method of surface control during the growth of diamond films deposited by a microwave plasma-assisted CVD technique*", *Thin Solid Films* **263**(2) (1995) 127-133.
- [200] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, and B. Weber, "*Initial growth phase of diamond thin films observed by thermal emission spectrometry*", *Thin Solid Films* **304**(1-2) (1997) 98-105.
- [201] F. Mayinger, "*Optical Measurements Techniques and Applications*", ed. Springer - Berlin (1994).
- [202] H.D. Baehr and K. Stephan, "*Heat and Mass Transfer*", ed. Springer-Verlag - Berlin (1998).
- [203] C. Gasquères, "*Evaluation de couches minces originales à base de chrome déposées par MOCVD comme barrières à la diffusion du cuivre*", Thèse de doctorat de l'INPT - Toulouse (2003), n° d'ordre 2017.
- [204] Z. Yin, Z.L. Akkerman, F.W. Smith, and R. Gat, "*Determination of film growth rate and surface roughness using in situ pyrometry*" in *Thin Films-Structure and Morphology*, ed. by S. Moss, D. Ila, R.C. Cammarata, E.H. Chason, T.L. Einstein, and E.D. Williams, Materials Research Society, Vol.441 (1997), p.653-658.