

Titre: Dépôt de revêtements durs résistants à l'érosion sur la surface interne de cathodes creuses pour des applications en aérospatiale
Title: interne de cathodes creuses pour des applications en aérospatiale

Auteur: Amaury Kilicaslan
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Kilicaslan, A. (2019). Dépôt de revêtements durs résistants à l'érosion sur la surface interne de cathodes creuses pour des applications en aérospatiale [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/3919/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3919/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Ludvik Martinu, & Jolanta-Ewa Sapieha
Advisors:

Programme: Génie des matériaux
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Dépôt de revêtements durs résistants à l'érosion sur la surface interne de cathodes creuses
pour des applications en aérospatiale**

AMAURY KILICASLAN

Département de génie physique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophæ Doctor*

Génie des matériaux

Mai 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Dépôt de revêtements durs résistants à l'érosion sur la surface interne de cathodes creuses
pour des applications en aérospatiale**

présentée par **Amaury KILICASLAN**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophæ Doctor*
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Michel MEUNIER, président

Ludvik MARTINU, membre et directeur de recherche

Jolanta-Ewa SAPIEHA, membre et codirectrice de recherche

Daniel THERRIAULT, membre

Jean-Luc MEUNIER, membre externe

DÉDICACE

À ma tante, ma mère et ma grand-mère, qui ont eu la chance de me voir commencer cette aventure, mais jamais de la finir.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, tout d'abord, les deux codirecteurs de ce travail de recherche, les professeurs Jolanta Ewa Sapieha et Ludvik Martinu, sans qui cette aventure n'aurait pas pu se réaliser. Ils m'ont donné la chance d'une vie : poursuivre un doctorat dans un domaine d'excellence. Je n'oublierai jamais toute la patience et la générosité qu'ils ont démontrées à mon égard. Je suis reconnaissant pour le support qu'ils m'ont offert jusqu'au bout et surtout dans les moments difficiles (Dieu sait combien il y en a eu). J'espère que cette thèse ne marque pas la fin de notre collaboration. Encore une fois, merci du fond du cœur.

Ensuite, je remercie également tous les membres du jury, les professeurs Michel Meunier, Jean-Luc Meunier et Daniel Therriault d'avoir accepté de corriger ma thèse et de m'écouter la soutenir.

Ce travail a aussi été le produit de notre collaboration avec PWC en la personne de Elvi Dalgaard et de Joël Larose que je veux aussi remercier. J'ai eu beaucoup de plaisir lors de nos rencontres pour discuter de l'évolution de notre projet qui, finalement, porte ses fruits.

Mon passage au sein du laboratoire qu'ils dirigent - le Larfis – m'a permis de développer mes connaissances comme jamais auparavant. Mon expérience fût riche en enseignements qui ont modelé ma personnalité et mes ambitions pour le reste de ma vie. Un grand merci à tous ses membres, passés et actuels. Je n'oublie personne, mais les lignes me sont comptées alors je me permets de nommer que ceux qui ont eu à me côtoyer (/subir) le plus :

Michael, "le gros" depuis le bac, avec qui j'ai traversé... Pas mal tout ce qu'il y a eu de plus intense dans ma vie. C'est quelqu'un de talentueux comme il m'a rarement été donné de voir. Je te souhaite de faire ce qui te plaît et je te remercie de m'avoir soutenu comme tu l'as fait, sans failles.

Soroush, la famille sii siiii, qui m'a remonté le moral plus d'une fois et m'a motivé pour continuer alors que j'étais au bord de l'abandon. Personnalité forte qui m'a toujours impressionnée par sa détermination et son abnégation, sans toi, je ne serais pas là, alors... Arrête... tu vas : t'afficher.

Thomas P., les sushis ne sont pas frais! Toi non plus tu n'as rien lâché. Quel exemple, chapeau! Nos discussions lors de nos pauses clopes m'ont permis d'y voir plus clair pendant les heures sombres. Tu es à la base de pas mal tout ce que je connais en mécanique. Grâce à toi je suis monté de niveau, alors merci et... Ma question préférée?

Plus largement, je veux remercier tous les associés de recherche (Oleg, Etienne, Thomas et Bill) qui m'ont prêté leurs connaissances et offert leurs conseils des plus avisés pourachever ce travail. Je vous remercie aussi pour tout le temps passé à me relire et à me corriger, il y avait du travail!

Et les derniers, mais, bien entendu, non les moindres : ma famille et tous mes amis! Vous vous reconnaîtrez, je vous ai assez bassiné avec mon doctorat pendant presque 6 ans! Il y a trop de noms à citer alors je vous embrasserais en personne!

Je tiens aussi à remercier (encore une fois, mais trop n'est jamais assez) le Professeur Luc Stafford de m'avoir introduit à la physique des plasmas, c'est ce qui m'a poussé à poursuivre mes études jusqu'au doctorat et à décrocher (grâce à Roro mah Boi!) un travail à Excelitas, au sein d'une équipe des plus *exceptionnelle*.

RÉSUMÉ

Le domaine de l'aérospatiale montre une évolution spectaculaire depuis le siècle dernier, grâce aux développements de la science et notamment à celle des matériaux. En effet, si au début le défi était d'être capable d'envoyer des hommes dans les airs, il est maintenant de les y maintenir. Certaines conditions environnementales engendrent une dégradation prématuée des appareils volants. C'est notamment le cas des particules abrasives et érosives présentes dans l'air au-dessus de la surface de la Terre, qui occasionnent une dégradation de certaines parties du moteur de ces appareils par impacts. L'accumulation des dommages baisse les performances de ces derniers et peut mener, dans certains cas, à leur arrêt prématué ce qui, en plus des frais de fonctionnement additionnel, menace la sécurité des occupants de l'appareil. La domination des airs n'est pas sans danger puisque certaines catastrophes ont entraîné la perte de plusieurs centaines de vies par le passé. C'est ce qui motive les acteurs du domaine à se pencher sur des solutions pour pallier ce type de problèmes afin de répondre à la demande sans cesse croissante, tout en assurant un niveau de sécurité optimal.

Même si plusieurs composantes du moteur d'avion sont conçues pour être soumises à des conditions extrêmes, il n'en reste pas moins que certaines peuvent entraîner l'arrêt brusque de l'équipement après leur défaillance. C'est le cas notamment du diffuseur qui assure la circulation de l'air entre les différentes parties du moteur. Celui-ci est très sensible à l'usure due à l'érosion par impacts de particules solides (EIPS). Il existe quelques solutions pour éviter l'accumulation de particules dans le moteur comme l'utilisation de filtres à particules, mais elles ne sont pas très attrayantes. Les avancées du domaine de l'ingénierie de surface permettent d'offrir des revêtements protecteurs - à l'érosion notamment - de plus en plus performants et pour une vaste gamme de surfaces. Par exemple, l'utilisation de revêtements durs de nitrate de titane (TiN) sur les rotors d'un moteur à turbine à combustion peut, en milieu désertique, augmenter sa durée de service jusqu'à vingt fois. Par contre, des pièces à la géométrie complexe présentent des zones à l'accès direct limité, dites hors ligne de visée (HLDV), telles les entrées d'air du diffuseur qui restreignent les possibilités en matière de dépôt d'un revêtement.

Dans ce cadre, nous nous sommes tournés vers la technique du dépôt en phase vapeur chimique assisté par plasma (PECVD) pour ses capacités de dépôt HLDV tout en offrant des revêtements durs performants pour la protection contre l'EIPS. De plus, le choix du TiN a été motivé par ses performances de protection contre l'érosion déjà démontrée et parce que son utilisation est autorisée

par les autorités du domaine de l'aérospatiale. Enfin, nous avons employé des cathodes creuses avec une forme cylindrique et faites du même matériau que le diffuseur pour reproduire le plus fidèlement ses entrées d'air. Il s'en suit, logiquement, que l'objectif principal de ce travail de recherche est de développer un procédé de dépôt de revêtement dur résistant à l'érosion sur la surface interne de cathodes creuses, ce dans l'optique de son application industrielle. Aux vues de la géométrie inusitée des échantillons, il a fallu développer plusieurs montages expérimentaux spécialement pour l'occasion. Étant donné que très peu de travaux ont été publiés sur les décharges (plasma) par cathode creuse en condition de dépôt de TiN et que de leurs propriétés découlent celles des revêtements, une partie de ce travail de recherche est dédiée à l'étude des propriétés de ces-dites décharges.

Les premiers résultats de dépôts de TiN sur la surface interne des tubes (cathodes creuses) montrent que l'épaisseur diminue des bords vers le centre d'au moins 80%. Ceci nous a menés, entre autres, à essayer de comprendre l'origine de cette décroissance et son influence sur les propriétés des revêtements. C'est sur cette base que les objectifs de la thèse ont été élaborés : a) étudier la relation entre les paramètres du plasma, les réactions dans la phase gazeuse et l'uniformité des propriétés des revêtements durs ; b) étudier l'impact des paramètres de dépôt par PECVD sur l'uniformité des revêtements à l'intérieur des tubes en matière de la microstructure et des propriétés mécaniques et ; c) démontrer l'amélioration de la résistance à l'érosion par des particules solides à l'intérieur des cavités cylindriques. Les deux premiers objectifs sont intégrés sous forme d'articles dans la présente thèse et le dernier fait l'objet d'un chapitre.

Dans le premier article, nous montrons que la décroissance axiale de l'épaisseur du revêtement dépend des gaz utilisés et que ce phénomène se retrouve aussi dans l'intensité lumineuse de la décharge. Par la suite, nous explorons différentes fréquences du générateur de puissance dans un effort d'uniformiser l'épaisseur du revêtement. Il s'avère que les pulses de puissance en courant continu (P-DC) de basse fréquence (5 kHz) et de faible tension permettent d'atteindre le résultat escompté. En plus de l'épaisseur, nous avons trouvé que la dureté du revêtement de TiN diminue également au centre du tube, inversement à la concentration en chlore provenant du précurseur. Cependant, la solution trouvée permet aussi d'uniformiser ces propriétés le long de l'axe du tube et permet même le dépôt de revêtement de TiN atteignant une dureté de 27 GPa, ce qui est particulièrement intéressant et important pour la résistance à l'EIPS. Nous avions remarqué le lien

entre l'intensité lumineuse de la décharge et les propriétés des revêtements, mais il nous fallait approfondir cet aspect pour en juger.

C'est pourquoi, dans le second article, nous étudions les propriétés optiques de la décharge le long de l'axe des cathodes creuses (tubes) dans les conditions de dépôt. À l'aide de photographies prises avec un appareil photographique standard, nous avons mesuré le degré d'uniformité de la décharge en fonction des paramètres d'opération (tension, fréquence). Les résultats montrent que la décharge passe d'un profil concave à basse tension, à un profil convexe à haute tension, en passant par un profil quasiment linéaire (uniforme) entre les deux. Les photographies ont aussi permis de mesurer le degré de confinement de la décharge dans le tube et de voir que celui-ci était responsable de la diminution de l'intensité lumineuse au centre du tube à faible tension de la décharge. Avec la spectrométrie d'émission optique (OES), nous avons identifié que les principales espèces émettrices de lumière étaient N_2^+ , H_α , H_β et Ar et nous n'avons pas observé de différence de distribution axiale de leur émission lumineuse comme c'est le cas pour une décharge en radio fréquence (RF). Grâce aux mesures électriques aux bornes de la décharge par le générateur, nous avons pu estimer que la décharge passe à un profil convexe lorsque la densité électronique dépasse 10^{12} cm^{-3} , typique des décharges par cathode creuse (HCD). Même si nous n'avions pas la mesure de la densité électronique exacte en fonction des paramètres de la décharge, nous avons conclu que c'est elle qui détermine la distribution axiale de la décharge par le biais du champ électrique. Nous avons aussi donné un guide pour quiconque tenterait d'obtenir un revêtement de TiN uniforme à l'intérieur de substrats à la géométrie complexe avec une cavité.

Avec les résultats des deux articles, nous avons trouvé le moyen d'uniformiser la décharge ainsi que les propriétés axiales des revêtements de TiN, il ne nous restait plus qu'à démontrer leurs performances dans le cadre de l'application industrielle. Pour nous en rapprocher le plus possible et pour avoir assez d'échantillons similaires pour les essais d'EIPS, nous avons conçu et fabriqué un porte-échantillon permettant d'accueillir plusieurs tubes à la fois. Nous avons aussi adapté notre montage expérimental pour les essais d'EIPS pour supporter les tubes. Les essais ont été réalisés à angle très rasant (10°), par la nature confinée des tubes, avec des particules d'alumine de basse vitesse (60 m/s). Les résultats montrent la bonne adhésion des revêtements de TiN et leur dureté autour de 27 GPa, ce qui explique que leur résistance à l'érosion soit au moins 15 fois supérieure au substrat d'acier inoxydable 410 (SS410). Nous avons aussi confirmé que le mécanisme de perte de matière par EIPS est de type ductile, dû, entre autres, à la faible vitesse des

particules. Les échantillons ont aussi montré des propriétés similaires, ce qui prouve la reproductibilité du procédé que nous avons mis au point et son potentiel de transférabilité à une échelle industrielle. D'ailleurs, ce travail de recherche a mené au dépôt d'une demande de brevet pour le procédé de fabrication HLDV.

ABSTRACT

The field of aerospace has undergone a spectacular evolution since the beginning of the last century, mostly thanks to the evolution of materials science and engineering. In the beginning of aerospace, the focus was on sending men up in the air, but, now, the challenge is to ensure their safety. Many environmental conditions generate early degradation of the aircraft workpieces, for example, abrasive particles present in the air which cause damage to the engine parts upon impacts. The accumulation of damages not only lowers the device performances and generates additional repair costs, but can also cause early machine failure putting aircraft passengers at risk. The aerospace industry is looking for scientific and technological solutions to keep the safety of flying passenger lives at high standards without hindering the rapid market growth.

Since many of the engine parts are subject to extreme conditions, some parts can cause an abrupt stopping of the equipment. This is the case of the diffuser, which conducts the air compression to the combustion chamber and which is very sensitive to erosion wear caused by solid particle erosion (SPE). There exist few solutions to prevent the accumulation of particles inside the engine, such as particle filters, but they are not a very attractive solution since they increase the aircraft weight as well as gas consumption. Advances in surface engineering can offer SPE protective coatings, which are increasingly effective and can be applied to a variety of surfaces. For example, the use of titanium nitride (TiN) hard coatings on the rotors of a combustion turbine engine can increase the service lifetime period up to 20 times in a desert environment. However, complex shaped parts of the engine with limited direct access, labeled non-line of sight (NLOS) such as the diffuser entry, limit the possibility in terms of coating deposition.

In this context, we consider the plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) for its NLOS capabilities to counteract the wear by SPE. Moreover, the choice of TiN as model protective material has been motivated by its well-established anti SPE properties as well as its accepted use by the aerospace authorities. Finally, we have used hollow cathode cylinders made of the same material as the diffuser to simulate the diffuser gas inlets. Thus, the main objective of this work is to develop a NLOS deposition process to deposit SPE resistant coatings on the inner parts of complex shaped substrates regarding the industrial application. Because of the tube shape, multiple experimental setups had to be adapted and some created. Moreover, due to the lack of literature on hollow cathode discharge in the conditions of TiN coating depositions and because the discharge

properties directly affect the ones of the coating, part of this research project is devoted to plasma characterization.

Preliminary results regarding TiN coatings inside tubes (hollow cathodes) have shown that coating thickness decreases by at least 80% from the edges towards the middle. This observation has led us to study the origin of this axial thickness non-uniformity and how it affects the rest of the coating properties. The thesis main objectives are the following: a) study the relation between the plasma parameters, the reactions occurring in the gas phase and the hard coating properties spatial distribution, b) study the impact of the PECVD parameters on the uniformity of the coatings inside the tubes in terms of their microstructure and mechanical properties, and c) demonstrate the improvement of SPE resistance inside the cylindrical cavities. The first two objectives have been the object of two articles presented in this thesis, and the last point is presented as a thesis chapter.

In the first article, we show that the coating axial non-uniformity depends on the gas composition, and this phenomenon can also be represented by the discharge light intensity. Then, we explore different power supply frequencies to deposit uniform TiN coatings. The solution is to pulse the discharge at low frequencies (P-DC, 5 kHz) and at low voltages to obtain favorable results, i.e., avoid a decrease of the hardness as well as an increase in the residual chlorine concentration at the center of the tube. Moreover, the proposed solution allows one to obtain uniform hardness along the tube, with a value as high as 27 GPa, which is highly suitable for SPE resistance. We observed a link between the discharge light intensity and the coating properties spatial distribution, but this phenomenon needed to be studied in more depth.

Therefore, in the second article, the optical properties of the discharge along the hollow cathode axis during the deposition process were studied. By using standard camera, we have measured the degree of uniformity of the discharge with respect to the operating parameters (discharge voltage, frequency). The results have shown that the light intensity emanating from the discharge goes from a concave profile at lower voltages to a convex one at higher voltages, reaching a quasi-linear (uniform) profile in between. The images have also been used to assess the degree of confinement of the discharge inside the tubes in terms of the light intensity in the middle of the tube as a function of discharge voltage. By using optical emission spectrometry (OES), we have identified that the main emitting species were N_2^+ , H_α , H_β and Ar and measured no difference in their spatial distribution, which was the case for a radiofrequency (RF) discharge. With the electrical

measurements at the power supply, we have estimated that the discharge switches from a concave to a convex profile (i.e., when the plasma is most uniform) when the electron density reaches a threshold of 10^{12} cm⁻³, typical for hollow cathode discharges in the HCD regime. Even if the electron density was only estimated, we have inferred that it is the key parameter that determines the discharge axial distribution via the electric field. We have also provided recommendations to obtain a uniform TiN inside substrates with a cavity of complex geometry, for situations when no other means to characterize the discharge are available, by only the voltage read on the power supply.

Using the results presented in the two articles, we have found a way to obtain uniform TiN coatings inside narrow tubes. At this point, only their performance in the context of industrial applications was left to be demonstrated. To perform accurate SPE and realistic application-related measurements, we have conceived and fabricated a multiple tube holder for the internal deposition in up to 7 tubes simultaneously. In such case, three tubes were used for the SPE tests and the others were used to assess other TiN coating properties. In particular, we have adapted our experimental setup for SPE testing on multiple tubes. The tests were conducted at a grazing angle (10°), due to the tube confinement, with alumina particles at a velocity of 60 m/s. The results have shown good adhesion of TiN coatings with a hardness reaching 27 GPa, that explains an SPE resistance increase by a factor of 15 compared to the bare stainless steel 410 (SS410) substrate. We gave also confirmed that the loss of matter occurs by the ductile mechanism during the SPE test, caused by a relatively slow particle speed. The samples have demonstrated similar properties, which proves the reproducibility of the process developed and its potential for industrial scale-up.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	III
REMERCIEMENTS.....	IV
RÉSUMÉ	VI
ABSTRACT.....	X
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES	XVIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte de ce travail de recherche	5
1.2 Objectifs.....	6
1.3 Structure de la thèse	6
CHAPITRE 2 ÉLEMENTS THÉORIQUES ET REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Notions de science des matériaux	9
2.1.1 Types de matériaux	9
2.1.2 Mesure de la réponse de la surface à la contrainte mécanique	13
2.2 L'érosion des matériaux par particules solides	17
2.2.1 L'érosion par déformation plastique.....	19
2.2.2 L'érosion par fractures de type fragile.....	22
2.2.3 L'érosion par particules solides des céramiques.....	24
2.2.4 Transition entre les deux types d'érosion par particules solides.....	24
2.2.5 L'EIPS des revêtements	26
2.3 Notion d'ingénierie des surfaces.....	27

2.3.1	Introduction à la physique des plasmas	28
2.3.2	Notions de croissance de couches minces	49
2.3.3	Justification du choix du TiN et de la technique pour son dépôt.....	52
2.3.4	Modèles de dépôt de revêtements de TiN par PECVD.....	54
2.3.5	Dépôts de revêtements dans des tubes	56
2.4	Contribution de ce travail au domaine de recherche.....	56
CHAPITRE 3 ASPECTS METHODOLOGIQUES DU TRAVAIL DE RECHERCHE		58
3.1	Dépôt de couches minces de TiN dans des tubes de SS410 par PECVD	58
3.2	Caractérisation de la décharge par cathode creuse	60
3.2.1	Spectroscopie d'émission optique (OES)	60
3.2.2	Photographies de la décharge.....	61
3.3	Caractérisation des revêtements.....	63
3.3.1	Microstructurale.....	63
3.3.2	Tribo-mécanique	64
3.3.3	Chimique.....	71
3.4	Essai d'érosion par particules solides à l'intérieur de cavités cylindriques.....	71
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : HARD TITANIUM NITRIDE COATING DEPOSITION INSIDE NARROW TUBES USING PULSED DC PECVD PROCESSES		73
1.	Introduction	74
2.	Experimental methods and methodologies	77
2.1	Coating deposition	77
2.2	Discharge imaging	79
2.3	Coating characterization	80
3.	Results and discussion	81
3.1	Deposition of coatings using the CW RF discharge	81

3.2 Deposition of TiN coatings using P-RF discharges	86
3.3 Deposition of TiN coatings using P-DC discharges	88
3.4 Coating thickness, chemical composition and mechanical properties.....	90
3.5 Coating microstructure.....	94
4. Conclusion	96
CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : SPATIAL DISTRIBUTION OF PULSED DISCHARGES INSIDE NARROW HOLLOW CATHODE TUBES DURING PECVD OF HARD TIN COATINGS	98
1. Introduction.....	99
2. Experimental arrangement and diagnostics	100
3. Experimental results.....	104
3.1 Discharge electrical response.....	104
3.2 Optical characterization of the discharges	106
3.3 Discharge OES analysis.....	110
3.4 Discharge light emission spatial distribution mapping.....	113
4. Discussion	117
5. Conclusions.....	119
CHAPITRE 6 RÉSISTANCE À L'ÉROSION DE REVÊTEMENTS DE NITRURE DE TITANE DÉPOSÉS SIMULTANÉMENT À L'INTÉRIEUR DE PLUSIEURS TUBES D'ACIER INOXIDABLE DE TYPE 410.....	121
6.1 Approche choisie	121
6.2 Choix du revêtement de TiN contre l'érosion.....	122
6.3 Préparation des échantillons	123
6.4 Résultats.....	125
6.4.1 Caractérisation des échantillons.....	125

6.4.2	Essais de rayures	128
6.4.3	Essais d'érosions	130
6.5	Discussion	134
6.6	Conclusion	137
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE		139
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		142
RÉFÉRENCES		148

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1 Deposition conditions for SiN, DLC and TiN coatings using CW RF.....	78
Table 4.2. Deposition conditions for TiN coatings using P-RF.....	79
Table 4.3. Deposition conditions for TiN coatings using CW RF, DC and P-DC and associated deposition rates on the edges and in the middle of the tubes.....	79
Table 5.1 Experimental conditions used in this work.....	102
Table 5.2 List of the lines discussed in this work with the associated electronic transition and energy. The ionization energy values of the Ar, N ₂ and H species are also included.	107
Tableau 6.1 Conditions utilisées pour les étapes de nettoyage et de dépôt.	124
Tableau 6.2 Conditions de préparation et de dépôt utilisées pour chaque échantillon (après 10 min de nettoyage).....	125
Tableau 6.3 Épaisseurs et propriétés mécaniques des échantillons 1 à 3 ainsi que du substrat de SS410.....	126
Tableau 6.4 Composition chimique des échantillons 1 à 3 obtenues par EDX.	127

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Schéma en vue de coupe d'un moteur d'avion à réaction.	3
Figure 1.2 Photographie d'un diffuseur de moteur d'avion à réaction [9].....	4
Figure 2.1 Propriétés générales des quatre catégories de matériaux [16].....	9
Figure 2.2 Représentations schématiques des structures dont la maille est cubique [16].	10
Figure 2.3 Illustration des quatre types de défauts présents dans les cristaux solides [16].	11
Figure 2.4 Représentations schématiques d'une dislocation a) coins et b) vis [16].....	12
Figure 2.5 Variation de la force d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare [16].....	13
Figure 2.6 Courbe d'essais de traction avec, à gauche, la forme de l'éprouvette correspondant aux différents régimes de déformation [17].....	14
Figure 2.7 Fracture d'un matériau (a) très ductile, (b) modérément ductile et (c) fragile [18].....	15
Figure 2.8 Illustration des trois modes de propagation de fissures avec (a) le mode I en tension, (b) le mode II en glissement et (c) le mode III en cisaillement [18].	16
Figure 2.9 Réponse angulaire typique en érosion par particules solides [21].	18
Figure 2.10 Illustration de différents types de dommages occasionnés par l'impact d'une particule à 30° d'incidence sur la surface [20].....	19
Figure 2.11 Dépendance angulaire de la perte de masse par érosion des matériaux ductiles prédictie par le modèle théorique le plus simple [20].....	20
Figure 2.12 Résistances à l'érosion de plusieurs métaux purs et d'acier en fonction de leur dureté Vickers, modulée par différents durcissements structurels et recuits [20].	21
Figure 2.13 Représentation idéale de différents modes de fissuration par indentation [22].....	22
Figure 2.14 Taux d'érosion du verre soda lime en fonction de l'angle d'incidence de particules de SiC de 14 et 127 µm [20].....	24
Figure 2.15 Cartes des différents régimes d'érosion (a) du verre et (b) du TiN [23].....	25

Figure 2.16 Dureté des couches minces les plus usuelles obtenues par PECVD et leur équivalent par PVD [26].....	27
Figure 2.17 Différents type de décharges en fonction de leur température et de leur densité électronique [29].	29
Figure 2.18 Fonction maxwellienne de distribution en énergie des électrons d'une décharge faiblement ionisée [30].	30
Figure 2.19 Schéma de la structure classique d'une décharge luminescente en DC [35].	38
Figure 2.20 Illustration d'une décharge RF avec la distribution spatiale correspondante de la densité des électrons et des ions [30].	40
Figure 2.21 Courbe courant-tension d'une décharge entretenue par une puissance RF ayant un courant net en a) et développant une tension d'autopolarisation en b) [27].	41
Figure 2.22 Schéma des différentes interactions se produisant dans une cathode creuse (adaptée de [38]).....	43
Figure 2.23 Schéma d'une décharge par cathode creuse en DC [35].	44
Figure 2.24 Différentes configurations des électrodes possibles pour une décharge par cathode creuse [37].....	46
Figure 2.25 a) Flux d'électrons dans la direction axiale et b) flux d'ions dans la direction axiale. Par symétrie, les graphiques commencent au centre du tube à la position (0,0) [44].	48
Figure 2.26 Schéma illustrant les possibles conséquences du bombardement d'une surface par des particules énergétiques lors de la croissance d'une couche mince [27].....	51
Figure 2.27 Coefficient de collage d'une particule incidente en fonction de son énergie cinétique [27].....	52
Figure 3.1 Photographie du système de dépôt utilisé dans le cadre de ce travail de recherche avec a) une vue de l'extérieur de la chambre et b) une vue de son intérieur.....	58
Figure 3.2 Photographie du porte-échantillon chargé de 4 tubes et 3 bouchons a) sans plasma et b) lorsque le plasma et l'élément chauffant sont allumés.....	60

Figure 3.3 a) Schéma de l'intérieur du Ocean Optics USB2000 illustrant son principe de fonctionnement et b) son équivalent en diagramme optique [113].....	61
Figure 3.4 Transmission lumineuse des filtres interférentiels A et B donnés respectivement en a) et b) utilisés pour filtrer la lumière du plasma selon les plages 300-500 et 750-900 nm principalement.....	62
Figure 3.5 a) Schéma de la géométrie de l'indentation instrumentée et b) courbe de charge-décharge typique (adapté de [116])......	65
Figure 3.6 Illustration de l'aire projetée d'une pointe a) Berkovich et b) Vickers [118].	66
Figure 3.7 Différents types de mécanismes de défaillance en ordre croissant de qualité d'adhérence [119].....	68
Figure 3.8 Illustration de la carte des modes de défaillances par essais de rayures en fonction de la dureté du revêtement et du substrat [122]......	70
Figure 3.9 Photographie du porte-échantillon pour les essais d'EIPS dans les tubes en vue de côté à gauche et en vue du dessus à droite.	72
Figure 4.1 Schematic representation of a) the PECVD system used for the deposition inside tubes, and b) the location of measurements.	77
Figure 4.2. Distribution of a) the thickness of DLC, SiN and TiN CW RF PECVD films, and b) the emitted light intensity for corresponding gas mixtures along the tube axis.	81
Figure 4.3. Normalized TiN coating thickness deposited by CW RF along half of the tube axis for three different tube lengths (and the corresponding length/diameter ratios).	84
Figure 4.4. Normalized TiN coating thickness deposited by a) CW RF, b) P-RF as a function of power duty cycle at $f = 200$ Hz, and c) P-RF as a function of pulse frequency with plasma “on” time=2.5 ms.	87
Figure 4.5. TiN coating properties as a function of the position within the tube axis for coatings deposited by a) CW RF and b) P-DC (5 kHz).	92
Figure 4.6. SEM cross-sections of the TiN coatings deposited inside the tube by a) CW RF and b) P-DC (5 kHz) illustrated along half of the tube length.....	93

Figure 4.7. XRD diffraction patterns along the tube axis of the TiN films deposited by: a) CW RF discharge; b) P-DC (5 kHz).	94
Figure 5.1 Schematics of the deposition system with the tools used for optical emission measurements of the discharge.	101
Figure 5.2 a) Optical photograph of the DC discharge at a power of 11 W inside a hollow cathode seen through the slit along the tube, and b) the same image presented as the light intensity map normalized by its maximum. The boxes represent the areas where the light intensity profiles were taken.	103
Figure 5.3 Typical oscillogram of a P-DC discharge at 5 kHz (15 W) with (top) the discharge voltage and at the bottom the current (bottom, measured with a probe) as a function of the time.	104
Figure 5.4 Current measured at the output of the generator (I_g) as a function of the discharge voltage (V_d) for the DC and P-DC discharges.	106
Figure 5.5 Optical emission spectrum emanating from a DC discharge (11 W) acquired a) without a filter; b) with filter A, and c) with filter B.	108
Figure 5.6 Normalized total light intensity profiles (left) as a function of the tube axial position (with the middle at 0 mm) as well as throughout Filter A (middle) and Filter B (right) of an RF discharge (75 W) and DC discharge (11 W), respectively, on the top and at the bottom. The line corresponds to 80% of the maximum light intensity.	109
Figure 5.7 Ratio of the H_β over the H_α as a function of the V_d for the DC and P-DC discharges.	111
Figure 5.8 Intensity of the H_β (487 nm) and N_2^+ (391 nm), respectively, on the top and on the bottom as a function of V_d for the DC and P-DC discharges.	112
Figure 5.9 Discharge normalized total light intensity as a function of the axial position inside the tube (0 mm is the middle) of the DC and P-DC discharges at low, medium and high V_d . .	114
Figure 5.10 The discharge filling factor K_f is presented on top and the total light intensity ratio (in/out) as a function of V_d for the DC and P-DC discharges is presented at the bottom of the	

figure. The red lines cover the region where the discharge is concave and the grey ones cover the region where the discharge is the most convex.....	115
Figure 6.1 Image MEB des particules d'alumines représentative de celles utilisées pour faire les essais d'érosion présentés dans ce travail (gracieuseté du PhD E.Bousser).....	123
Figure 6.2 Images MEB en vue de coupe des échantillons 1 (non-polis), 2 (polis) et 3 (polis et revêtement épais) avec le revêtement de TiN au-dessus.	125
Figure 6.3 Diffractogrammes par DRX des échantillons 1 à 3.....	128
Figure 6.4 Images par microscopie optique de la surface des échantillons 1 à 3 après essais de rayure prise pour les différentes valeurs de Lc.	129
Figure 6.5 Taux d'érosion des échantillons 1 à 3 ainsi que du substrat de SS410.....	130
Figure 6.6 Image MEB de la surface du substrat de SS410 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.....	131
Figure 6.7 Image MEB de la surface de l'échantillon 1 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.....	132
Figure 6.8 Image MEB de la surface de l'échantillon 2 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.....	133
Figure 6.9 Image MEB de la surface de l'échantillon 3 après les essais d'érosion montrant a) un défaut entier et un trou laissé par son détachement et b) un défaut partiellement indenté après collision avec une particule solide.	134

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AC	Courant alternatif
BCC	Cubique centré
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
CW RF	Continuous waves radio-frequency
D-HC	Décharge normale non résonante
DC	Courant continu
DLC	Carbon adamantin
EDX	Spectroscopie X à dispersion d'énergie
EEDF	Electron energy distribution function
EIPS	Erosion par impact de particules solides
FCC	Cubique à faces centrées
HC	Cathode creuse
HCA	Hollow cathode arc
HCD	Hollow cathode discharge
HF	Haute fréquence
HLDV	Hors ligne de visée
MO	Micro-ondes
NLOS	Non-line of sight
NSERC	Natural sciences and engineering research council
OES	Spectroscopie par émission optique
P-DC	Courant continu pulsé
P-RF	Pulsed radio-frequency
PC	Cubique primitif

PECVD	Dépôt chimique en vase phase assistée par plasma
PIII	Plasma ion immersion implantation
PIII&D	Dépôt et implantation par immersion dans un plasma d'ions
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
PWC	Pratt & Whitney Canada
RF	radio fréquence
MEB	Microscopie électronique à balayage
SPE	Solid particules erosion
SS410	Acier inoxydable 410
TiN	Nitrure de titane
XRD	Diffraction par rayons X

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

« Si tu descends trop bas, la vapeur de l'onde appesantira tes ailes ; si tu voles trop haut, le soleil fondra la cire qui les retient. Évite dans ta course ces deux dangers. [1] », tels sont les derniers mots prononcés par Dédaïle à Icare avant que ce dernier périsse dans la mer qui porte désormais son nom. Le mythe de Dédaïle et Icare raconte la fuite, par les airs du célèbre architecte Dédaïle et de son fils Icare, du labyrinthe dans lequel ils avaient été enfermés par le roi Minos. Ce mythe tiré du livre *Les Métamorphoses* d'Ovide, écrit en l'an 9 apr. J.-C., est révélateur de l'envie de l'Homme de maîtriser les airs à l'image des oiseaux. Cependant, la première tentative de construction d'un appareil permettant de s'élever dans les airs remonte à l'an 425 av. J.-C., avec Archytas, originaire de la ville de Tarantas dans l'actuel sud de l'Italie [2]. Son oiseau mécanique fait de bois et propulsé par vapeur, appelé « le pigeon », était capable de voler sur 200m avant de s'effondrer sur le sol. Malgré cette prouesse, il faut attendre jusqu'en 1783 pour que le premier Homme quitte le sol grâce au ballon à air chauffé conçu par les frères Montgolfier. Ceci marque le premier succès des aérostats : les appareils volants dits « plus légers que l'air » utilisant le principe de la poussée d'Archimède pour opérer. Plusieurs modèles s'en suivent, mais tous avaient une courte durée de vol et une relative fragilité. Ce type d'engins volants dominent les cieux jusque dans les années 1850 qui marquent l'arrivée des premiers aérodynes, soit des appareils volants plus lourds que l'air et générant une force dynamique pour équilibrer leur poids, contrairement aux aérostats utilisant une force statique. Cet exploit est concrétisé par Sir George Cayley qui construit le premier planeur, permettant cependant de rester que quelques instants dans les airs [3]. N'ayant pas de propulsion, beaucoup d'efforts sont mis à l'optimisation de la stabilité et du contrôle de ce type d'appareils dans les années qui suivent, permettant ainsi de jeter les bases de l'aviation moderne. Il faut cependant attendre le début du XXe siècle et l'arrivée des frères Wright pour parler de l'aviation telle que nous la connaissons aujourd'hui [4]. Ces derniers sont les premiers à avoir construit un aérodyne à moteur, appelés avions de nos jours, qui, en 1903, a pu voler pendant 12 secondes.

À l'aube de la Première Guerre mondiale, l'aviation prend un nouveau tournant, signant l'ère de l'aviation moderne. Cette période est marquée, entre autres, par l'arrivée du radiotéléphone, qui permet aux pilotes de communiquer avec le personnel au sol, et par l'utilisation de l'aluminium pour la fabrication du fuselage parce que plus léger, plus résistant et plus sûr que les matériaux utilisés jusqu'alors. La Seconde Guerre mondiale, quant à elle, marque l'arrivée du radar et la

conception des premiers moteurs à réaction. Il s'en suit des avions de ligne à réaction permettant la démocratisation des vols longs courriers grâce à, notamment, la possibilité de naviguer à haute altitude. Depuis le milieu des années 1950, le design des avions est resté sensiblement le même, seuls les moyens de communication, les matériaux de construction et les moteurs sont optimisés.

Même si le premier engin envoyé dans les airs par l'homme date d'il y a 2500 ans, le premier avion date du siècle dernier. En un très court laps de temps, ils passent d'un passager embarqué à plus d'une centaine aujourd'hui, ce avec un temps de vol moyen de quelques heures pour traverser la moitié du globe. Pourtant, l'utilisation de la voie des airs, qu'elle soit civile ou militaire, n'est pas sans dangers et donc sans défis à surmonter. Par exemple, les premiers avions de ligne à réaction à entrer en fonction sont les Comet I, construit par de Havilland en 1952 [5]. Ils furent le triomphe de l'ingénierie anglaise de l'époque, mais ils sont retirés du service deux années plus tard après la perte de deux avions. L'enquête qui s'en suit permet de déterminer que la cause des accidents provenait d'un bris de la cabine de mise sous pression à la suite d'une rupture par fatigue. La taille de la fissure initiale était d'une centaine de micromètres, ce qui n'a pas pu être détecté lors de la fabrication de l'avion à cause des limites techniques de l'époque. Les défis proviennent aussi de l'environnement dans lequel évoluent les avions. Le cas du Boeing 747 de la British Airways qui est passé au travers du nuage de poussière émis par le volcan du mont Galunggung en 1982 est un éloquent exemple de la dangerosité des particules présentes dans l'air. Les particules en fusion viennent se loger à l'intérieur des moteurs et s'y fixent en refroidissant, ce qui alourdit substantiellement l'avion et provoque sa chute. Toutefois, même si ces conditions sont extrêmement dangereuses, elles restent exceptionnelles. Ces deux exemples illustrent les nouveaux défis de l'aviation depuis les années 1950, passant de placer un objet dans les airs à l'y faire rester le plus longtemps et de la façon la plus sécuritaire possible.

D'autres conditions environnementales moins spectaculaires, mais non moins dangereuses sont régulièrement rencontrées par les avions. Dans des milieux agressifs comme les déserts, des particules abrasives se trouvant dans l'air passent dans les entrées d'air des moteurs et endommagent de fait les pièces mécaniques [6]. Les dommages provoqués par les impacts peuvent diminuer l'efficacité et les performances des avions, menant à des révisions prématurées. C'est, à partir des années 1980, avec la multiplication des opérations militaires dans ce genre de milieu que la demande en protection contre l'érosion des véhicules volants s'accroît.

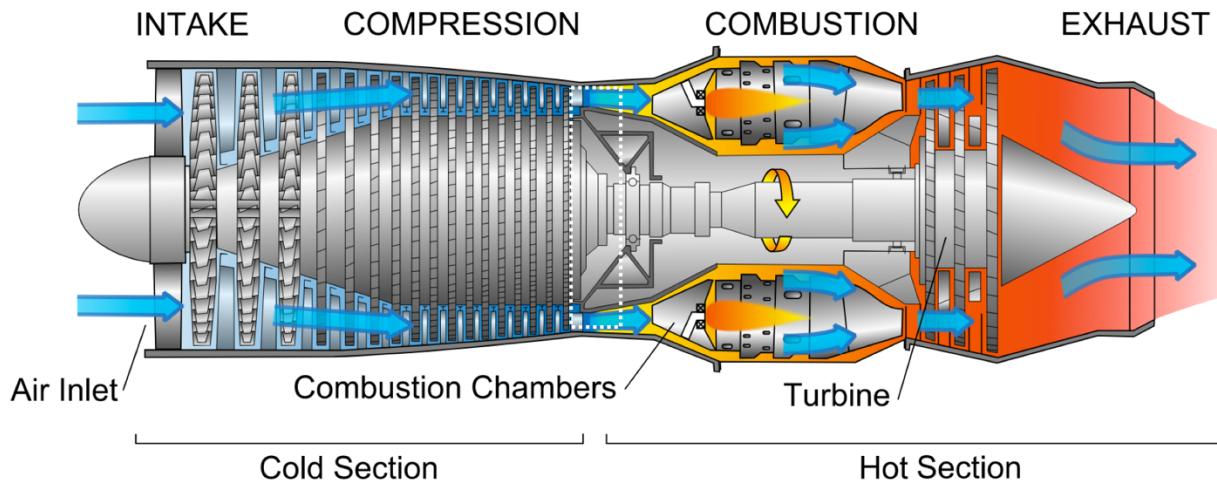


Figure 1.1 Schéma en vue de coupe d'un moteur d'avion à réaction.

Un moteur à réaction, comme celui que montre la Figure 1.1, est constitué, dans la partie avant, d'un ventilateur à ailettes qui amène de l'air jusqu'au compresseur. L'air, une fois compressé, est dirigé vers la chambre de combustion et quitte le moteur par échappement à l'arrière. Toutes les composantes sont soumises à des conditions d'utilisation extrêmes et peuvent entraîner des complications. Plus particulièrement, la jonction entre le compresseur et la chambre de combustion contient une pièce très sensible à l'érosion: le diffuseur (zone en pointillé de la Figure 1.1). À ce niveau, la vitesse des particules est estimée autour de 300 m/s. Il est constitué de plusieurs entrées d'air (Figure 1.2) qui augmentent de diamètre dû à l'érosion. Une augmentation, ne serait-ce que de quelques centimètres, peut déclencher le phénomène de pompage du compresseur. Cela se produit lorsqu'une différence de pression trop élevée entre l'entrée et la sortie du compresseur ne permet plus de pousser les gaz dans le bon sens [7], ce qui entraîne une interruption brutale du moteur si les aubages du compresseur se brisent [8]. Cette issue peut être fatale pour l'équipage en plus qu'elle impose une sanction économique due au remplacement total du moteur.



Figure 1.2 Photographie d'un diffuseur de moteur d'avion à réaction [9].

Il est possible d'avoir recours à un filtre à particules dynamique placé à l'avant de l'entrée d'air du moteur. Ce dispositif efficace pour retirer les débris, seulement, il impose une augmentation de la charge pondérale des avions. De plus, il impose une diminution du flux d'air passant et ne permet pas de filtrer les fines particules [10]. Récemment, les entreprises du secteur de l'aéronautique se tournent vers les revêtements protecteurs pour essayer de pallier ce problème [11]. Avec le secteur commercial représentant 70% de la demande totale, le domaine de l'aérospatial voit le marché des revêtements protecteurs s'estimer à 1.3 milliards de dollars américain en 2016 avec une anticipation de croissance de 6.6% d'ici 2025 pour atteindre les 2.3 milliards \$ [12].

Le terme « revêtement fonctionnel » est employé pour définir la modification, l'ajout ou l'amélioration de la fonctionnalité des surfaces de substrats massifs. Ils sont capables, entre autres, de protéger les surfaces contre l'usure, d'améliorer leur résistance à la corrosion et offrent une barrière contre certains gaz. Dans ce cas-ci, ils se nomment revêtements durs ou protecteurs. Techniquement, toutes les propriétés des revêtements dépendent du système utilisé et peuvent être modifiées par le processus de dépôt. Un même matériau, dont les propriétés varient en fonction de la technique de dépôt utilisée ou tout simplement en fonction des conditions de dépôt, peut être intégré dans différentes applications [13]. Les revêtements résistants à l'érosion sont généralement appliqués sur la partie avant d'un moteur à turbine à combustion, tels que les rotors du compresseur.

Par exemple, l'application de tels revêtements peut augmenter la durée de mise en service d'un moteur de 100 h à 2000 h en milieu désertique, permettant d'économiser, par an, approximativement 8 millions de dollars américain par hélicoptère CH-53 [14].

Cependant, la complexité de la forme de ces pièces rend difficile l'application d'un revêtement qui les recouvre totalement. Certaines zones qui ne sont pas dans la ligne de visée, ou qui sont hors ligne de visée (HLDV), sont difficiles d'accès et donc plus difficiles à recouvrir. Il s'avère que de par leur principe de fonctionnement, les techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD) sont toutes appropriées pour ce type d'application. Cette famille de dépôt repose sur la dissociation d'un gaz de précurseur au moyen d'une source d'énergie permettant d'amorcer, à la surface du substrat, les réactions avec un ou plusieurs autres gaz réactifs menant à la formation du revêtement [15]. L'énergie peut être fournie uniquement sous forme de chaleur dans le cas d'un procédé de CVD classique ou elle peut être assistée par plasma (PECVD) ce qui permet de réduire la température du procédé. L'avantage de cette technique de dépôt repose sur le fait que l'énergie est fournie par le biais du substrat lui-même et, étant immergé dans le mélange de gaz réactifs, le dépôt se produit sur l'intégralité de la surface en contact.

1.1 Contexte de ce travail de recherche

Ce travail de doctorat s'inscrit dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise manufacturière de moteurs dans le domaine de l'aviation Pratt & Whitney Canada (PWC). L'un de leurs objectifs fixés en collaboration avec notre laboratoire de recherche était de trouver des solutions pour réduire l'érosion du diffuseur, décrit précédemment, et plus particulièrement aux entrées de gaz qui constituent des cavités cylindriques. En fait, seule cette partie du diffuseur doit être revêtue pour son utilisation finale. Cependant, devant la difficulté et le travail que représente la préparation du diffuseur pour le dépôt, il nous est apparu évident d'utiliser des tubes du même matériau que le diffuseur et de dimensions semblables à ses entrées de gaz. Cette réplique permet de diminuer drastiquement le temps de préparation des échantillons et les coûts du projet dans son ensemble. Les premiers essais dans les tubes ont montré un phénomène de décroissance de l'épaisseur du revêtement, menant à la première observation : le dépôt de revêtement dur dans une cavité cylindrique s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur du revêtement des bords vers le centre.

Ces résultats ont mené à plusieurs interrogations : i) quelle est l'origine de ce phénomène de décroissance du revêtement dans une cavité cylindrique; ii) comment cela affecte les propriétés des revêtements; iii) existe-t-il un moyen de réduire sinon d'annuler ce phénomène et; iv) comment mesurer les performances des revêtements dans un contexte d'application industrielle?

1.2 Objectifs

Basé sur les résultats préliminaires et sur les besoins technologiques exprimés par notre partenaire industriel, l'objectif principal de ce travail de doctorat est de développer un procédé de dépôt par plasma de caractère HLDV pour revêtir des pièces à la géométrie complexe et particulièrement l'intérieur de cavités cylindriques d'un revêtement résistant à l'érosion par particules solides.

Pour ce faire, les objectifs spécifiques suivants ont été établis :

1. Étudier la relation entre les paramètres du plasma, les réactions dans la phase gazeuse et l'uniformité des propriétés des revêtements durs.
2. Étudier l'impact des paramètres de dépôt par PECVD sur l'uniformité des revêtements à l'intérieur des tubes en termes de la microstructure et des propriétés mécaniques; en particulier, étudier la distribution spatiale de la décharge dans ces conditions afin d'optimiser l'uniformité des propriétés des revêtements durs.
3. Démontrer l'amélioration de la résistance à l'érosion par des particules solides à l'intérieur des cavités cylindriques.

1.3 Structure de la thèse

Cette thèse est divisée en 8 chapitres, comprenant ce chapitre d'introduction qui présente le contexte dans lequel s'insère ce travail de recherche ainsi que ses objectifs.

Les éléments théoriques – issus de la revue de la littérature scientifique - les plus importants pour comprendre le contenu de la thèse sont présentés au second chapitre. Ce chapitre est divisé en trois parties : la première présentant des notions de mécanique des matériaux, suivit de la description des mécanismes d'EIPS les plus importants; la seconde est dédiée à l'introduction à la physique des plasmas et à leur utilisation dans le cadre du dépôt de couches minces - surtout, elle fait la présentation de la physique des décharges par cathode creuse ; enfin, la dernière partie se consacre

à la revue des dépôts dans des cavités cylindriques par différentes techniques. Quant au troisième chapitre, il présente les techniques expérimentales utilisées pour accomplir le travail de recherche ainsi que la méthode développée pour y arriver.

Les deux chapitres suivants correspondent aux deux articles aboutis de ce travail de recherche. Le premier (Chapitre 4), présente les résultats des dépôts dans les tubes avec des précurseurs chimiques de compositions différentes, relevant le problème de décroissance de l'épaisseur du revêtement propre au dépôt du revêtement de TiN de nos premiers essais par RF. S'en suivent les différentes approches développées pour pallier ce problème, ce qui s'est soldé par l'utilisation de pulses de puissance en courant continu (P-DC). L'article finit par la comparaison des propriétés mécaniques et chimiques entre un revêtement déposé par RF et avec la solution de P-DC. Il est montré que toutes les propriétés des revêtements de TiN déposés par P-DC se retrouvent uniformisées et que ces derniers sont de bonne qualité. Y est établi également un lien entre la distribution spatiale de la décharge et celle des propriétés des revêtements de TiN.

Le second article (Chapitre 5) correspond à l'étude approfondie de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse de la décharge par cathode creuse en conditions de dépôt. L'article présente les différents diagnostics de la décharge utilisée pour comprendre comment la distribution spatiale de la décharge évolue en fonction de la fréquence du générateur de puissance et de la tension de la décharge. Dans un premier temps sont présentées les mesures d'OES pour identifier les principales espèces émettrices de la décharge. Puis, la distribution de l'intensité lumineuse de la décharge est montrée, à l'aide de photographies, en fonction de Vd pour les différentes fréquences utilisées ainsi que leur correspondance avec les mesures électriques de la décharge. Enfin, à l'aide des résultats de l'ensemble des mesures, les conditions menant à une décharge uniforme et comment la transition se produit sont montrés.

Une fois qu'il nous a été possible d'obtenir des revêtements de TiN uniformes et dont les propriétés en faisaient de bons candidats pour la protection contre l'érosion, il nous restait à faire les essais d'EIPS pour démontrer le potentiel de notre procédé de dépôt HLDV. C'est ce dont traite le chapitre 6, dans lequel sont présentées toutes les caractérisations mécaniques et chimiques des revêtements de TiN, ainsi que les résultats des essais d'EIPS. Ce chapitre présente également les images de la topographie des surfaces érodées afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu et d'expliquer les taux d'érosions mesurés.

Le chapitre 7 correspond à la discussion générale du travail de recherche et le dernier chapitre (Chapitre 8) présente les conclusions sur les résultats obtenus ainsi que les recommandations générales.

CHAPITRE 2 ÉLÉMENTS THÉORIQUES ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les éléments théoriques nécessaires à la compréhension de ce travail sont présentés dans cette section, avec des notions de mécanique des matériaux, d'érosion par particules solides et de modification de surface par plasma. Une revue de la littérature scientifique y est également présentée permettant de justifier la direction de ce travail et de le situer par rapport aux travaux de recherche actuels.

2.1 Notions de science des matériaux

2.1.1 Types de matériaux

Dépendamment de leur structure et de leur composition chimique, les matériaux sont classés en quatre catégories de base: les métaux, les céramiques, les polymères et les composites [16]. Comme nous le verrons dans cette section, ces différences affectent leurs propriétés mécaniques, ce qui leur confère des avantages et des inconvénients qui sont présentés à la Figure 2.1.

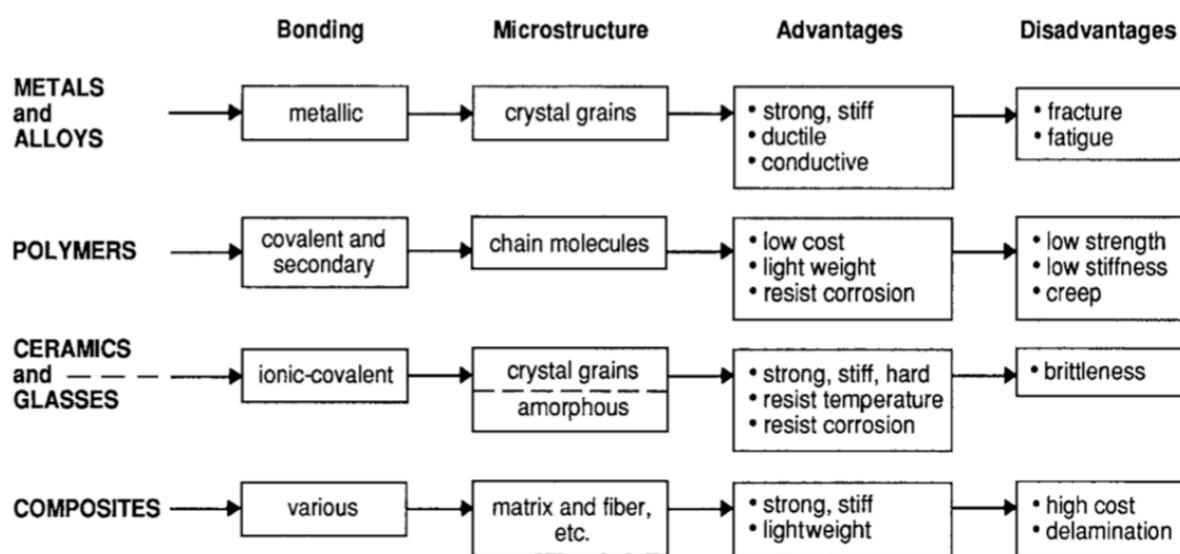


Figure 2.1 Propriétés générales des quatre catégories de matériaux [16].

Nous nous concentrerons sur les métaux et les céramiques parce que ce sont des matériaux durs et parmi les moins coûteux qui, comme nous le verrons plus loin, sont deux éléments importants pour l'application dans le cadre de ce travail.

2.1.1.1 Liaisons chimiques

Les propriétés des matériaux sont déterminées entre autres par la nature des liaisons entre les atomes [16]. Les éléments métalliques ont jusqu'à trois électrons de valence (par atome) qui ne sont liés à aucun atome dans le solide en particulier et qui sont libres de dériver partout dans le métal. Ceci explique pourquoi les métaux sont en général de bons conducteurs électriques et thermiques. Le nuage d'électrons (de valences) écrante la charge positive nette constituée du noyau des atomes immobiles (ions) qui forment le solide, ce qui permet d'annuler leur répulsion électrostatique et de les garder ensemble. Donc, les liens métalliques sont multidirectionnels par nature.

Dans les céramiques, il existe un mélange de liens ioniques et covalents dû à la présence dans l'alliage d'éléments non métallique. En effet, les atomes métalliques cèdent facilement leurs électrons de valence au profit des éléments non métalliques créant, de ce fait, des ions de charge positive et négative, attirés par la force de Coulomb. Ce type de liaison peut également être multidirectionnel, mais il faut qu'un ion, d'une charge donnée, soit entouré, dans les 3 dimensions spatiales, par des ions de charges opposées pour que le solide soit stable.

2.1.1.2 Structure cristalline et défauts

Les cristaux, selon une représentation idéale, sont caractérisés par un arrangement régulier de leurs atomes dans un réseau symétrique, dont la plus petite représentation est appelée maille [16]. Parmi les structures cristallines les plus communes, on trouve celles avec une maille cubique, dont les structures cubiques primitives (PC), cubiques centrées (BCC) et cubiques à faces centrées (FCC), illustrées à la Figure 2.2.

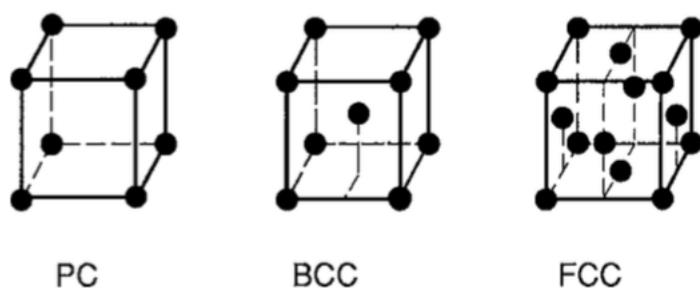


Figure 2.2 Représentations schématiques des structures dont la maille est cubique [16].

Les métaux et les céramiques sont souvent composés de l'agrégation de grains cristallins fins, au contraire, par exemple, des verres qui ont une structure amorphe, et dont la jonction entre ces grains est appelée joint de grains. Dans la nature, il est rare de trouver un cristal totalement exempt de défauts, ceux-ci qui peuvent prendre la forme de points, de lignes ou de surfaces. Tout ceci affecte les propriétés mécaniques des matériaux.

Différents types de défauts ponctuels sont présentés à la Figure 2.3.

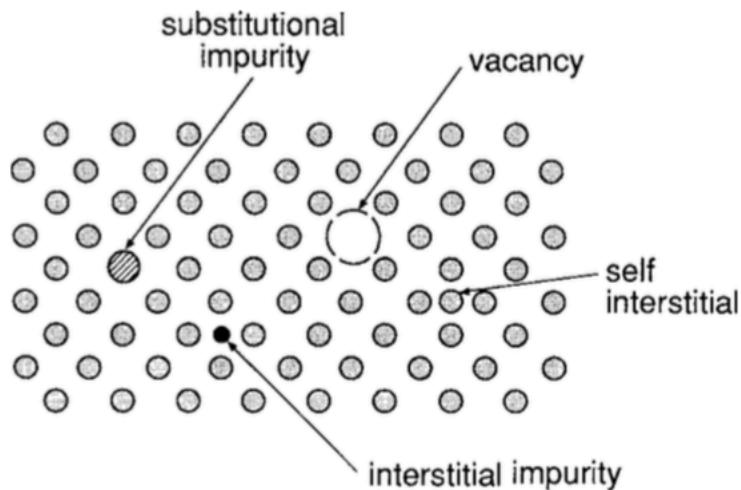


Figure 2.3 Illustration des quatre types de défauts présents dans les cristaux solides [16].

On peut trouver des atomes placés en décalage du réseau cristallin, qu'il s'agisse d'un atome du matériau ou bien d'un atome étranger ou impureté, appelés atomes interstitiels. Il se peut aussi qu'une impureté remplace un atome du réseau cristallin, ce qui s'appelle impureté de substitution. Enfin, un atome peut manquer dans le réseau, donnant lieu à un site vacant. Si les impuretés ont une taille inférieure aux atomes du réseau cristallin, elles auront tendance à occuper les sites interstitiels, alors que si leur taille est équivalente ou supérieure, elles auront tendance à remplacer un atome du réseau cristallin. Dans ces cas, nous avons affaire à un alliage comme certains aciers inoxydables composés entre 10 et 20% de chrome en plus du fer.

Les déplacements de plans cristallins en bordure de surfaces sont appelés « dislocations » et renvoient à des défauts linéaires. Il existe deux types de dislocations basiques, les dislocations coins et les dislocations vis, toutes deux présentées respectivement aux Figure 2.4 a) et b).

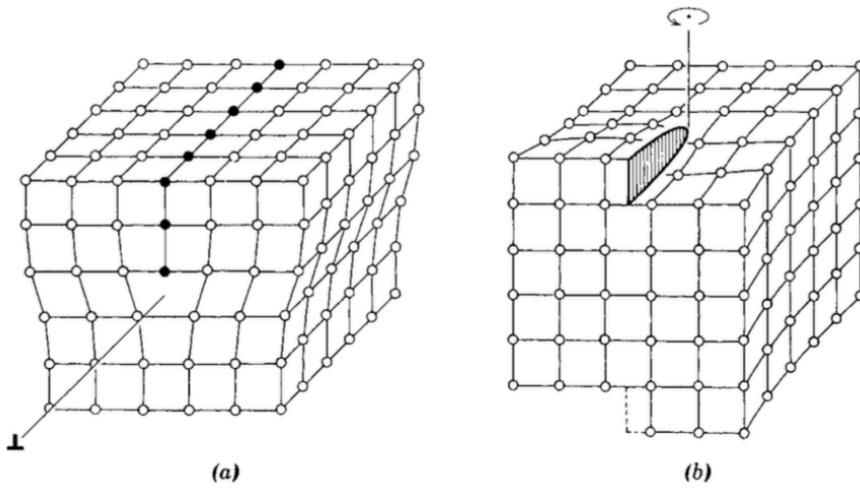


Figure 2.4 Représentations schématiques d'une dislocation a) coins et b) vis [16].

La dislocation « coin » peut être vue comme le bord d'un plan cristallin inséré entre deux plans préexistants et la dislocation « vis » est le résultat de plans cristallins coupés, glissés l'un par rapport à l'autre, puis recollés. Ceci est bien entendu une représentation idéale et dans la nature on retrouve un mélange complexe de ces deux types de dislocations.

Enfin, les joints de grains renvoient à des défauts de surface, puisque c'est le lieu d'une différence d'angle entre les plans cristallins des différents grains.

2.1.1.3 Types de déformations, module élastique et dureté.

Si on considère le cas simple du potentiel de Lennard-Jones en termes de la force d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare, illustré à la Figure 2.5, nous n'avons, à grande distance, aucune interaction entre les atomes [16]. À mesure que la distance diminue, les atomes s'attirent par électrostatique jusqu'à arriver à un maximum de la force d'attraction, ou encore à la force maximale par unité de surface notée σ_b . Puis, la force devient nulle à une distance notée x_e où les forces d'attraction et de répulsion s'annulent, en dessous de cette valeur, les atomes se repoussent.

La déformation élastique est associée à l'étirement des liens chimiques entre les atomes d'un solide, sans qu'il se produise de rupture. Elle représente une perturbation, inférieure à 1% de la valeur de la déformation, autour de x_e entre deux atomes d'un solide et donnée par la relation:

$$\varepsilon = \frac{x - x_e}{x_e} . \quad (2.1)$$

Dans cette région, la pente est considérée constante et représente le module élastique tel que:

$$E = \frac{x_e}{A} \left. \frac{dP}{dx} \right|_{x=x_e}, \quad (2.2)$$

avec, A comme la surface de la section efficace du matériau par atome et P qui correspond à la force d'interaction entre les atomes.

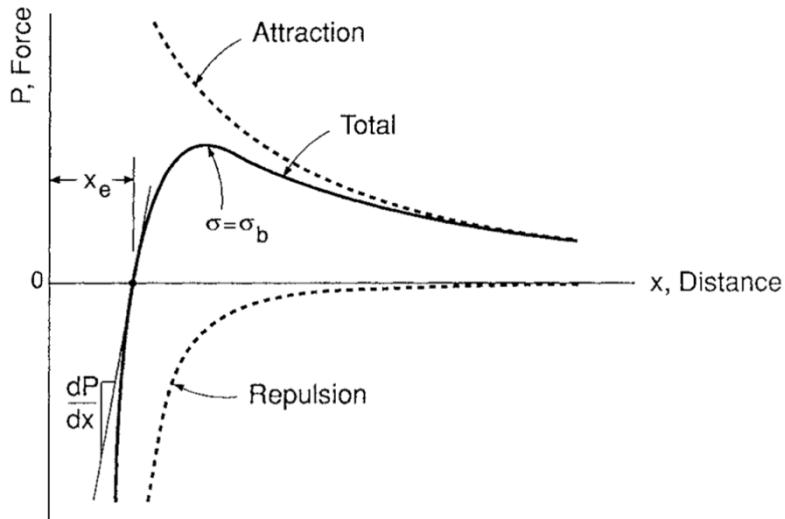


Figure 2.5 Variation de la force d'interaction entre deux atomes en fonction de la distance qui les sépare [16].

Si la contrainte augmente jusqu'à dépasser σ_b (Figure 2.5), il se produit une rupture de la liaison chimique primaire entre deux atomes d'un matériau. Cette valeur correspond à la dureté théorique du matériau (puisque dans les faits, les défauts peuvent réduire la valeur) et son dépassement engendre une déformation définitive, aussi appelée déformation plastique. Elle se produit au niveau des défauts du matériau et principalement des dislocations. Leur mouvement, sous l'effet de la contrainte, engendre le déplacement de plans d'atomes, appelés plans de glissement, qui se retrouvent avec de nouveaux voisins.

2.1.2 Mesure de la réponse de la surface à la contrainte mécanique

Le comportement mécanique des matériaux correspond à leur déformation, autrement dit leur réponse lorsqu'ils sont soumis à une charge ou une force. Cette réponse est dictée par les propriétés mécaniques des matériaux qui sont, comme nous venons de le voir, leur dureté et leur élasticité. Pour les mesurer, il est nécessaire d'utiliser des équipements de laboratoire conçus spécialement

pour répliquer au mieux les conditions de service. L'un des essais mécaniques les plus communs est l'essai de traction, dans lequel une force graduellement croissante est appliquée uniaxiallement le long de l'axe d'un spécimen, le déformant généralement jusqu'à sa rupture.

2.1.2.1 Essais de traction

Les résultats typiques d'un essai de traction sont présentés sur la courbe de traction (Figure 2.6). On peut y distinguer trois zones différentes à mesure que la contrainte augmente, nommées respectivement la déformation élastique, la déformation plastique et la rupture.

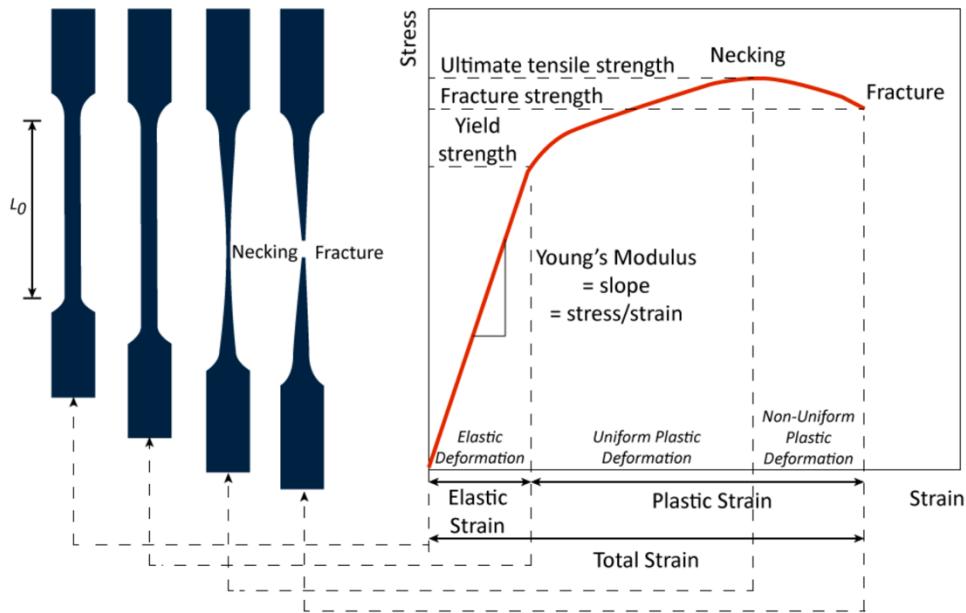


Figure 2.6 Courbe d'essais de traction avec, à gauche, la forme de l'éprouvette correspondant aux différents régimes de déformation [17].

La déformation élastique correspond à la zone de faible contrainte pour la plupart des matériaux. Dans cette zone, la déformation est linéairement proportionnelle à la contrainte, suivant la loi de Hooke [18]:

$$\sigma = E\varepsilon , \quad (2.3)$$

où E correspond au module élastique, ou module d'Young, et où σ est la contrainte et ε la déformation. Le module élastique donne une valeur de résistance à la déformation d'un matériau, aussi appelé « sa rigidité ». Tant que la contrainte appliquée est comprise dans cette zone, la

déformation n'est pas permanente, c'est-à-dire que la valeur de déformation retourne à l'origine en suivant la courbe de traction lorsque la contrainte est relâchée.

La déformation plastique apparaît lorsque la limite d'élasticité est dépassée. À partir de ce moment, la déformation est permanente, appelée déformation plastique, et ne suit plus la loi de Hooke. La transition entre les deux types de déformation est graduelle, ce qui complique la mesure de la limite élastique. Néanmoins, elle est déterminée comme le point à partir duquel la courbe de traction cesse d'être linéaire. De façon conventionnelle cette valeur est définie comme représentant 0.2% de la contrainte résiduelle (déformation définitive) [16, 18]. Par la suite, le matériau continu sa déformation avec la contrainte appliquée jusqu'à un maximum appelé « charge de traction ultime » qui constitue un point d'inflexion dans la courbe de traction. Finalement, le matériau s'amincit (*necking*) ce qui est caractérisé par une diminution de la contrainte et a pour conséquence la rupture.

La rupture est la limite ultime de la contrainte appliquée à un matériau avant qu'il se segmente. Toute rupture est provoquée par la formation de fissures qui se propagent sous l'imposition d'une contrainte dans le matériau. Dans le cas des matériaux ductiles, la propagation lente des fissures est accompagnée d'une zone de déformation plastique intense dans leur voisinage. Dans le cas des matériaux fragiles c'est l'inverse : la propagation des fissures est plus rapide et produit très peu de déformation plastique dans leur voisinage. La Figure 2.7 illustre différentes ruptures dépendamment de ce que le matériau soit ductile ou fragile et l'on peut voir que plus le matériau est fragile plus la rupture est nette.

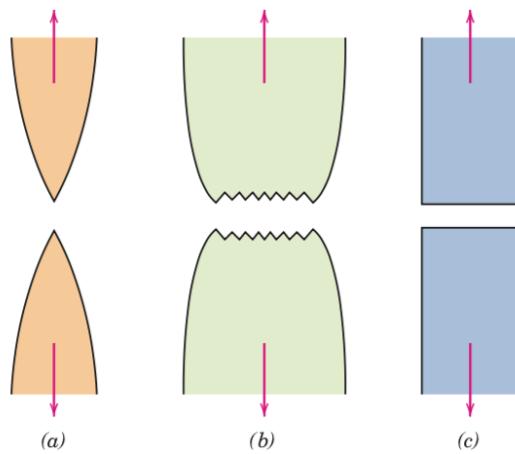


Figure 2.7 Fracture d'un matériau (a) très ductile, (b) modérément ductile et (c) fragile [18].

En fait, la rupture est déterminée par la ténacité (K_c) qui représente la résistance d'un matériau à sa fracture lorsqu'il est de type fragile en présence de fissures préexistantes [18]. Différents types de fissuration sont présentés à la Figure 2.8 : le mode I de tension (Figure 2.8 a) où la contrainte en tension est normale à l'ouverture de la fissure; le mode II de glissement (Figure 2.8 b) où la contrainte en cisaillement est normale à la direction de propagation de la fissure et; le mode III de déchirement (Figure 2.8 c) où la contrainte en cisaillement est parallèle à la direction de propagation de la fissure.

La plupart du temps, le mode I est rencontré dans les matériaux d'ingénierie et dans ce cas-ci la ténacité est donnée en fonction de l'intensité critique en déformation plane.

Dépendamment du type de matériau mis à l'épreuve, la courbe de traction aura une allure différente. Ceci permet de faire la distinction entre les matériaux ductiles, présentant une plus grande zone de déformation plastique, et les matériaux fragiles, qui atteignent le point de rupture rapidement après avoir dépassé la zone de déformation élastique, mais présentant une plus haute limite élastique. Ceci explique pourquoi les matériaux ductiles ont tendance à avoir une dureté inférieure aux matériaux fragiles, mais une plus haute ténacité.

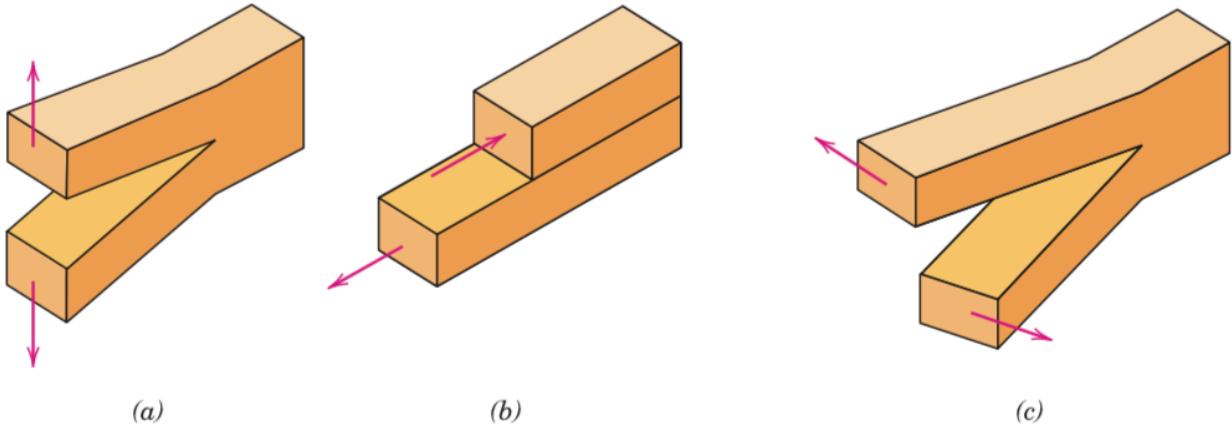


Figure 2.8 Illustration des trois modes de propagation de fissures avec (a) le mode I en tension, (b) le mode II en glissement et (c) le mode III en cisaillement [18].

2.1.2.2 Cas des couches minces

Dans le cas des couches minces, les essais de tractions ne sont pas appropriés ou sont fastidieux à mettre en place puisque le substrat, sur lequel elles reposent, influence grandement les mesures.

Une manière plus facile d'obtenir leurs propriétés mécaniques est d'avoir recours à l'indentation. En effet, la résistance d'un matériau à la déformation plastique locale donne une mesure de sa dureté [16, 19]. Elle peut être dérivée de la mesure quantitative de la trace laissée par la pointe d'un indenteur enfoncée dans la surface de l'échantillon. Il est possible, entre autres, de mesurer la taille et la profondeur de l'indentation, comme nous le verrons au chapitre suivant, en fonction de la charge appliquée ainsi que du taux de chargement. Plus la profondeur de pénétration est grande, plus le matériau est considéré comme mou et donc caractérisé par une faible dureté.

2.2 L'érosion des matériaux par particules solides

L'érosion de la surface d'un matériau correspond au déplacement ou à la perte de matière qu'elle subit (l'usure) par impact avec de la matière transportée dans un fluide. Cela est à distinguer de l'usure qui se produit exclusivement lors d'un frottement entre deux corps solides [20]. Cette définition au sens large implique que le fluide puisse être soit un liquide soit un gaz et que la matière déplacée soit faite de particules solides aux propriétés qui peuvent être inhomogènes. De plus, le processus se produit dans un environnement quelconque et n'importe quelle force peut être à l'origine du transport de matière. Par exemple, l'érosion peut se faire par un jet d'eau à haute pression dans un environnement contrôlé, tout comme elle peut se faire par des particules de sables présentes dans l'air au-dessus d'un désert. Elle peut aussi se faire en synergie avec d'autres processus de dégradation tel la corrosion. C'est pour cela que le choix de la préparation de la surface à protéger dépend absolument de son application.

Dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous limitons à l'étude du mécanisme d'érosion par particules solides transportées par jet d'air pressurisé dans un environnement sec à la pression et à température ambiante, et projetées exclusivement sur la surface interne de cavités cylindriques.

En résumé, à la manière d'un essai d'indentation, l'étude de l'érosion en revient à étudier simplement la réponse à la contrainte de deux objets à la suite de leur collision. La seule différence, dans le cas de l'érosion, est que ces collisions sont nombreuses dans le temps et l'espace. Si on considère le cas le plus simple dans lequel la particule ne se déforme pas, la seule force agissante est la force de contact exercée par la surface et celle-ci ne se déforme que plastiquement, alors le taux d'érosion est donné par la relation:

$$TE = \frac{\text{masse érodée}}{\text{masse des particules incidentes}} = \frac{K\rho U^2}{2H}, \quad (2.3)$$

avec H qui indique la dureté de la surface, K qui est un coefficient d'usure sans dimension, ρ qui est la densité du matériau érodé et U qui est la vitesse des particules incidentes. Cette approximation donne une idée des paramètres de base qui contrôlent l'érosion d'une surface. En fait, il est montré que les résultats d'érosion sont déterminés par les propriétés mécaniques de la surface et des particules, de l'énergie en jeu lors des collisions, ainsi que leur répartition spatiale. La Figure 2.9, représentant l'érosion en fonction de l'angle entre la trajectoire des particules et la surface, en est une parfaite illustration. On peut y voir que la surface d'un matériau ductile sera érodée maximalement entre 15° et 20° contre 90° pour un matériau fragile. Cependant, cette représentation est idéale, puisque plusieurs autres paramètres peuvent venir modifier ce comportement comme nous le verrons dans les sections suivantes.

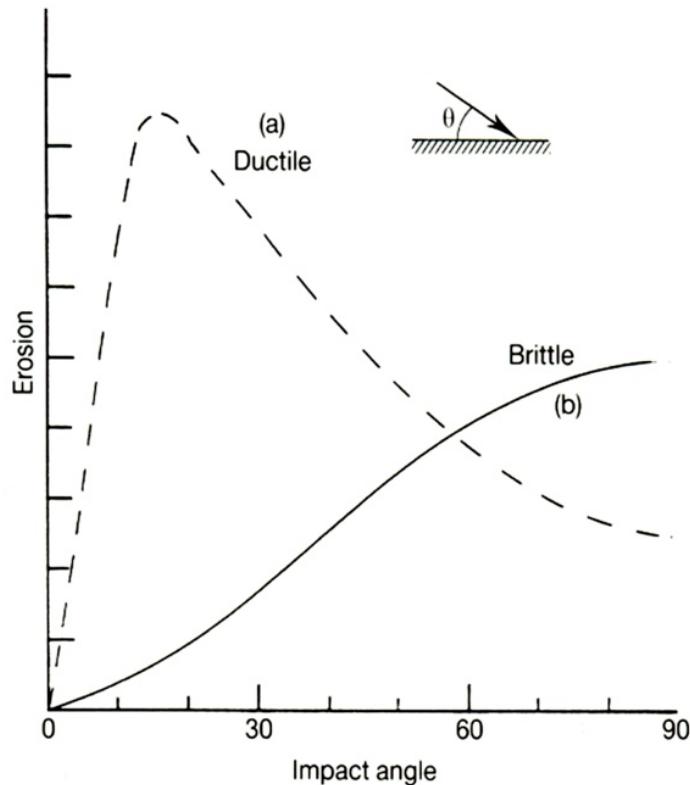


Figure 2.9 Réponse angulaire typique en érosion par particules solides [21].

2.2.1 L'érosion par déformation plastique

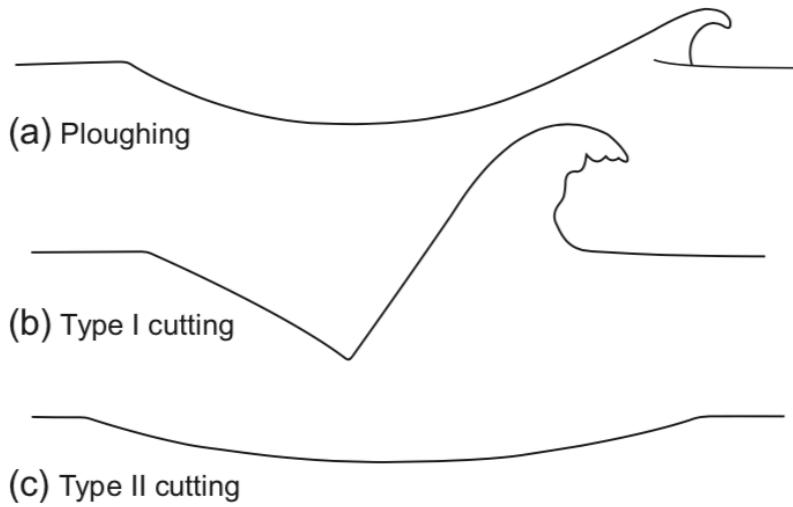


Figure 2.10 Illustration de différents types de dommages occasionnés par l'impact d'une particule à 30° d'incidence sur la surface [20].

Dans la pratique, les particules ne sont pas seulement sphériques, mais aussi angulaires. Le degré d'angularité est donné par le rapport de l'aire de la surface projetée d'une particule sur l'aire de la surface projetée par un cercle de même périmètre [20]. L'étude de l'impact d'une surface ductile par des particules incidentes à 30° montre trois types de dommages en fonction de leur forme (Figure 2.10). L'impact par une particule sphérique laisse un sillon dans la surface, c'est-à-dire que la matière est déplacée en avant et sur les côtés de la particule. Les impacts subséquents par les autres particules ont pour effet de détacher ces morceaux de matières en bordure des sillons. L'impact par une particule angulaire mène à deux types de dommages dépendamment du sens de rotation de la particule. Si la particule tourne dans le sens des aiguilles d'une montre et si on regarde la particule de côté voyageant de gauche à droite, son impact causera une indentation de la surface ainsi qu'un déplacement de matière formant un bord proéminent susceptible d'être arraché par un impact subséquent, appelé découpe de type I. Au contraire, si la particule tourne dans le sens inverse aux aiguilles d'une montre, elle provoquera une découpe dite de type II qui consiste en un retrait net de matière de la surface.

Même s'il est notoire que dans la pratique la perte de matière de la surface survient après de multiples impacts, la plupart des modèles théoriques prennent en compte qu'un seul impact et extrapolent empiriquement les résultats pour plusieurs. Finnie et al. [20] ont développé un modèle

basé sur celui pour impacts à incidence normale, présenté précédemment, auquel ils ont rajouté une composante angulaire en supposant que la matière soit retirée par découpe de type II. Après plusieurs simplifications, ils ont trouvé l'expression suivante :

$$TE = \frac{W\rho U^n}{H} f(\theta), \quad (2.3)$$

où $f(\theta)$, présenté à la Figure 2.11, est une fonction prédictive par la théorie similaire à la courbe expérimentale présentée à la Figure 2.9, mais qui est nulle à 90° et l'exposant de la vitesse n est aussi fonction de θ et a une valeur généralement comprise entre 2 et 2.5. Ce modèle est valide que pour de faibles angles d'impacts.

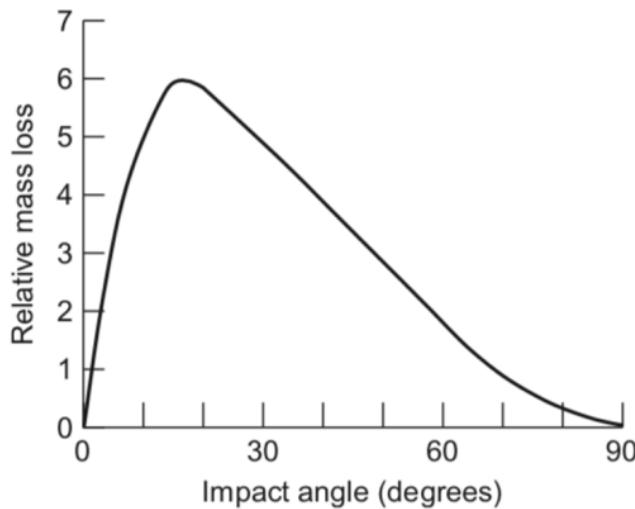


Figure 2.11 Dépendance angulaire de la perte de masse par érosion des matériaux ductiles prédictive par le modèle théorique le plus simple [20].

Pour des impacts à incidence normale avec la surface et en supposant des particules sphériques (imposant une perte de matière par accumulation de déformation plastique jusqu'à atteindre une valeur critique), le taux d'érosion devient

$$TE = \frac{W\rho\sigma^{0.5}U^3}{\varepsilon_c^2 H^{1.5}}, \quad (2.1)$$

Avec la densité des particules sphériques donnée par σ et la déformation plastique critique pour laquelle la perte de matière survient est donnée par ε_c .

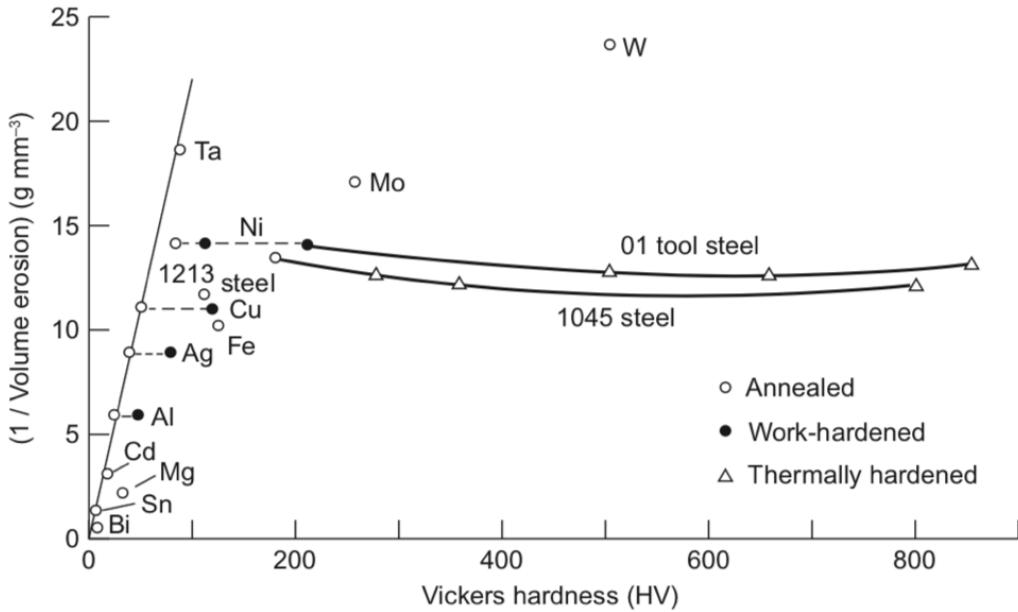


Figure 2.12 Résistances à l'érosion de plusieurs métaux purs et d'acier en fonction de leur dureté Vickers, modulée par différents durcissements structurels et recuits [20].

Toutes ces équations montrent que le taux d'érosion par déformation plastique est très sensible à la vitesse des particules et est inversement proportionnel à la dureté de la surface en plus de sa ductilité, donnée par ε_c , dans le cas de la dernière équation. Pourtant, la Figure 2.12 montre que la résistance à l'érosion en fonction de la dureté, qui augmente linéairement dans la plupart des métaux (à l'exception du molybdène et du tungstène), est invariante lorsque les matériaux ont subi un durcissement par traitement de surface, tels l'écrouissage ou le recuit, ou encore, pour les alliages d'acier tels le 1213 ou le 1045. Donc, dans le cas des métaux, la dureté de l'échantillon solide massif (bulk) n'est pas totalement corrélée avec le taux d'érosion. En fait, la dureté effective de la surface après durcissement par impacts lors de l'érosion, indiquant la taille de la zone de déformation plastique autour de chaque impact et donc la probabilité de retirer de la matière de la surface préalablement déplacée, s'avère être un meilleur facteur de corrélation. Cet effet est contrôlé à la fois par le taux d'écrouissage du matériau et du rapport du module élastique sur la dureté (E/H). Dans le cas des alliages par exemple, la concurrence, entre l'augmentation de la dureté apparente et la diminution du taux d'écrouissage, mène à la perte d'une plus grande partie de matière déplacée par les impacts. Typiquement, la vitesse de déformation d'un matériau lors de l'érosion est de l'ordre de 10^3 - 10^6 s⁻¹ ce qui est beaucoup trop élevé pour que la plupart des types

de durcissement des métaux soient efficaces pour réduire le taux d'érosion [20]. C'est pour cela que l'augmentation de la dureté ne change pas le taux d'érosion de l'acier 1045 par exemple.

2.2.2 L'érosion par fractures de type fragile

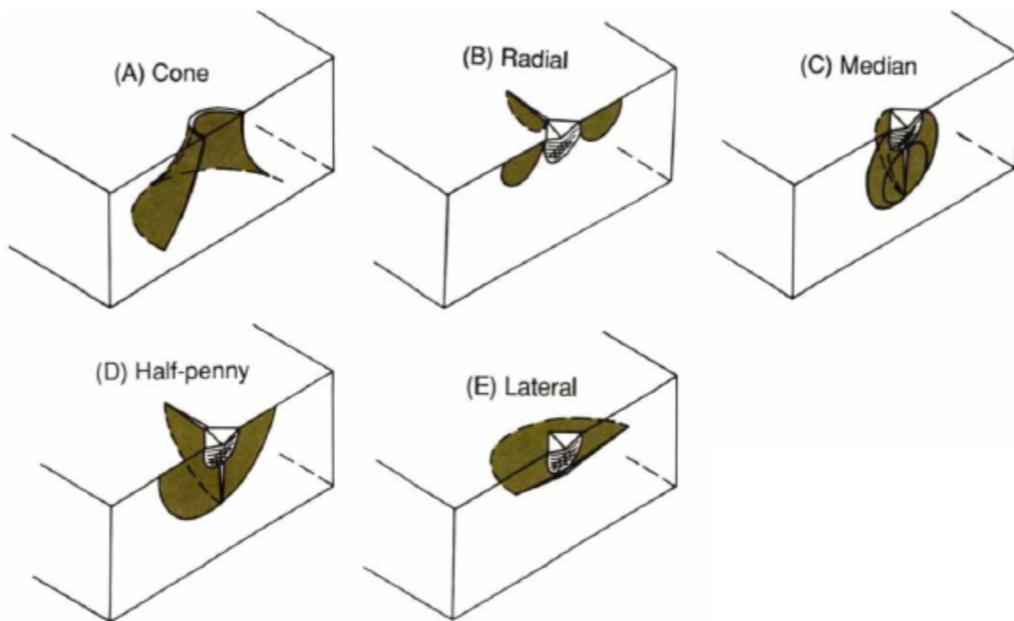


Figure 2.13 Représentation idéale de différents modes de fissuration par indentation [22].

Le second type de perte de matière par érosion est celui faisant intervenir des surfaces fragiles où la matière est perdue à la suite de la formation et de l'intersection de fissures. Dans ce cas, ce sont les particules arrivant à angle normal avec la surface, que supposent la plupart des modèles, qui induisent le plus de dommages à la surface. Une représentation idéale de différentes fissures obtenues par indentation est présentée à la Figure 2.13 [22]. Les fissures en forme de cône (Figure 2.13 A) sont typiquement obtenues par chargement élastique d'une pointe sphérique après l'apparition d'une première fissure en périphérie du contact. Elles se propagent avec un angle dans la direction de l'axe du chargement. L'utilisation d'une pointe angulaire provoque plutôt des traces permanentes sur la surface, typique des contacts de type élastoplastique, générant une zone de déformation plastique. Les fissures radiales (Figure 2.13 B) sont le résultat d'un tel contact. Elles émanent des bords du contact (des coins de la pointe d'indentation) et se propagent parallèlement au chargement, mais restent localisées en surface. Les fissures médianes (Figure 2.13 C) se propagent aussi parallèlement à l'axe du chargement, mais elles se développent en profondeur en

dessous du contact élastoplastique en forme de cercles délimités par la zone de déformation plastique du matériau indenté. Ultimement, lorsque les fissures radiales et/ou médianes se rejoignent, elles donnent lieu à l'apparition de fissures de type half-penny (Figure 2.13 D). Enfin, les fissures latérales (Figure 2.13 E) se forment aussi sous le contact élastoplastique, mais se propagent parallèlement à la surface sous forme de cercles. Ces fissures apparaissent lorsque le chargement perpendiculaire à la surface excède une valeur critique [20], donnée par la relation:

$$w \propto \left(\frac{K_c}{H}\right)^3 \cdot K_c , \quad (2.2)$$

où K_c est la ténacité du matériau et H sa dureté.

L'impact par une particule sphérique ou souple provoque une fissure de type conique (Figure 2.13 A), alors qu'une particule angulaire et dure provoque un des types de fissures résultant d'un contact élastoplastique (Figure 2.13 B à E). Dans la pratique, il est plus courant de voir une perte de matière par l'intersection de fissures latérales entre elles et la surface. La force de contact exercée par une particule pendant un impact, en supposant que la pression s'opposant à la pénétration est la dureté de la surface, est estimée par un modèle pour être, ensuite, utilisée dans une analyse semi-empire prédisant la taille et la profondeur des fissures latérales. Conséquemment, un volume de perte de masse (E/ρ) par un seul impact en est déduit, donné par la relation :

$$\frac{TE}{\rho} \propto r^a U^b \frac{\sigma^{0.4} H^{0.5}}{K_c^{1.9}} , \quad (2.3)$$

où r est la taille de la particule et K_c est la ténacité de la surface. Plusieurs modèles [20] s'accordent sur une valeur de l'exposant a comprise entre 0.7 et 1 et celle de b comprise entre 2 et 4. Il est possible de voir que dans ce cas-ci, comparativement au cas d'une érosion par déformation plastique, le taux d'érosion est beaucoup plus influencé par la ténacité que par la dureté.

Les modèles évoqués précédemment supposent que le matériau érodé est homogène, isotrope et parfait. Seulement, ce n'est pas le cas à l'échelle des dommages causés par les particules incidentes à la surface, car, en réalité, les matériaux comportant des microfissures, des pores et/ou des inclusions.

2.2.3 L'érosion par particules solides des céramiques

La dureté des particules incidentes est un paramètre important qui détermine le taux d'érosion d'une surface. En effet, une surface se déforme plastiquement seulement si la pression de surface exercée par une particule entrant en collision avec une incidence normale dépasse trois fois la limite d'élasticité, comme nous l'avons vu dans la section précédente [20]. Par contre, si c'est la particule qui se déforme plastiquement ou même qui se brise avant que la surface ait atteint cette valeur, alors celle-ci ne subit quasiment aucune déformation plastique. Il est considéré que si le rapport de la dureté d'une particule parfaitement sphérique incidente sur celle de la surface est inférieur à 1.2 [20], la surface ne subit qu'une légère dégradation.

Les mécanismes d'EIPS de ces matériaux ressemblent à ceux d'une indentation provoquant des fissures présentées à la section précédente.

2.2.4 Transition entre les deux types d'érosion par particules solides

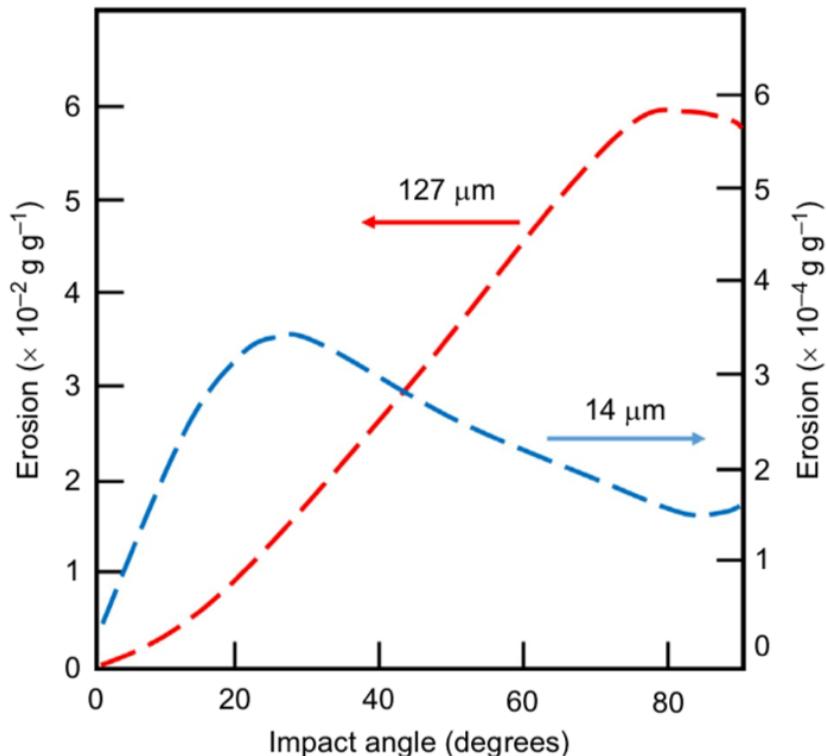


Figure 2.14 Taux d'érosion du verre soda lime en fonction de l'angle d'incidence de particules de SiC de 14 et 127 μm [20].

Les matériaux tels les céramiques (par exemple le verre) verront leur taux d'érosion, en fonction de l'angle d'incidence des particules impactant la surface, suivre la courbe de la Figure 2.9 pour les matériaux fragiles avec le maximum du taux d'érosion atteint à 90° . Pourtant, leur taux d'érosion peut aussi suivre la courbe des matériaux ductiles dépendamment de la taille des particules utilisées pour l'érosion comme le montre la Figure 2.14 qui représente le taux d'érosion du verre soda lime en fonction de l'angle d'incidence des particules de carbure de silicium de 14 μm et 127 μm , ayant la même vitesse [20]. Ce phénomène est dicté par la différence de déformation qu'exerce la particule dépendamment sa taille et son énergie cinétique, à la manière d'une indentation comme présentée précédemment.

Bull [23] a présenté une carte montrant différents régimes de défaillance par érosion en fonction de la vitesse et de la taille des particules incidentes sur du verre et du TiN (Figure 2.15). Ces cartes sont dérivées du travail de Hutchings [24] et de Verspui et al. [25] dans lequel ils considèrent que les particules sont parfaitement sphériques et élastiques. Comme nous l'avons vu précédemment, la nature des particules influence l'érosion. Néanmoins, ces cartes sont utiles pour comprendre la réponse des matériaux fragiles à différentes conditions d'érosion.

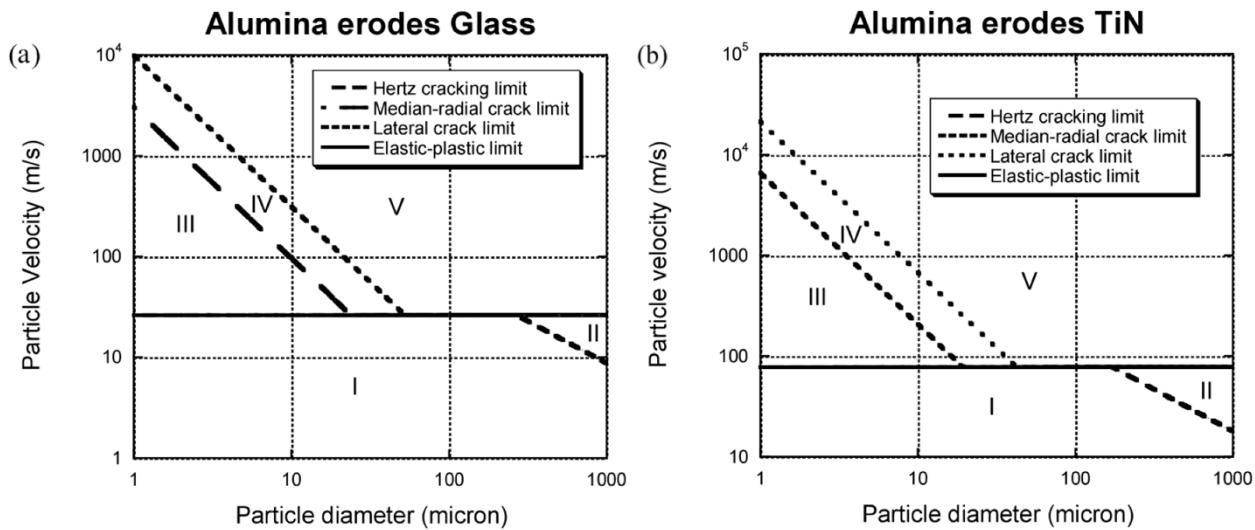


Figure 2.15 Cartes des différents régimes d'érosion (a) du verre et (b) du TiN [23].

Si la particule est petite ($<100 \mu\text{m}$) et/ou son énergie cinétique est faible ($<50-100 \text{ m/s}$), les déformations qu'elle induit sont de type élastique (zone I) et la matière est retirée par fissures qui apparaissent après de multiples collisions, comme dans le cas du mécanisme de fatigue. En augmentant la taille des particules ($>100 \mu\text{m}$), celle-ci peut provoquer des fissures hertziennes

occasionnant de la perte de masse lorsqu'elles se rejoignent (zone II). Pour des particules de petite taille ($<10 \mu\text{m}$), l'augmentation de la vitesse ($>50-100 \text{ m/s}$) a pour effet de déformer la surface de façon élastoplastique (zone III). Au-dessus de 50-100 m/s, l'augmentation de la taille des particules provoque une transition d'un régime élastique vers un régime de fissures radiales et médianes (zone IV), puis vers un régime de fissures latérales (zone V).

Une manière de quantifier le passage d'un type d'érosion à l'autre est d'utiliser la relation sans dimension K_c^2/rH^2 basée sur la mesure de la fragilité d'un matériau (H/K_c) [24] et le rayon de la particule. Pour de faibles valeurs, le matériau a tendance à se fracturer par fissures, alors que pour de hautes valeurs, le matériau a tendance à se déformer plastiquement.

2.2.5 L'EIPS des revêtements

Dans le cas d'un système de revêtement/substrat, les modèles développés sur la base des matériaux solides massifs ne sont pas tout le temps applicables, parce que les propriétés effectives de la surface changent avec les dimensions [23]. En effet, si la taille des particules augmente, la taille du contact d'impact augmente aussi et alors la dureté effective du revêtement dur sur un substrat mou diminue puisque ce dernier est de plus en plus sollicité. Il s'en suit que seuls les revêtements très épais peuvent être considérés comme des matériaux solides massifs et donc les modèles s'y rattachant peuvent s'appliquer.

Des mécanismes d'érosions similaires à ceux des matériaux solides massifs (présentés précédemment) s'appliquent aux revêtements, mais la présence de l'interface avec le substrat modifie quelque peu la réponse à l'EIPS. En particulier, les fissures latérales sont remplacées par des fissures à l'interface pour des revêtements minces et la présence du substrat réduit les fissures médianes et radiales dans le revêtement.

Nous ne nous concentrons pas à l'étude approfondie des mécanismes d'EIPS des revêtements dans le cadre de ce travail, néanmoins il nous faut tenir compte des spécificités du système de revêtement/substrat si nous voulons mesurer et comparer les taux d'érosions. C'est entre autres sur cette base que nous avons établi notre méthode expérimentale, présentée au chapitre suivant.

2.3 Notion d'ingénierie des surfaces

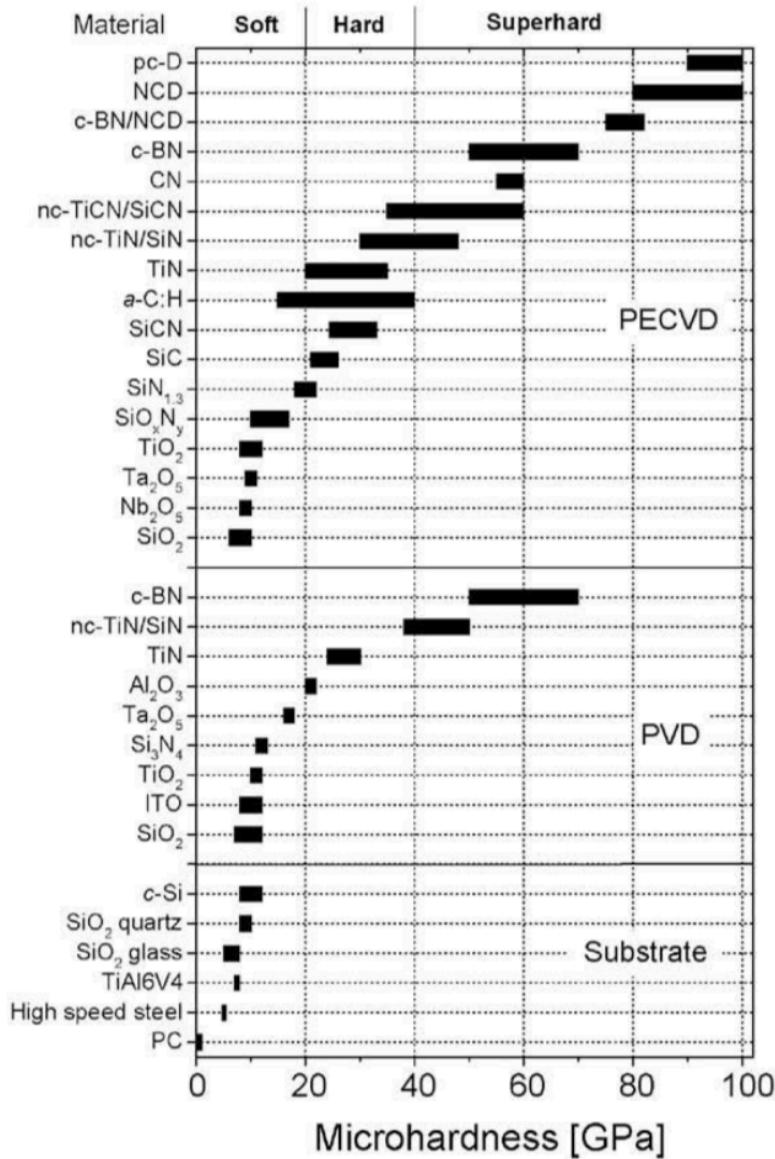


Figure 2.16 Dureté des couches minces les plus usuelles obtenues par PECVD et leur équivalent par PVD [26].

L'ingénierie des surfaces est une grande famille de procédés de modification des propriétés des surfaces comprenant le dépôt de couches minces, le traitement par plasma et le traitement chimique pour en citer que quelques-uns [27]. Pour améliorer la résistance à l'érosion d'une surface donnée, il convient d'en améliorer les propriétés mécaniques telle sa dureté. Il existe plusieurs techniques destinées à cet effet comme les traitements thermiques, le durcissement structurel, l'écrouissage ou

encore la formation d'alliage par diffusion d'atomes formant une couche plus dure en surface. La dureté atteignable par ces techniques dépend de la composition et de la nature de la surface à protéger, qui sont bien souvent imposées par les conditions de son utilisation (par exemple, les alliages des fuselages d'avions optimisés pour soutenir les contraintes en vol). Il a été montré que ces techniques donnent des résultats très limités sur les performances en érosion. Le dépôt de couches minces dures sur une surface à protéger permet de s'affranchir de cette limitation en offrant une grande gamme de matériaux applicables et donne donc de meilleurs résultats étant donné la dureté significativement élevée de certains matériaux. Une liste de couches minces et de leurs propriétés mécaniques est présentée à la Figure 2.16 [26]. On peut voir que les revêtements durs ont une dureté au-dessus de 20 GPa, ce qui représente la valeur limite typique des matériaux céramiques. Comme nous l'avons précédemment dit, ce sont les meilleurs candidats pour protéger une surface de faible dureté (<10 GPa) comme c'est le cas des métaux.

Les couches minces peuvent s'obtenir de différentes façons, que ce soit par voie purement chimiques ou purement physiques ou bien un mélange des deux, et leurs propriétés en dépendent. Un même matériau, dont les propriétés varient selon la technique de dépôt utilisée ou même simplement par les conditions de dépôts pour un système donné, peut être intégré dans différentes applications et inversement.

2.3.1 Introduction à la physique des plasmas

2.3.1.1 Les caractéristiques du plasma: sa densité et sa température

La densité électronique est souvent utilisée aussi pour définir la densité du plasma. C'est le nombre d'électrons par unité de volume, donnant une indication sur le degré de réactivité du milieu. En effet, comme nous le verrons, les électrons sont, dans la majeure partie des cas, le moyen par lequel les réactions dans le plasma se produisent [28]. Pour donner une idée; la densité électronique de différents types de plasmas peut aller de 1 cm^{-3} pour les gaz interstellaires à 10^{23} cm^{-3} pour l'intérieur du soleil, en passant par $10^{10-13} \text{ cm}^{-3}$ pour les plasmas de laboratoire à pression réduite, comme le montre la Figure 2.17.

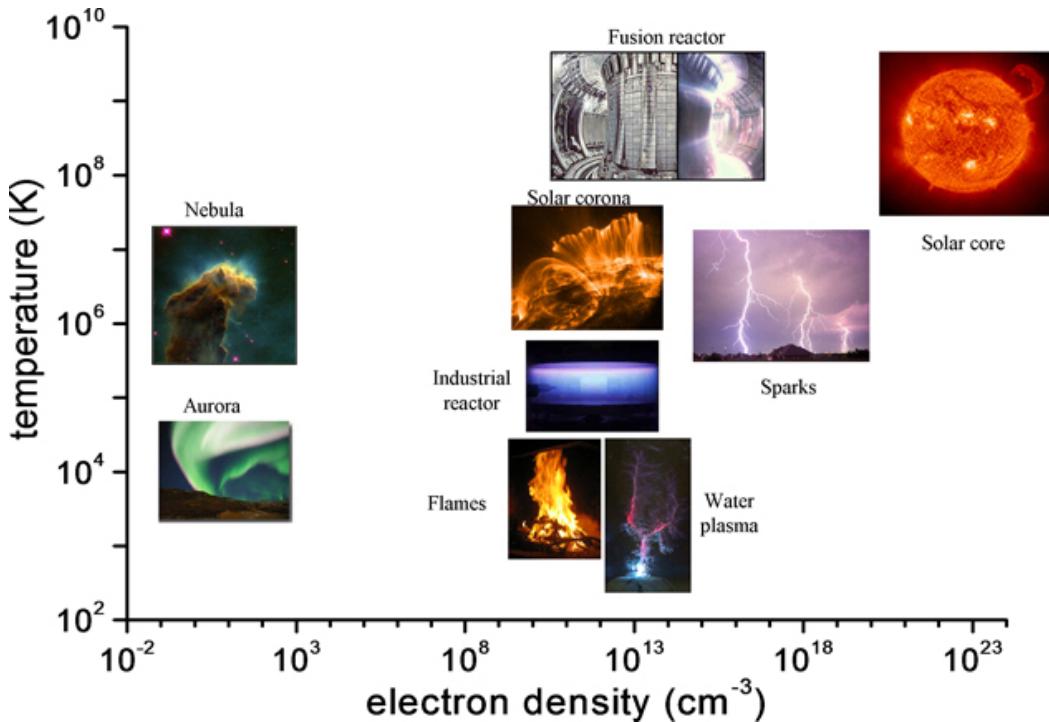


Figure 2.17 Différents type de décharges en fonction de leur température et de leur densité électronique [29].

Lorsque la pression est élevée au point que le principe de réversibilité microscopique (ou microréversibilité) est respecté parce qu'il y a un nombre suffisant d'interactions entre les diverses composantes du système (électrons, ions, atomes neutres et rayonnement électromagnétique), nous disons que le système est en équilibre thermodynamique complet. La microréversibilité comprend que chaque type de processus d'échange d'énergie voit son action, dans une direction énergétique donnée, compensée de façon statistique par le même type de processus en direction énergétique inverse [28]. Dans cet état, l'énergie d'agitation thermique des particules du système est caractérisée par sa valeur moyenne, la température T , commune tant aux photons qu'aux particules. Cette définition ne s'applique que dans le cas où les particules ont une distribution de leurs vitesses [ou énergies] qui est maxwellienne, donnée par la relation :

$$f(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T} \right), \quad (2.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, m_e la masse des électrons, T la température et v est la vitesse microscopique des particules (ici des électrons). Même si la température moyenne des électrons

(T_e) peut-être plus basse que le seuil d'énergie pour l'ionisation (E_{iz}) et la dissociation des molécules (E_{diss}), on peut voir sur la Figure 2.18 qu'il y a certains électrons, se trouvant dans la queue de la distribution, qui ont une énergie supérieure à ces seuils.

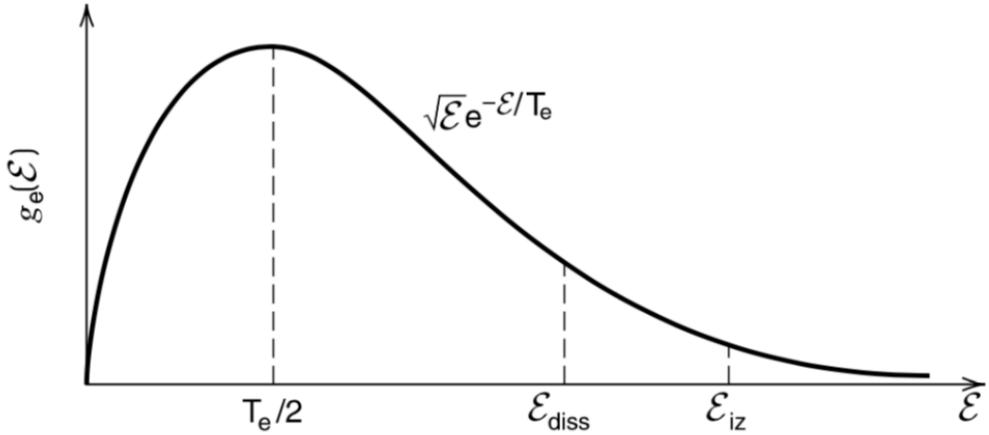


Figure 2.18 Fonction maxwellienne de distribution en énergie des électrons d'une décharge faiblement ionisée [30].

À l'extrême opposé, dans un plasma à l'état stationnaire, mais hors équilibre thermodynamique (comme c'est le cas des plasmas de laboratoire à des pressions inférieures à une dizaine de Torr), chaque type de particules ont une énergie moyenne qui leur est propre dont il faut préciser la fonction de distribution pour connaître les caractéristiques du système [28]. Chaque espèce (électrons, ions et atomes neutres) ont donc une température respective avec généralement $T_e > T_i > T_n$. C'est à cause de leur différence de masses ($m_i \approx 1000 \cdot m_e$) que les électrons ont généralement une énergie thermique bien supérieure aux ions et aux espèces neutres du gaz, ayant à toutes fins pratiques la même masse, puisqu'ils sont de fait plus mobile. En résumé, plus on s'éloigne de l'équilibre thermodynamique complet, plus il faut d'information pour caractériser le système.

2.3.1.2 Les espèces du plasma

Les atomes ou les molécules d'un gaz sont en mouvement aléatoire brownien dû à leurs collisions. Par contre, sous l'application d'un champ électrique externe, le gaz devient ionisé et si la densité d'espèces ionisées est grande au contraire des dimensions du plasma, les interactions coulombiennes entre espèces chargées sont importantes. Ce faisant, les espèces chargées entrent

dans un mouvement fluidique qui détermine beaucoup des paramètres du plasma, tel le courant. Le degré d'ionisation du gaz est défini par :

$$f_i = \frac{n_e}{n_e + n_0} , \quad (2.5)$$

où n_e est la densité des électrons et n_0 est la densité des espèces neutres du gaz. Typiquement, nous avons $f_i=10^{-4}$ pour des décharges luminescentes utilisées pour le dépôt de couches minces [31].

2.3.1.3 La décharge en courant continu ou alternatif de basse et haute fréquence

Dans le cas des décharges en courant continu (DC) ou alternatif (AC) de basse fréquence (dites en couplage capacitif), les électrodes sont au contact du plasma qui se forme par un processus de multiplication d'électrons - dits d'avalanche - lorsqu'une différence de potentiel est appliquée. Les quelques électrons libres présents naturellement (causé par le rayonnement cosmique) sont accélérés et créent de nouveaux électrons par collision donnant lieu à l'ionisation des molécules ou des atomes du gaz. La croissance du nombre d'électrons s'arrête typiquement au bout de quelques centaines de nanosecondes [31], lorsque l'état stationnaire est atteint.

Dans le cas d'une décharge excitée par un champ électrique périodique de basse fréquence (<1 MHz), la fréquence est telle que tous les paramètres électriques du plasma sont en équilibre avec le champ appliqué, c'est-à-dire qu'à chaque période d'oscillation du champ, le plasma est considéré dans un état stationnaire [31].

Les décharges AC de hautes fréquences (HF) sont distinguées entre les plasmas radio fréquence (RF, $1 \text{ MHz} \leq f < 300 \text{ MHz}$) et les plasmas micro-ondes (MO, $300 \text{ MHz} \leq f \leq 300 \text{ GHz}$). Dans le cas des plasmas RF, les électrodes peuvent être en couplage capacitif au contact du plasma ou bien en couplage inductif à l'extérieur du réacteur à plasma [28]. Les plasmas en couplage inductif sont appliqués plutôt à la gravure par plasma, procédé très utilisé en microfabrication. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous limitons aux décharges RF en couplage capacitif, de fréquence inférieure ou égale à 13.56 MHz, qui sont principalement employés pour de dépôt de couches minces, en plus des décharges en DC et en DC pulsé.

2.3.1.4 Le plasma: un milieu collectif

Si on considère un potentiel électrique $V(r)$ autour d'un ion positif, les ions seront repoussés et un nuage d'électrons sera attiré, de densité :

$$n_e(r) = n_i \exp(qV(r)/k_B T), \quad (2.6)$$

où q est la charge électrique, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et n_i est la densité des ions [28]. Comme le plasma est assumé comme étant macroscopiquement neutre, alors $V(r)$ est très faible et doit satisfaire l'équation de Poisson, donné par l'expression :

$$\frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} \frac{[r^2 dV(r)]}{dr} \right) = -\frac{q(n_i - n_e)}{\epsilon_0} = \frac{n_i q^2 V(r)}{\epsilon_0 k_B T}, \quad (2.7)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide. L'équation de Poisson montre que plus la densité de charge est grande, plus le potentiel sera élevé, i.e. les forces de rappel induites par une séparation de charges. Le terme relié à l'équation de Boltzmann montre la relation entre la force de Coulomb exercée entre les électrons et les ions et l'agitation thermique des électrons. Finalement, par substitution, nous obtenons :

$$V(r) = \frac{q}{r} \exp(-r/\lambda_D), \quad (2.8)$$

où $\lambda_D = (\epsilon_0 k_B T / n_i q^2)^{1/2}$ est la longueur de Debye et représente la distance maximale moyenne pour briser la neutralité électrique. Le plasma contenu dans un volume V beaucoup plus grand que la sphère de Debye ($4/3\pi\lambda_D^3$) est macroscopiquement neutre. Lorsqu'on parle de plasma, généralement, il est compris que le milieu est quasi-neutre (dans un volume plus grand que la sphère de Debye) et de ce fait $n_e = n_i = n$, où n est la densité du plasma.

Si on considère une perturbation locale de neutralité (par exemple l'agitation d'une ou plusieurs charges), celle-ci se voit rétablie à cause du comportement collectif du plasma qui, en l'absence de collisions, prend la forme d'une oscillation autour de la perturbation initiale [28]. Prenons le cas idéalisé où toutes les charges sont placées à équidistance les unes des autres, en alternance de charges positives et négatives dans une seule direction de telle manière que le champ électrique est nul à l'endroit des charges, et au repos. Par exemple, si un groupe d'électrons se déplace, cela provoque l'apparition d'un champ électrique et donc d'un potentiel comme nous l'avons vu à l'équation (2.11) qui les rappelle à leur position d'origine. À moins de perdre leur énergie par collisions, les électrons ne s'arrêtent pas à leur position initiale, mais continuent en sens opposé et entrent ainsi dans un mouvement oscillatoire, de pulsation :

$$\omega_{pe} = \left(\frac{\bar{n}_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (2.9)$$

où \bar{n}_e est la densité électronique non perturbée et m_e la masse des électrons. Il s'en suit que $f_{pe} = \omega_{pe}/2\pi$ est la fréquence des électrons du plasma. Il existe aussi la fréquence propre des ions du plasma, $f_{pi} = \omega_{pi}/2\pi$, avec :

$$\omega_{pi} = \left(\frac{\bar{n}_i e^2}{m_i \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (2.10)$$

où m_i est la masse des ions. Comme la masse des ions est beaucoup plus grande que celle des électrons, la fréquence des ions est beaucoup plus faible que celle des électrons.

2.3.1.5 Conduction électrique d'une décharge

Considérons l'oscillation forcée des électrons dans un champ électrique harmonique de haute fréquence:

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t), \quad (2.11)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique, ω est la pulsation de la radiation ($\omega=2\pi f$, f étant la fréquence) et t représente le temps [32]. Dans l'approximation où l'amplitude de l'oscillation des électrons est faible comparativement à la longueur d'onde du champ électrique et en considérant une fréquence moyenne de collisions v_e , il est possible de dériver une expression du courant de la décharge j_e :

$$j_e = \frac{n_e e^2 (v_e + i\omega)}{m_e (\omega^2 + v_e^2)} \cdot E_0 \exp(-i\omega t). \quad (2.12)$$

Dans le cas où il n'y a aucune collision ($v_e = 0$), j_e est purement imaginaire donc il n'y a aucun courant. Dans le cas du DC ($\omega = 0$), la conductivité électrique est proportionnelle à n_e et en prenant en compte que le libre parcours moyen des électrons ($\lambda = 1/v_e$) dans un milieu contenant des espèces neutres est inversement proportionnel à la pression (p), nous obtenons:

$$j_e \sim \frac{n_e e^2}{m_e} \cdot \frac{E_0}{p}. \quad (2.13)$$

Pour des radiations de fréquence inférieure à ω_{pe} , le plasma est opaque et peut être vu comme un diélectrique. Pour un plasma conducteur avec des collisions, l'onde électromagnétique pénètre dans le plasma par effet de peau pour y dissiper de l'énergie sur une longueur donnée par la formule:

$$\delta_s = \sqrt{\frac{2}{\sigma \cdot \omega \cdot \mu}}, \quad (2.14)$$

où σ et μ sont respectivement la conductivité électrique et la perméabilité magnétique du plasma [32]. En revanche, plus la fréquence de la radiation est supérieure à ω_{pe} et moins le plasma agit comme diélectrique. Pour une densité électronique typique $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, il s'en suit que $\omega_{pe} = 9 \cdot 10^8 \text{ Hz}$, ce qui correspond à une valeur bien supérieur aux fréquences typiques utilisées pour des courants alternatifs (RF = $13.56 \cdot 10^6 \text{ Hz}$).

D'ailleurs, si l'on suppose aucune collision avec les espèces neutres, le résultant mouvement harmonique des électrons peut être modélisé suivant celui d'un ressort. Il est possible d'obtenir l'énergie K_0 nécessaire pour déplacer un électron au maximum de son oscillation :

$$K_0 = \frac{(qE_0)^2}{2m_e\omega^2}, \quad (2.15)$$

où E_0 est l'amplitude du champ électrique et ω sa fréquence angulaire. Pour un gaz d'argon, dont l'énergie d'ionisation est $K_0=15.7 \text{ eV}$, cela veut dire qu'il faut que $E_0=11.5 \text{ V/cm}$ pour un champ RF de 13.56 MHz [31]. Ceci est aisément atteignable pour la plupart des réacteurs à plasma. Cependant, aucune énergie est absorbée par les électrons s'il n'y a aucune collision. C'est à la suite de collisions inélastiques que leur mouvement devient aléatoire et que l'énergie est absorbée du champ électrique RF. Les décharges RF sont plus efficaces pour promouvoir l'ionisation que leurs homologues DC. En effet, dans le cas DC, un électron défléchi par une collision peut se voir aller dans un sens opposé au champ électrique qui lui, est toujours dans le même sens. Pour une décharge RF, ce cas de figure est plus rare puisque le sens du champ électrique est rapidement inversé ce qui diminue la probabilité que l'électron aille en sens opposé [31]. Par ailleurs, les ions étant plus lourds que les électrons, ils gagnent moins d'énergie du champ électrique oscillant que les électrons, si ce n'est aucun dans le cas de plasmas HF, puisqu'à ces fréquences, les ions sont transparents aux radiations.

2.3.1.6 Mécanisme d'émission lumineuse des plasmas

L'émission de raies spectrales, provenant du plasma, est caractéristique de la désexcitation des espèces. En effet, un atome dans un niveau d'énergie donné et excité (par collision avec un électron par exemple) vers un niveau de plus haute énergie va retourner vers le niveau d'équilibre après un certain temps, dépendant du niveau d'énergie et en émettant un rayonnement électromagnétique. Pour chaque transition entre les niveaux d'énergie correspond une raie d'émission spécifique. Idéalement, une raie d'émission est monochromatique en longueur d'onde, c'est-à-dire qu'elle est caractérisée par une seule valeur de longueur d'onde. Cependant, lorsqu'on en fait la mesure, celle-ci est caractérisée par une distribution de son intensité autour d'une longueur d'onde centrale. Ce profil de la raie d'émission est affecté par les mécanismes d'élargissement suivant : l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel [33]. De plus, l'instrumentation de mesure ajoute un élargissement supplémentaire à cause de la dispersion du signal, appelé élargissement instrumental. Généralement, l'élargissement d'une raie d'émission se fait sur un intervalle de l'ordre du nanomètre. Il arrive que deux raies d'émission soient proches en longueur d'onde nécessitant un spectromètre avec une résolution subnanométrique pour les distinguer et en obtenir une mesure précise. Le principe de fonctionnement du spectromètre que nous avons utilisé dans le cadre de ce travail de recherche est présenté au chapitre 3.

Dans le cas où le nombre d'atomes dans un niveau d'énergie donné n'est pas régi par la loi de Boltzmann, il faut avoir recours à un modèle collisionnel radiatif pour décrire la cinétique des niveaux émetteurs [34]. Par exemple, pour un niveau émetteur j créé par impact électronique sur le niveau fondamental d'un atome X ($e^- + X \rightarrow X(j) + e^-$) et perdu uniquement par désexcitation radiative [pertes par désexcitation collisionnelle sur les parois et en phase gazeuse négligeables] vers le niveau d'énergie inférieur i ($X(j) \rightarrow X(i) + \frac{hc}{\lambda}$), la densité du niveau émetteur s'écrit à l'état stationnaire :

$$n(j) = \frac{k_{e,X} n_e n_X}{\sum A_{ij}}, \quad (2.16)$$

où n_e est la densité électronique, n_x est la densité d'espèces dans le niveau fondamental de l'atome X, A_{ij} est la fréquence de transition du niveau d'énergie j vers i et $k_{e,x}$ est le taux de réaction pour l'excitation donné par :

$$k_{e,x} = \int_0^{\infty} \sigma_{e,x}(v_e) v_e f_e(v_e) 4\pi v_e^2 dv_e , \quad (2.17)$$

avec $\sigma_{e,x}$ la section efficace pour l'excitation en fonction de la vitesse de l'électron et $f_e(v_e)$ la fonction de distribution en vitesse des électrons [relié à la température électronique T_e]. Dans ce contexte, l'intensité de la raie de longueur d'onde λ [pour un milieu optiquement mince] s'écrit :

$$I_\lambda = R_\lambda \frac{A_{ij}}{\sum A_j} k_{e,x} n_e n_x , \quad (2.18)$$

où R_λ est la fonction de réponse du spectromètre pour la longueur d'onde considérée et $\frac{A_{ij}}{\sum A_j}$ est le facteur d'embranchement de la raie. Si deux raies issues de niveaux émetteurs (x et y) peuplés par collisions électroniques sur le niveau fondamental sont choisies, il devient possible de déterminer un rapport de raie :

$$\frac{I_{\lambda_x}(z)}{I_{\lambda_y}(z)} = \frac{R_{\lambda_x} b_{\lambda_x} k_{e,x} n_x}{R_{\lambda_y} b_{\lambda_y} k_{e,y} n_y} \propto C \frac{k_{e,x} n_x}{k_{e,y} n_y} \quad (2.22)$$

Si les sections efficaces et la valeur de T_e sont connues, donc il en est de même pour le rapport $\frac{k_{e,x}}{k_{e,y}}$.

Il est alors possible de déterminer le rapport de densité des deux niveaux émetteurs à partir d'une mesure du rapport $\frac{I_{\lambda_x}}{I_{\lambda_y}}$.

2.3.1.7 Structure d'une décharge luminescente en DC

Comme vu précédemment, la longueur de Debye reflète le résultat de l'interaction entre les espèces de charges opposées. En fait, au-delà de cette interaction, la distribution de la densité des espèces et de leur énergie est aussi très importante. Dans cette section nous verrons la structure d'une décharge luminescente en DC entretenue entre deux électrodes planes.

Nous avons précédemment vu l'expression de la longueur de Debye dans le cas où $n_i = n_e$, seulement cette condition n'est pas vraie en tout point de la décharge, comme le montre la Figure 2.19. La longueur de Debye peut s'exprimer sous la forme [35]:

$$\lambda_D [\text{cm}] = 743 \sqrt{\frac{T_e [\text{eV}]}{n_e [\text{cm}^{-3}]}} . \quad (2.19)$$

Due à la différence de mobilité entre les ions et les électrons, la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes ne produit pas un champ électrique uniforme. Comme les électrons sont plus légers que les ions, un champ électrique de plus grande intensité se développe devant la cathode comparativement à celui en face de l'anode, comme on peut le voir à la Figure 2.19. Ces deux régions sont appelées respectivement la gaine cathode et la gaine anodique. La gaine cathodique est la plus importante des deux, puisque c'est celle qui est déterminante dans plusieurs applications des plasmas.

La taille de la gaine cathodique est donnée par l'expression:

$$d_s = \frac{\epsilon_0^{1/2} V_c^{3/4}}{(ek_B n_i^2 T_e)^{1/4}} , \quad (2.20)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, V_c est le potentiel de la cathode par rapport au plasma, e est la charge de l'électron, k_B est la constante de Boltzmann, n_i est la densité ionique et T_e la température des électrons. On peut voir que la taille de la gaine cathodique repose sur la tension appliquée, mais elle est inversement proportionnelle à la densité ionique et à la température électronique. Elle est souvent estimée cinq à huit fois supérieure à la longueur de Debye [35].

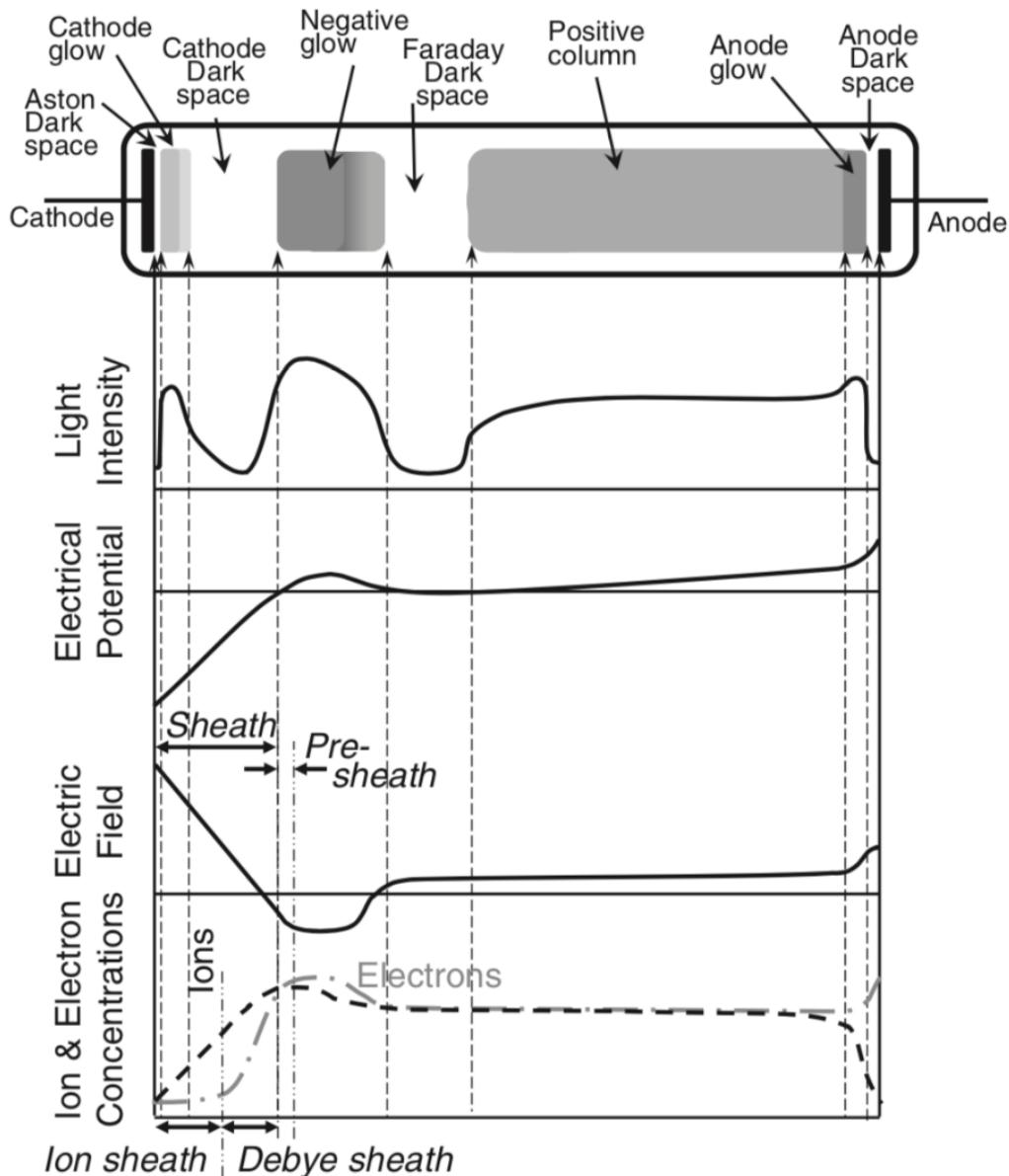


Figure 2.19 Schéma de la structure classique d'une décharge luminescente en DC [35].

Les variations spatiales du potentiel électrique, du champ électrique ainsi que des densités ionique et électrique sont représentées par différentes régions de la décharge (Figure 2.19), ayant chacune une intensité lumineuse propre. Même si ces différentes régions sont connues depuis longtemps, les interactions entre elles ne sont pas encore totalement maîtrisées.

L'espace sombre d'Aston est la première région en avant de la cathode. Dans cette mince région, le potentiel est négatif à cause de l'émission secondaire d'électrons (par la surface de la cathode),

mais elle n'émet pas de lumière à cause de leur faible énergie, souvent inférieure au potentiel d'excitation des atomes du gaz.

Une fois que les électrons secondaires gagnent suffisamment d'énergie pour exciter les atomes du gaz, la lueur cathodique apparaît. Cette région a la couleur caractéristique des atomes du gaz, mais aussi des atomes pulvérisés de la cathode.

Par la suite, on peut voir l'espace sombre cathodique ou de Crooks qui n'émet pas de lumière, par contre elle est caractérisée par un fort champ électrique, une charge d'espace positive et une relative haute densité ionique (à cause de la plus grande mobilité des électrons). Cette zone est sombre puisque la section efficace d'excitation des atomes du gaz, donc d'émission de lumière, est faible à cause de la haute énergie des électrons ($> 30 \text{ eV}$).

La région suivante est la lueur négative, qui est généralement la plus lumineuse de toutes. Elle apparaît abruptement puis devient de plus en plus diffuse vers l'anode. Ceci est dû aux nombreuses collisions inélastiques menant à l'ionisation et à l'excitation des atomes du gaz, ainsi qu'aux collisions élastiques qui dispersent la distribution en énergie des électrons. Comme les électrons sont repoussés jusqu'à cette région à cause du potentiel de la cathode et qu'ils ont une énergie suffisante (autour de 30 eV) pour produire des ions, les densités ionique et électronique sont à peu près égales. C'est ici que commence, à proprement parler, le plasma et que la densité est la plus élevée, à cause des nombreuses collisions inélastiques menant à l'ionisation. Le courant de la décharge est assuré par les électrons, plus mobiles que les ions, qui perdent leur énergie à mesure qu'ils avancent vers l'anode.

Lorsque les électrons ont perdu la majorité de leur énergie de telle sorte qu'ils ne peuvent plus ni ioniser ni exciter les atomes du gaz, l'espace sombre de Faraday commence, dans lequel le potentiel électrique est quasi nul.

La région précédente connecte la lueur négative à la colonne positive, de faible densité, mais où le potentiel électrique croît pour assurer la continuité du courant de la décharge. Le champ électrique y est également faible, mais suffisant pour entretenir les collisions inélastiques menant à l'excitation et l'ionisation des atomes du gaz et donc pour produire de la lumière. Comme l'impédance des régions en face des électrodes est grande (comme en atteste le champ électrique très important), l'augmentation de la distance entre les électrodes à pression constante fait en sorte

que cette région s'agrandit pour garantir l'homogénéité de la décharge. C'est ce phénomène qui est exploité, par exemple, pour les éclairages aux tubes phosphorescents.

Tout ceci nous amène à la gaine anodique, où les ions sont repoussés, mais les électrons de la colonne positive sont attirés créant ainsi une charge d'espace négative. Les électrons accélérés dans cette région produisent plus d'ionisation que dans la région précédente, ce qui donne lieu à la lueur anodique de plus forte intensité lumineuse que la colonne positive. Cependant, la forte décroissance de la densité électrique proche de l'anode provoque l'extinction de l'émission lumineuse, nommée l'espace sombre anodique.

2.3.1.8 Structure d'une décharge en RF, autopolarisation

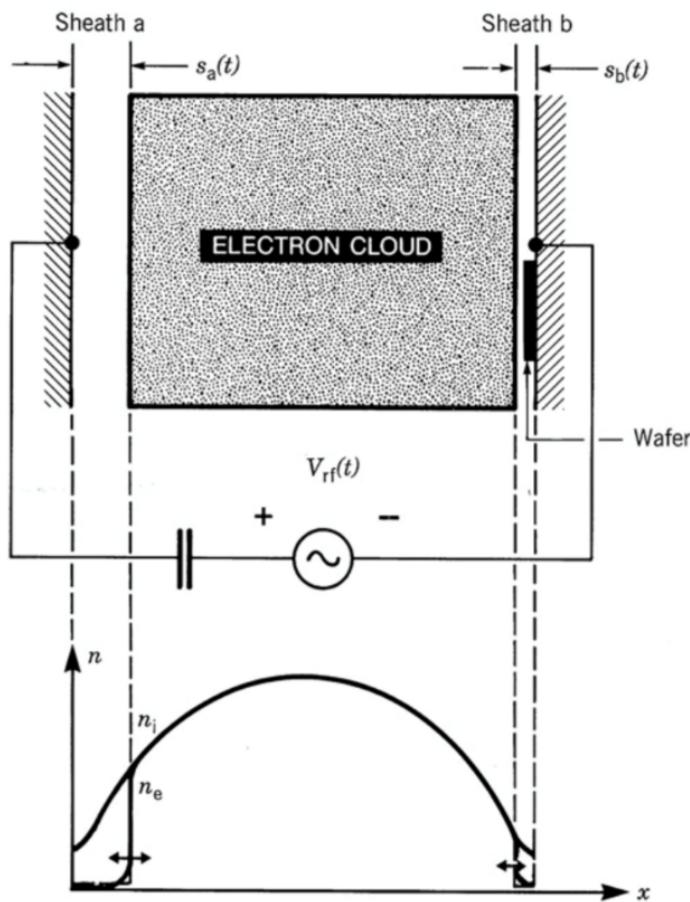


Figure 2.20 Illustration d'une décharge RF avec la distribution spatiale correspondante de la densité des électrons et des ions [30].

À la différence de la décharge en DC que nous venons de voir, seuls les électrons sont capables de suivre la variation instantanée du champ électrique produite par l'application d'une tension RF entre deux électrodes, toujours dans la même configuration que la section précédente comme l'illustre la Figure 2.20. Ils forment un nuage voyageant au milieu des ions, dans un mouvement d'aller-retour en fonction de l'inversion de polarité entre les deux électrodes. Les ions quant à eux beaucoup moins mobiles, ne répondent qu'à une valeur moyenne dans le temps du champ électrique. Pour une configuration telle que nous l'étudions, l'énergie typique des ions bombardant la surface des électrodes est la moitié du potentiel RF.

Dans la majeure partie de la décharge, les densités ionique et électrique sont égales, constituant le plasma. Proche des deux électrodes se forme une gaine de charge positive en moyenne sur une oscillation de la tension RF. Cet excès de charge positive comparativement aux charges négatives est encore une fois dû à la plus grande mobilité des électrons. En fait, une électrode isolée et chargée positivement attire beaucoup plus d'électrons qu'une électrode isolée et chargée négativement attire d'ions positifs, résultant en une asymétrie de la courbe courant-tension illustrée à Figure 2.21 (a).

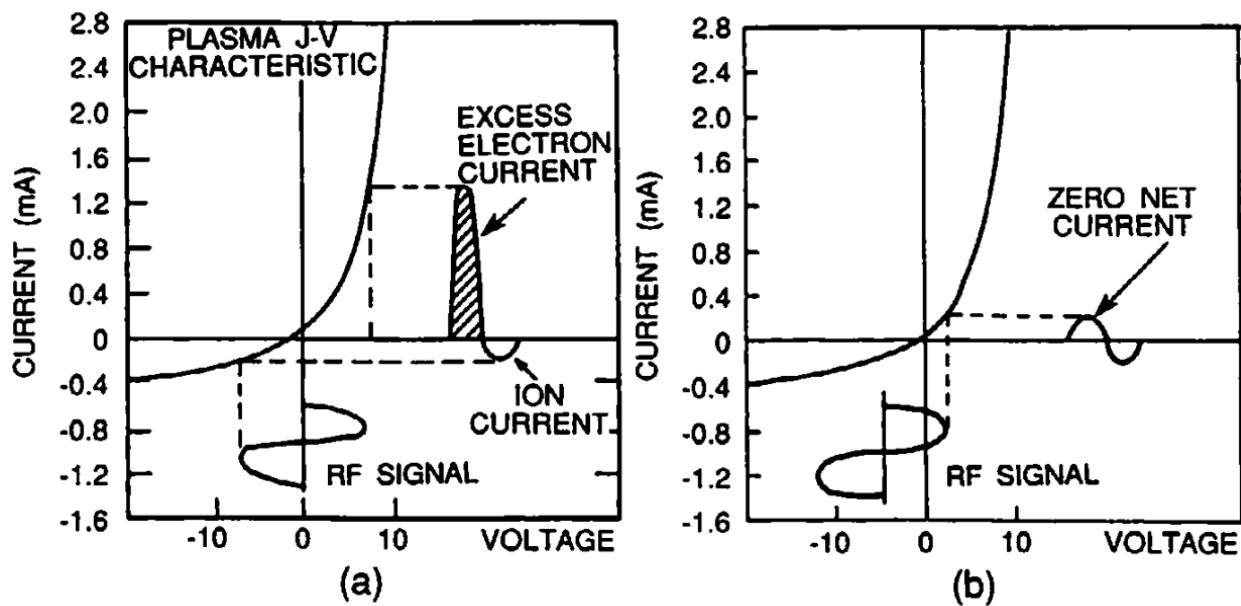


Figure 2.21 Courbe courant-tension d'une décharge entretenue par une puissance RF ayant un courant net en a) et développant une tension d'autopolarisation en b) [27].

Ceci provoque la collection d'un courant net en moyenne sur tout un cycle d'oscillation de la puissance RF. Or, il n'y a pas de transfert possible de charges au travers d'un condensateur. Il se crée alors une tension d'autopolarisation à la surface de la cathode autour de laquelle le signal RF oscille désormais et qui permet de balancer en moyenne les courants électriques et ioniques pour qu'il n'y ait aucun courant net Figure 2.21 b).

2.3.1.9 Décharges par cathode creuse

La première publication sur les cathodes creuses remonte à 1916, faite par Paschen [36]. L'étude montre que l'utilisation de ce type de cathode permet d'obtenir un haut flux d'électron dans un gaz [ions et espèces neutres] relativement froid. Depuis, bon nombre de publications ont vu le jour sur le sujet, car les décharges par cathodes creuses sont aussi intéressantes tant pour des applications d'émission laser [37] que pour le dépôt de couches minces [35].

2.3.1.9.1 *Principe de fonctionnement et structure de la décharge*

Une décharge dans une cathode creuse comprend toutes décharges entretenues à l'intérieur d'une cathode ayant une forme de cavité, de sorte que le plasma est confiné totalement ou partiellement par les parois. Ce genre de confinement est de type géométrique, à l'image du confinement magnétique permettant d'avoir une densité allant jusqu'à 10^{11} cm^{-3} , et permet d'augmenter la densité du plasma jusqu'à 10^{12} cm^{-3} , comparativement à une décharge similaire entretenue par des électrodes planes qui peut aller jusqu'à 10^{10} cm^{-3} [35]. En effet, les électrons rapides de telles décharges ont une trajectoire rectiligne entre la cathode et l'anode limitant de ce fait la probabilité de collisions inélastiques comparativement à une configuration comprenant un confinement des électrons augmentant la taille de leur trajectoire, à potentiel d'intensité similaire.

Plus spécifiquement, les ions, attirés par le potentiel négatif appliqué à la cathode et heurtant la surface de l'intérieur de la cavité, produisent l'émission secondaire d'électrons. Ceux-ci se retrouvent repoussés à leur tour par ce même potentiel négatif et vont entrer dans un mouvement oscillant entre les parois de la cavité jusqu'à épuisement de leur énergie ($< 3\text{-}4 \text{ eV}$) suite aux collisions inélastiques dans le plasma. C'est à ce moment qu'ils quitteront l'intérieur de la cavité par diffusion vers l'anode. La Figure 2.22 illustre les possibles interactions se produisant dans une cathode creuse.

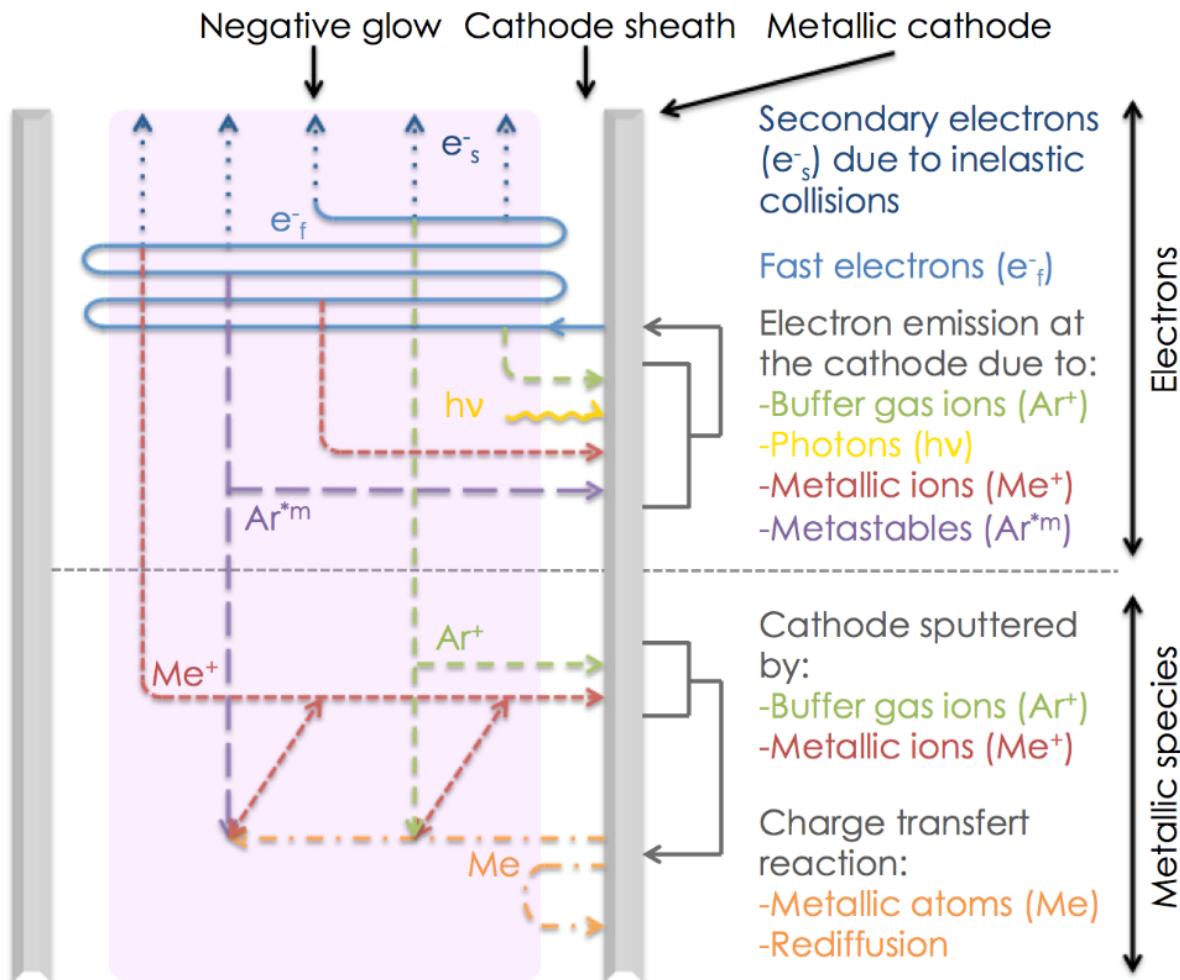


Figure 2.22 Schéma des différentes interactions se produisant dans une cathode creuse (adaptée de [38]).

Une décharge dans une cathode creuse a une structure comprenant les mêmes zones qu'une décharge luminescente standard, seulement le confinement géométrique des électrons ajoute l'apparition de trois régimes caractérisés par une densité électronique correspondante.

Pour une faible puissance électrique ou pour un produit de la pression et du diamètre en dessous d'une valeur seuil, qui est généralement de l'ordre de 0.1 Torr cm dépendamment du gaz utilisé, il se crée une décharge normale non résonante (D-HC) dans la cathode creuse. Devant chaque partie de la cathode, il y a une gaine cathodique et une lueur négative et au centre de la cathode creuse se trouve la zone sombre de Faraday. Le reste de la décharge, c'est-à-dire la colonne positive, la lueur anodique et la zone sombre anodique, se trouve en dehors de la cathode et avant l'anode (illustré à

la Figure 2.23). Déjà, dans ces conditions, la densité du plasma peut atteindre 10^{11} cm^{-3} , ce qui est plus élevé que dans une décharge luminescente avec des cathodes planes.

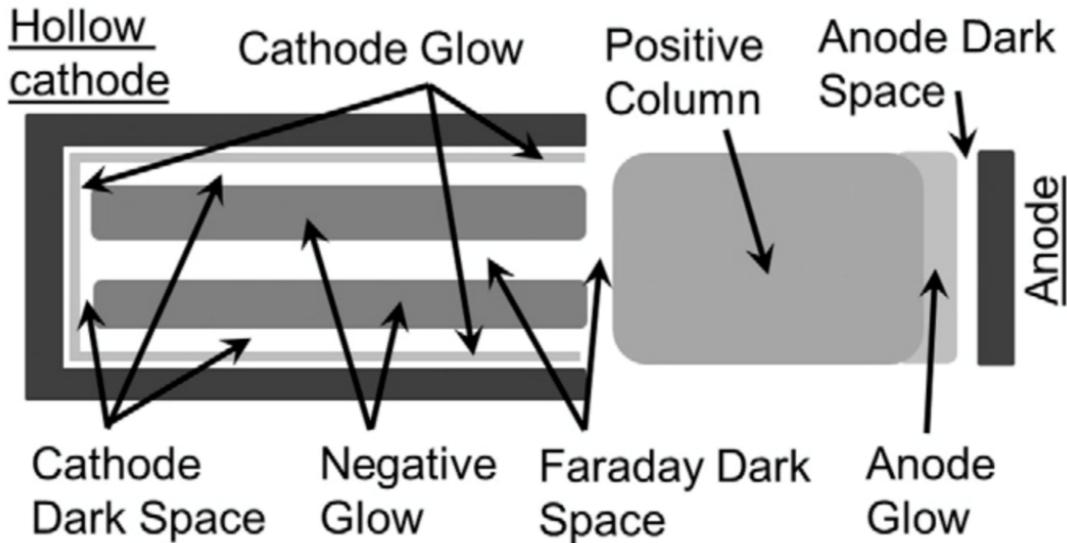


Figure 2.23 Schéma d'une décharge par cathode creuse en DC [35].

L'augmentation de la puissance appliquée au plasma augmente la taille de la gaine cathodique et par la même occasion l'énergie moyenne des électrons. Ceci est associé à un élargissement de la lueur négative devant chaque paroi, les forçant à se chevaucher puisqu'elles sont face à face, et la zone sombre de Faraday se trouve repoussée en dehors de la cathode creuse. Il est possible d'obtenir le même résultat en diminuant le rayon de la cathode à pression fixe. Cet élargissement de la lueur négative correspond à l'augmentation de la densité du plasma et du courant de la décharge de façon quasi exponentielle, constituant une décharge par cathode creuse résonante, dite en anglais *hollow cathode discharge* (HCD). Si la puissance et le rayon de la cathode sont fixés, c'est la pression du gaz ainsi que sa composition qui vont influencer la taille des différentes zones du plasma.

Pendant longtemps, le régime de HCD était attribué uniquement au mouvement oscillant des électrons rapides du plasma, seulement ce modèle ne peut pas expliquer pourquoi, à basse pression, il n'est plus possible d'obtenir un tel régime. De nouvelles considérations ont montré que ce sont les particules doublement ionisées au centre de la lueur négative qui dominent l'effet cathode creuse. C'est en étudiant la décharge en fonction de la composition du gaz qu'a été mis en évidence le fait qu'il n'est pas possible d'obtenir une HCD avec un gaz d'hydrogène [35]. De plus, elle est plus difficile à obtenir avec un gaz d'hélium qu'un gaz d'argon. En effet, pour un courant de 0.5

A, la tension est respectivement de 210 V et 310 V pour un plasma d'argon et un plasma d'hélium, à cause du potentiel de seconde ionisation de l'hélium qui est plus élevé que celui de l'argon (~ 27 eV pour l'argon et ~ 54 eV pour l'hélium). Les particules doublement ionisées génèrent quatre fois plus d'électrons secondaires en heurtant la paroi que particules simplement ionisées puisqu'elles sont attirées vers la cathode avec des énergies supérieures à ces dernières [35].

L'augmentation de la puissance appliquée au plasma fait grimper la température de la cathode et si elle dépasse 1000 °C, l'émission thermique d'électrons de la part de la cathode devient une source importante d'électrons. Bien entendu, la température de la cathode dépend des paramètres du système de dépôt, comme le système de refroidissement, la pression ou encore la géométrie de la cathode. Dans ces conditions, la densité du plasma peut atteindre 10^{13} cm⁻³ et la décharge s'appelle décharge d'arc par cathode creuse, en anglais *hollow cathode arc* (HCA). La transition entre une HCD et une HCA se fait rapidement lorsque l'émission thermoélectrique, la nouvelle source d'électrons, se produit. Le passage d'une HCD à une HCA est caractérisé par une chute de la tension appliquée aux bornes de la décharge d'un facteur cinq pour avoir le même courant dans la décharge.

2.3.1.9.2 *Les différentes configurations*

Techniquement, le confinement des électrons peut se faire de plusieurs façons de par la forme de la cathode, ce qui déterminera les propriétés de la décharge par cathode creuse, qui peut aller de deux électrodes linéaires parallèles [de même polarité] à une cathode hélicoïdale en passant par des segments de cathodes mis bout à bout (voir Figure 2.24). Selon la position de l'anode par rapport à la cavité, les cathodes creuses peuvent être classées en deux catégories principales. Lorsque le champ électrique établi est dans la direction de l'axe de la cathode, la configuration est dite longitudinale. Dans cette configuration, la cathode peut être très longue sans que cela affecte l'uniformité de la décharge le long de l'axe. À l'inverse, lorsque le champ électrique établi est transversal à l'axe de la cathode, la configuration est dite transverse. Au sein même d'une catégorie, la forme des électrodes change la distribution spatiale de l'intensité du champ électrique. Dans le contexte de notre étude, nous nous limitons à l'étude des cathodes creuses longitudinales et de forme cylindrique, nommées aussi tubes dans ce travail.

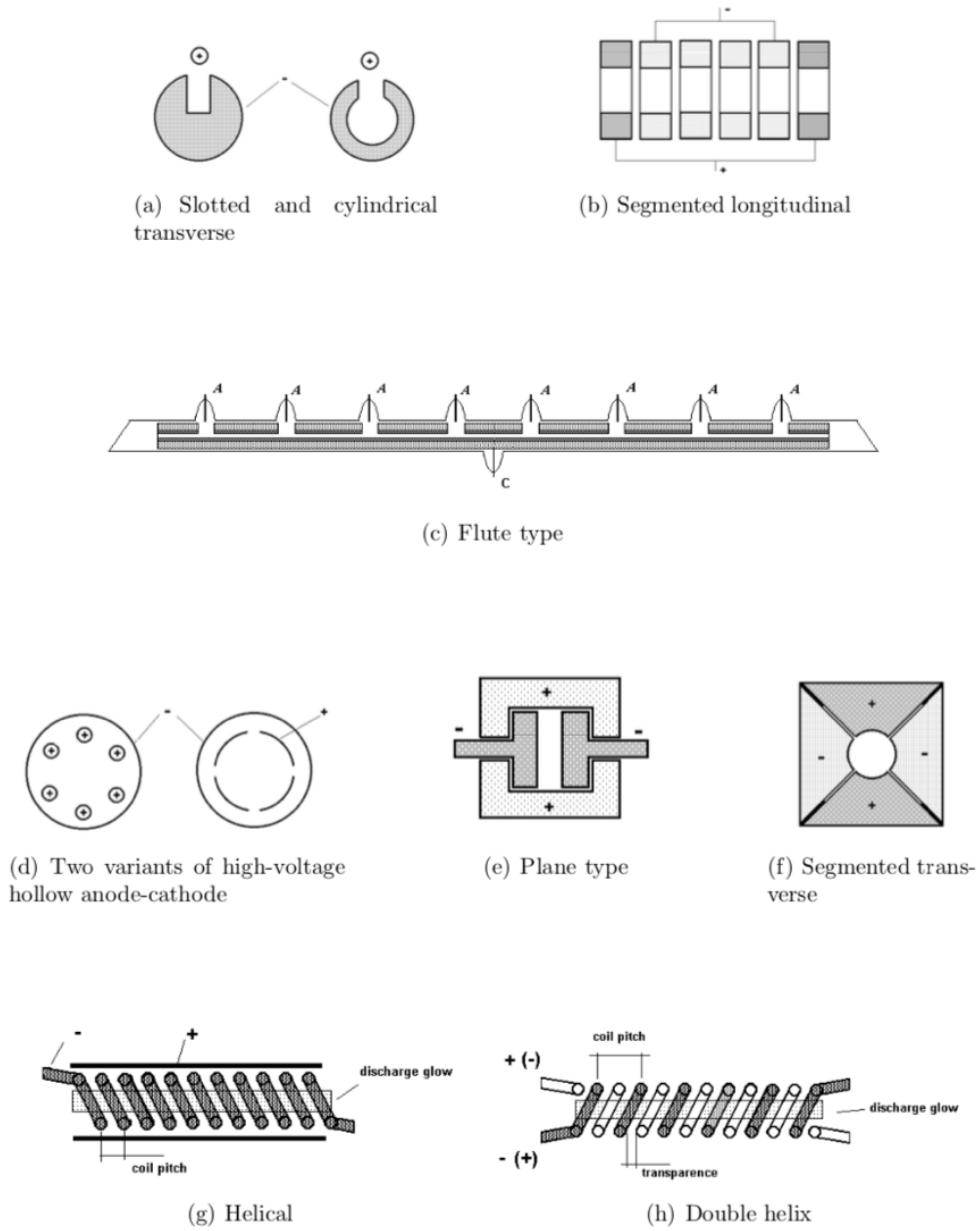


Figure 2.24 Différentes configurations des électrodes possibles pour une décharge par cathode creuse [37].

2.3.1.9.3 Distribution axiale de la décharge

Les décharges en cathode creuse sont connues pour leur tendance à avoir une distribution non uniforme de leurs propriétés le long de l'axe de la cathode. Mizeraczyk et al [39-41] ont montré que la décharge longitudinale d'hélium pure présente une non-uniformité de la densité électronique, de l'énergie moyenne des électrons ainsi que du courant de la décharge pour des

rapports de forme des tubes (L/D) supérieurs à 6 et pour une pression d'opération inférieure à 10 Torr. La non-uniformité veut dire que la distribution spatiale de la décharge dans une cathode creuse à un profil soit concave, c.-à-d. que les propriétés de la décharge sont plus intenses aux bords qu'au centre de la cathode, soit à l'inverse elle est convexe, c.-à-d. que les propriétés de la décharge sont moins intenses aux bords qu'au centre de la cathode. L'uniformité des propriétés de la décharge est un profil intermédiaire entre concave et convexe où il n'y a pas ou peu de différence d'intensité entre les bords et le centre de la cathode.

Plus récemment, dans une série de publication, Mihailova et al [42-44] étudient et modélisent la distribution spatiale des paramètres de la décharge par cathode creuse en fonction de la composition du gaz, de la longueur du tube et de son diamètre. Le but de leur étude est d'optimiser l'efficacité de l'émission laser de métal en phase vapeur produite par la pulvérisation d'une cathode creuse de cuivre par une décharge d'un mélange d'hélium et d'argon.

Ils montrent, dans leurs conditions, que la décharge présente une distribution concave de ses paramètres dès que le rapport d'argon sur hélium dépasse 1% et que changer la longueur de la cathode pour un diamètre fixe ou inversement implique aussi une modification de la distribution axiale des paramètres de la décharge et peut être réduite au rapport de forme du tube : la distribution des paramètres de la décharge est concave lorsque $L/D > 5$. Ces résultats sont corrélés avec l'efficacité de l'émission laser. Lorsque la décharge est non-uniforme, les parties où les propriétés de la décharge sont les moins intenses ne participent pas ou moins à la pulvérisation de la cathode ce qui réduit le volume d'émission laser et donc son efficacité moyenne.

Le modèle qu'ils utilisent est vérifié expérimentalement et repose sur un modèle fluide dépendant du temps résolvant l'équation de continuité des espèces d'importance, l'équation du flux des particules et l'équation de Poisson pour modéliser le champ électrique de la décharge. La densité des atomes du gaz est supposée uniforme le long de l'axe de la cathode et dans le temps.

Comme vu dans la section précédente, la différence entre une décharge par électrodes planes et une décharge dans une cathode creuse repose essentiellement sur la différence de flux entre les ions et les électrons. D'après leur modèle, ceci amène à l'expression suivant du flux axiale des électrons:

$$\langle \Gamma_e^{ax} \left(\frac{L}{2} \right) \rangle = \frac{L}{R} (1+\gamma) \langle \Gamma_i^{rad}(R) \rangle , \quad (2.21)$$

où Γ représente le flux de particules, l'indice e et i représente respectivement les électrons et les ions, l'exposant ax et rad représente respectivement les directions axiale et radiale, L est la longueur de la cathode, R son diamètre et γ est la probabilité que la surface de la cathode relâche des électrons secondaires après impact par les ions de la décharge. Le terme de gauche est moyenné dans la direction radiale et le terme de droite est moyenné dans la direction axiale. Tous les ions sont supposés comme étant collectés par la cathode dans la direction radiale, d'où l'absence de leur diffusion dans la direction axiale. Cette relation est illustrée à la Figure 2.25, avec en a) le flux d'électrons dans la direction axiale et en b) le flux d'ions dans la direction radiale.

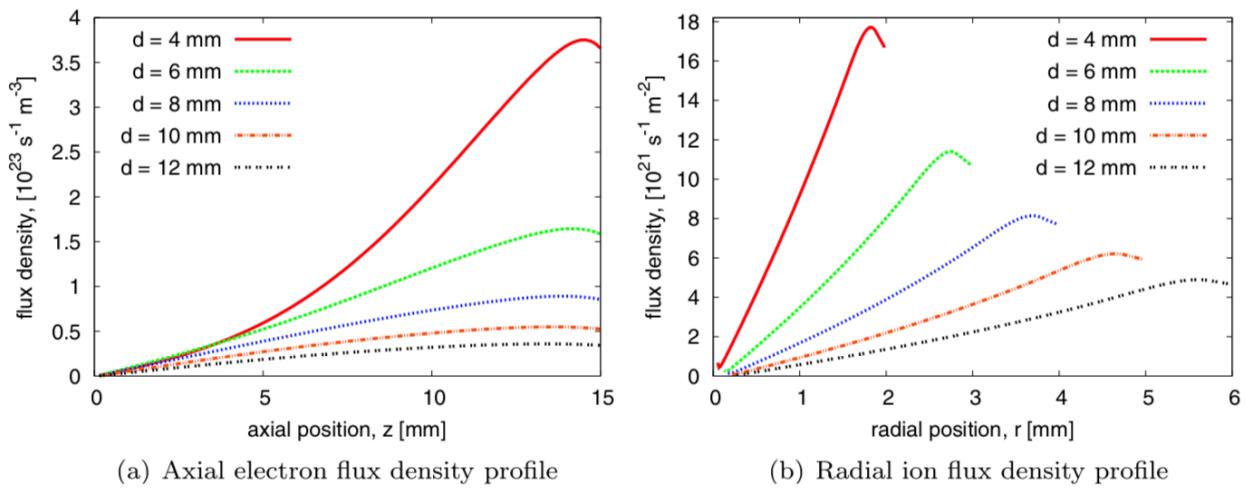


Figure 2.25 a) Flux d'électrons dans la direction axiale et b) flux d'ions dans la direction axiale.

Par symétrie, les graphiques commencent au centre du tube à la position (0,0) [44].

En remplaçant l'équation (2-24) dans l'expression du flux des particules, on obtient l'expression du champ électrique axial:

$$E_z = \left[(1+\gamma) \frac{L \mu_i}{R \mu_e} \right] \frac{n_i}{n_e} E_{\text{rad}} + \frac{D_e}{\mu_e} \frac{\partial \ln(n_e)}{\partial z}, \quad (2.22)$$

où E représente le champ électrique, μ est la mobilité des espèces, n est la densité des espèces et D est le coefficient de diffusion ambipolaire des espèces. Le terme de gauche de l'équation (2-25) correspond à la dérive due au champ électrique radial et le terme de droite correspond à la diffusion des espèces dans la direction axiale. Cette expression du champ électrique dans la direction axiale amène plusieurs observations :

- Le profil de la distribution spatiale de la décharge dans une cathode creuse dépend de l'amplitude du champ électrique dans la direction axiale.
- Lorsqu'il n'y a pas de diffusion, seule la dérive radiale des ions implique une dérive axiale des électrons. La diffusion ne fait que renforcer ou diminuer l'intensité du champ électrique axiale selon que la pente du profil axial de densité électronique est positive ou négative.
- L'amplitude du champ électrique axial dépend directement de la densité électronique, de la densité des ions, de l'amplitude du champ électrique dans la direction radiale et de la nature de la surface (donnée par le coefficient γ).

Donc, la décharge développe un champ électrique axial pour garder un équilibre entre les espèces du plasma et une continuité du courant vers les anodes.

Bien qu'étant le seul modèle aussi détaillé de la distribution axiale de la décharge dans une cathode creuse, comme nous le verrons plus en détail au chapitre 5, son utilisation dans le cadre de notre étude reste limitée. Entre autres, la chimie de ce modèle ne prend pas en compte les réactions de croissance de couche mince, comme nous le verrons pour le TiN par PECVD.

2.3.2 Notions de croissance de couches minces

2.3.2.1 Concepts généraux de croissance de couches minces par CVD

L'avantage d'utiliser la technique CVD, en plus d'être HLDV, repose sur sa capacité à produire une large gamme de revêtements, qu'ils soient métalliques, semi-conducteurs ou encore inorganiques, avec des microstructures et des stœchiométries variables et appropriées pour une grande variété d'applications.

Tous les systèmes de CVD partagent les mêmes principes fondamentaux de fonctionnement, reposants sur l'interaction d'un gaz au contact d'une surface chauffée. Tout d'abord, les gaz remplissent la chambre de dépôt par phénomène de convection ou tout simplement de diffusion [à basse pression] et réagissent entre eux [réactions de volume] pour former des nouvelles espèces réactives et des sous-produits dérivés, qui ne serviront pas à la formation de la couche mince. Ensuite, les espèces réactives entrent en contact avec la surface du substrat pour s'y attacher, par adsorption chimique ou physique. Finalement, elles se diffusent sur la surface chaude qui sert de

catalyseur pour les réactions hétérogènes formant la couche mince, alors que les produits dérivés volatils sont désorbés de la surface et sont évacués par convection ou diffusion.

La technique de dépôt par CVD requiert cependant de chauffer le substrat à des températures s'éllevant à plus de 800 °C et produit des couches minces aux performances mécaniques souvent moindres comparativement à d'autres techniques de dépôt [45].

2.3.2.2 L'apport du plasma pour la croissance de couches minces par PECVD

Une grande majorité des systèmes de dépôt par PECVD utilise une décharge luminescente entretenue par un champ électrique RF, parce qu'historiquement, l'utilisation du PECVD s'est faite sous l'impulsion de l'industrie de la microélectronique. L'un de ses avantages est sa capacité à déposer des couches minces sur tous types de substrats, dont les diélectriques excluant l'utilisation d'un champ électrique en DC. Toutefois, plus récemment, l'utilisation de champ électrique en DC pulsé est devenue populaire grâce, entre autres, à la possibilité d'obtenir des résultats similaires en s'affranchissant d'un système d'adaptation du signal RF, ce qui permet de réduire les coûts d'opération industriels [46].

Pour des utilisations dans une gamme typique de 50 mTorr à 5 Torr, la densité du plasma est de l'ordre de $10^9\text{-}10^{11}$ cm⁻³ et l'énergie moyenne des électrons est comprise entre 1 et 10 eV ce qui représente assez d'énergie totale pour décomposer les molécules de la plupart des gaz. Ceci donne lieu à la création de différentes espèces telles que des ions et des atomes dans un état fondamental ou excité ainsi que des radicaux libres et des fragments de molécules, pour n'en citer que quelques-unes.

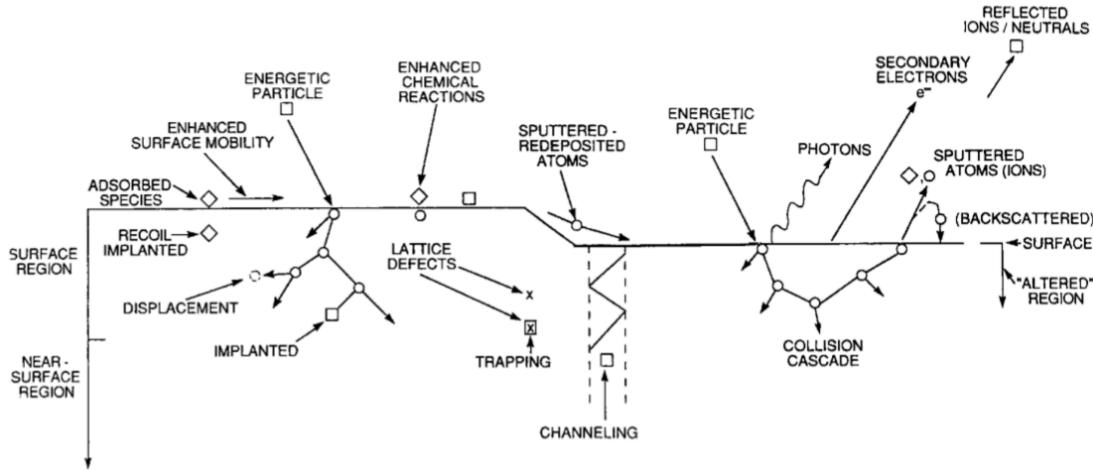


Figure 2.26 Schéma illustrant les possibles conséquences du bombardement d'une surface par des particules énergétiques lors de la croissance d'une couche mince [27].

D'autre part, la présence de plasma donne lieu à un bombardement de la surface du substrat par les ions qui, à la différence des espèces neutres, gagnent de l'énergie lorsqu'ils sont accélérés par le potentiel dans la gaine anodique, engendrant la modification de la topologie de la surface, de la texture et la structure cristalline, de la morphologie des grains, des défauts et des champs de contraintes de la couche mince en formation. Tout ceci permet de contrôler les propriétés mécaniques de la couche mince en plus de son adhésion sur le substrat. Les possibles interactions entre les ions incidents et la surface sont schématisées à la Figure 2.26. La probabilité que l'une de ces interactions se produise est en fonction de l'énergie des particules incidentes qui peut se caractériser par le coefficient de collage, défini comme le rapport du nombre d'atomes déposés sur la surface sur le nombre d'ions incidents, donné à la Figure 2.27 en fonction de l'énergie cinétique des particules incidentes. On peut y voir qu'en dessous de 10^{-2} eV, le coefficient est égal à un (régime d'énergie dans lequel survient la condensation et l'absorption chimique) et décroît rapidement au-dessus, jusqu'à 10^2 eV (régime dans lequel les ions incidents pulvérissent la surface). Si l'énergie continue d'augmenter, le coefficient de collage augmente jusqu'à retrouver sa valeur initiale passée 10^6 eV à cause de l'implantation des ions dans le matériau.

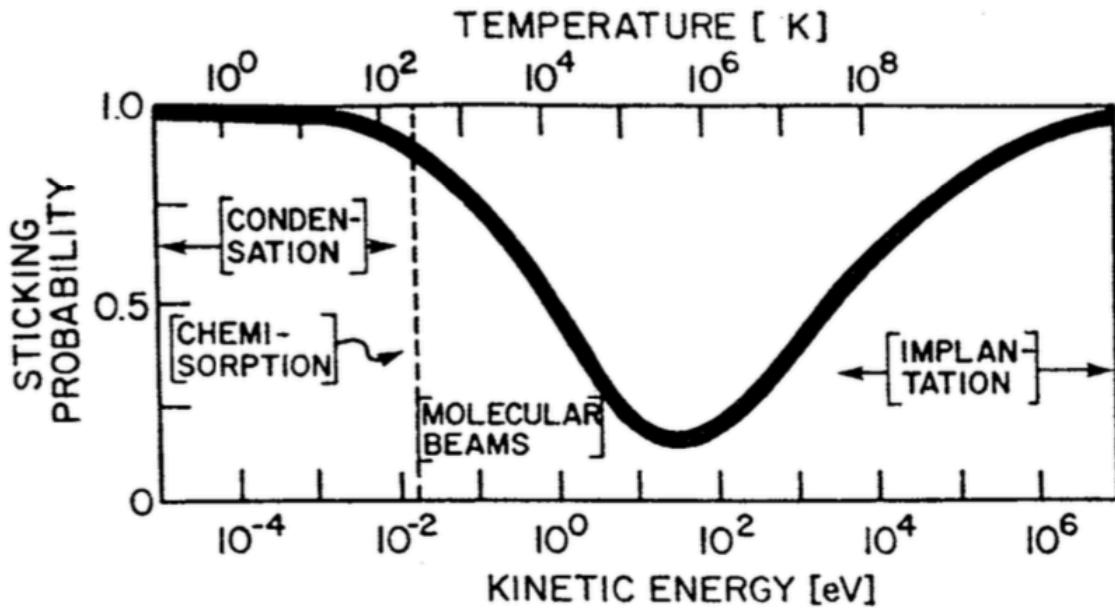


Figure 2.27 Coefficient de collage d'une particule incidente en fonction de son énergie cinétique [27].

2.3.3 Justification du choix du TiN et de la technique pour son dépôt

Comme nous l'avons vu, les revêtements ayant une dureté typiquement supérieure à 20 GPa sont qualifiés de durs et sont des candidats de choix pour augmenter la résistance à l'érosion d'une surface [47-49]. Les revêtements à base de TiN, dont la dureté varie entre 20 et 30 GPa [26, 50, 51], sont les plus fréquemment utilisés pour la protection des moteurs d'avions [52-54] en plus d'être très étudiés depuis très longtemps [55], en faisant un revêtement de choix dans le cadre de ce travail. C'est un matériau qui a été déposé en utilisant de nombreuses techniques comme la pulvérisation par magnétron [51, 56, 57], par évaporation [58, 59], par CVD [60, 61] et par PECVD [50, 62, 63]. Toutes ces techniques font partie de deux grandes familles de dépôt, à savoir les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) et les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD).

La famille des PVD s'opère principalement sous vide dans un environnement sec et propre. On trouve deux catégories de procédés PVD, à savoir la pulvérisation et l'évaporation. La première méthode requiert d'éroder la surface d'un matériau solide, appelé cible, par le biais du bombardement de particules énergétiques venant la plupart du temps du plasma et dont la matière contribue à la formation de la couche mince. La seconde méthode consiste à chauffer une cible massive dans le but de la sublimer pour produire la matière à déposer. Dans les deux cas, le flux

de matière pulvérisée/évaporée se dirige par la suite en ligne droite vers le substrat, soit par entraînement avec un gaz ou tout simplement par éjection depuis la cible. Les techniques PVD permettent de s'affranchir de l'utilisation d'un gaz précurseur réactif, mais il est critique de contrôler la qualité de l'environnement de dépôt pour éviter la contamination des revêtements [13]. De plus, de par la nature de la production de la matière formant la couche mince, ces techniques sont dites de dépôts dans la ligne de visée, contraignant de ce fait leur utilisation pour recouvrir des substrats à la géométrie complexe.

Cependant, certains groupes de recherche ont essayé de contourner cette limitation en insérant la cible à l'intérieur de la cavité. Elle peut prendre la forme d'un cône qui est pulvérisé par un flux d'ions [64-69] ou bien par un laser [70, 71] et qui est déplacée mécaniquement le long de l'axe de la cavité pour uniformiser le dépôt. Elle peut aussi prendre la forme d'un filament pulvérisé [71-79] et longeant l'axe de la cavité. Par contre, ces techniques présentent quelques limitations, notamment à cause des contraintes de tailles imposées par des tubes de faibles dimensions [comme c'est le cas dans le cadre de ce travail].

Une autre façon de contourner les limitations dues aux systèmes de dépôt par PVD est d'utiliser une source de puissance à très haute intensité pour pulvériser ou évaporer la cible. Le flux de particules résultant, ayant un haut rapport d'ions sur les neutres, peut être condensé et guidé à l'intérieur de la cavité par l'utilisation d'un champ magnétique et/ou par l'application d'une haute tension de polarisation sur le tube [80-84]. Cependant, le contrôle du flux de particule s'avère limité et la technique requiert souvent l'addition d'un système de rotation mécanique du tube pour uniformiser l'épaisseur de la couche mince le long de l'axe.

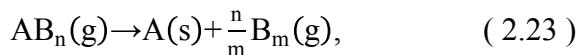
Due à la complexité de certains composants, comme c'est le cas du diffuseur d'un moteur d'avion, et les limitations mentionnées précédemment, ces techniques s'avèrent contraignantes à mettre en place dans le cadre d'une production industrielle.

D'un autre côté, la technique de CVD offre des revêtements de plus faibles performances mécaniques comparativement à d'autres systèmes de dépôts conventionnels [45, 61]. Pour cela, l'utilisation supplémentaire du plasma permet de corriger la situation tout en offrant également la possibilité de faire des dépôts dans des tubes avec des générateurs de fréquences différentes et dans une large gamme de pression, allant jusqu'à la pression atmosphérique [85-91]. Ceci prouve que la technique de dépôt par PECVD est très appropriée pour le dépôt dans les tubes.

Pour cette raison, la technique de PECVD apparaît d'elle-même comme la technique appropriée dans le cadre de ce travail.

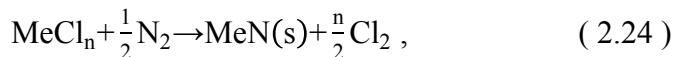
2.3.4 Modèles de dépôt de revêtements de TiN par PECVD

Comme nous l'avons vu précédemment, l'apport du plasma pour les réactions de CVD permet de diminuer la température à laquelle le dépôt d'une couche mince est possible. Commençons par considérer une réaction chimique standard par CVD:

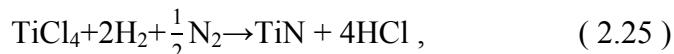


où A et B sont deux atomes différents, n et m leur nombre et g et s signifie respectivement que le composé est gazeux ou solide. Dans ce cas-ci, le plasma permet de déplacer l'équilibre chimique vers le solide A(s) si suffisamment d'énergie est transférée pour dissocier des espèces de la phase gazeuse AB_n(g). Le principal avantage du plasma est que l'énergie fournie au gaz se fait dans un plus grand volume que si elle était fournie seulement au contact de la surface chauffée, comme c'est le cas du CVD classique [92]. Ceci permet une meilleure répartition de l'énergie dans le système, donc de diminuer la température de la surface du substrat nécessaire aux réactions.

L'utilisation d'un plasma a montré qu'il était possible d'obtenir un solide monocristallin à partir de la réaction:



où Me est un atome métallique, mais la température du plasma est entre 800 et 1000 °C [93, 94], principalement pour pouvoir dissocier des composés très stables comme le MeNCl₂. La CVD classique utilise de l'hydrogène pour augmenter l'énergie libre de la réaction, ce qui déplace l'équilibre chimique vers la droite de l'équation et aide à la dissociation des espèces. Cette réaction est donnée par l'équation:



où N est utilisé pour la réaction avec le Ti et pour ainsi former la couche mince de TiN et H sert à la réaction avec le Cl permettant de le retirer de la couche mince par le biais de la formation de HCl, qui est un composé volatil évacué par pompage de la chambre. Outre ces composés, l'argon est aussi employé dans le PECVD. C'est un composé inerte qui promeut les réactions de

dissociation des molécules dans la phase gazeuse, assure le maintien du plasma et aide à la modification de la surface par bombardement ionique [par exemple l'induction de contraintes dans la couche mince].

L'équilibre chimique se situe toujours à gauche à basse température, mais ce genre de réactions ne nécessite qu'un faible apport en énergie de la part du plasma pour qu'il se déplace à droite. Dans la plupart des cas, la température à laquelle il faut chauffer le substrat pour le dépôt de TiN par PECVD ne dépasse pas 500 °C [92, 95]. De plus, il est possible d'utiliser du NH₃ à la place du N₂. Cependant, le NH₃ et le TiCl₄ sont très réactifs même à température ambiante et la réaction forme un sous-produit solide qui prend la forme d'une poudre. En plus de mener à des complications techniques comme l'obstruction des lignes de gaz ou l'endommagement de la pompe à vide [96], elle peut mener à la formation d'une couche de faible adhésion si la poudre se forme dans le tube. Pour ces raisons, nous avons décidé de nous en tenir au mélange TiCl₄+H₂+N₂+Ar.

En fonction de l'augmentation de la puissance électrique, la dissociation complète de la molécule du précurseur passe de la surface du substrat [97] (pour T>800 °C) à la phase gazeuse [62, 98] [et dans ce cas T peut être descendu en dessous de 800 °C]. En effet, à basse puissance, très peu, voire aucune molécule est dissociée dans la phase gazeuse. Dans ce cas-ci, les molécules de TiCl₄ réagissent avec les molécules de H₂ pour former le produit dérivé HCl dans la phase gazeuse, mais si la température n'est pas assez élevée, ceci mène à une couche contenant surtout des composés TiCl_x (CVD à basse température).

Si la puissance est augmentée jusqu'à permettre la dissociation des molécules de TiCl₄, mais pas celles de N₂ (qui requièrent une énergie de 9 eV pour briser le lien N-N alors qu'il n'en faut qu'environ 3 pour briser le lien Ti-Cl), la formation de HCl se fait toujours en phase gazeuse alors que la couche mince de TiN se forme par l'accélération des ions de Ti et de N₂ sur la surface. Si on augmente encore la puissance, éventuellement toutes les molécules sont dissociées dans la phase gazeuse et y forment les molécules de TiN qui se déposent à la surface pour y former la couche mince, ainsi que les produits dérivés de HCl [62]. L'augmentation de la puissance entraîne une augmentation de l'énergie et du nombre des espèces actives bombardant la surface, augmentant de ce fait le stress interne de la couche. Ceci offre plusieurs avantages, dont l'augmentation de la dureté de la couche.

2.3.5 Dépôts de revêtements dans des tubes

Le dépôt de revêtements dans des cavités cylindriques a fait l'objet de nombreuses publications. Nous avons vu que de par leur nature directionnelle, les systèmes de dépôts PVD ne sont pas optimums pour notre application. Alors que, pour leur part, les techniques de dépôt par CVD sont intrinsèquement hors ligne de visée comme nous l'avons vu précédemment et ont déjà été efficacement utilisées pour le dépôt de revêtements à l'intérieur de tubes [99, 100].

Il existe aussi des techniques qui empruntent des éléments du CVD et du PVD, comme c'est le cas des dépôts par immersion. Le dépôt et l'implantation par immersion dans un plasma d'ions (PIII&D) [101] regroupent toutes les techniques d'immersion par plasma incluant celles menant à la croissance de couches minces. Elles ont prouvé qu'elles étaient applicables pour le dépôt dans des tubes de tailles différentes [102-110], cependant elles nécessitent l'emploi d'une tension de polarisation de plusieurs dizaines de milliers de Volts qui requiert de l'équipement onéreux.

La plupart des techniques hors ligne de visée sont utilisées pour le dépôt de carbone adamantin (DLC) dans les tubes et aucune n'est utilisée pour déposer du TiN dans des pièces à la géométrie aussi complexe que celle d'un diffuseur. De plus, même si plusieurs publications font mention de la possibilité de déposer du TiN dans des tubes [67, 71, 78, 79, 81-84, 99, 100, 111, 112], aucune ne démontre ou même ne décrit le dépôt de tels films dans de telles conditions par PECVD avec une caractérisation systématique des propriétés des couches minces le long de l'axe.

2.4 Contribution de ce travail au domaine de recherche

Nous avons vu que la majorité des couches minces déposées dans les tubes sont faites de DLC. Quand bien même des publications parlent de dépôts de TiN dans des cavités, aucunes publications ne montrent clairement la faisabilité dans des tubes étroits et encore moins l'influence des paramètres sur la distribution spatiale de l'épaisseur du revêtement.

De plus, les études les plus abouties sur de la distribution axiale d'une décharge par cathode creuse ont été faites que dans un contexte de pulvérisation pour des applications lasers et non pas dans un contexte de dépôt. Enfin, il n'a jamais été démontré non plus la performance en érosion des revêtements à base de TiN déposés dans des tubes.

Avec ce travail, nous montrons pour la première fois le dépôt de TiN sur la surface interne de tubes étroits, le lien avec la distribution spatiale de la décharge par cathode creuse ainsi que le résultat sur les propriétés mécaniques en fonction de la position axiale. De plus, grâce à deux montages élaborés au sein de notre laboratoire de recherche, nous montrons aussi la possibilité de faire des dépôts dans plusieurs tubes à la fois ainsi que leur résistance à l'érosion dans des tubes entiers. Enfin, même si les mesures optiques n'offrent que des résultats qualitatifs, nous avons quand même été en mesure de cibler les paramètres responsables de l'inhomogénéité axiale de la décharge par cathode creuse.

Les résultats présentés dans ce travail font l'objet de deux publications dans une revue scientifique et d'une demande de brevet. Nous pensons que ces travaux permettent une meilleure compréhension du dépôt dans des cathodes creuses et aboutiront à une application industrielle.

CHAPITRE 3 ASPECTS METHODOLOGIQUES DU TRAVAIL DE RECHERCHE

Cette section présente, dans un premier temps, les principes et les techniques auxquels nous avons recours pour le déroulement de ce projet de thèse et dans un deuxième temps, les démarches entreprises pour le mener à bien. Nous voulons relier les paramètres de la décharge par cathode creuse aux caractéristiques des revêtements de TiN, comme matériau modèle, déposés sur la surface interne des parois. Pour cela, nous avons besoin de caractériser la décharge, d'effectuer le dépôt des revêtements et de tester leurs caractéristiques fonctionnelles ainsi que leur résistance à l'érosion.

3.1 Dépôt de couches minces de TiN dans des tubes de SS410 par PECVD

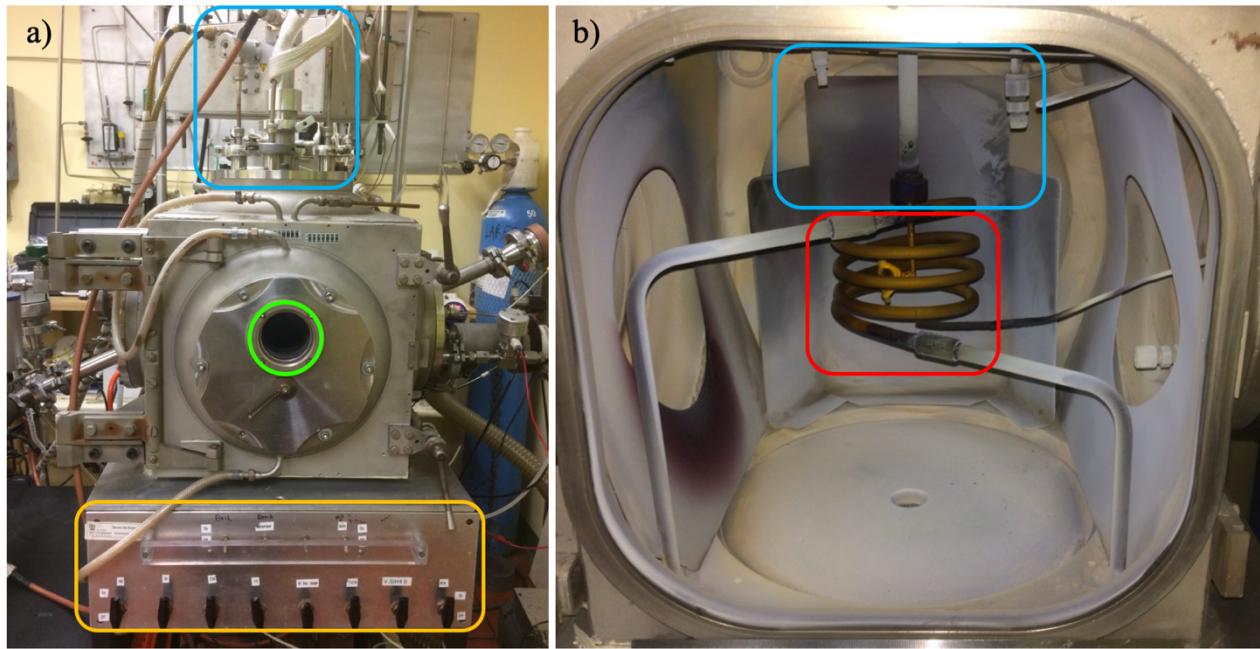


Figure 3.1 Photographie du système de dépôt utilisé dans le cadre de ce travail de recherche avec
a) une vue de l'extérieur de la chambre et b) une vue de son intérieur.

Pour ce travail, nous utilisons des tubes de SS410, d'un diamètre interne et externe de respectivement 7 et 10 mm, fournis par notre partenaire industriel PWC, qui sont ensuite découpés en échantillons d'une longueur de 25 (longueur typique d'une entrée de gaz du diffuseur), 16 et 10

mm. Leur surface interne est polie en insérant du papier abrasif (SiC) à l'intérieur des tubes entiers afin d'obtenir un fini miroir. Avant d'être utilisés pour le dépôt, les tubes sont nettoyés successivement dans un bain ultrasonique dans une solution dégraissante, l'acétone et enfin dans l'isopropanol, chaque étape durant 10 min.

Le système de PECVD est présenté à la Figure 3.1 a) et b), avec respectivement une vue de l'extérieur du système et une vue de l'intérieur de la chambre de dépôt. L'encadré bleu montre les entrées de gaz de et de la puissance électrique, l'orange montre les commandes pour les ouvertures des lignes de gaz et des pompes et le vert entoure la fenêtre utilisée pour faire les mesures optiques. Dans l'encadré rouge de la Figure 3.1 b) on peut voir que l'élément chauffant entoure le substrat-tube, qui est lui-même vissé à la cathode (encadré bleu). Pour le dépôt, l'échantillon est chauffé à une température d'au moins 450 °C par l'élément chauffant, calibrée à l'aide d'un thermocouple au niveau de l'échantillon. Le vide est assuré par une pompe mécanique et une pompe à diffusion permettant d'atteindre une pression de base inférieure à 1.10^{-5} Torr. Juste avant le dépôt, la surface du substrat est nettoyée à l'aide d'un plasma d'Ar (RF ou P-DC, dépendamment du générateur connecté) pendant 10 min à une pression de 400 mTorr et à l'application d'une tension de -300 V. Les débits des gaz d'Ar, H₂, N₂ et de TiCl₄ sont contrôlés par ordinateur à l'aide de débitmètres.

Les dépôts ont été effectués en utilisant différents types de générateurs. Pour les dépôts en RF à 13.56 MHz, un générateur Advanced Energy RFX-600 (600 W) combiné avec une boîte d'accord Seren MC² fournissait la puissance à la décharge et un générateur de fonctions Hewlett Packard 3314A a été utilisé pour pulser le signal RF. La mesure de la tension de polarisation en DC est effectuée à l'aide d'une sonde de tension interne à la boîte d'accord.

Pour les dépôts en DC et P-DC, c'est un générateur Advanced Energy Pinnacle Plus power supply (5 kW) qui permet de fournir la puissance à la décharge. Les conditions des dépôts figurent dans les chapitres suivants, correspondant aux différents cas étudiés.

À la première étape, un seul tube à la fois était utilisé pour le dépôt du revêtement de TiN (présenté au chapitre 5). Dans la seconde, plusieurs tubes à la fois étaient utilisés et le porte-échantillons est présenté à la Figure 3.2a). Conçu par nos soins, il permet d'installer jusqu'à sept tubes et comporte des bouchons d'acier pour les trous qui ne sont pas remplis. Une image de ce porte-échantillon est donnée à la Figure 3.2b), lorsque le plasma et l'élément chauffant sont allumés.

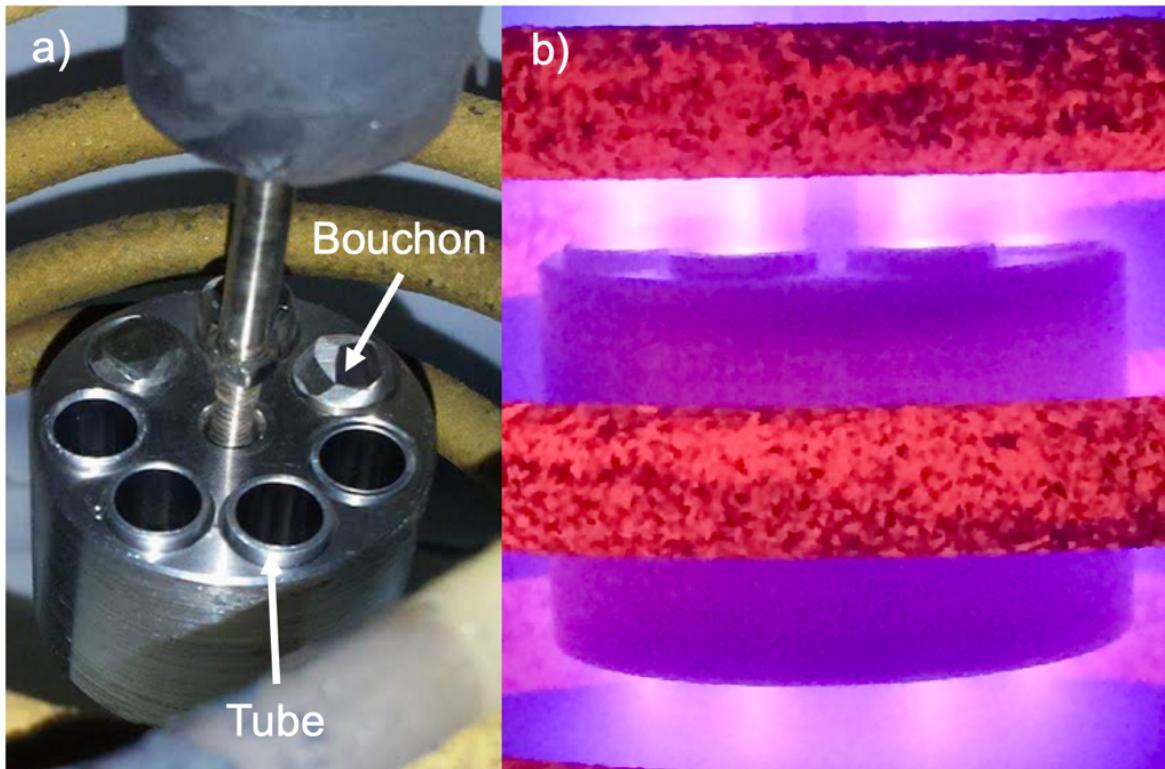


Figure 3.2 Photographie du porte-échantillon chargé de 4 tubes et 3 bouchons a) sans plasma et b) lorsque le plasma et l'élément chauffant sont allumés.

3.2 Caractérisation de la décharge par cathode creuse

3.2.1 Spectroscopie d'émission optique (OES)

Le principe d'émission lumineuse provenant des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie a été présenté au chapitre précédent. Techniquement, la lumière passe par un collimateur afin de réduire la zone de mesure et ainsi gagner en résolution spatiale, puis elle est collectée au moyen d'une fibre optique qui l'achemine jusqu'au spectromètre avec très peu de pertes. La lumière arrive ensuite sur un élément permettant sa diffraction en ses différentes longueurs d'onde qui la constituent et leur intensité respective est ensuite mesurée.

L'émission optique de la décharge est mesurée dans l'axe de la décharge en face des ouvertures de la cathode creuse, à l'aide d'un spectromètre optique Ocean Optics USB2000 couvrant la plage de 200 à 900 nm avec une résolution autour de 1-2 nm. L'intérieur de ce spectromètre est schématisé à la Figure 3.3 a). On peut voir 1) le connecteur SMA, 2) la fente d'entrée de la lumière, 3) un filtre

éliminant les ordres supérieurs de diffraction, 4) un miroir collimatant la lumière sur 5) le réseau de diffraction rotatif permettant de sélectionner la longueur d'onde, 6) un second miroir permettant de concentrer le premier ordre de diffraction de la lumière et de la réfléchir sur 7) une lentille cylindrique permettant de concentrer la lumière provenant de la fente d'entrée sur les pixels (14 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$) du 8) détecteur linéaire CCD à 8 pixels [113].

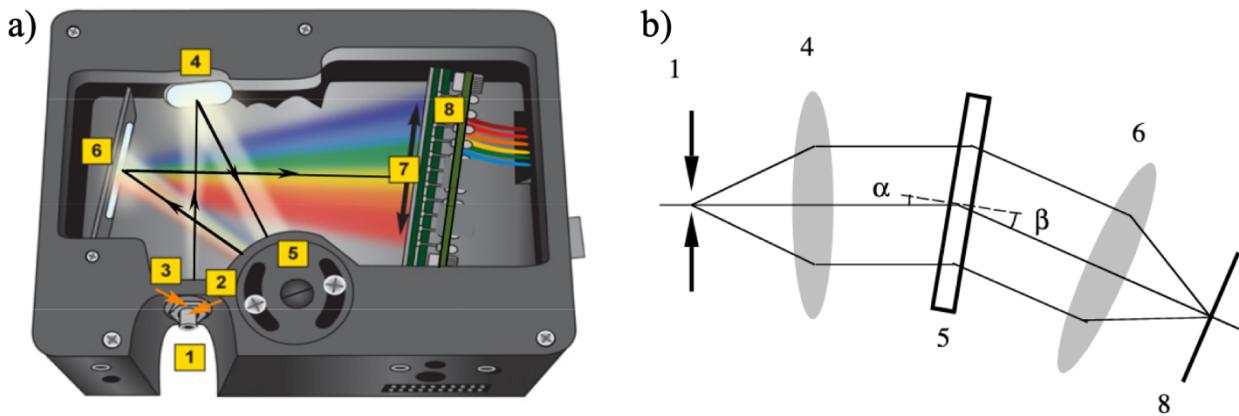


Figure 3.3 a) Schéma de l'intérieur du Ocean Optics USB2000 illustrant son principe de fonctionnement et b) son équivalent en diagramme optique [113].

La Figure 3.3 b) est un diagramme optique équivalent aux composants principaux du USB2000. Les angles d'incidence et de diffraction du réseau, respectivement α et β , sont tel que:

$$m\lambda/\sigma = \sin(\alpha) + \sin(\beta), \quad (3.1)$$

où m est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde de la lumière et σ est l'espacement des traits du réseau [113].

Le collimateur de la fibre optique a été orienté de manière à ce qu'il vise le centre de la section de la cathode creuse en maximisant l'intensité du signal, puisque c'est à cet endroit que la décharge est la plus intense. Dans notre configuration, la résolution spatiale atteinte grâce au collimateur était de l'ordre de quelques millimètres.

3.2.2 Photographies de la décharge

Pour évaluer la distribution axiale de l'intensité lumineuse de la décharge dans nos conditions, mais étant donnée la complexité d'installer un système de contrôle mécanique de la position de la fibre optique dans le système de PECVD, nous avons opté pour la prise de photos. Un tube (de SS410

et de 25 mm de long) a été coupé dans le sens de la longueur de manière à créer une fente d'un millimètre de largeur, suffisamment étroite pour ne pas perturber la décharge, mais assez large pour voir la lumière émanant de la cathode creuse. Les bords de la fente ont ensuite été ébavurés et le tube a été nettoyé de la même manière que les tubes pour le dépôt, présentée précédemment. Les photos (voir chapitre 5) ont été prises avec un appareil photo Nikon D7100 équipé d'une lentille de 18-70 mm par la fenêtre, faite de silice fondu, du système de PECVD (voir Figure 3.1) et analysées, par la suite, avec le module profilométrique du logiciel libre d'accès Gwyddion afin d'extraire la distribution axiale de l'intensité lumineuse de la décharge. Toutes les photos ont été prises avec la même ouverture, seul le temps d'exposition variait, afin de ne jamais saturer l'intensité lumineuse.

Une partie des photos a été prise au travers de deux filtres interférentiels, fabriqués par notre laboratoire de recherche [114], de différentes plages de longueurs d'onde, l'une de 300 à 500 nm (filtre A) et l'autre de 750 à 900 nm (filtre B), attribués à l'émission caractéristique du N_2^+ , H et Ar de la décharge en condition de dépôt. Les valeurs de transmission des filtres sont données respectivement à la Figure 3.4 a) et b).

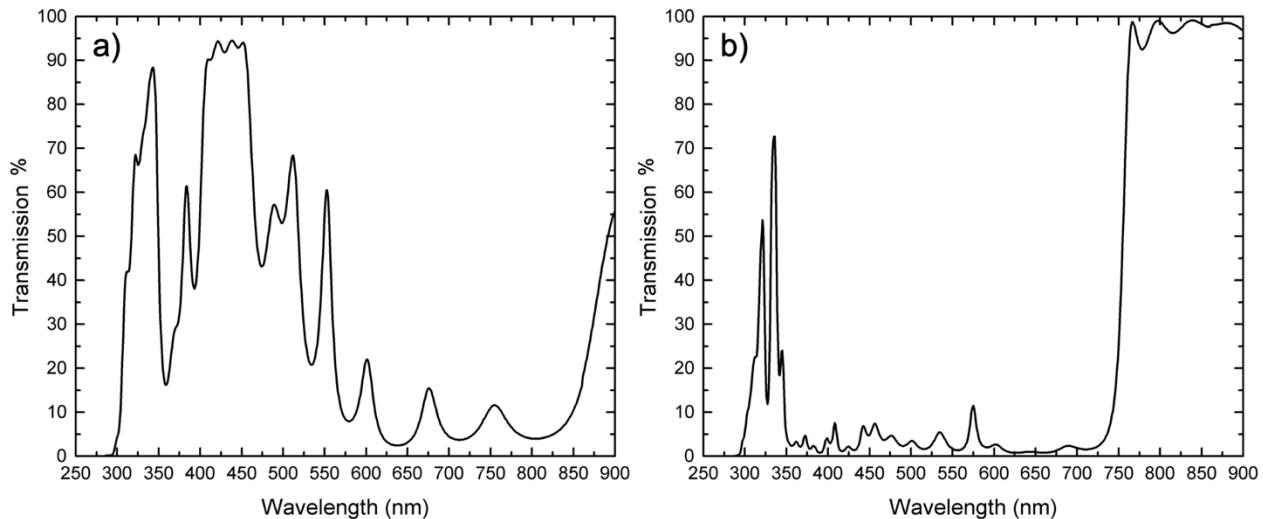


Figure 3.4 Transmission lumineuse des filtres interférentiels A et B donnés respectivement en a) et b) utilisés pour filtrer la lumière du plasma selon les plages 300-500 et 750-900 nm principalement.

3.3 Caractérisation des revêtements

Après le dépôt, le tube est coupé dans le sens de la longueur, en utilisant une scie à haute précision à disque en diamant, pour accéder au revêtement de TiN à l'intérieur et en faire la caractérisation. Les bords nouvellement obtenus sont ensuite polis, permettant ainsi de faire les mesures de l'épaisseur du revêtement dans le plan en coupe.

3.3.1 Microstructurale

3.3.1.1 Diffraction par rayons X (XRD)

La diffractométrie aux rayons X est une technique permettant, entre autres, de déterminer la structure cristalline d'un échantillon, l'orientation préférentielle cristallographique et de mesurer la taille des grains. La technique consiste à soumettre un échantillon cristallin au rayonnement X et identifier les pics causés par la diffraction entre les plans cristallins. L'équation de Bragg permet d'identifier les phases cristallines présentes par la relation:

$$2d \sin\theta = n\lambda , \quad (3.2)$$

où n est un entier positif, θ est l'angle de diffraction, λ est la longueur d'onde et d est la distance entre deux plans cristallographiques. Il est possible d'identifier les phases cristallines présentes dans le matériau en comparant les données obtenues par la mesure avec une base de données. L'angle qu'a le faisceau de rayons X incident et la surface de l'échantillon est rasant pour éviter que le détecteur ne soit contaminé par le bruit que produit la radiation.

Dans le cadre de ce travail, les mesures sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre Philips X'pert dans une configuration Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec des radiations K_{α} de Cu. La courbure des échantillons ne permet pas des mesures à angle rasant autre que dans l'axe du tube.

3.3.1.2 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Cette technique est généralement utilisée pour imager la surface d'un échantillon et obtenir ses données topographiques, chimiques et microstructurales. Nous avons utilisé cette technique principalement pour ses capacités de détermination de la topographie de la surface, afin d'évaluer les dommages causés par les impacts des particules solides pendant les essais d'EIPS et pour

mesurer l'épaisseur des revêtements de TiN, mais aussi pour l'analyse chimique des revêtements. Pour toutes ces mesures, nous avons eu recours à un JEOL JSM-7600TFE muni d'un canon à électrons à effet de champ. Les échantillons étant métalliques et donc de bons conducteurs, aucune préparation supplémentaire est nécessaire afin d'obtenir les images, autre que le polissage de la section transversale du tube préalablement coupé dans le sens de la longueur afin de mettre en valeur le revêtement en vue de coupe.

La technique consiste en un balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons hautement énergétiques (jusqu'à 30 keV). Il en résulte des électrons rétrodiffusés par collisions élastiques avec les atomes, des électrons secondaires par collisions inélastiques ainsi que des rayons X. Les électrons rétrodiffusés et les rayons X sont fonction de la masse atomique des atomes qu'ils heurtent, ce qui permet de déterminer la composition de la surface. Quant à eux, les électrons secondaires sont plutôt sensibles à la topographie de la surface, offrant une représentation de la surface avec un contraste élevé. Cela permet de reproduire fidèlement (avec une résolution de l'ordre du nanomètre) la topographie de la surface de l'échantillon grâce à leur faible volume d'interaction.

3.3.2 Tribomécanique

3.3.2.1 L'indentation des surfaces

Comme vu au chapitre 2, le principe général de l'indentation consiste à faire pénétrer une pointe dans un matériau pour en mesurer la réponse mécanique. Il est possible de faire les mesures de façon statique ou semi-statique. La première technique, appelée essai de dureté Vickers, fait la mesure de l'empreinte résiduelle laissée par la pointe, de géométrie connue de type Vickers (illustrée à la Figure 3.6 b), dans la surface de l'échantillon. Le standard ASTM C1327 [115] donne les instructions détaillées pour faire ces mesures dans des matériaux céramiques. La principale limitation de cette technique pour les revêtements repose sur le fait que le volume de déformation plastique sous la pointe de chargement peut se propager jusqu'au substrat en dessous de la couche mince. Se faisant, la mesure de la dureté de la couche mince est grandement affectée par celle du substrat en dessous. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'une couche mince céramique déposée sur un substrat métallique et il devient nécessaire de faire la déconvolution de leur dureté

respective. Étant donné que cette technique n'est pas adaptée pour faire la mesure sur de faibles profondeurs, nous avons décidé de nous tourner vers la seconde technique.

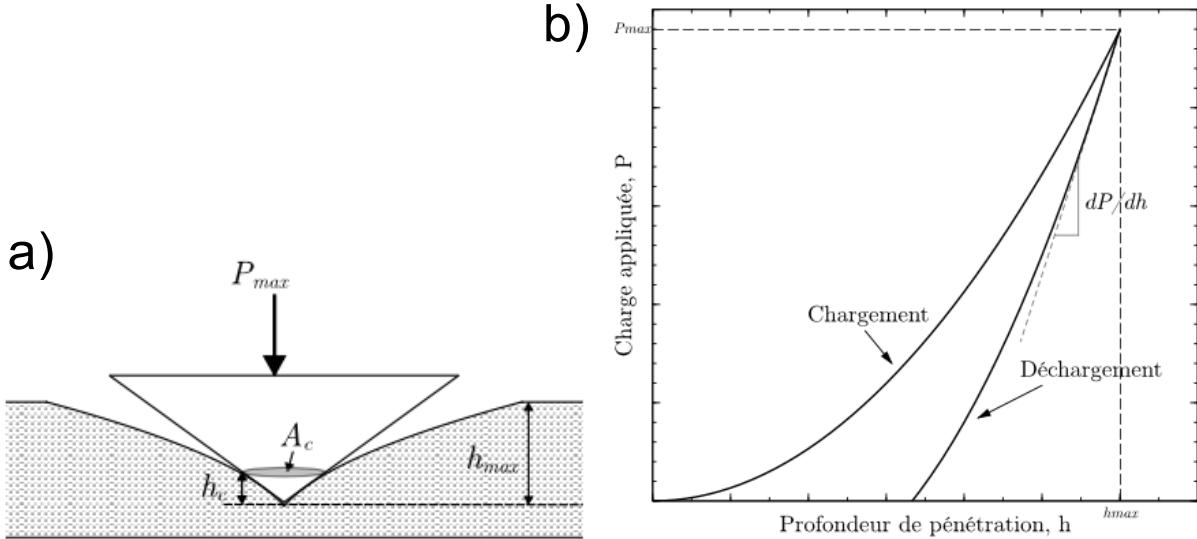


Figure 3.5 a) Schéma de la géométrie de l'indentation instrumentée et b) courbe de charge-décharge typique (adapté de [116]).

Le principe de la nano-indentation par détection de la profondeur consiste en un chargement et déchargement cyclique par l'application d'une force à la surface de l'échantillon exercée par une pointe en diamant (Figure 3.5a). Par l'enregistrement de la profondeur de pénétration de la pointe en fonction de la charge appliquée, on obtient une courbe de charge et décharge (Figure 3.5b). La courbe de décharge est considérée comme une réponse purement élastique de l'échantillon et en appliquant la méthode de Oliver & Pharr [117] il est possible d'extraire les valeurs du module élastique réduit E_r et de la dureté H pour chaque indentation, données respectivement par :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2A_c} \frac{dP}{dh}, \quad (3.3)$$

$$H = \frac{P}{A_c}, \quad (3.4)$$

où A_c est l'aire de contact projetée entre la pointe et l'échantillon à la fin du chargement, P est la charge appliquée et h est le déplacement de la pointe dans le matériau.

Le module élastique réduit est en fait composé du module élastique de la pointe de l'indenteur et de l'échantillon, donné par la formule suivante, issue de la théorie du contact élastique de Hertz:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-v^2}{E} + \frac{1-v_i^2}{E_i}, \quad (3.5)$$

où E est le module élastique du matériau, v est son coefficient de Poisson, E_i est le module élastique du diamant ($=1140$ GPa) et v_i est son coefficient de Poisson ($=0.07$). À toutes fins pratiques, E_r est communément utilisé comme étant E puisqu'il est considéré que la pointe en diamant à une rigidité très élevée et que l'influence du coefficient de Poisson est très faible.

La pointe utilisée est de type Berkovich, schématisée à la Figure 3.6 a). Elle est typiquement préférée à la pointe Vickers (Figure 3.6 b) pour les mesures d'indentation par détection de la profondeur pour ses bords plus aiguisés qui en font une pointe adaptée pour sonder de faibles profondeurs de pénétration.

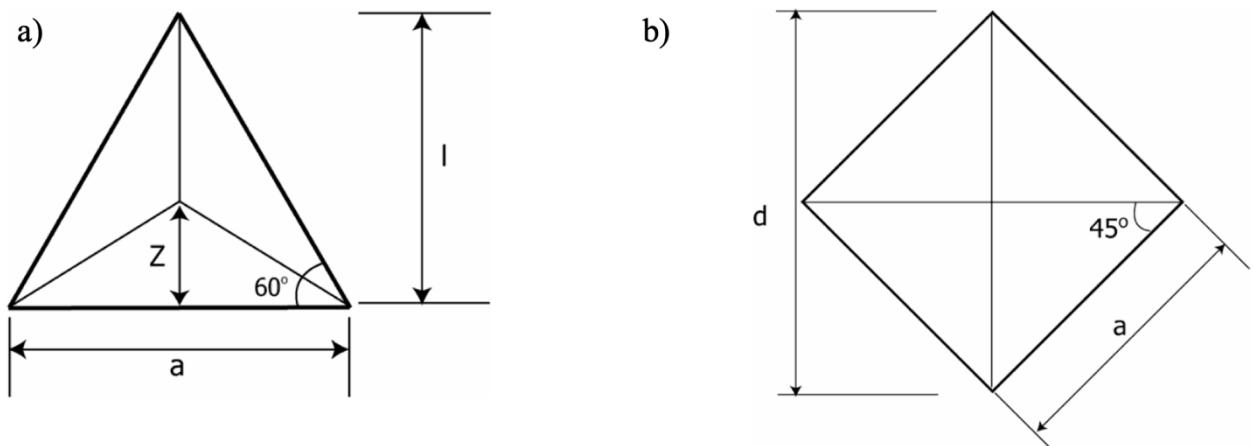


Figure 3.6 Illustration de l'aire projetée d'une pointe a) Berkovich et b) Vickers [118].

Comme dans la réalité, la pointe n'est pas parfaite et se dégrade avec le temps, il est possible de faire la calibration de son aire de contact. En faisant les essais dans un échantillon de silice fondu, il est possible d'obtenir une valeur du module élastique réduit donnée par l'équation (3-3) et ainsi remonter jusqu'à la valeur de l'aire projetée. Par la suite, il est possible d'obtenir la fonction de l'aire projetée de la pointe de chargement en fait la régression de la valeur trouvée précédemment par la formule:

$$A = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} \dots, \quad (3.6)$$

où $C_0, C_1, C_2\dots$ sont les coefficients de la régression et h_c la profondeur de contact. Il est possible d'utiliser l'équation (3-5) dans (3-3) pour avoir une valeur plus précise de la dureté en fonction de l'état de la pointe de chargement.

Un indenteur Hysitron a été utilisé pour obtenir les propriétés mécaniques des revêtements. Pour chaque revêtement, des matrices d'indentation 2x5 (dans le sens de l'axe du tube), chacune espacée de 100 μm pour éviter qu'une zone de déformation plastique en affecte une autre, ont été faites au centre du tube pour éviter toute influence de la courbure de l'échantillon (qui correspond à une élévation d'une centaine de nanomètres sur 50 μm). Chaque indentation de la matrice consiste en une trentaine de répétitions de cycles de charge et de décharge. Un cycle est lui-même composé d'une phase de chargement (5 s) jusqu'à un maximum, puis d'une phase de stabilisation (2 s) à charge constante et enfin d'une phase de déchargement (5 s) jusqu'à 20% de la charge maximum appliquée. La charge maximum appliquée augmente à chaque cycle, en commençant par 2 mN pour le premier cycle et en finissant par 250 mN pour le dernier cycle.

Le taux de chargement a été choisi, après plusieurs essais, pour permettre d'avoir assez de mesures pertinentes au centre du tube, où dans certain cas l'épaisseur du revêtement est de l'ordre de 2 μm , et aux bords, où l'épaisseur est de l'ordre de 10 μm . Pour l'analyse subséquente, seules les mesures dépassant 50 nm de profondeur ont été prises en compte afin d'éviter l'influence de la géométrie de la pointe et de minimiser celle de la rugosité de surface.

3.3.2.2 Test de rayure

Dans le but d'étudier l'adhésion des revêtements sur le substrat, il est possible d'employer les tests de micro rayure qui permettent d'en faire rapidement et relativement facilement la mesure. Le principe repose sur le déplacement d'une pointe de diamant à la surface de l'échantillon et soumise à l'application d'une force normale à la surface en constante augmentation [119]. La mesure est faite jusqu'à ce qu'une charge critique (L_c) soit atteinte, ce qui permet d'identifier les modes de déformation et de défaillance du revêtement, dont certains sont classés par ordre décroissant de L_c à la Figure 3.7. L_c est ensuite utilisé comme valeur pour l'adhésion, c'est-à-dire que plus L_c est faible, plus ce sera aussi le cas de l'adhésion.

Selon le standard ISO 65081:1999 [120], la pointe utilisée pour les essais de rayure est à une géométrie de type Rockwell C consistant en un cône avec un angle de 120° et une pointe sphérique de 200 μm de rayon. Le test est ensuite effectué selon le standard européen prEN 1071-3 [121],

recommandant que le taux de chargement soit entre 10 et 100 N/m et que la pointe se déplace à une vitesse de 10 mm/min. Les essais de rayure sont communément employés pour mesurer l'adhésion de revêtements ayant une épaisseur comprise entre 0.1 et 20 μm .

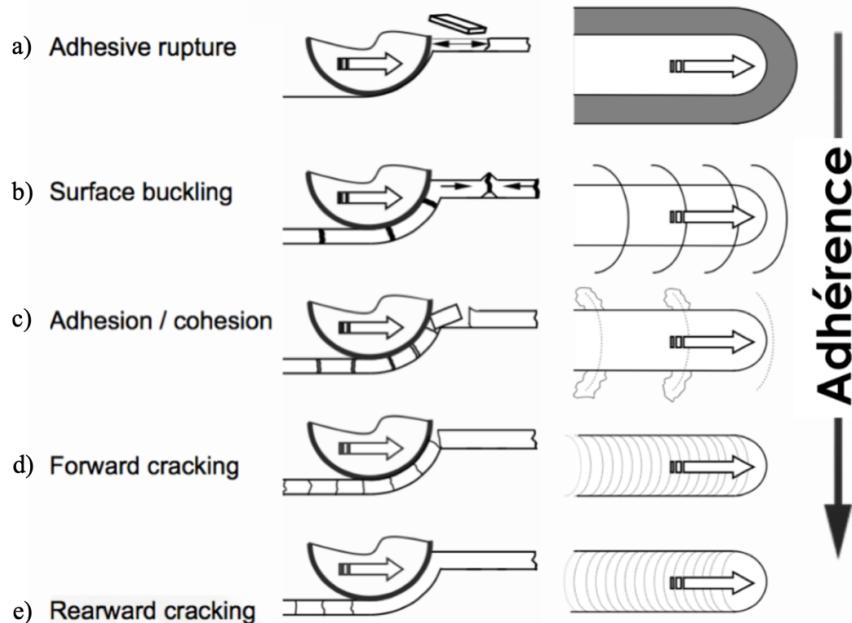


Figure 3.7 Différents types de mécanismes de défaillance en ordre croissant de qualité d'adhérence [119].

Les essais de rayure relèvent des phénomènes de friction et d'usure qui peuvent être décrits par les mécanismes de tribologie macro-mécanique en considérant la distribution de la contrainte et de la déformation dans toute la zone du contact. Le comportement tribologique du contact entre deux surfaces est contrôlé par quatre paramètres principaux: a) le rapport entre la dureté du revêtement et celle du substrat, b) l'épaisseur du revêtement, c) la rugosité de la surface et d) la taille et la dureté des débris potentiellement produits par l'usure des matériaux ou provenant d'une source externe [119].

La dureté du revêtement par rapport à celle du substrat est un paramètre important puisque la réponse du système revêtement/substrat réagira de façon totalement différente. Par exemple, un revêtement mou permet d'agir comme un lubrifiant pour un substrat dur et ainsi réduire l'usure par fissuration de ce dernier. À l'inverse, un revêtement dur permet de réduire l'usure du substrat mou par labourage, comme nous l'avons déjà vu précédemment.

D'autre part, l'épaisseur du revêtement détermine lequel du revêtement ou du substrat va soutenir la majorité de la charge. Par exemple, un revêtement dur épais sur un substrat mou aide à soutenir la charge appliquée et diminue par la même occasion la zone de contact et la friction. Par contre, si le revêtement est mince, alors le substrat se déforme et, sous la contrainte induite, le revêtement risque de se briser.

D'ailleurs, les modes de défaillance lors des essais de rayure des revêtements durs sur des substrats dur ou mou se divisent en trois catégories principales [119]:

- 1) Des fissures dans l'épaisseur du revêtement incluant:
 - a) Des fissures en tension derrière la pointe (Figure 3.7 e)
 - b) Des fissures conformes provoquées par le plissement du revêtement dans le sens de déplacement de la pointe (Figure 3.7 d)
 - c) Des fissures hertzianes de type circulaires
- 2) La fragmentation du revêtement par propagation de fissures latérales (Figure 3.7 c)
- 3) L'écaillage du revêtement incluant:
 - a) L'écaillage par flambement du revêtement en avant de la pointe (Figure 3.7 b)
 - b) L'écaillage par compression autour de la pointe, mais initiée devant (Figure 3.7 a)
 - c) L'écaillage en arrière de la pointe induite par recouvrement élastique.

Ces principaux modes de défaillance sont représentés sur une carte en fonction de la dureté du revêtement et du substrat donnée par la Figure 3.8, en plus du mode de déformation plastique. On peut voir que l'utilisation des essais de rayure pour mesurer l'adhésion des revêtements est utile surtout pour des revêtements durs comparativement au substrat, là où il n'y a pas de déformation plastique en jeu. Plus précisément, il n'y a que les modes de défaillance par fragmentation et par écaillage qui résultent en un détachement du revêtement de la surface du substrat.

Les L_c dépendent non seulement de l'adhésion du revêtement sur le substrat en tant que tel, mais aussi d'autres paramètres intrinsèques, provenant des essais de rayures, et extrinsèques, comme la combinaison des propriétés du système revêtement/substrat que nous avons déjà évoqué précédemment. Parmi les paramètres intrinsèques, la taille de la pointe joue un rôle important dans

la détermination des L_c . En effet, selon un modèle simple de Hertz, la charge critique est donnée par:

$$L_c = K \cdot R^2, \quad (3.7)$$

où R représente le rayon de la pointe et K une constante. On peut se rendre compte de l'influence de la taille de la pointe sur L_c . D'autre part, la taille de la pointe affecte la distribution du champ de contrainte en cisaillement dans le revêtement selon la relation:

$$\sigma = \frac{K \cdot a \cdot H_s}{\sqrt{(R^2 - a^2)}}, \quad (3.8)$$

où a est le rayon du cercle de contact, H_s est la dureté du substrat et K est une constante [119]. L'utilisation de cette équation est valide seulement dans le cadre de l'approximation d'une déformation purement plastique, mais elle permet aussi de se rendre compte de l'effet de la taille de la pointe sur les essais de rayure.

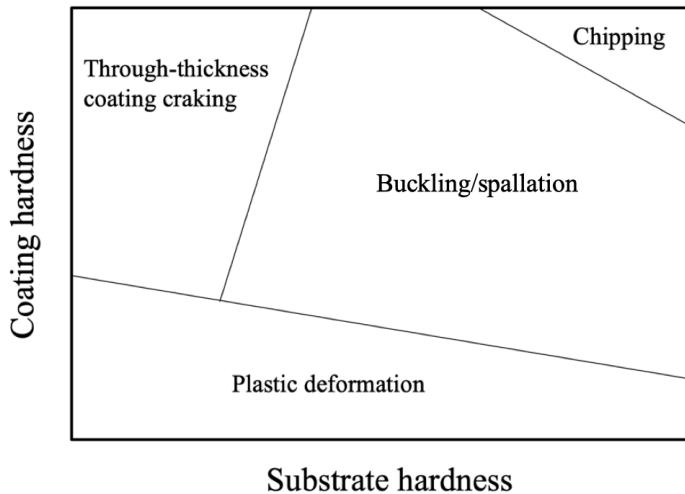


Figure 3.8 Illustration de la carte des modes de défaillances par essais de rayures en fonction de la dureté du revêtement et du substrat [122].

Pour ces mesures nous avons utilisé un appareil Micro-Combi Tester de CSM équipé d'une pointe Rockwell de 100 µm. La charge était progressivement croissante de 0.3 à 15 N, sauf pour l'échantillon de plus grande épaisseur (voir chapitre 6) pour lequel la charge maximale était 30 N. Étant donné l'espace limité qu'offrent les demi-tubes ($L=25$ mm) à cause de la courbure de leur surface, nous avons été obligés de limiter l'espace sur lequel les mesures ont été faites, afin de

pouvoir répéter au moins trois fois les mesures. C'est pour cette raison que la longueur des rayures était fixée à 5 mm. C'est aussi ce qui nous a mené à utiliser une pointe inférieure à 200 µm, pour nous assurer de bien avoir la mesure des différentes Lc.

3.3.3 Chimique

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) est basée sur l'analyse des rayons X générés par l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons permettant l'identification des éléments chimiques élémentaires dans l'échantillon. C'est une technique simple d'utilisation permettant de détecter des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} , avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre [123] et une exactitude de la composition chimique de l'ordre de 10 %.

Le détecteur le plus couramment utilisé est une photodiode de Si dopée au lithium. Quand un rayon X atteint le détecteur, son énergie est absorbée par une série d'ionisations créant ainsi des paires électron-trou. Ces derniers sont collectés par des électrodes et constituent une charge électrique qui est directement proportionnelle à l'énergie du rayon X incident. Le signal est ensuite amplifié, traité par un analyseur et stocké dans un spectre. Cette technique offre la possibilité de mesurer la concentration relative des espèces dans le revêtement et ainsi de connaître sa stœchiométrie. Pour ce faire, nous avons utilisé le même instrument que pour les mesures SEM, mais en prenant cette fois-ci son détecteur Oxford Instruments X-Max.

3.4 Essai d'érosion par particules solides à l'intérieur de cavités cylindriques

Pour tester l'effet de l'impact des microparticules solides dures présentes dans l'environnement sur une surface, nous avons reproduit ces conditions en utilisant un système développé au sein de notre laboratoire de recherche. Tous les détails, concernant entre autres la calibration de la vitesse des particules d'alumine (illustrées au Chapitre 6), ainsi que leurs propriétés, se trouvent dans la référence [124].

Le système de mesure consiste en une unité de sablage, régulant à la fois la vitesse et la quantité des particules projetées, raccordée à une buse, permettant une projection précise du jet de particules, et une chambre de test, typiquement une boîte à gants munie d'un collecteur de poussières industriel. Afin d'évaluer l'érosion dans un tube entier, et pour se rapprocher le plus

possible des conditions d'utilisations réelles, le système du porte-échantillon a été adapté pour soutenir un tube et permettre de choisir l'angle d'incidence de la buse, comme illustré à la Figure 3.9. Il permet également de sélectionner précisément l'angle d'incidence des particules d'alumine.

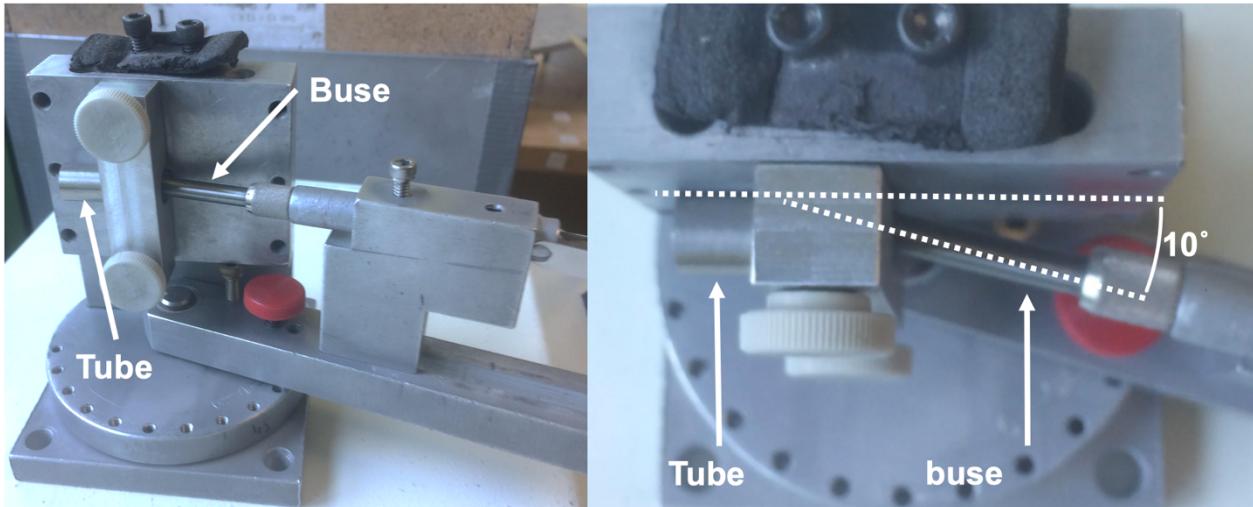


Figure 3.9 Photographie du porte-échantillon pour les essais d'EIPS dans les tubes en vue de côté à gauche et en vue du dessus à droite.

La masse de l'échantillon est mesurée avant et après le test à l'aide d'une microbalance d'une précision de 10^{-5} g, pour mesurer la masse perdue lors de l'érosion. Après les essais, les échantillons ont été nettoyés avec le même protocole que celui utilisé avant que les tubes ne soient insérés dans la chambre de dépôt, assurant qu'il ne restait plus de particules ni de débris potentiels collés à la surface assurant la validité de la pesée. Basée sur la norme ASTM G76 [125], la mesure du taux d'érosion se fait en évaluant la masse de particules projetées et la masse perdue par l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la vitesse des particules était de 60 m/s et l'angle entre la buse et la surface du milieu du tube était fixé à 10° (voir Figure 3.9). Pour éviter que les particules qui rebondissent ne viennent percuter les particules incidentes suivantes, le flux de particules était gardé constant à 0.8 g/min pour un total de 35 g. Toutes les mesures ont été répétées trois fois pour s'assurer de la répétabilité des mesures d'érosion et pour en avoir un échantillon statistique convenable.

La plupart des particules d' Al_2O_3 avaient une dureté de 15 GPa, mais certaines en avaient une proche de 30 GPa ce qui, à toute fin pratique, donne une moyenne de 22 GPa. Leur taille est comprise entre 10 et 100 μm selon une distribution gaussienne centrée autour de 78 μm .

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : HARD TITANIUM NITRIDE COATING DEPOSITION INSIDE NARROW TUBES USING PULSED DC PECVD PROCESSES

A. Kilicaslan, O. Zabeida, E. Bousser, T. Schmitt, J.E. Klemburg-Sapieha,
and L. Martinu*

Department of Engineering Physics, Polytechnique Montreal, Montreal, QC, H3C-3A7 Canada

Submitted in Surface and Coatings Technology

Abstract

In the present work, we studied the fabrication process of hard erosion resistant TiN protective coatings on the inner surfaces of narrow tubes. Initially, while evaluating the growth of DLC and TiN by the CW RF PECVD process, we found that the use of hydrocarbon precursor (DLC) provides uniform film thickness along the tube axis, while the use of the TiCl_4 precursor for TiN leads to a significant thickness nonuniformity of 80 % and large differences between the film properties in the middle of the tube compared to the edges. Following detailed plasma analysis, we demonstrate that the uniformity can be substantially enhanced by applying pulsed-DC PECVD, while uniform (better than 20%) hard TiN films were prepared by low-frequency (5 kHz) pulsed-DC PECVD. The TiN films (about 12 μm thick), systematically studied by SEM, XRD, and nanoindentation, when prepared under optimized conditions, exhibit high hardness and Young's modulus (25 and 225 GPa, respectively) corresponding to the (111) preferred crystallographic orientation and a very low Cl contamination (<3%). The film uniformity has been correlated to that of the discharge light emission intensity along the tube axis, and the microstructural evolution is interpreted in terms of bombarding ions on the inner surface. The pulsed DC PECVD process as well as the TiN coatings, with their hardness of 50-100% higher than the hardness of the erodent particles, are well suited for the protection against solid particle erosion of aerospace, manufacturing, and other critical components with a complex shape of inner surfaces.

*Corresponding author: ludvik.martinu@polymtl.ca

1. Introduction

There is an ever-growing interest in the use of functional coatings to protect surfaces of materials and workpieces against harsh environments such as corrosion, abrasion or solid particle erosion (SPE), making surface engineering solutions a very attractive balance between performance and cost [126]. Specifically, numerous vapor-based fabrication techniques have been developed, namely vacuum deposition methods such as Physical Vapor Deposition (PVD), Chemical Vapor Deposition (CVD), and plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [13], that can be used to achieve high hardness and high wear resistance, while being compatible with substrate materials such as metals, and different substrate shapes. This is increasingly important in the case where there is a need for protective coating solutions for inner surfaces of tubular components, such as oil pipelines [127] or parts of aircraft engines [128]. For example, certain aircraft diffusers are designed to conduct the air to the combustion chamber by means of numerous narrow gas inlets arranged around a circular frame. In such a case, SPE arising from dust particles and volcanic ashes present in the air can result in an increase of the gas inlets diameter [7], leading to back streaming of air into the compressor (also known as the compressor surge), which can give rise to significant aircraft engine damage.

Applications, such as the latter one mentioned above, call for hard, wear- and erosion-resistant coatings prepared by Non-Line-Of-Sight (NLOS) techniques to coat the inner parts of non-linear surfaces as well as cavities. This means that all the surfaces of the substrate to coat are not easily accessible, if not at all, in a direct manner, e.g. by linear projection of sputtered, arc generated or evaporated matter. Appropriate solutions require an adapted or specialized deposition technique. Moreover, to be a good candidate for erosion resistance, coatings must possess hardness significantly higher than the hardness of the particles impacting the surface, as well as a large thickness (preferably 8 μm and more) [129]. Specifically, coatings based on TiN have shown a significant reduction of the compressor blades erosion rate, allowing one to increase the operation life of aircraft engines used in a desert environment increased by an order of magnitude or more [130]. This makes TiN widely accepted by the aerospace security agencies.

In general, PVD techniques are based on the liberation of material from a solid source (the target) through physical reactions (evaporation, sputtering), and the particles travel in a straight way towards the substrate where the coating is grown, making these techniques considered as line of

sight. To make them NLOS, it is necessary to implement additional tools, leading to different approaches that can be divided in two categories: a) moving the target along the surface to be coated, or b) controlling the direction of the material ejected from the target.

In the case of a tubular system to be internally coated, different research groups demonstrated the efficiency of a target inserted inside the tube and moved along the axis while being sputtered by ions [64-69] or volatilized by laser [70, 71]. Other groups inserted a filament to be sputtered inside the tube [71-79], while benefiting from a coaxial configuration. These approaches show limitations for deposition inside narrow cylinders because of the limited space allowed for target insertion. Also, an aircraft engine is made of a multitude of cavities requiring the insertion of the corresponding number of targets which complicates the process design and operation.

Another possibility is to sputter or evaporate the target using high voltages leading to a high ion-to-neutral particle ratio, and to use a magnet and/or a bias on the cylindrical sample to condense the vapor [80-84]. The control of the ejected material direction is limited, and sometimes additional rotation of the sample is required to insure acceptable coating thickness uniformity. The complexity of some components and the limitations mentioned above make these techniques rather difficult to implement in an industrial setting.

In comparison, CVD techniques are based on the dissociation of a gas phase precursor containing suitable elements to complete coating synthesis, and a source of energy to activate the reactions on the inner surface of the substrate [15]. The source of energy can simply be substrate heating for thermal CVD, or the process can be assisted (enhanced) by plasma (PECVD) for precursor activation and gas species excitation, thus reducing the temperature of the process.

When only the substrate is either heated or biased, it becomes the source of energy in the deposition chamber and because it is immersed in a gaseous environment, the chemical reactions are activated on all surfaces in contact, making this deposition technique NLOS in a straightforward way. Successful deposition inside tubes using conventional CVD has been reported [99, 100], but the process generally requires very high temperatures and it usually produces coatings with lower performances compared to other techniques [45]. Deposition by PECVD inside a cylindrical substrate has been performed using different power generator excitation frequencies and various pressure ranges (including atmospheric pressure) [85-90]. Most of the time, depositions were performed using either radio frequency (RF) [131-133] or pulsed DC [91, 134] plasmas. Both

techniques have been reported to be well suited for the deposition inside narrow tubes, but they have mostly been applied for the fabrication of diamond-like carbon (DLC) films.

Pulsed DC processes are increasingly popular amongst the PECVD approaches for film fabrication onto complex shaped substrates [135]. In this context, especially the Plasma Ion Immersion Implantation (PIII) has been explored [101] (complementary to PVD and CVD). This approach can effectively be used to coat the inner part of tubular substrates, mostly with DLC using a bias voltage typically in the kV range [102].

Among the challenges that one faces in the context of NLOS deposition, the most frequent ones are related to the complexity of the substrate geometry and the deposition process itself. The importance of the tube length and diameter, and the pressure on the discharge spatial distribution inside the tube is well known [35]. Depending on the tube aspect ratio, Baba et al. have shown that DLC films deposited on the inner side of tubes can have a non-uniform axial thickness distribution [110], attributed to the problematic gas diffusion inside the tube. They also showed that the difference in DLC coating thickness between the edges and the center of the tube varies depending on the type of precursor when C_2H_2 or CH_4 was used [109]. However, in the same publication, it was concluded that film non-uniformity was because of the high electric field line concentrations at the edges of the tube, rather than the diffusion of the gases inside the tube.

Most of the NLOS techniques described have been exclusively used for the deposition of DLC inside tubes, but they have not been applied for the fabrication of TiN-based hard protective coatings. Moreover, while numerous publications refer to a possibility to deposit TiN inside cavities, including PECVD [67, 71, 78, 79, 81-84, 99, 100, 111, 112], none of them has described the deposition process in detail or has shown the characteristics of TiN films deposited inside narrow tubes.

In the present work, the fabrication process of TiN hard erosion-resistant coatings inside narrow tubes using the PECVD process is investigated. First, we demonstrated that while the Continuous Wave Radio Frequency (CW RF) PECVD method provides relatively good quality DLC films inside tubes with an acceptable uniformity along the tube axis, deposition of TiN leads to a significant non-uniformity of the thickness, microstructure and properties. In response, we explored two deposition approaches using Pulsed Radio Frequency (P-RF) and Pulsed DC (P-DC) deposition, the latter one demonstrating a substantial improvement of uniformity when the pulse

frequency and duty cycle are optimized. Specifically, the second approach led to films with a hardness of around 25 GPa, suitable for providing required SPE resistance.

2. Experimental methods and methodologies

2.1 Coating deposition

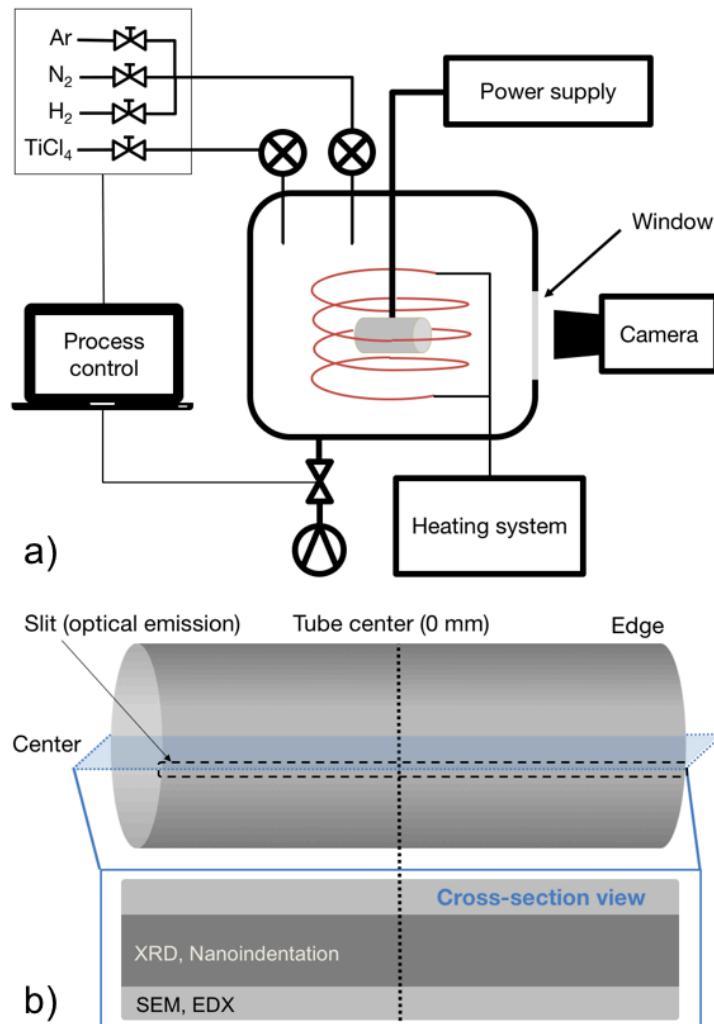


Figure 4.1 Schematic representation of a) the PECVD system used for the deposition inside tubes, and b) the location of measurements.

The coatings were deposited on the inner side of AISI 410 stainless steel (SS410) tubes with an internal diameter of 7 mm and a length of 25 mm, resulting in an aspect ratio (length over the diameter) of 3.6. For comparison, tubes with a length of 16 mm and 10 mm were also used to

evaluate the effect of the aspect ratio (2.3 and 1.4, respectively) on the film thickness and property distributions.

Prior to deposition, the tube inner surface was polished to a mirror-like finish, successively cleaned in a degreasing solution, acetone and isopropanol for 10 min using an ultrasonic bath. Subsequently, the tube was inserted into the deposition chamber while being electrically connected to a power supply, and radiatively heated (by a resistive heating element) to a temperature of 450°C (see Figure 4.1 a).

The deposition chamber was evacuated by a mechanical pump and a diffusion pump to a base pressure below 1.10^{-5} Torr. Before deposition, the substrate surface was sputter-cleaned in an Ar plasma for 10 min at a pressure of 400 mTorr and a bias of -300 V.

In the initial experiments, three different coatings, namely DLC, SiN_{1.3} and TiN, were deposited in a CW RF (13.56 MHz) discharge using appropriate conditions to avoid powder formation (SiN_{1.3}) and assure good adhesion (DLC) (see Table 4.1).

Table 4.1 Deposition conditions for SiN, DLC and TiN coatings using CW RF.

Coating	Gas flow (sccm)						Pressure (mTorr)	Power (W)	Bias (V)	Heating temp. (°C)	Time (min)
	Ar	C ₂ H ₂	SiH ₄	TiCl ₄	N ₂	H ₂					
DLC	150	25	-	-	-	-	200	20	-135	-	10
SiN	150	-	10	-	25	-	130	30	-200	-	30
TiN	75	-	-	10	25	70	350	23	-300	450	180

Since the TiN films showed a significant non-uniformity, unlike the traditionally studied DLC films, we explored two scenarios to improve the TiN uniformity and performance, namely: a) pulsing the RF plasma, and b) using a pulsed DC plasma. The films were deposited at 350 mTorr (see Table 4.2– scenario 1), and at 750 mTorr (see Table 4.3– scenario 2). The gas composition for both scenarios was as follows: Ar = 175 sccm, N₂ = 25 sccm, H₂ = 90 sccm and TiCl₄ = 10 sccm. In both scenarios, the total (average) power was kept constant at 23 W.

Table 4.2. Deposition conditions for TiN coatings using P-RF.

Sample	Frequency (Hz)	Duty cycle (%)	Pulse time "on" (ms)	Pulse time "off" (ms)	Bias (V)
1	200	25	1.25	3.75	-100
2	200	50	2.5	2.5	-170
3	200	75	3.75	1.25	-225
4	44.4	12.5	2.5	20	-80
5	20	5.3	2.5	47.5	-37.5

The RF discharge power was controlled using an Advanced Energy RFX-600 (600 W) power supply in combination with a Seren MC² matching unit for the CW RF mode, while the RF power was pulsed (scenario 1) using a function generator (Hewlett Packard 3314A). In scenario 2, an Advanced Energy Pinnacle Plus power supply (5 kW) was used in the DC and P-DC regimes.

Table 4.3. Deposition conditions for TiN coatings using CW RF, DC and P-DC and associated deposition rates on the edges and in the middle of the tubes.

Sample	Excitation type	Frequency	Duty cycle (%)	Power (W)	Bias (V)	Deposition rate ($\mu\text{m/h}$)	
						Edge	Middle
6	RF	13.56 MHz	-	75	-350	11.5	0
7	DC	-	-	11	-400	8.5	0
8	P-DC	10 kHz	95	11	-300	3	0.5
9	P-DC	5 kHz	97.5	6	-300	2.1	2.5

2.2 Discharge imaging

To evaluate the distribution of light intensity from the plasma inside the tube without perturbing the discharge, a slit about 1 mm wide was made along the tube length (Figure 4.1 b) using a diamond saw. It was then polished to deburr the edges and then cleaned following the same procedure as the one used to prepare the tubes for depositions. The pictures were taken with a camera through the fused silica viewport. Exposure time was manually set for each picture to maximize light intensity without saturation. All the pictures were then analyzed using the profile module in the Gwyddion software to extract the discharge light intensity distribution.

2.3 Coating characterization

Following TiN film deposition, the tubes were cut along the long axis using a high-precision diamond saw, and the edges were polished to provide access to the coating cross-section and to the coating/substrate interface necessary for subsequent characterization.

The film thickness was measured on the sample cross-section by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM7600TFE instrument, and the composition of the coating was assessed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) using an Oxford Instruments X-Max detector. The crystalline structure was evaluated by X-ray diffraction technique (XRD) with a D8 Discover diffractometer (Bruker) in a (θ - 2θ) configuration using Cu radiation in a parallel beam configuration (Goebel mirror). The diffracted peaks were indexed using the ICDD PDF+2 database and the software EVA.

Hardness (H) and reduced Young's modulus (E_r) were measured using a depth-sensing indentation instrument (Hysitron Triboindenter) equipped with a Berkovich diamond pyramidal tip. The load-displacement plots were analyzed using the widely accepted Oliver and Pharr methodology [117]. Prior to testing, the area function of the Berkovich tip was calculated on fused silica. Each coating was probed by a 2x5 indentation matrix with a spacing of 100 μm between individual indentations to avoid the influence of indentation plastic deformations. The measurements were made at the center of the tube. For each indentation of the matrix, a multicycle load was used, consisting of 30 load and unload cycles ranging from 2 mN, for the first cycle, to 250 mN, for the last cycle, with exponential load increase. The multicycle was designed to obtain enough measurements at both low and high loads because of the coating thickness difference between the edges ($\sim 12 \mu\text{m}$) and the middle ($\sim 2 \mu\text{m}$). H and E_r were taken starting at a depth of 50 nm to avoid the influence of the tip geometry and the surface roughness.

3. Results and discussion

3.1 Deposition of coatings using the CW RF discharge

3.1.1 Comparison between DLC, SiN and TiN coatings

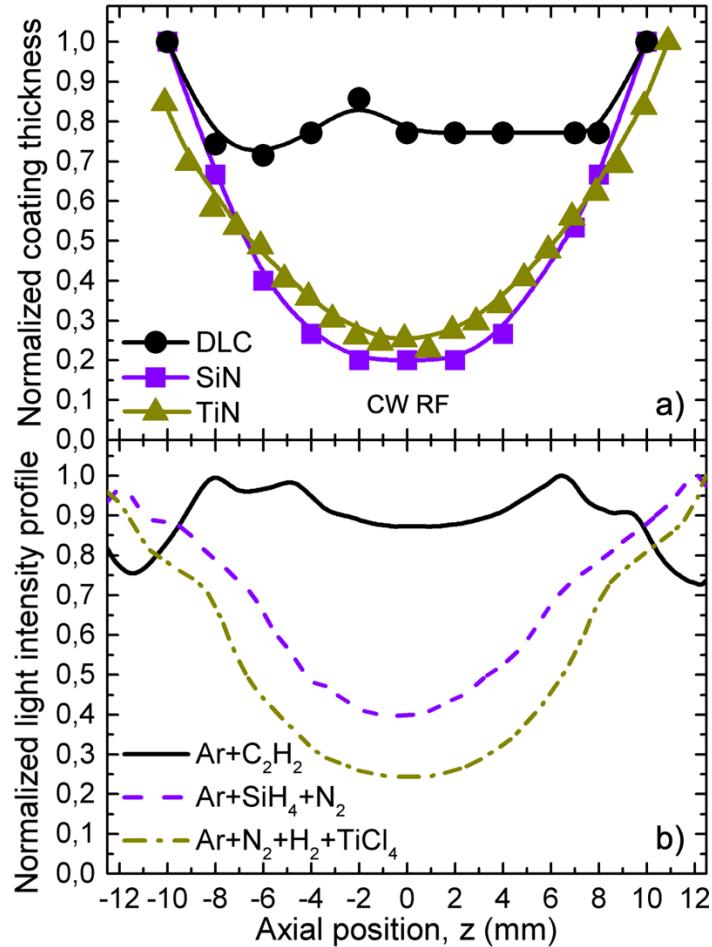


Figure 4.2. Distribution of a) the thickness of DLC, SiN and TiN CW RF PECVD films, and b) the emitted light intensity for corresponding gas mixtures along the tube axis.

In the first set of experiments we compare the uniformity of three types of coatings deposited using the conditions summarized in Table 4.1. The coating thickness profiles along the tube length of the DLC, SiN_{1,3} and TiN coatings deposited in the CW RF plasma are illustrated in Figure 4.2 a) as a function of the tube axial position. Since we initially focused on the uniformity of the coating thickness along the tube axis rather than on the deposition rate, the coating thickness was normalized to be comparable from one condition to another. As expected, based on the available

literature for RF PECVD in a hollow cathode discharge [131] applied inside the tubes, the DLC coating thickness is almost constant along the tube axis. However, both $\text{SiN}_{1.3}$ and TiN coatings exhibit a strong non-uniformity, leading to a thickness difference between the edges and the tube center up to $\sim 80\%$. In the following, an attempt is made to explain the possible reasons of the film non-uniformity observed in TiN films with a goal to explore pathways to improve this shortcoming.

3.1.2. TiN coating deposition by PECVD

The deposition of TiN films by PECVD involves numerous species including the four working gas constituents (i.e., Ar, H_2 , N_2 and TiCl_4) and molecular fragments upon dissociation (H , N , Cl , TiCl_x , $0 < x < 3$), while many of them are ionized or in an excited state.

The occurrence of molecule fragments, ions and excited species is related, respectively, to the dissociation, ionization and excitation energies specific for each specie and reaction path. For example, the dissociation energies of the N-N, H-H and Ti-Cl bonds are, respectively, ~ 10 eV, 4.5 and ~ 5 eV, and the ionization energies of Ar, Ti and N_2 are, respectively, 15.76 eV, ~ 7 eV, and 15.58 eV [136, 137]. All the reactions depend on the plasma density as well as the electron energy distribution function.

In general, the precursor will be preferentially dissociated and will react in the gas phase at high plasma density [e.g., ref 54] or at the substrate surface at low plasma density [e.g., ref. 53], depending on the energetic conditions for the growth of TiN from TiCl_4 by PECVD. The latter process is further assisted by ion bombardment and by the substrate temperature with an important impact on the film microstructure and properties as it will further be discussed below.

Compared to the deposition of DLC from hydrocarbon precursors, the deposition process of TiN from TiCl_4 is more complex and very sensitive to the plasma-bulk and plasma-surface energetic conditions. At low power density, molecular dissociation in the gas phase is restricted, and surface reactions become more important. Specifically, the precursor molecules adsorbed on the heated surface ($400\text{-}450^\circ\text{C}$ in our case) react with H_2 molecules to form HCl , removing the Cl atoms from the surface, while N (from N_2 ions dissociation on the surface) react with Ti (adsorbed on the surface via TiCl_x molecules) to form the TiN film [97].

At low power, the precursor is preferentially dissociated in the gas phase, as its dissociation energy is lower than for N_2 and H_2 . Then, with the increase of the power, the Ti^+ , N_2^+ and Ar^+ ions

originating from the gas phase are attracted by the negative voltage of the substrate surface, leading to the TiN film formation [62]. Finally, at even higher power, all the molecules are dissociated, leading to the formation of TiN directly in the gas phase, which forms the TiN film in contact with the surface [62, 138].

In summary, it is either the adsorption of TiCl_x on the surface or its reactions in the gas phase that preferentially control the growth of the TiN films. However, in both cases, the diffusion of the precursor in the gas phase and its dissociation in plasma are involved. Therefore, a correlation between the growth mode of TiN and the plasma density is considered very important, especially since it can be qualitatively correlated with the light intensity emanating from the plasma region.

3.1.3 Non-uniformity description

In this section, we evaluate if the coating thickness spatial distribution is limited by the lack of time for TiCl_4 to diffuse homogeneously inside the tube or by plasma density distribution. For example, according to Ohgoe et al. [131] who used Ar/CH₄ to deposit DLC, the plasma electron density ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) and temperature ($\sim 10 \text{ eV}$) axial uniformity are correlated to the coating thickness axial distribution.

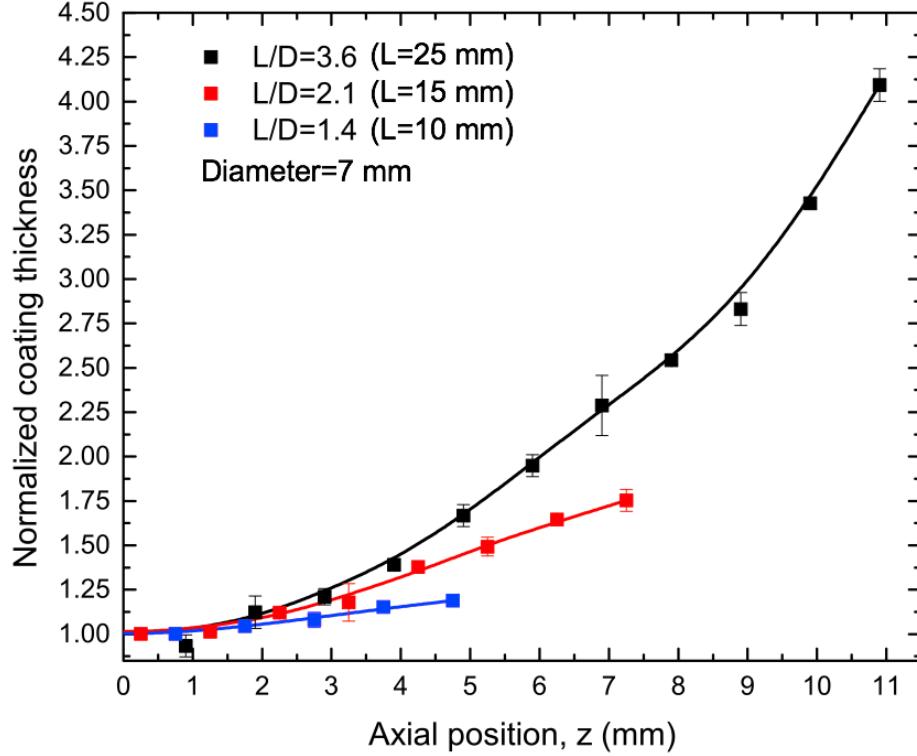


Figure 4.3. Normalized TiN coating thickness deposited by CW RF along half of the tube axis for three different tube lengths (and the corresponding length/diameter ratios).

In our case, the variation in the film thickness along the tube axis of the three coatings correlates very well with the profile of the total light intensity emitted from the discharge (Figure 4.2 b). While the intensity profile for the discharge with the organic precursor (C_2H_2) is relatively constant, a substantially lower intensity is found at the tube center when inorganic precursors such as SiH_4 and $TiCl_4$ are used. This also pertains to the situation when the tube's aspect ratio is changed as illustrated in Figure 4.3. Here, the differences in coating thickness between the edge and the tube center decrease from a factor of 4.0 to a factor 1.2 with the decrease of the tube length (and of the aspect ratio). In the rest of this study, our results pertain to a tube length of 25 mm.

The observations described above are consistent with a modeling study by Mihailova *et al.* [44] who have shown that for a tube aspect ratio of 5, a simple Ar/He discharge is uniform along the tube axis. Above this ratio, the discharge light intensity decreases from the edges towards the middle of the tube, while below this ratio, the opposite happens, i.e., the intensity is maximum in the middle of the tube. The same features were observed when either the diameter was kept constant and the length varied, or the other way around [139]. This has been attributed to the characteristic

feature of a hollow cathode: electron and ion fluxes differ in both the magnitude and the directions, in contrary to planar electrodes where electron and ion diffusion paths are parallel and perpendicular to the electrode surface. The electrons emitted from the hollow cathode travel radially and diffuse axially to the anode when they have lost most of their energy, while the ions travel only radially. An axial electric field appears to evacuate or slow down the loss of electrons towards the anode and ensure the continuity of the electron and ion fluxes. Therefore, the shape of the discharge density distribution along the tube axis changes accordingly.

Electron density between 10^9 and 10^{10} cm $^{-3}$ and electron temperature between 1 and 3 eV for RF power below 100 W in a H₂/C₂H₂ plasma have been reported [140]. In comparison, the TiCl₄ molecules are well known to be electronegative species, with an electron affinity of 2.8 eV, and are the source of the Cl atoms in the discharge, via dissociation processes, which have an electron affinity of 3.4 eV [141]. Although the authors used a P-DC power supply, Beer *et al.* [142] have measured a decrease of the electron density from around $1.5 \cdot 10^9$ cm $^{-3}$ to $2.5 \cdot 10^8$ cm $^{-3}$ with the addition of TiCl₄ in the Ar/H₂/N₂ discharge, followed by an increase of the Cl⁻ density over the electron density by a factor between 10 to 100. They also reported that the electron energy distribution function is Maxwellian with a temperature of 0.2 eV, and that it is independent of the presence of TiCl₄.

3.1.4 Strategies to obtain uniform coating thickness

Since we obtained a good correlation between the film thickness distribution for different tube aspect ratios and the discharge light intensity profile, we conclude that the film growth process and the film characteristics are well related to the discharge spatial distribution. Then, our second assumption is the presence of an axial electric field which affects the coating thickness distribution in our case.

To optimize the process and obtain a uniform thickness and property distribution along the tube axis, one needs to identify the main parameters controlling the deposition inside the tube. Here we consider two possibilities: (i) Precursor diffusion inside the tube and its effect on the gas phase reactions, and (ii) discharge density spatial distribution.

Based on the above results and hypotheses, in the following sections we explore two scenarios to improve the uniformity of the TiN layers along the tube axis by applying: a) a pulsed RF plasma

to allow time for precursor diffusion, and b) pulsed DC plasma excitation to change the discharge dynamics, i.e, the way the power is dissipated in the discharge.

3.2 Deposition of TiN coatings using P-RF discharges

In this section, we explore scenario 1 mentioned above. Specifically, Figure 4.4 presents a comparison of normalized coating thickness (measured by SEM) for TiN films deposited using CW RF (Figure 4.4 a) and P-RF (Figure 4.4 b and c) PECVD. To investigate the influence of the P-RF frequency and the plasma “off” time on the axial thickness distribution, two series of experiments were performed. In the first series, both times “on” and “off” were varied, with duty cycles of 75%, 50% and 25%, to keep the pulse frequency constant at $f=200$ Hz (Figure 4.4 b). The frequency was set to ensure a deposition rate on the edges (respectively $3.3 \mu\text{m}/\text{h}$, $2 \mu\text{m}/\text{h}$ and $1.6 \mu\text{m}/\text{h}$), close to that of the CW RF discharge ($4 \mu\text{m}/\text{h}$). In the second series, the plasma “on” time was adjusted to a value of 2.5 ms, while the plasma “off” time was set to 20 ms and 47.5 ms, corresponding to a frequency of 44.4 Hz and 20 Hz, respectively (Figure 4.4 c). Since the average power was kept constant at 23 W (the same as the CW RF), the mean bias voltage decreased with the increase of the time “off”. Note that in the first set of experiments, the power is delivered during the same period of the pulse oscillation (5 ms), while in the second set, the power is delivered during the same time “on” (2.5 ms).

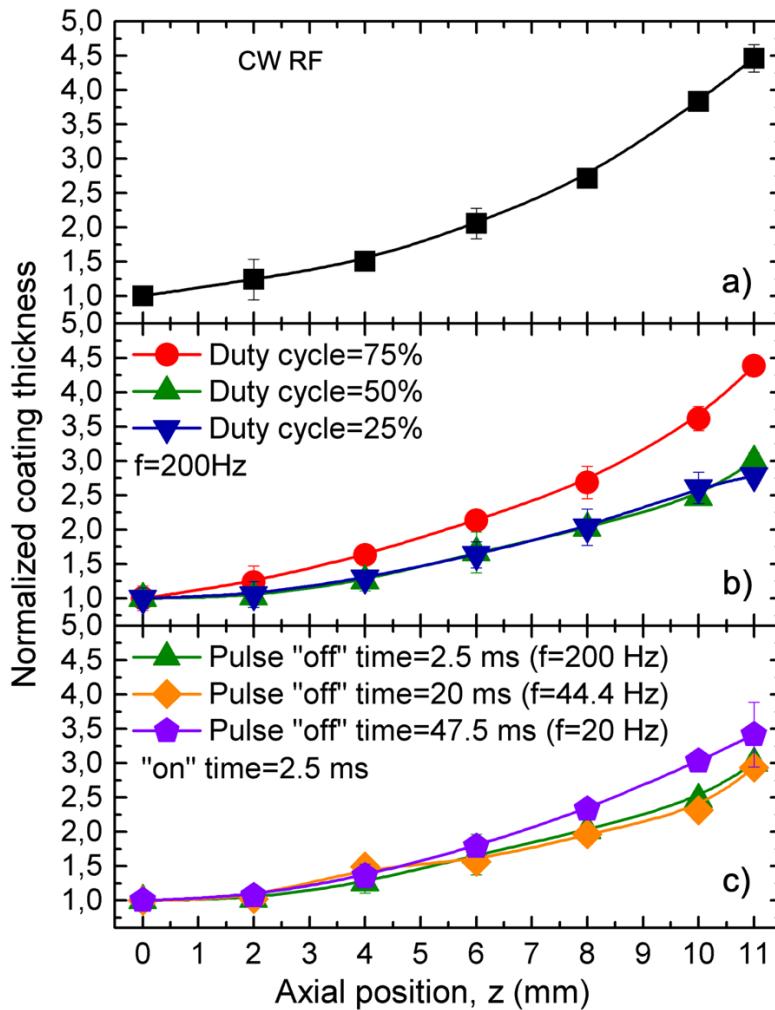


Figure 4.4. Normalized TiN coating thickness deposited by a) CW RF, b) P-RF as a function of power duty cycle at $f = 200\text{ Hz}$, and c) P-RF as a function of pulse frequency with plasma “on” time=2.5 ms.

As indicated by the normalized thickness profile in Figure 4.4 a) for the TiN film deposited in the CW RF discharge, the value at the edges is 4.5 times higher than in the middle of the tube. The profile obtained for P-RF depositions (Figure 4.4 b) with a duty cycle of 75% exhibits approximately the same non-uniformity factor of 4.5 between the edges and the middle of the tube, while it decreases to 3 for P-RF with duty cycles of 50% and 25%.

This factor remains the same even if the pulse “off” time is increased to 20 ms (Figure 4.4 c), and it slightly increases to 3.5 for the plasma “off” time of 47.5 ms. The residence time of a TiCl_4 molecule to travel through the whole tube is estimated to be less than 1 ms, which is lower than the

“off” time used in P-RF. Finally, for all coating thickness profiles presented in Figure 4.4, the shape of the curves does not change with either the pulse duty cycle or the frequency. In summary, the coating thickness axial non-uniformity remains almost the same and is independent of the plasma “off” time either a fixed or a varied frequency, and it also remains the same for P-RF with a duty cycle of 75% in comparison with the CW RF discharge.

The results presented here are different from the results found in the literature for the discharges with hydrocarbon precursors. Indeed, Matsui et al [86] have shown an improvement of the DLC coating thickness uniformity along the axial direction inside tubes (from 65% to 86%) by optimizing the pulse time “on” and “off”. They attributed the improvement to the match between the pulse time and the time it takes to replenish the gas with the precursor. In the case of TiN coatings produced by CW RF and P-RF studied here, the coating thickness profile non-uniformity remains constant, no matter the time “off” in the range tested. This time “off” was meant to provide sufficient duration for the precursor molecules to diffuse inside the tube and help to establish a uniform precursor distribution, possibly leading to a uniform coating thickness profile. Evidently, the diffusion of TiCl_4 in the gas phase is not the main mechanism involved in the lack of uniformity as observed in our work because considering the residence time of the molecule being at least 10 times lower than the pulse “off” time. Interestingly, the minimum time “on” used is 1.25 ms which is $1.7 \cdot 10^4$ times the period of RF oscillations. Even under such conditions, the discharge has sufficient time to reach a steady state. Essentially, the time during the P-RF discharge is “on” can be regarded as the CW RF discharge turned “on” for such period. In other words, the effect of the P-RF is the same as the CW-RF, the only difference is the time the discharge is effectively used, per the decrease of the deposition rate.

3.3 Deposition of TiN coatings using P-DC discharges

3.3.1 Comparison between DC, CW RF and P-DC for the TiN coating deposition

According to scenario 2, in this section we performed depositions using pulsed DC plasma excitation with frequencies of 5 and 10 kHz and a reverse time fixed at 5 μs . We compared the process, as well as the film performance, with the DC and CW RF discharges (see Table 4.3).

The main difference between the DC and RF discharges come from the higher mobility of the electron compared to the ions due to the difference of their mass ($m_i \approx 1000m_e$). In the case of DC,

both ions and electrons follow the continuous electric field. However, as the frequency of the electric field increases, the ions have less time to complete an oscillation within a half cycle, and in the RF range, only the electrons follow the oscillations completely (the so-called mobility-controlled discharge). These oscillations of the electrons create sheaths near each electrode of net positive charge when averaged over an oscillation of the RF signal, resulting in an excess of the positive charge in the system and a strong time-average electric field within each sheath directed towards the electrodes. The ions are accelerated by these sheath fields, while responding only to the time-average RF electric field.

During the experiments under the scenario 2, the bias was kept constant for both P-DC frequencies, and the bias during the DC discharge was set to a minimum to sustain the discharge, per the Paschen law that indicates the breakdown voltage of a discharge as a function of pressure and the distance between the electrodes. Because the energy of the electric field is more efficiently transferred to the electrons in RF (due to additional stochastic eating), the discharge breakdown can occur at a lower pressure compared to DC discharge. However, we have chosen to perform the depositions in the CW RF discharge at the same pressure as with the DC and P-DC discharges, in order to obtain the comparable deposition conditions.

Interestingly, high deposition rate has been obtained at the tube edges for both CW RF and DC discharges, but no deposition at all in the middle of the tube for the latter case. In the P-DC mode, however, with a frequency of 10 kHz, deposition occurs in the middle of the tube, but the deposition rate was reduced by a factor of 6 compared to the edges. Finally, we obtained an almost uniform coating thickness distribution at 5 kHz. In fact, the deposition rate has been found to be even slightly higher in the middle than at the edges. The thickness profile along the tube follows the same trend as the discharge light intensity profile, presented at the top of Figure 4.5 b) and discussed in more detail in the next section. Under these conditions, the profile is exempt of the typical drop of light intensity in the middle of the tube.

3.3.2 Advantages of using P-DC for the deposition of TiN inside tubes

In general, the reaction of active N with Ti is the main limiting factor that determines the deposition rate of TiN by PECVD [143] so it is expected to scale up with a power. However, a reverse effect is observed at powers higher than 40 W under the conditions studied by the authors, which has been attributed to a high flux of ions impinging at the surface, limiting the film growth by re-

sputtering effects [144]. Consequently, depending on the power density and the range of energy and flux of ions during the PECVD process, deposition and sputtering can occur in competition.

This can explain the absence of coating in the middle of the tube in the case of DC and CW RF depositions at high bias voltage values which does not occur at a lower bias voltage in the P-DC mode at 5 kHz. This is in agreement with the work of Corbella et al. [145] who prepared DLC coatings by CW RF and P-DC (100 kHz) as a means of comparison, using the same deposition parameters and systems. For a similar power around 15 W, the electron density of the RF discharge was $1.5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ compared to $20 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ for the P-DC discharge.

In the conclusion of this section, we note that the low frequency-high duty cycle P-DC PECVD appears to be effective for the fabrication of uniform TiN coatings inside narrow tubes.

This comes in line with the work of Freller et al. [63] compared the deposition of TiN by CW RF, DC and P-DC on 3D substrates. They have found that P-DC gave the best coating uniformity on three-dimensional parts compared to the other frequency, which they attributed to the capacity of this type of discharge to be ignited in small apertures.

P-DC offers additional advantages compared to DC by avoiding arcing and a better control of the power. In fact, with the decrease of the power, the coating thickness distribution becomes more uniform. This can also be attributed to the uniform spatial distribution of the discharge, as seen at the top of Figure 4.5 b). In fact, the power necessary to obtain a discharge without the drop of intensity in the middle of the tube is lower in the case of P-DC discharges than in the case of the CW RF discharge.

3.4 Coating thickness, chemical composition and mechanical properties

Figure 4.5 summarizes the distribution of the coating properties along the tube axis for TiN films prepared using CW RF (Figure 4.5 a) and P-DC (5kHz) (Figure 4.5 b). Specifically, it shows the coating thickness measured by SEM (with an illustration given in Figure 4.6), the coating composition in terms of the N/Ti and Cl/Ti stoichiometric ratios obtained by EDX, and the film hardness and reduced Young's modulus assessed by nanoindentation.

In the case of CW RF (Figure 4.5 a), all film characteristics exhibit a significant non-uniformity. The Cl/Ti ratio exhibits an increase of about 80%, from 2% at the edges to 10% in the middle of the tube. In a similar fashion the coating thickness (80%) and the discharge light intensity (75%)

decrease significantly towards the tube center. The hardness decreases from 28 GPa at the edges to 15 GPa in the middle (47 %), while only the N/Ti ratio, close to 0.9, and the Young's modulus, with a value of around 250 GPa, does not exhibit an important drop in the middle of the tube.

In the case of P-DC (5 kHz) (Figure 4.5 b), the coating properties present a much-enhanced uniformity: the coating thickness slightly rises from 12.5 μm at the edge to 15 μm in the middle of the tube (17%), the N/Ti ratio is close to stoichiometry, and the Cl/Ti ratio remains below 0.05. The coating hardness is close to 25 GPa, and the Young's modulus remains around 225 GPa. All the coating properties seem to follow, once again, the discharge light intensity which is more uniform than in the CW RF mode.

If we consider that the discharge light emission in the visible is determined by both particle energy state and plasma density, then it can be ascribed to electronic transitions of active species (e.g., N_2^+ , N_2^* , Ar^+ , Ar^*). The discharge light intensity therefore indicates the local plasma density (related to the discharge power density) as well as the active species spatial distribution. Consequently, a uniform discharge light intensity profile inside the tube is expected to indicate a uniform distribution of the active species.

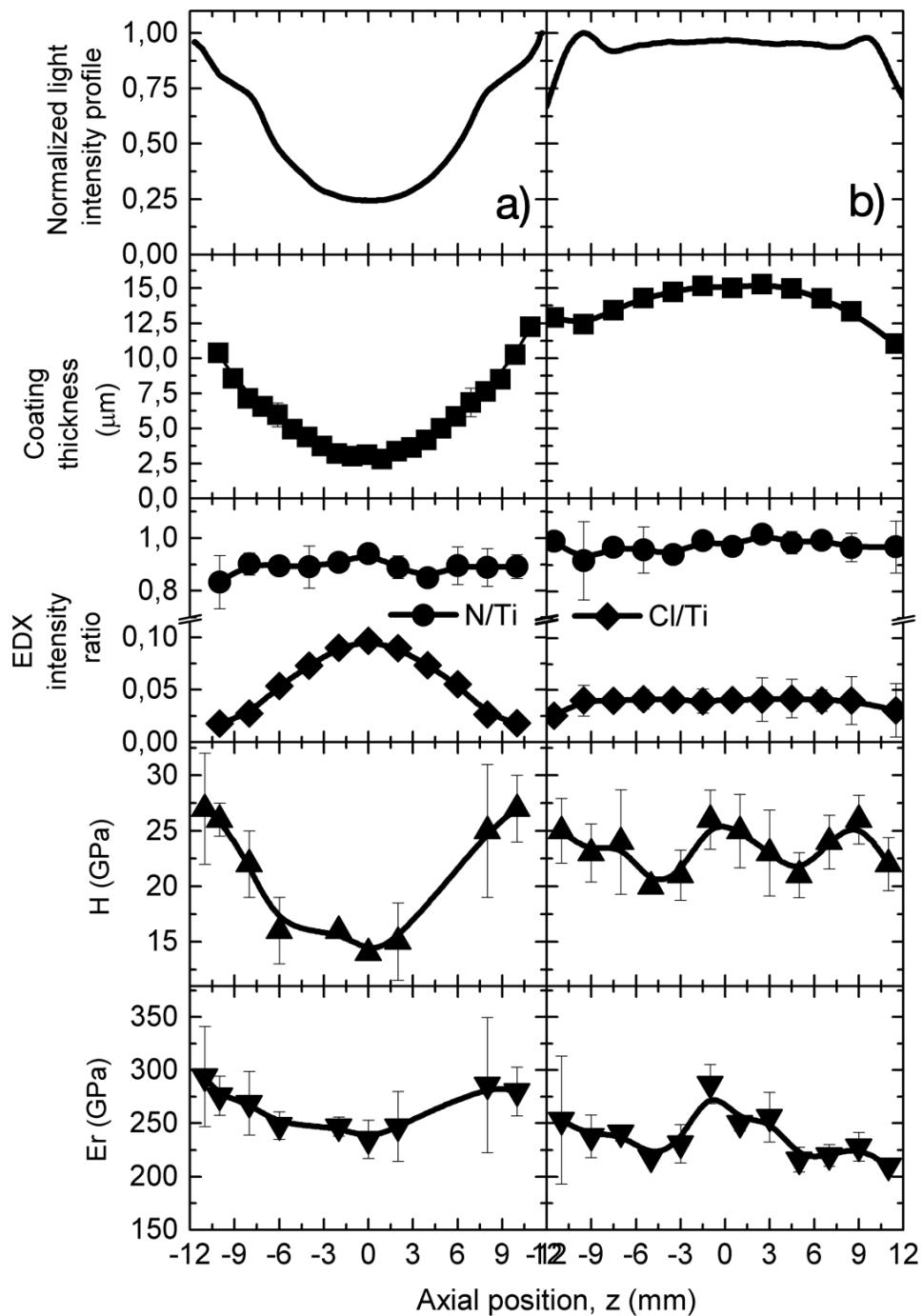


Figure 4.5. TiN coating properties as a function of the position within the tube axis for coatings deposited by a) CW RF and b) P-DC (5 kHz).

As described above, reactions of the N-containing species with the TiCl_x lead to the formation of the TiN film; therefore, it is reasonable to assume that the film thickness profile along the tube follows the discharge spatial distribution indicated by the light intensity. However, to obtain a more

detailed and quantitative insight in the process, further discharge diagnostic measurements are necessary that is a subject of our future investigations.

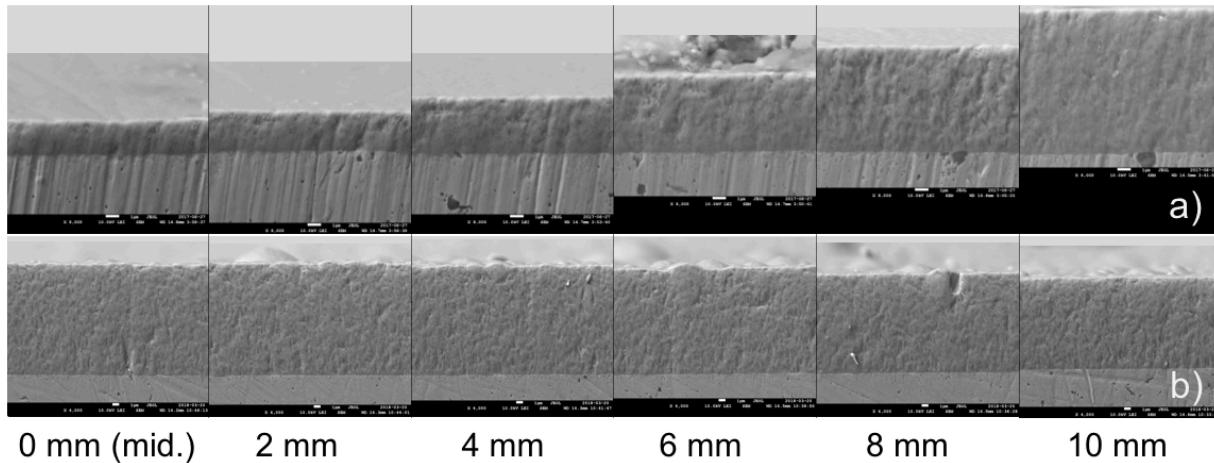


Figure 4.6. SEM cross-sections of the TiN coatings deposited inside the tube by a) CW RF and b) P-DC (5 kHz) illustrated along half of the tube length.

The removal of Cl atoms from the growth species as well as from the film by ion bombardment gives rise to enhanced mechanical properties. In fact, it is known that the hardness and Young's modulus increase with decreasing the Cl content [50]. It has been shown that at a chlorine content higher than 3%, the solubility limit of chlorine in the TiN lattice is exceeded, and the Cl atoms segregate at the grain boundaries. The increase of the Cl content results in a relaxation of the biaxial compressive stress which deteriorates the mechanical performance of the TiN films.

Overall, our results are comparable with the typical values of H, comprised between 20 and 30 GPa, and E_r, comprised between 200 and 350 GPa, for TiN coatings deposited by PECVD [26, 146, 147] on flat substrates. This is the first attempt for TiN deposition inside narrow tubes of such dimensions, and the conditions can still be optimized. Nevertheless, the coating hardness is already high enough to help drastically reduce the erosion rate of the surface according to [148]. In fact, the protective coating should possess a hardness higher than that of the impinging particles in order to be a good candidate for erosion resistance. If we consider the typical hard alumina particles used for erosion resistance tests, with a hardness of 20 GPa, the higher hardness of the TiN coating, deposited with the process described in this paper, makes it attractive for the protection against the SPE.

3.5 Coating microstructure

Microstructure of the TiN films deposited inside the tubes were evaluated by SEM and other complementary techniques. Micrographs of the cross-sections of films prepared using the CW RF and P-DC (5 kHz) modes taken along the tube axis are presented in Figure 4.7 a) and b) respectively. The TiN coating exhibits a dense microstructure with no visible columns, typical for high bias deposition [149], generally in contrast to other PECVD-deposited TiN films deposited at significantly lower ion-bombardment energetic conditions (<120 V) [150, 151]. In addition, for both modes of fabrication, the film density appears uniform along the thickness, indicating high homogeneity and no significant microstructural evolution.

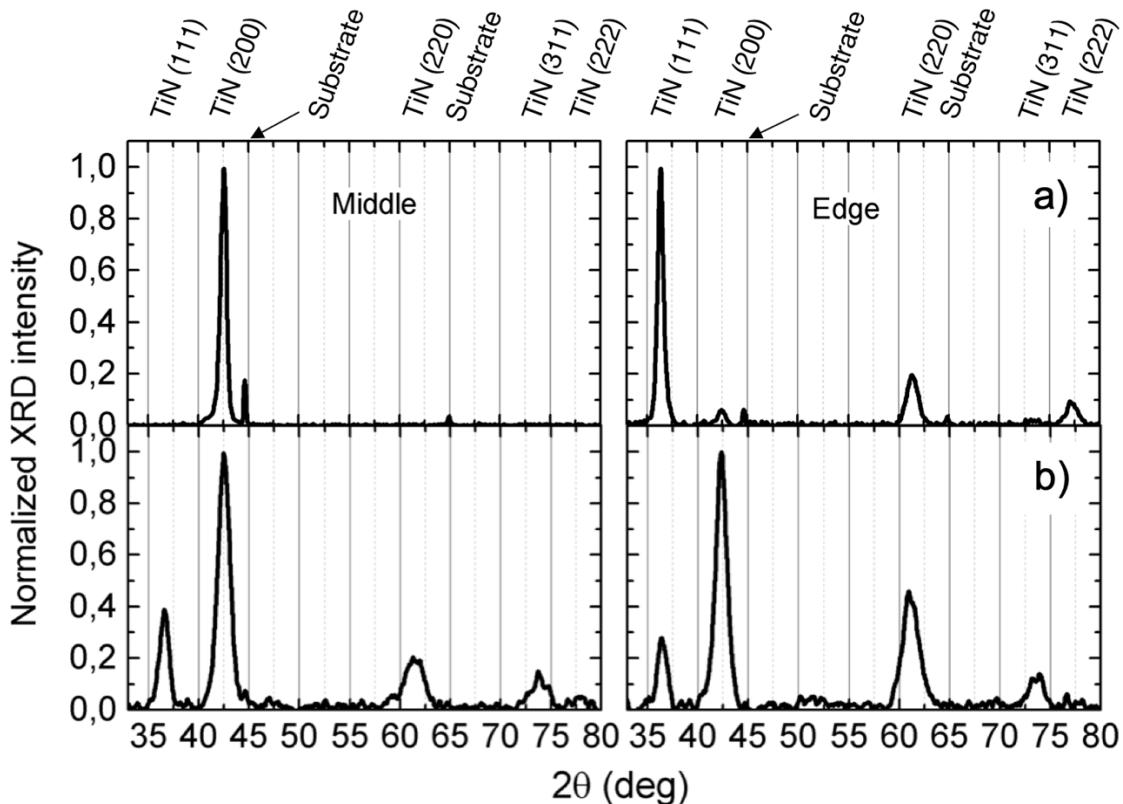


Figure 4.7. XRD diffraction patterns along the tube axis of the TiN films deposited by: a) CW RF discharge; b) P-DC (5 kHz).

XRD patterns of TiN films, obtained with the ICDD PDF 01-071-0299 for Ti-N0.9 Osbornite, originating from the center and from the edge of the tube for films deposited by CW RF and P-DC

at 5 kHz are presented in Figure 4.7 a) and b). All the films have a NaCl-like microstructure all along the tube.

TiN films deposited in the CW RF mode (Figure 4.7 a) exhibit (200) preferential orientation in the center, while (111) orientation is observed at the edges, with small contributions from the (220) and (200) orientations. Peaks from the substrate are also present, and their intensity decreases from the middle to the edges due to an increasing thickness from around 2 μm to 12 μm .

In comparison, the TiN coating deposited in the P-DC mode (Figure 4.7 b) exhibits an XRD pattern dominated by the (200) orientation, with contributions from the (111), (220) and (311) orientations.

For both CW RF and P-DC discharges, the polycrystalline structure of the films follows the same spatial evolution as the film properties. This is expected since the film structure is well known to be sensitive, among other effects, to ion bombardment, to film thickness and to impurity concentration (chlorine in our case). All these parameters influence the internal stress of the film and the film growth mechanisms, and our results agree well with others published works. Oh et al. [152], in a study of TiN coatings deposited by PECVD and PVD, have shown that the films preferred orientation can be changed from (200) to (111) by either increasing the discharge power and/or the film thickness; in their work, this transition has been observed at a critical thickness of around 2 μm . Ideka et al. [153] have demonstrated that TiN films deposited by PECVD under surface bombardment by low-energy particles (~ 10 eV), and/or prepared at low deposition rate, exhibit a (200) preferred orientation, while TiN films with (111) and (220) preferred orientations are obtained at higher bias voltages (200-400 V). The transition is attributed to a competition between lowering the surface energy, dominant at small thickness and low bombarding particle energy, and the strain energy, dominant above the critical thickness and/or at high bombarding particle energy. Kawata et al. [154] have shown an increase of the (111) peak intensity over the (200) peak intensity with the decrease of the Cl content, without however, providing any explanation.

Although, it is difficult to discriminate which parameter affects most the microstructural characteristics, the results presented in this section are an additional evidence that it is the discharge kinetics that is responsible for the properties of films inside the tube rather than the precursor diffusion.

4. Conclusion

In the present work, we studied deposition of TiN coatings inside narrow SS410 tubes using PECVD while employing the TiCl_4 precursor. Although DLC films are uniform along the tube axis as expected from the literature, we have shown that PECVD operated in a CW RF discharge with TiCl_4 leads to a significant non-uniformity of the TiN films thickness, microstructure, composition and properties along the tube axis. To remedy this shortcoming, we investigated two pulsed PECVD scenarios, namely P-RF and P-DC plasmas. Particularly the latter one, using a pulse frequency of 5 kHz, led to a significant improvement of the uniformity of the film characteristics along the tube axis with about 20% variations. Under optimized conditions, the deposition process at a rate of 2.1-2.5 $\mu\text{m/h}$ provided stoichiometric TiN films ($\text{N}/\text{Ti} = 1$) with a low Cl concentration ($\text{Cl}/\text{Ti} < 0.05$) and with a high hardness of 25 GPa and a high Young's modulus of 225 GPa, hence suitable for SPE protection.

By analyzing the process, we concluded that the gas diffusion inside the tube is not a limiting factor in the coating uniformity. It was found that the solution to produce uniform TiN coating inside narrow tubes is to use of the P-DC mode at both low frequency and low power, which gives rise to a uniform discharge spatial distribution. However, more plasma diagnostics work is still needed to confirm the mechanisms at the origin of the impact of discharge kinetics and spatial distribution on the TiN coating thickness distribution and properties inside narrow tubes by PECVD.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through the NSERC Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (grant IRCPJ 433808-11). The authors wish to thank Mr. Francis Turcot and Mr. Sébastien Chénard for their expert technical assistance, and Mr. Joel Larose and Dr. Elvi Dalgaard (Pratt & Whitney Canada) for fruitful discussions.

Le présent article a été soumis dans la revue Surface and Coatings Technology (Kilicaslan A., Bousser E.; Zabeida, O.; Schmitt, T.; Klemburg-Sapieha, J.E.; Martinu, L., "Hard titanium nitride coating deposition inside narrow tubes using pulsed DC PECVD processes", Surface and Coatings

Technology, 2019). Le premier auteur s'est chargé de faire la plupart des mesures, de traiter les données et de les mettre en forme pour leur publication et de rédiger la première version de l'article. Tous les auteurs ont participé à l'établissement du plan de l'article et des révisions jusqu'à sa forme finale. E. Bousser a aidé aux mesures de nano-indentation et T.Schmitt s'est chargé de faire les mesures MEB, EDX et DRX.

**CHAPITRE 5 ARTICLE 2 : SPATIAL DISTRIBUTION OF PULSED
DISCHARGES INSIDE NARROW HOLLOW CATHODE TUBES DURING PECVD
OF HARD TIN COATINGS**

A. Kilicaslan, O. Zabeida and L. Martinu*

Department of Engineering Physics, Polytechnique Montreal, Montreal, QC, H3C 3A7 Canada

Submitted in Journal of Physics D: Applied Physics

Abstract

This work follows our previous study on the deposition of hard erosion resistant TiN protective coatings on the inner surfaces of narrow tubes. Uniform coatings were fabricated using P-DC at low frequency and low power, but the link between the spatial distribution of the discharge and the coating properties needed to be refined. Using optical emission diagnostics as well as electrical measurements, the discharge light emission intensity distribution of P-DC at 5, 25 and 50 kHz was studied as a function of the discharge voltage. All the results were compared to the DC discharge. Optical emission spectroscopy measurements indicated the presence of N_2^+ , H_α , H_β , and Ar as the main excited species in the discharge in deposition conditions leading to high-quality TiN coatings. The discharge light intensity images have indicated that the discharge profile switches from concave to convex in the voltage region between -260 and -320 V, where the most uniform discharge and film have been achieved. Using electrical and optical measurements, the transition to a convex profile was estimated to occur at a plasma density of around 10^{12} cm^{-3} , which corresponds to a value at which the discharge sustained inside the cylindrical cavity (tube) transforms to the so-called "Hollow-Cathode-Discharge" (HCD) regime. Our findings led a conclusion that the confinement of the discharge inside the tube (given by the electron density) has a strong influence on the discharge spatial distribution and hence the uniformity of the coating characteristics.

*Corresponding author: ludvik.martinu@polymtl.ca

1. Introduction

There is a growing demand for protective coatings on complex shape workpieces. For example, pipelines require protection against corrosion [1] in the context of oil transportation, and even more complex systems, such as aircraft engines, need to be protected against erosion [2] when used in aerospace applications. Specifically, it was shown that TiN and related hard coatings help to reduce the solid particle erosion (SPE) rate of engine components, such as engine compressor blades, whereby increasing the operation life time of the aircraft in harsh environments (for a review, see [3]). Various other components of the engine need to be protected as well, including the diffuser. The latter one consists of a circular piece containing of many narrow gas inlets; subjecting the compressor surge under SPE [4] can result in fatal interruption of the aircraft engine that would require its replacement.

For applications involving harsh environments, there is a need to develop protective coatings that can be fabricated by a Non-Line-Of-Sight (NLOS) technique to cover the inner part of the hollow object such as the narrow gas inlets. For research and development purposes, such inlets can be represented by narrow tubes with a relatively high aspect ratio (length over the inner diameter). The Chemical Vapor Deposition (CVD) technique is well known for its NLOS capabilities, but it generally requires very high temperatures ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) [5]. The substrate temperature can be lowered by simultaneously applying plasma to initiate and stimulate gas phase and surface chemical reactions such as in the Plasma Enhanced CVD (PECVD) method [6, 7].

Specifically, PECVD has been applied for coating fabrication inside tubes, and the processes in the hollow cathode discharges (HCDs) have recently been reviewed [8]. Such approaches have primarily been applied for coating inner tube surfaces by corrosion-resistant films based on diamond-like carbon [9-11]. However, fabricating other protective coatings, e.g., ceramics, can generally result in significant non-uniformity [12]. From this point of view, improved understanding of the HCD axial distribution has recently been described in the work by Mihailova et al [13]: The authors observed that for high tube aspect ratios, the DC Ar-He plasma is principally located at the tube edges, while the plasma density divides the discharge zone into two separate regions with no (or little) interaction between them. They have shown, both experimentally and numerically, that these two plasma regions can merge to form one homogeneously distributed plasma along the axis if the tube aspect ratio is decreased below 5.

The results of their model of the spatial distribution of the electron density as well as of the plasma potential as a function of the hollow cathode axis position show that a high voltage drop occurs from the middle to the edges to slow down diffusion of the slow electrons through the apertures to maintain the axial current to the anodes. The opposite drop of voltage happens if the slow electrons created inside the hollow cathode are too numerous and need to be evacuated.

In our previous work [12], we reported the PECVD of TiN coating inside narrow tubes using a gas environment composed of Ar, H₂, N₂ and TiCl₄ mixtures and with different plasma excitation frequencies. We have shown that in the case of CW RF and DC discharges, the high cathode power/voltage comes in pairs with high coating re-sputtering rates in the middle of the tube. On the contrary, low frequency pulsed DC (P-DC) and low power/voltage have been identified as appropriate deposition conditions to obtain a uniform TiN coating thickness distribution along the tube axis. We also observed that the discharge total light intensity profile along the tube axis corresponds to the coating thickness distribution, suggesting that both might be connected, but in a very non-straightforward way. In fact, at a discharge voltage higher than a specific value (e.g., -350 V), the coating thickness and other properties presented a dip in the middle of the tube even if this was not the case for the light intensity.

The goal of the present work is to explore the mechanisms responsible for the discharge spatial distribution, with the aim to better control the discharge uniformity along the tube axis and hence the uniformity of TiN coatings and of their properties. We employ Optical Emission Spectroscopy (OES) measurements to identify the main discharge species. In addition, analysis of the discharge optical images acquired with specific optical band pass filters in different wavelength ranges has been applied to follow the spatial distribution of different species. We particularly focused on P-DC discharges that were found to be the best suited plasma regimes to obtain uniform TiN coatings inside the tube, while the CW DC discharge was used for comparison.

2. Experimental arrangement and diagnostics

The deposition chamber was evacuated by a mechanical pump and a diffusion pump to a base pressure below 1.10⁻⁵ Torr. The P-DC power was supplied from the Advanced Energy Pinnacle Plus unit (5 kW) which was also used in the CW DC mode. A schematic layout of the deposition system employed in this work is presented in Figure 5.1. The discharge conditions were the same as the ones used for TiN coating deposition inside narrow tubes described in our previous work

[12] (see Table 5.1). The same range of average power was used for all pulse frequencies, and the P-DC duty cycle was kept constant at 97.5%.

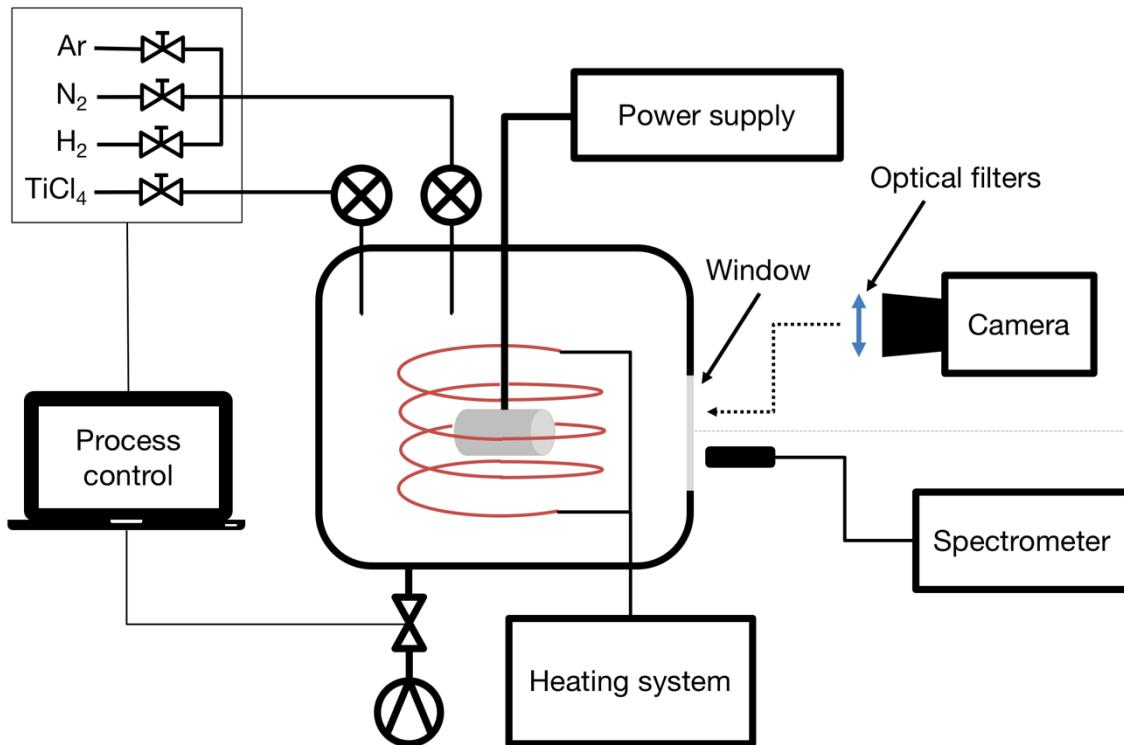


Figure 5.1 Schematics of the deposition system with the tools used for optical emission measurements of the discharge.

The hollow cathode was made of AISI 410 stainless steel (SS410) with an internal diameter of 7 mm and a length of 25 mm, resulting in an aspect ratio (length over the diameter) L/D of 3.6.

To facilitate access to the light inside the tube without significant perturbations of the discharge, a narrow slit of about 1 mm width was made all along the cathode axis using a diamond saw, and the edges were then deburred (see Figure 5.2 a). The inner surface of the cathode was polished to a mirror-like finish, cleaned successively in a degreasing solution, acetone and isopropanol during 10 min each step using an ultrasonic bath.

Table 5.1 Experimental conditions used in this work.

P-DC frequencies	5; 25; 50 kHz
Power (W)	5:20
Bias (V)	-50:-430
Substrate temperature (°C)	450
Pressure (mTorr)	750
Argon (sccm)	175
Nitrogen (sccm)	25
Hydrogen (sccm)	90
TiCl ₄ (sccm)	10

Images of the discharge through the chamber window and the tube slit were taken with a Nikon D7100 digital camera and fitted with 18-70 lenses. Exposure time was manually set for each picture to maximize light intensity without saturation (see Figure 5.2 a). All the pictures were then analyzed with the Gwyddion program with the profile module (see Figure 5.2 b) to obtain light intensity profile of the discharge along the tube.

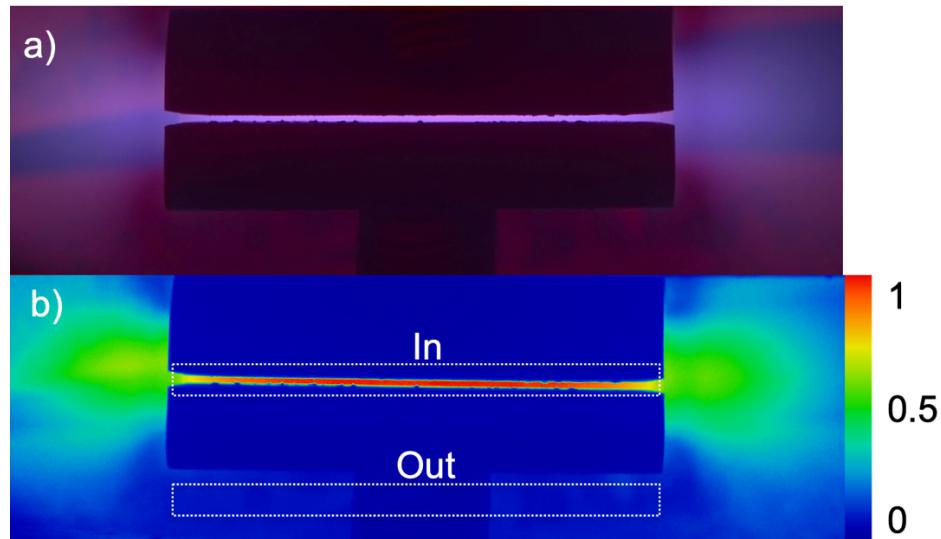


Figure 5.2 a) Optical photograph of the DC discharge at a power of 11 W inside a hollow cathode seen through the slit along the tube, and b) the same image presented as the light intensity map normalized by its maximum. The boxes represent the areas where the light intensity profiles were taken.

Discharge optical emission was also collected using an optical fiber aligned with the axis of the tube and pointed towards the aperture (Figure 5.1). The fiber was connected to an Ocean Optics USB2000 spectrometer covering the 200 nm to 900 nm wavelength range with a spectral resolution of about 1-2 nm.

Custom-made interference filters were placed in front of the camera for some pictures to isolate two spectral regions of interest and assess their spatial distribution similar to our previous time-, species- and space-resolved diagnostic investigations [14]: Filter A lets pass the light from the 300-550 nm spectral region, and filter B from the 750-900 nm spectral region. The total (no filter) light intensity is referenced as I_T in the text below, while the overall intensities of the light passed through the filters A and B are noted as I_A and I_B , respectively.

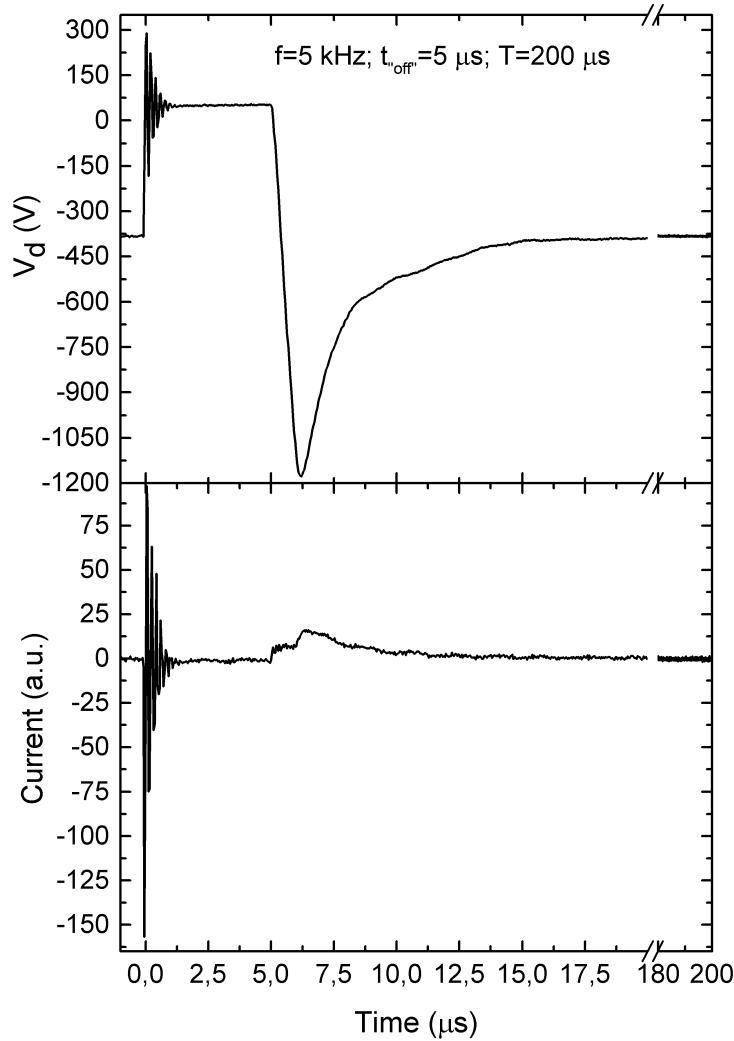


Figure 5.3 Typical oscilloscope of a P-DC discharge at 5 kHz (15 W) with (top) the discharge voltage and at the bottom the current (bottom, measured with a probe) as a function of the time.

3. Experimental results

3.1 Discharge electrical response

Figure 5.3 shows a typical oscilloscope of a P-DC (in this example, $f=5$ kHz and a reverse time ($t_{\text{off}}=5\mu\text{s}$) with the discharge voltage (V_d) on top and the discharge current (I_d) at the bottom, both function of time). We can distinguish different regions:

- i. The positive voltage overshoot where both the voltage and the current oscillate rapidly ($T \sim 100$ ns);

- ii. A period where V_d and the I_d are, respectively, stable around a positive and a negative value;
- iii. An important peak of negative voltage, closely followed by a peak of positive discharge current ($I_d > 0$);
- iv. And, finally, a period where V_d and I_d are, respectively, stable around a negative and a positive value.

All these features are seen for all P-DC conditions, only the time range of the different regions varies.

The overshoot period of fast oscillations is a feature of the power supply and not of the plasma dynamics [15]. The oscillations have a frequency of about 10 MHz comparable to an RF signal, which is well known for creating some distortions in the measurement tools, such as a Langmuir probe, as noticed by Bradley et al. [16]. The V_d seems to be a more reliable measure and it is used to plot it against every deposition parameter.

As the overshoot time is constantly set by the generator, its effective duration is around 0.75, 5 and 8% for 5, 25 and 50 kHz, respectively. Consequently, the overshoot effective period lasts longer as the frequency increases; this affects both the average voltage and -current measurements, and it will be discussed in more details in the following section.

The average current measured at the generator level (I_g) as a function of V_d for the DC and P-DC discharges is shown in Figure 5.4. We found that for all frequencies, I_g increases with V_d , however, at different rates. Two distinct regimes can be noticed: a) slow increase of I_g at V_d below ~ 320 V, and b) faster increase of I_g at higher V_d values. The precise V_d value at which such transition occurs does not seem to depend on the pulse frequency (could not be achieved in the case of DC since $|V_d| > 350$ V was required to ignite the discharge). While these two regimes are visible for all P-DC discharges presented in Fig. 4, the absolute value of $I_g(V_d)$ increases with the pulse frequency. We attribute this effect to the increasing portion of the electron conduction and displacement currents during the time off. More discussion on this subject is presented in Section 4. Here we note that I_g measurements, and so the discharge power values derived from them do not properly represent the part of the discharge pulse that is of our interest, i.e. during the time “on”. For this reason, the most of the results below are presented as a function of V_d , which is properly measured in both: P-DC and DC regimes.

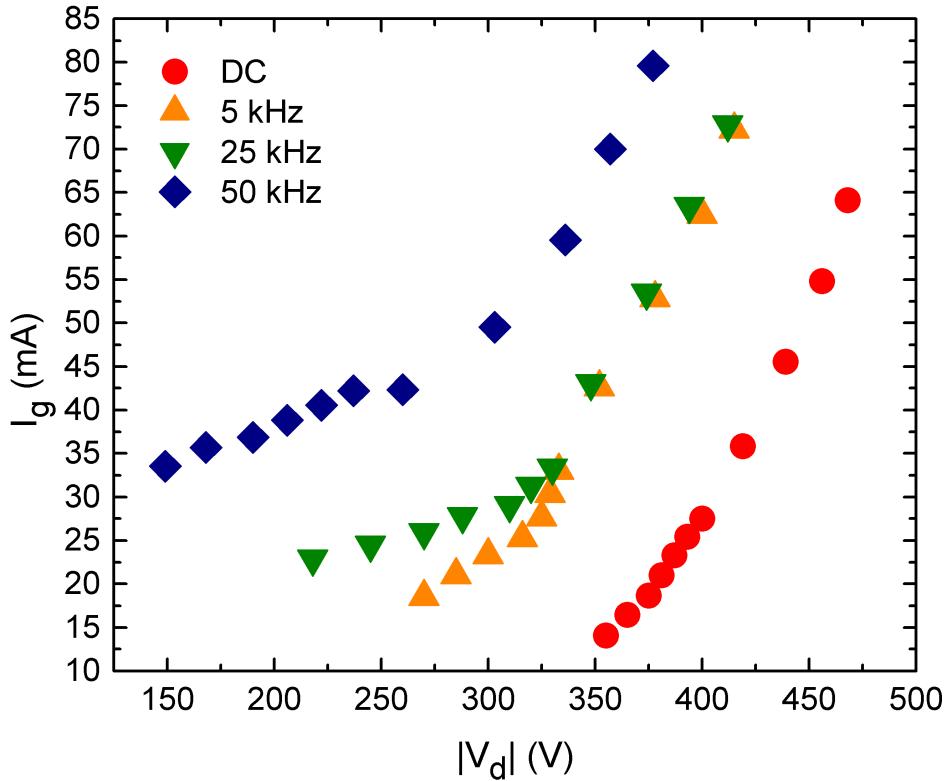


Figure 5.4 Current measured at the output of the generator (I_g) as a function of the discharge voltage (V_d) for the DC and P-DC discharges.

3.2 Optical characterization of the discharges

A typical optical emission spectrum of the DC discharge is shown in Figure 5.5 a). The spectra obtained with P-DC are similar to those registered with the DC discharge. Table 5.2 shows the electronic level transitions discussed in the present article together with the associated energy, as well as the ionization energies for the Ar, N₂ and H species.

Table 5.2 List of the lines discussed in this work with the associated electronic transition and energy. The ionization energy values of the Ar, N₂ and H species are also included.

Species	Wavelength (nm)	Transition	Level energy (eV)	Ionization energy (eV)
Ar	763	4p - 4s	13.17 - 11.55	15.76
N ₂	337	C ³ Π _u - B ³ Π _g (0-0)	11.06 - 7.8	15.58 (14.53 for N)
N ₂ ⁺	391	B ² Σ _u ⁺ - X ² Σ _g ⁺ (0-0)	18.75 - 15.58	-
H	656 (H _α)	3d - 2p	12.1 - 10.2	13.6
H	486 (H _β)	4d - 2p	12.75 - 10.2	13.6

The spectrum exhibits several prominent peaks: the vibrational bands from the N₂ second positive system (C³Π_u-B³Π_g; 300-380 nm), the N₂⁺ first negative system (B²Σ_u⁺-X²Σ_g⁺; 390-450 nm), the H_α (656 nm) and H_β (487 nm) lines from the Balmer series, as well as emission from the neutral Ar transitions (4p-4s; 700-890 nm). One can also see intense emissions in the 400-500 nm wavelength range due to Ar excited states.

Using the current OES setup, we have not identified any significant emissions from either Ti and Cl, or TiCl_x bands, yet expected regarding the gas discharge composition. This can be ascribed to the low TiCl₄ flow [17], which, in the context of this work, was identified as appropriate for the fabrication of high-quality TiN coatings. In fact, relatively high flow of TiCl₄ can possibly give rise to an increased Cl concentration in the coating which is detrimental for the TiN film mechanical and corrosion properties [18]. For comparison, at the flow of TiCl₄ we operate, the concentration of Cl in the coating is less than 3%. More information and discussion about the changes of the intensity of selected lines with power and pulse frequency is provided in Section 3.3.

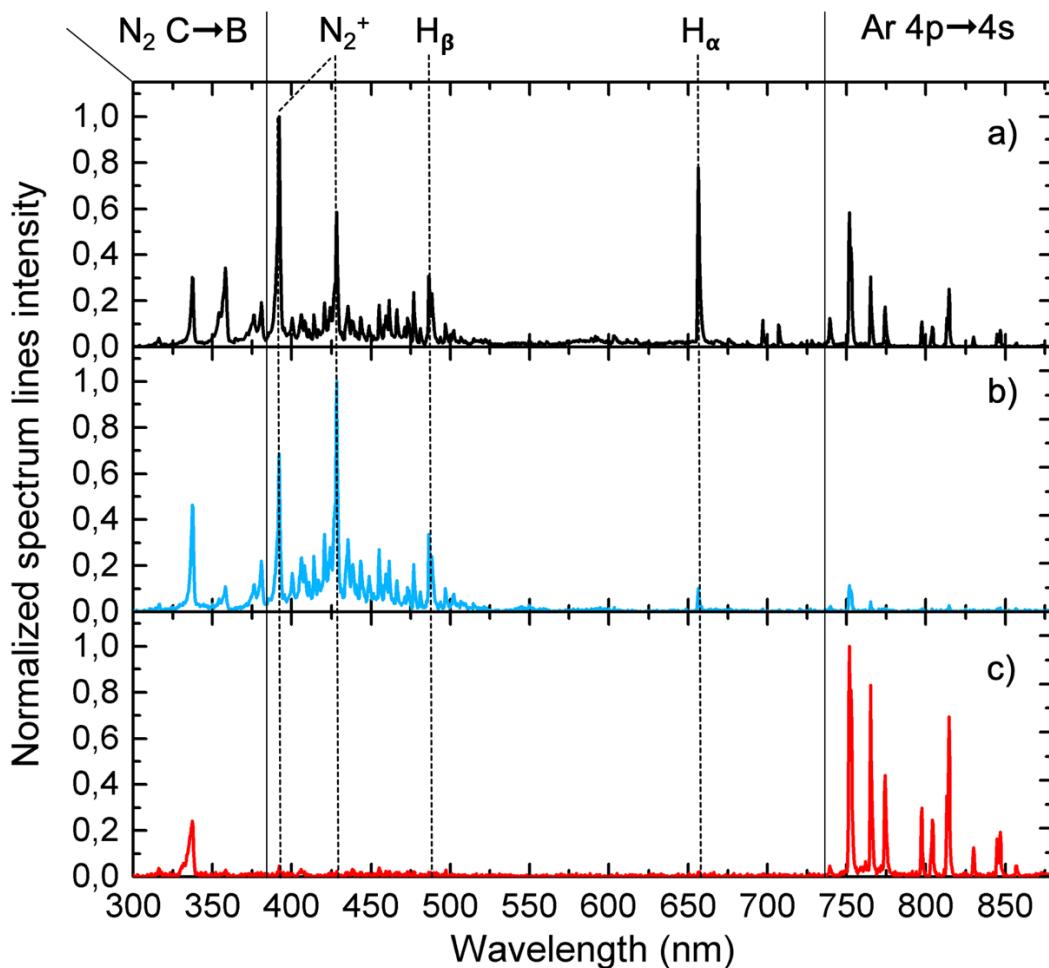


Figure 5.5 Optical emission spectrum emanating from a DC discharge (11 W) acquired a) without a filter; b) with filter A, and c) with filter B.

In the following paragraphs, we examine the spatial distribution of the light intensity inside the tube. Here we compare the images taken using filters A or B with those taken without any filter.

Figure 5.5 b) and c) represent spectra of the same discharge shown in Figure 5.5 a), but here the spectrum is filtered into two separate spectral regions. The light passing through filter A (Figure 5.5 b) mostly represents the ions and active species such as N_2^+ and H_β , while the light passing through filter B (Figure 5.5 c) represents the neutral species such as Ar (4p-4s) in the 700-850 nm region, with a small contribution from N_2 (337 nm).

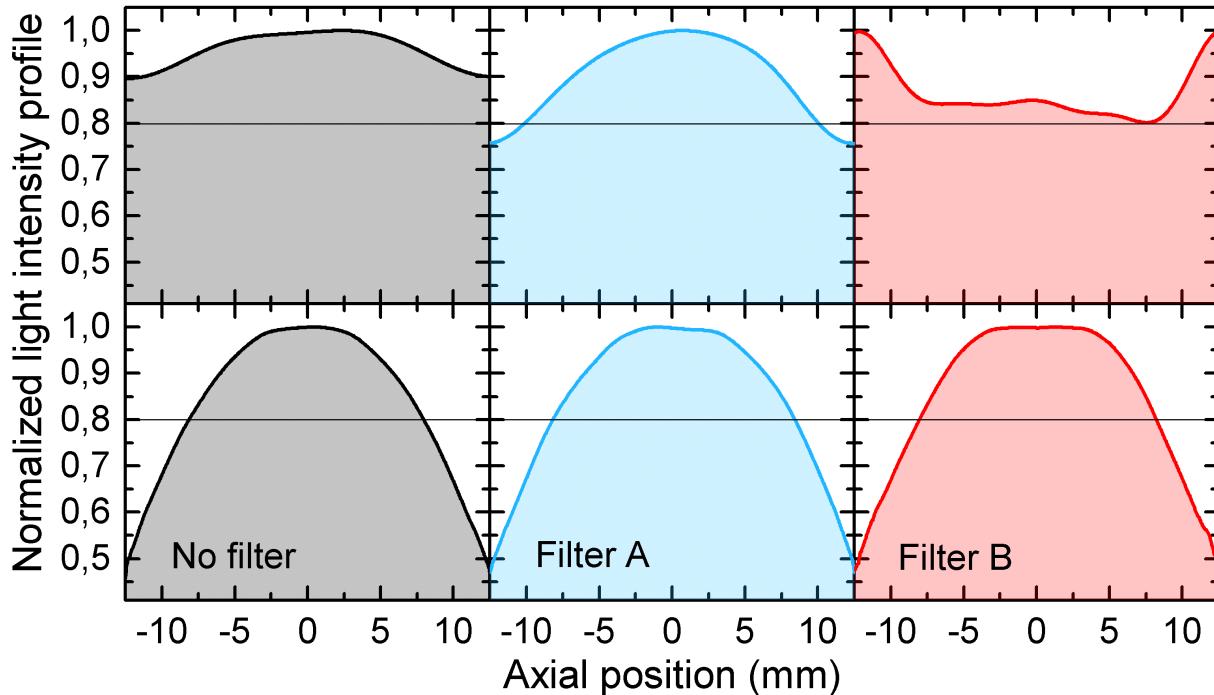


Figure 5.6 Normalized total light intensity profiles (left) as a function of the tube axial position (with the middle at 0 mm) as well as throughout Filter A (middle) and Filter B (right) of an RF discharge (75 W) and DC discharge (11 W), respectively, on the top and at the bottom. The line corresponds to 80% of the maximum light intensity.

Normalized total light intensity I_T profile along the tube axis (without filter) as well as the normalized light intensity profile obtained with filters A and B of the RF and DC discharges are presented, respectively, on the top and at the bottom of Figure 5.6. The horizontal line indicates 0.8 of the maximum light intensity and is used as a guide for the eyes.

In the case of the RF discharge (top of Figure 5.6), I_T increases from 0.9 at the edges to 1.0 in the middle of the tube, referred to as a convex profile in this publication, which is almost uniform. The intensity I_A also has a convex profile, but less uniform, with an increase from 0.75 at the edges to 1.0 in the middle. On the contrary, the intensity I_B has a concave profile with a decrease from 1.0 at the edges to 0.8 in the middle of the tube.

The I_T profile as well as the I_A and I_B of the DC discharge (bottom of Figure 5.6) exhibit the same increase from 0.5 at the edges to 1.0 in the middle of the tube. Similar profiles with and without

the filters have also been obtained with the P-DC discharges at all pulse frequencies used in the present work.

Considering that the N₂ and Ar ions as well as the H_β emission is in the optical region seen through filter A, while most of the emission from filter B corresponds to neutral Ar species, the similarities of the I_A and I_B distributions suggest that most plasma species share the same spatial distribution. This behavior occurred in the case of the DC and P-DC discharges; on the contrary, in the RF discharge (top of Figure 5.6), I_A and I_B have an opposite spatial distribution.

As there is no difference between I_A, I_B and I_T, we used the latter one to study the electron density spatial distribution, as it is presented in Section 3.4.

3.3 Discharge OES analysis

In this part, we present further analysis of the averaged space- and time-resolved results of the light emission spectra.

As mentioned above, the first two lines of the Balmer series are readily observable in our discharges (Figure 5.5 a), Table 5.2). If we consider a Maxwellian electron energy distribution function (EEDF), the ratio of the two hydrogen lines can be ascribed to the electron temperature [19]. Figure 5.7 presents the H_β-to-H_α ratio of the line intensities as a function of V_d for the DC and P-DC discharges. As one can see, this ratio remains almost constant with a value between 0.50 and 0.55 for all conditions used in this work. Although the assumption of a Maxwellian EEDF for the fast electrons might not necessarily apply in our case, as we assume the plasma to be cold in our range of conditions [20]. This ratio still represents a variation of EEDF in the region of 12 to 13 eV corresponding to most of the reactions considered in this work (see Table 5.2). This indicates that in our case the average electron energy depends neither on the power nor on the P-DC frequency.

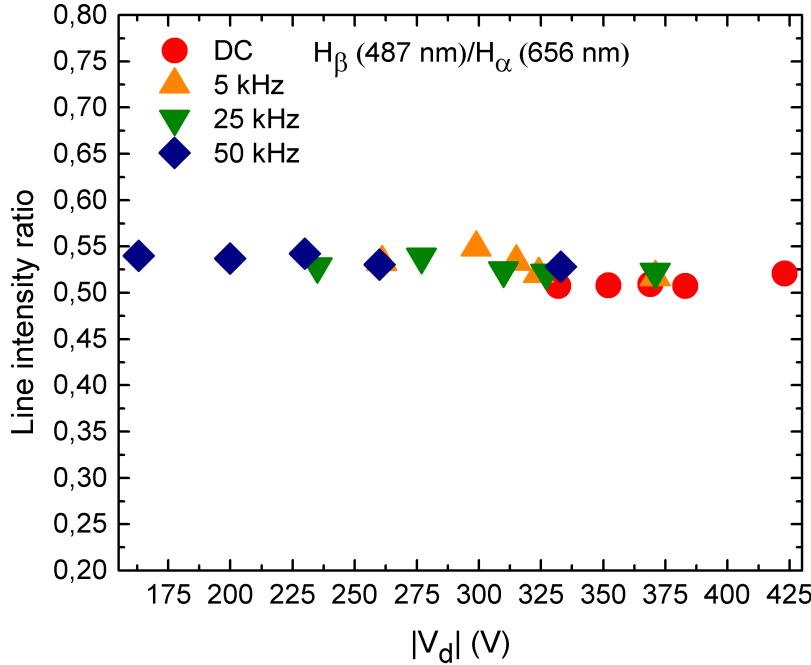


Figure 5.7 Ratio of the H_β over the H_α as a function of the V_d for the DC and P-DC discharges.

In a collisional-radiative model, the intensity of a line emitted by the electronic transition between an upper energy level 2 to a lower energy level 1 of an atom X is given by:

$$I_{2 \rightarrow 1} = C k_{2 \rightarrow 1}(T_e) n_X n_e , \quad (5.1)$$

where C a constant depending on the spectrometer and the line considered, $k_{2 \rightarrow 1}(T_e)$ is the reaction rate of the emission line proportional to the electron temperature, n_X is the density of atoms X, and n_e is the electron density. Because the flows are set constant during the process and we have considered that T_e is constant with power (Figure 5.7) this would mean that the variation of $I_{2 \rightarrow 1}$ is proportional to that of n_e .

Figure 5.8 presents the intensity of the H_β (487 nm) and N_2^+ (391 nm) lines, respectively, on the top and on the bottom, as a function of V_d for the DC and P-DC discharges. For both lines, the intensity values start to rapidly increase within the $260 < |V_d| < 325$ V region. Below this region, the line intensity is very close to 0, independently of the pulse frequency, while above, the intensity values seem to diverge between the different discharges. However, we note that the intensity of both H_β and N_2^+ seems to increase at an exponential rate for all discharges, which is typical for the

HCD regime [8] characterized by an exponential increase of the current with the increase of the voltage.

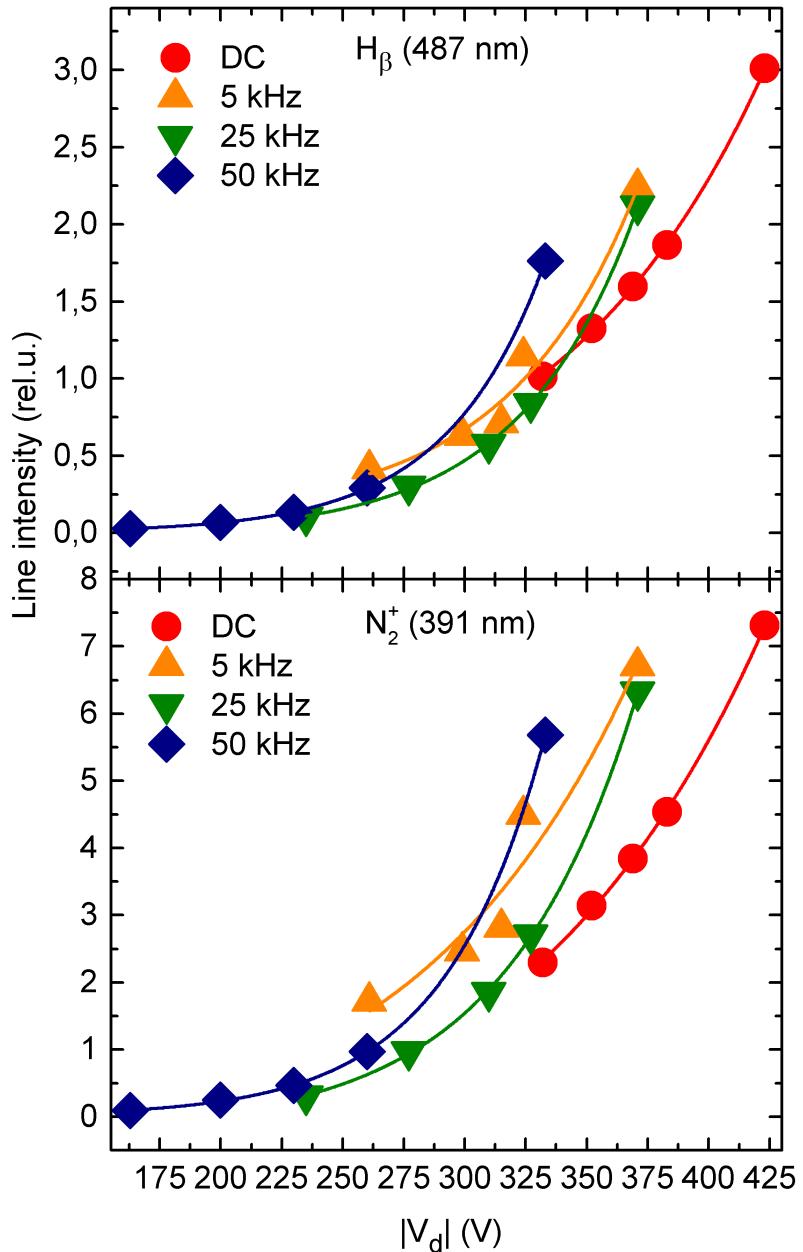


Figure 5.8 Intensity of the H_{β} (487 nm) and N_2^+ (391 nm), respectively, on the top and on the bottom as a function of V_d for the DC and P-DC discharges.

3.4 Discharge light emission spatial distribution mapping

The I_T profiles of the DC and P-DC discharges at 5 kHz, 25 kHz and 50 kHz are shown in Figure 5.9 for different frequencies and V_d range. Once again, the line indicating 0.8 of the total light intensity is used as a guide. The vertical red (/grey) line pattern is used to indicate that the discharge spatial distribution profile is concave (/convex), and this indication will be used throughout the rest of this publication.

In the case of the DC discharge, for 5 W (Figure 5.9, upper left corner), I_T increases from 0.3 at the edges to 1.0 in the middle (vertical grey lines pattern). At 11 W and 20 W, I_T starts around 0.4 at the edges and tends to 1.0 in the center, with a similar trend as at 5 W. All profiles at 20 W are identical at all frequencies studied in this work.

In the case of P-DC discharges, for 5 kHz at 5 W, the total light intensity rapidly increases from 0.7 to 0.9 along the first 2.0 cm from the edges to the middle, and it then only slightly increases to 1.0 towards the middle. At 11 W, I_T starts at 0.7 at the edges, and it sharply increases to 1.0 at the tube center (vertical grey lines pattern).

For the P-DC discharge at 25 kHz and at 5 W, I_T decreases from 1.0 at the edges to 0.2 in the middle, while at 11 W, I_T increases from 0.6 at the edges to 1.0 in the middle. At 50 kHz and at 5 W, I_T is almost zero in the middle of the tube, while it is 1.0 at the edges. The same shape is observed at 11 W, but this time, I_T is 0.4 in the middle of the tube.

In the following, the profiles previously presented were integrated over the tube length and normalized by the value corresponding to a perfectly uniformly distributed discharge inside the tube (which corresponds to 100%, while 0% would mean no discharge at all in the tube). The resulting behavior can then be presented in terms of the “discharge filling factor”:

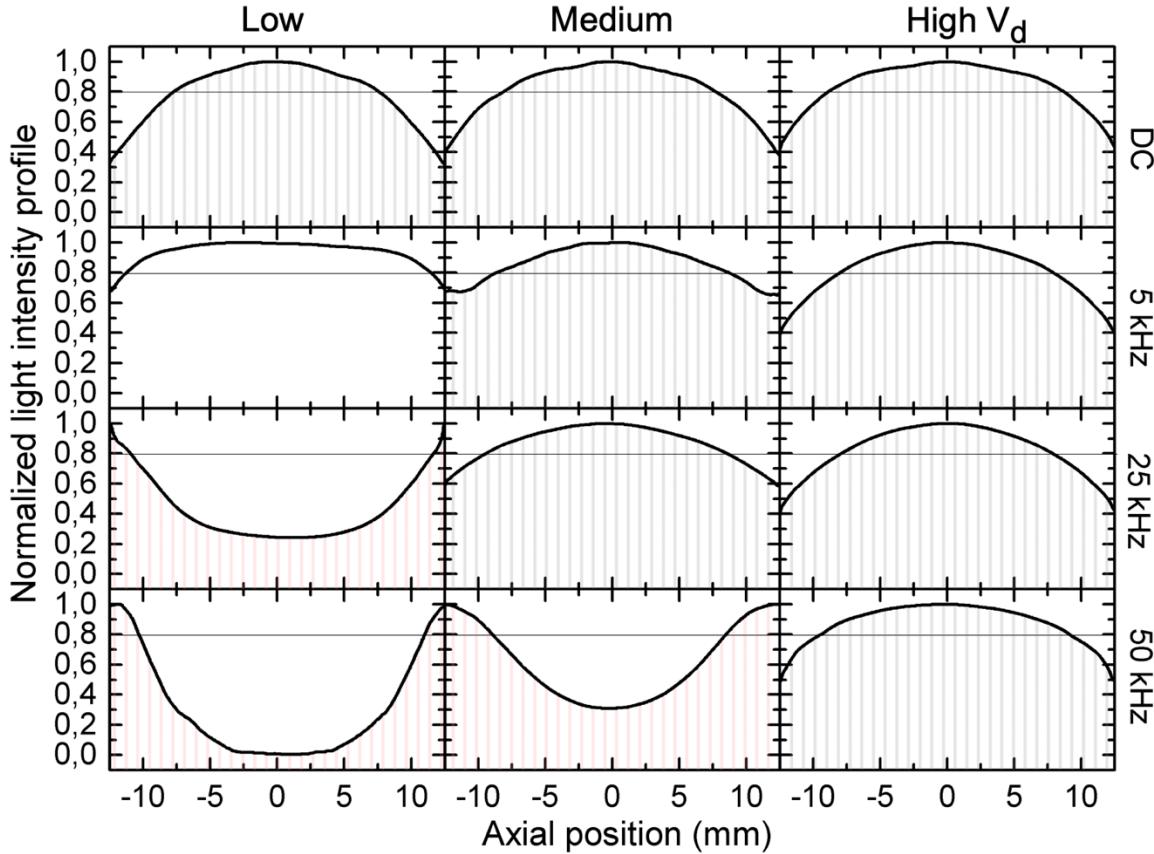


Figure 5.9 Discharge normalized total light intensity as a function of the axial position inside the tube (0 mm is the middle) of the DC and P-DC discharges at low, medium and high V_d .

$$K_f = \frac{\int(\frac{I_T(z)}{I_{Tmax}})dz}{\int dz} \cdot 100 , \quad (5.2)$$

where z is the axial position along the tube length., In Figure 5.10 a), K_f is presented as a function of the discharge voltage (V_d) for the DC and P-DC discharges. We do not assign different signs to the concave and convex profiles, but in the context of this work they are readily distinguishable: the values of $K_f < 55\%$ represent concave profiles (red line pattern), while higher values represent convex profiles (grey line pattern). The values within the region where there is no pattern ($K_f > 87\%$) correspond to the most uniformly distributed discharge profiles accessible within the parameters studied in this work.

As we have shown in our previous publication [12], the most uniform discharge axial distribution was related to the most uniform axial distribution of the TiN film properties (thickness, hardness, stoichiometry). For this reason, the region where $K_f \approx 90\%$ is of practical interest. It follows from

the experimental evidence that the discharge spatial distribution depends on the V_d parameter, which itself is determined by the frequency at a given power. In fact, the minimum $|V_d|$ accessible in our system with a DC discharge was 350 V (<5 W).

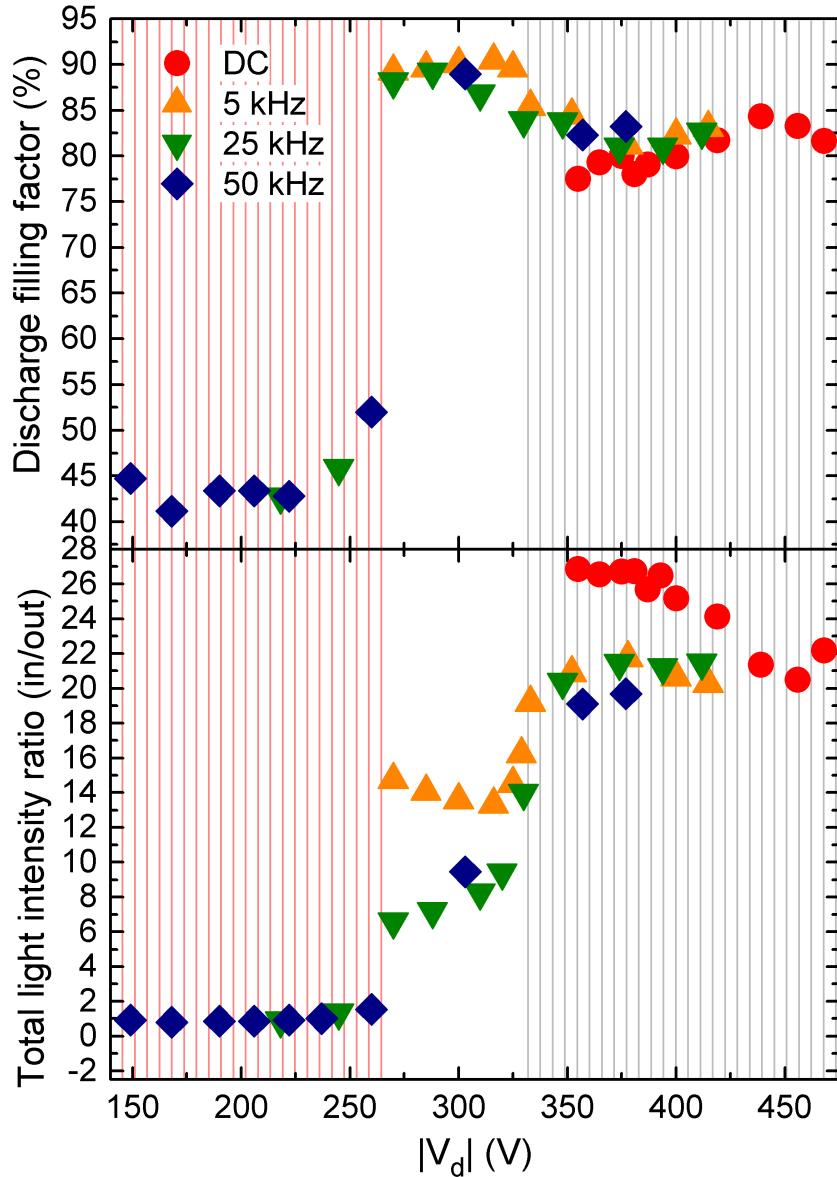


Figure 5.10 The discharge filling factor K_f is presented on top and the total light intensity ratio (in/out) as a function of V_d for the DC and P-DC discharges is presented at the bottom of the figure. The red lines cover the region where the discharge is concave and the grey ones cover the region where the discharge is the most convex.

A closer look at the $260 < |V_d| < 340$ V region shows that the I_T for the P-DC at 5 kHz is most uniform with V_d values slightly increasing from 89% to 91% for -270 V to -320 V (over a range of 50 V). The I_T of the P-DC at 25 kHz shows that the discharge reaches best uniformity between 88 and 89% over a range of 20 V ($270 < |V_d| < 290$ V). In the case of P-DC at 50 kHz, the maximum value of K_f measured in the context of this work is 89% and even if the measurements are scarce, the overall values seem to follow the same trend as the one at 25 kHz.

In the region of $|V_d| < 270$ V (vertical red lines in Figure 5.10 a), the distribution is concave with the same value of K_f around 42.5% independently of the pulse frequency, and the transition is sharp, typically from 45% to 90 % within less than 25 V.

Beyond the region $|V_d| > 330$ V (vertical grey lines in Figure 5.10 a), the distribution is convex with the filling factor slowly decreasing towards a plateau around 80% for all the P-DC frequencies. In the case of DC, K_f increases from 75% to 85% between 350 and 450 V, and then decreases to 80%, never reaching the region of interest, around 90%.

From the image of the discharge, we noticed that the light outside the hollow cathode (see Figure 5.1) varies in intensity with both the power and the frequency. Figure 5.10 b) represents the ratio of the total light intensity measured inside the cathode over the one measured outside (see Figure 5.2 b) as a function of V_d for the DC and P-DC frequencies. We consider that this represents the degree of confinement of the discharge inside the hollow cathode.

At 25 and 50 kHz, the ratio is close to 1 for $V_d < -260$ V, and it increases from 1 to 10 before reaching a plateau around 22 at -350 V. The ratio increases rapidly from 10 to 22 in the transition between the region where the discharge is the most uniform and the region with the grey lines pattern (-325 to -350 V).

At 5 kHz, the ratio is higher than for the other P-DC frequencies, but it slowly decreases from 16 to 12 in the range from -260 to -320 V, before following the same trend as the other P-DC frequencies. In the case of DC, the ratio starts around 28, and it decreases until -425 V to reach the same plateau as the P-DC.

The concave profile of the discharge corresponds to the lowest degree of confinement and the convex profile corresponds to the highest one, while the most uniform profile has a degree of confinement lying in between.

The results presented in this section show that the discharge is most uniform at 5 kHz, in good correlation with our previous publication [12], and over a range of V_d wider (50 V) than at higher frequencies (25 V). In addition, it was found that the least confined discharges inside the hollow cathode (<-260 V) have a concave profile.

4. Discussion

As it was mentioned in Section 3.1 P-DC values of I_g are affected by the displacement current during each pulse. Similar effect was observed by Bradley et al. [15, 16, 21] for planar magnetron sputtering. They have shown that during the overshoot, the electron density drops by 60% from a mean value around $3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$, because the electrons are drained from the discharge axis. These electrons are responsible for a large current ($\sim 4 \text{ A}$) which is composed of the conduction and displacement (1.6 A) currents. In our case, we have seen that the effective period of the overshoot increases with the frequency. This can be responsible for the increase of the part of displacement current and explain the higher I_g measured at higher frequency.

On the other hand, I_g measured in DC mode is not affected by this phenomenon and it can be used to estimate the electron density, n_e . The electron density is proportional to the current density by the relation [22]:

$$J = e n_e \mu_e E, \quad (5.3)$$

where e is the electric charge, μ_e is the cold electron mobility and E the electric field. As we mentioned before, the minimum $|V_d|$ achievable with the DC discharge is 350 V which is close to the limit of the region where the P-DC discharge is the most uniform. Corresponding I_g value is 12 mA. Considering the high DC discharge confinement (Fig. 10b) we can stipulate that all its current is produced by the plasma inside the tube, leading to the current density value of about 2 mA/cm^2 . This is a typical value for the conventional hollow cathode discharge [23] and it is found in the literature that for such value the electron density is in the order of 10^{12} cm^{-3} [24]. Since the spectral lines intensity, which is proportional to n_e , is similar at fixed V_d for DC and P-DC (Fig. 8), we can extrapolate this value as an upper limit for the most uniform discharge region in our process window. The lowest limit is about twice lower (Fig. 8) i.e. $5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

To better understand the transition from the concave to convex discharge distribution we can relate our work with this of Mihailova et al. [13] who studied the change of spatial distribution along the tube axis of hollow cathode discharges. They attributed the spatial variations to the presence of an axial electric field that develops to ensure the current continuity. In fact, in the case of a discharge in a DC hollow cathode, compared to a discharge with flat electrodes, the ions diffuse only to the cathode in the radial direction, while the secondary electrons emitted from the cathode (because of the ion bombardment) diffuse in the radial direction. They become slow electrons after successive collisions, and diffuse in the axial direction towards the anode. Consequently, at high aspect ratio (low diameter at a given length), the plasma potential has a concave profile to help evacuate the created secondary electrons and ensure the axial electron current. As the aspect ratio decreases with the increase of the diameter (at a given length), the ion flux density, hence the secondary as well as the axial electron flux decrease. This leads to a decrease of the discharge non-uniformity. Eventually, the electron diffusion losses become so important that the potential has a convex profile to compensate. For their set of parameters, the most uniform discharge spatial distribution was found to be for a tube aspect ratio of 5.

In the present publication, the tube aspect ratio is kept constant at 3.6. When the discharge is in the HCD regime, at V_d higher than -325 V, it has the same profile as what Mihailova et al. [13] described for such aspect ratio. At very low $|V_d|$ ($\ll 260$ V), however the impedance in the cavity is equal or higher than outside, and the hollow cathode acts basically like a flat electrode, with a drawback that the electric field does not develop in the middle of the cavity, and so no discharge is visible. As the power increases, more electrons are created inside the cavity, participating in the development of the electric field and the plasma has a concave profile. Eventually, the geometrically confined electrons enhance the conductivity compared to the outside and most of the current flow inside the cavity, making the discharge concentrated inside the tube, as the electric field compensates for the loss of electrons towards the anode. For $260 \text{ V} < |V_d| < 325 \text{ V}$, the most uniform, intermediate discharge spatial distribution is found.

The discharge at 5 kHz seems to benefit from an electron density high enough to allow the development of an electric field inside the cavity, but sufficiently low that not too many electrons are lost to the anode, and the electric field rearranges itself to slow it down. This is supported by the results of TiN films deposition proving that a 5 kHz discharge at -300 V leads to an almost uniform film, while the film presents no coating in the middle of the tube with a DC discharge at -

400 V [12]. Consequently, we state that one needs to find, in fact, the regime where the discharge is the most uniform, assuring that the film properties distribution along the tube axis will be uniform as well.

5. Conclusions

In the present work, we performed analysis of optical emissions from discharges inside narrow SS410 tubes under the conditions suitable for the fabrication of uniform TiN films obtained by PECVD for which the characteristics have been studied earlier [12]. Specifically, we focused on the variation of the emission characteristics and their uniformity along the tube axis while comparing DC discharges with pulsed DC discharges in the frequency range from 5 to 50 kHz. With respect to our previous work [12], we have shown the link between film properties and the discharge spatial distribution.

Using optical emission spectroscopy, we identified N_2^+ , H_α , H_β and Ar as the main excited species in the discharge for every frequency. The analysis of the images of the discharge inside the tube using optical filters for the 300 nm to 500 nm region (mostly ion lines) and the 750 nm to 900 nm region (mostly neutrals) has shown no difference in the spatial distribution between those two spectral regions with the DC and P-DC discharges, at given discharge conditions, on the contrary to the RF discharge.

We compared the discharge spatial distribution of P-DC at different frequencies, and we observed that uniform discharges can be obtained in the region of -260 to -325 V; among these, the most uniform discharge ($K_f > 90\%$) has been achieved at 5 kHz. However, this region cannot be accessed in the DC regime as the discharge could not be ignited at such low voltage. Thus, the DC discharge distribution profile is convex (non-uniform) at every power values tested, which corresponds well to the fact that a sufficient uniformity of the films could not be reached for DC depositions [12].

With respect to the electrical as well as the OES measurements, we observed have estimated the electron density of the most uniform discharge to lie between 0.5 and $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ in our case. Above this threshold the discharge profile starts to be convex and highly confined inside the tube. It is assumed that the discharge is then in the HCD regime, which would agree with the results of Mihailova et al [4].

Finally, it is suggested that the fastest way to adapt the process for possible industrial applications on complex substrates would be to measure the discharge power (or current) as a function of V_d . Then the region closely preceding the change in the $P(V)$ slope corresponds to the conditions when the discharge is most uniform, and the highest film uniformity is also expected.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada through the NSERC Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (grant IRCPJ 433808-11). The authors wish to thank Mr. Francis Turcot and Mr. Sébastien Chénard for their expert technical assistance, and Mr. Joel Larose and Dr. Elvi Dalgaard (Pratt & Whitney Canada) for fruitful discussions.

Le présent article a été soumis dans la revue Journal of Physics D: Applied Physics (Kilicaslan A.; Zabeida, O.; Martinu, L., "Spatial distribution of pulsed discharges inside narrow hollow cathode tubes during PECVD of hard TiN coatings", Journal of Physics D: Applied Physics, 2019). Le premier auteur s'est chargé de faire les mesures, de traiter les données et de les mettre en forme pour leur publication et de rédiger la première version de l'article. Tous les auteurs ont participé à l'établissement du plan de l'article et des révisions jusqu'à sa forme finale.

CHAPITRE 6 RÉSISTANCE À L'ÉROSION DE REVÊTEMENTS DE NITRURE DE TITANE DÉPOSÉS SIMULTANÉMENT À L'INTÉRIEUR DE PLUSIEURS TUBES D'ACIER INOXIDABLE DE TYPE 410

Dans le chapitre 4 nous avons démontré la possibilité de déposer un revêtement de TiN sur la surface interne de tubes d'acier 410, avec des propriétés mécaniques intéressantes ($H=25$ GPa) pour des applications de protection contre l'érosion par impact de particules solides. Nous avons trouvé un moyen d'uniformiser les propriétés des couches minces, par P-DC de faible puissance/tension et de basse fréquence (5 kHz), et observé une similarité du profil de l'intensité lumineuse avec le profil des propriétés des revêtements. Il nous restait à comprendre le lien entre la décharge et le dépôt, ce qui a été présenté au chapitre 5. Nous y avons vu que la transition entre un profil concave et un profil uniforme s'accompagne d'une augmentation du degré de confinement du plasma au sein de la cavité.

Finalement, dans le cadre de l'amélioration de la résistance à l'érosion par impact de particules solides de pièces à la géométrie complexe, il ne nous reste plus qu'à démontrer les performances des revêtements de TiN obtenus grâce au procédé de dépôt dans des cavités cylindriques que nous avons développé et optimisé.

6.1 Approche choisie

Pour nous assurer que notre procédé peut s'adapter à l'application qui intéresse notre partenaire industriel PWC, à savoir l'amélioration de la résistance à l'érosion d'un diffuseur de moteur d'avion, nous avons adapté le système de mesure de perte de masse par érosion par impact de particules solides, que nous avons développé au sein de notre laboratoire de recherche [124], à des tubes entiers. Cette configuration nous permet d'avoir une meilleure représentation de l'érosion survenant dans des conditions d'utilisation en vol. Nous avons choisi de focaliser le jet de particules d'alumine au centre des tubes, ce qui équivaut à un angle d'incidence de 10° avec la surface (comme présenté au Chapitre 3).

D'autre part, pour éviter toute variation possible des propriétés des revêtements au sein d'un même lot d'échantillons, le système de PECVD a été adapté pour revêtir quatre tubes simultanément, comprenant trois tubes entiers pour faire les essais d'érosion et un autre pour faire la caractérisation

des propriétés tribomécaniques du revêtement (voir Chapitre 3). Les essais d'érosion répétés trois fois par lot d'échantillons offrent une meilleure fiabilité des résultats des mesures d'érosion et permettent de s'assurer de l'uniformité des dépôts dans des pièces à la géométrie très complexe.

Dans ce chapitre, nous présentons donc les résultats de la caractérisation des propriétés tribomécaniques du revêtement de TiN d'un des quatre tubes, déposés simultanément, ainsi que la résistance à l'érosion par impact de particules solides des trois autres. Les images MEB de la surface des échantillons avant et après les essais d'érosion sont aussi présentées afin d'observer les mécanismes de perte de masse et de comprendre les résultats d'érosion.

6.2 Choix du revêtement de TiN contre l'érosion

Dans le contexte de ce travail de recherche, la surface à protéger est un acier de type 410, matériau métallique perdant de sa matière lors de l'érosion principalement par un mode de coupe ductile. Dans ce genre de situation, le dépôt d'un revêtement dur à base de TiN permet de diminuer le taux d'érosion de la surface, passant généralement à un mode de perte de matière de type fragile par fissuration. Ceci est surtout valide dans le cas d'un mécanisme d'enlèvement de matière de type fragile. Le choix du revêtement utilisé pour protéger la surface doit se baser sur plusieurs paramètres :

- Le taux d'érosion est directement proportionnel au rapport de la dureté des particules incidentes sur celle du revêtement (H_p/H_r). Dans le cas où H_p/H_r est faible, la perte de matière de la surface survient après l'accumulation de dommages ce qui est retardé par la diminution du transfert d'énergie cinétique entre les particules et la surface.
- Les matériaux ductiles ont un taux d'érosion qui augmente avec la diminution de l'angle d'incidence des particules pour atteindre un maximum autour de 20-30°. À l'inverse, les matériaux fragiles ont un maximum du taux d'érosion à 90°, qui diminue avec la diminution de l'angle d'incidence des particules.
- Pour de grosses particules de forme arrondie, les fissures hertzianas se forment pour finalement se rejoindre et former de profonds cratères. Dans le cas de petites particules de forme angulaire, le type de dommage va fortement dépendre de la vitesse des particules, passant d'un mode de coupe ou labourage à faible vitesse vers un mode de fissuration radial à haute vitesse.

Les essais d'érosion selon le standard ASTM G76 se font avec une poudre de particules d'alumine (Al_2O_3). Dans notre cas, elles ont un rapport de forme de 1.7:1, une dimension moyenne de 75 μm (Figure 6.1) et une dureté moyenne de 22 GPa (variant entre 15 et 30 GPa) [155]. Selon notre approche, la vitesse du flux de particule était fixée à 60 m/s et la géométrie cylindrique des échantillons implique que les particules ont un angle d'incidente bien inférieur à 90° au premier impact.

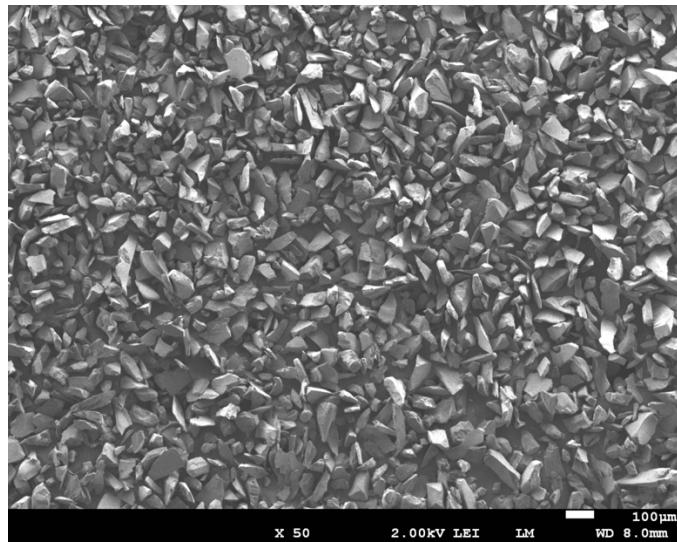


Figure 6.1 Image MEB des particules d'alumines représentative de celles utilisées pour faire les essais d'érosion présentés dans ce travail (gracieuseté du PhD E.Bousser).

Toutes ces conditions sont favorables à un haut taux d'érosion du SS410, à cause de sa dureté autour de 4 GPa et sa nature ductile [156], par perte de masse par mode de coupe aggravée par la géométrie des particules et leur vitesse. Dans ce contexte, le revêtement de TiN est un candidat de choix, puisque sa dureté est comprise entre 20 et 30 GPa, selon la technique de dépôt et la qualité de la couche [124, 157], et comme c'est une céramique, il est plus résistant à faible angle d'incidence des particules que la surface ductile du SS410.

6.3 Préparation des échantillons

Les conditions de dépôt (Tableau 6.1) sont héritées de celles obtenues au chapitre 5. Avant le dépôt, tous les échantillons sont lavés dans un bain à ultrasons pendant 10 min successivement dans une solution dégraissante, d'acétone et d'isopropanol. L'étape de nettoyage consiste à soumettre la surface des échantillons à un plasma d'Ar (70 sccm) à une pression de 400 mTorr, une tension de

300 V et pour une puissance de 35 W. Par la suite, le dépôt se fait dans un mélange de Ar-N₂-H₂-TiCl₄ (respectivement 175-25-90-10 sccm) à une pression de 650 mTorr, une tension de 320 V et pour une puissance de 12 W. Aucun paramètre ne nécessitait d'être modifié sauf la puissance puisque la surface à couvrir était plus grande comparativement à la configuration ne comprenant qu'un seul tube. Il a aussi fallu diminuer la pression pour augmenter le libre parcours moyen des espèces et permettre au plasma d'être plus uniforme.

Tableau 6.1 Conditions utilisées pour les étapes de nettoyage et de dépôt.

Etapes	Débit (sccm)				Pression (mTorr)	Tension (V)	Puissance (W)
	Ar	N ₂	H ₂	TiCl ₄			
Nettoyage	70	-	-	-	400	-300	35
Dépôt	175	25	90	10	650	-320	12

Il est aussi recommandé que le revêtement ait une épaisseur minimum de 10 µm [129] puisqu'à partir de cette valeur, la contrainte en tension est minimale ce qui est supposé diminuer la fissuration et aider à la résistance à l'érosion. Les contraintes à l'interface sont aussi diminuées ce qui décroît le risque de délamination de la couche. Dans cette nouvelle configuration de dépôt, il faut 420 min pour obtenir un revêtement d'une telle épaisseur. Comme cette durée peut impacter les coûts d'opération du procédé, nous avons décidé d'étudier aussi les performances de revêtements de plus faible épaisseur.

Dans ce contexte, nous avons préparé trois lots de quatre tubes distincts en raison de la préparation de leur surface avant le dépôt et du temps de dépôt (Tableau 6.2). Deux lots avaient des durées de dépôt de 180 min (>4 µm), mais l'un était poli avant le dépôt et l'autre non. Le dernier lot était poli avant le dépôt, mais avait un temps de dépôt de 420 min (>10 µm). Le polissage a été fait de façon mécanique en utilisant des papiers de SiC.

Tableau 6.2 Conditions de préparation et de dépôt utilisées pour chaque échantillon (après 10 min de nettoyage).

Échantillons	SS410	1	2	3
Poli	Oui	Non	Oui	Oui
Temps de dépôt (min)	-	180	180	420

6.4 Résultats

6.4.1 Caractérisation des échantillons

Les images prises par MEB des échantillons en vue de coupe sont présentées à la Figure 6.2 avec les numéros correspondant à ceux des échantillons. On peut voir que le relief de la topographie de la surface du tube de l'échantillon 1, à l'interface avec le revêtement, se répercute à la surface. Comparativement, la surface du revêtement des échantillons 2 et 3 est plus lisse, grâce à l'étape de

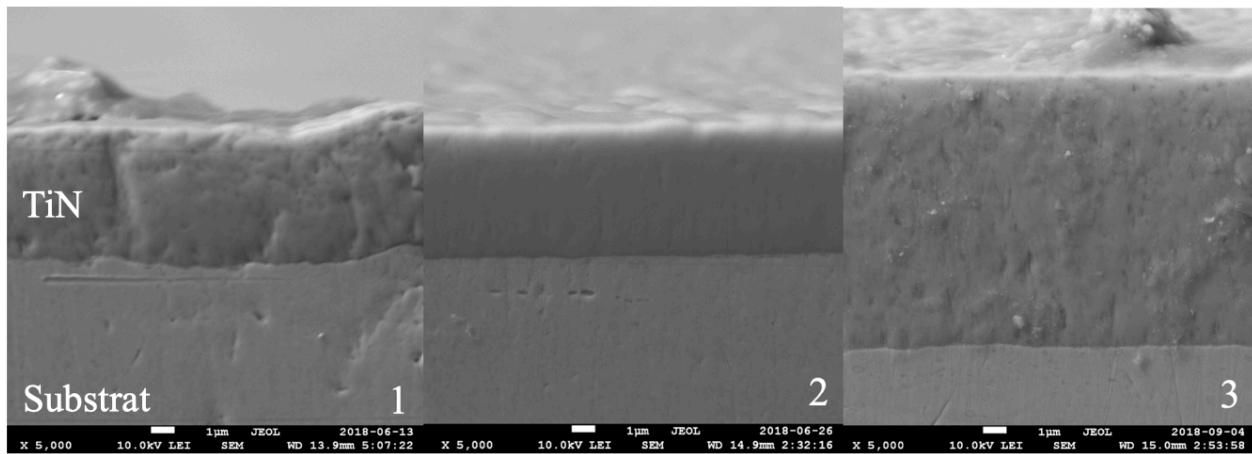


Figure 6.2 Images MEB en vue de coupe des échantillons 1 (non-polis), 2 (polis) et 3 (polis et revêtement épais) avec le revêtement de TiN au-dessus.

polissage dont ils ont bénéficié. Cependant, tous semblent présenter certaines rugosités inhérentes à la croissance du TiN. Même si le polissage de la section transversale des demi-tubes peut avoir altéré la structure du revêtement, il apparaît néanmoins que tous les revêtements ont une structure dense démunie de colonnes, à l'inverse des revêtements typiques de TiN déposés par PECVD [150, 151].

L'épaisseur du revêtement de TiN déposé sur les échantillons 1 à 3 ainsi que sa dureté et son module élastique réduit sont résumés dans la Tableau 6.3 d'après la méthodologie présentée au chapitre 3. Les échantillons 1 et 2 ont eu un conditionnement de la surface du substrat par polissage différent, mais une épaisseur du revêtement de TiN similaire autour de 4 µm. Les échantillons 2 et 3 ont été préparés de la même façon avant le dépôt, mais l'échantillon 3 à une épaisseur autour de 11.7 µm.

Tableau 6.3 Épaisseurs et propriétés mécaniques des échantillons 1 à 3 ainsi que du substrat de SS410.

Échantillons	SS410	1	2	3
Épaisseur du revêtement (µm)	-	4	4.3	11.7
H (GPa)	4	26	26	27
E _r (GPa)	140	305	275	300

L'échantillon de SS410 sans revêtement présente une dureté de 4 GPa et un module élastique réduit de 140 GPa, typiques du SS410 [156], ce qui est beaucoup plus faible que les revêtements de TiN avec H autour de 26 GPa et E_r entre 275 et 300 GPa. Ces résultats pour les revêtements de TiN monolithique déposés par PECVD sont similaires à ceux reportés dans la littérature [26, 146, 157], avec des valeurs comprises entre 20 et 30 GPa.

La composition chimique du revêtement de TiN des échantillons 1 à 3 est présentée à la Tableau 6.4. Tous les échantillons ont une concentration en Ti égale à celle de N autour de 47%, une concentration en O inférieur à 5% et une concentration en Cl inférieur à 2%, à l'exception de l'échantillon 3 qui a une concentration légèrement supérieure en Ti et O et légèrement inférieure en N. La concentration en Cl est faible comparativement à des concentrations supérieures à 3% reportées dans la littérature [135, 138], témoignant de la qualité des revêtements.

Tableau 6.4 Composition chimique des échantillons 1 à 3 obtenues par EDX.

Échantillons	Composition élémentaire par EDX (%)				
	Ti	N	Cl	O	Ar
1	47.8	47.2	1.2	3.1	0.7
2	47.5	48	1.4	2.4	0.7
3	48	45.7	1.3	4.2	0.7

Les diffractogrammes du revêtement de TiN des échantillons 1 à 3 obtenus par DRX sont tracés sur la Figure 6.3. On peut y voir les pics de diffraction (111), (200) et (220) typiques du TiN avec une structure de type NaCl [135], en accord avec les résultats obtenus pour un seul tube présentés au chapitre 4. Il est aussi possible de distinguer un pic de Fe du substrat pour les échantillons 1 et 2 à cause de la plus faible épaisseur du revêtement de TiN (4 µm) comparativement à l'échantillon 3 (11 µm) où le pic est absent.

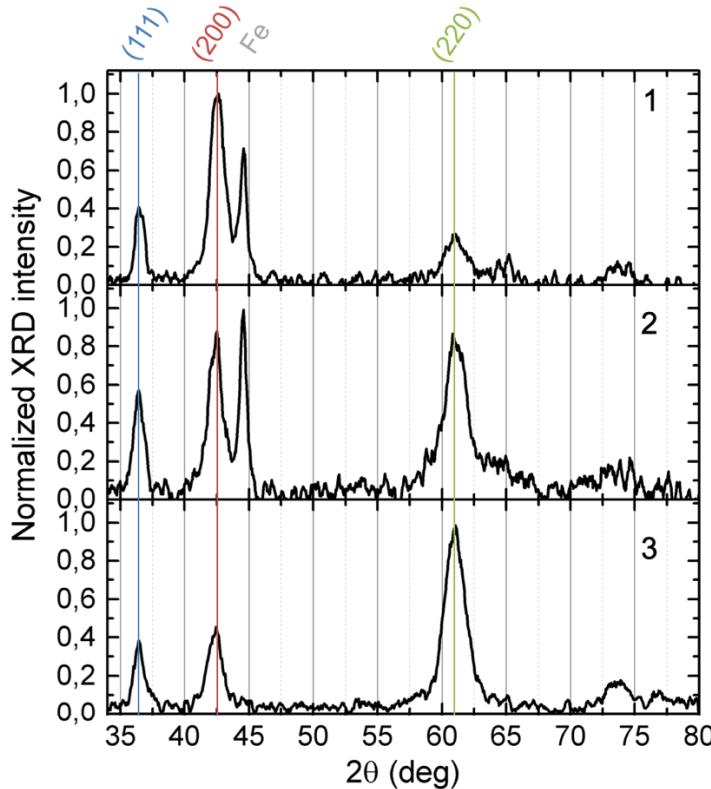


Figure 6.3 Diffractogrammes par DRX des échantillons 1 à 3.

Les revêtements des échantillons présentés ont des propriétés mécaniques semblables et la même épaisseur pour un temps de dépôt fixé. Surtout, ces résultats sont comparables à ce qui a été obtenu avec un seul tube et présenté au chapitre 4, ce qui atteste de la reproductibilité du procédé que nous avons développé.

6.4.2 Essais de rayures

L'adhésion des revêtements de TiN a été mesurée grâce aux essais de rayures. Les L_c ont été enregistrées grâce au logiciel de l'équipement et par la suite des images des rayures ont été prises afin d'observer le mode de défaillance en jeu. Tous les détails de ces essais se trouvent dans le chapitre 3.

Les images, prises au microscope optique avec un grossissement 10x, de la surface du revêtement de TiN des échantillons 1 à 3 (lignes) en fonction du type de L_c (colonnes) sont présentées à la Figure 6.4. La valeur de L_c est indiquée dans chacune des photos. Pour les trois échantillons, les mêmes modes de défaillance apparaissent en fonction de la charge appliquée menant à l'apparition de:

- i. Fissures semi-circulaires à l'intérieur de la trace de rayure (L_c1),
- ii. La fragmentation du revêtement en bordure de la trace de rayure (L_c2),
- iii. L'exposition totale de la surface du substrat à l'intérieur de la trace de rayure par écaillage, soit la défaillance adhésive du revêtement (L_c3).

Indépendamment du conditionnement de la surface du substrat par polissage, les échantillons 1 et 2 ont des valeurs de L_c proches avec respectivement $L_c1=3$ et 2.5N , $L_c2=6$ et 5N , et $L_c3=14$ et 13.5 N et, ainsi, la différence entre la défaillance totale et l'apparition de l'écaillage du revêtement, $L_c3-L_c2=8\text{ N}$, est la même pour les deux échantillons. L'augmentation de l'épaisseur du revêtement (échantillon 3) retarde l'apparition des premières fissures ($L_c1=11\text{ N}$), mais la défaillance totale apparaît dans un intervalle similaire, $L_c3-L_c2=11\text{ N}$, ce qui indique la similarité de l'adhésion du revêtement des différents échantillons.

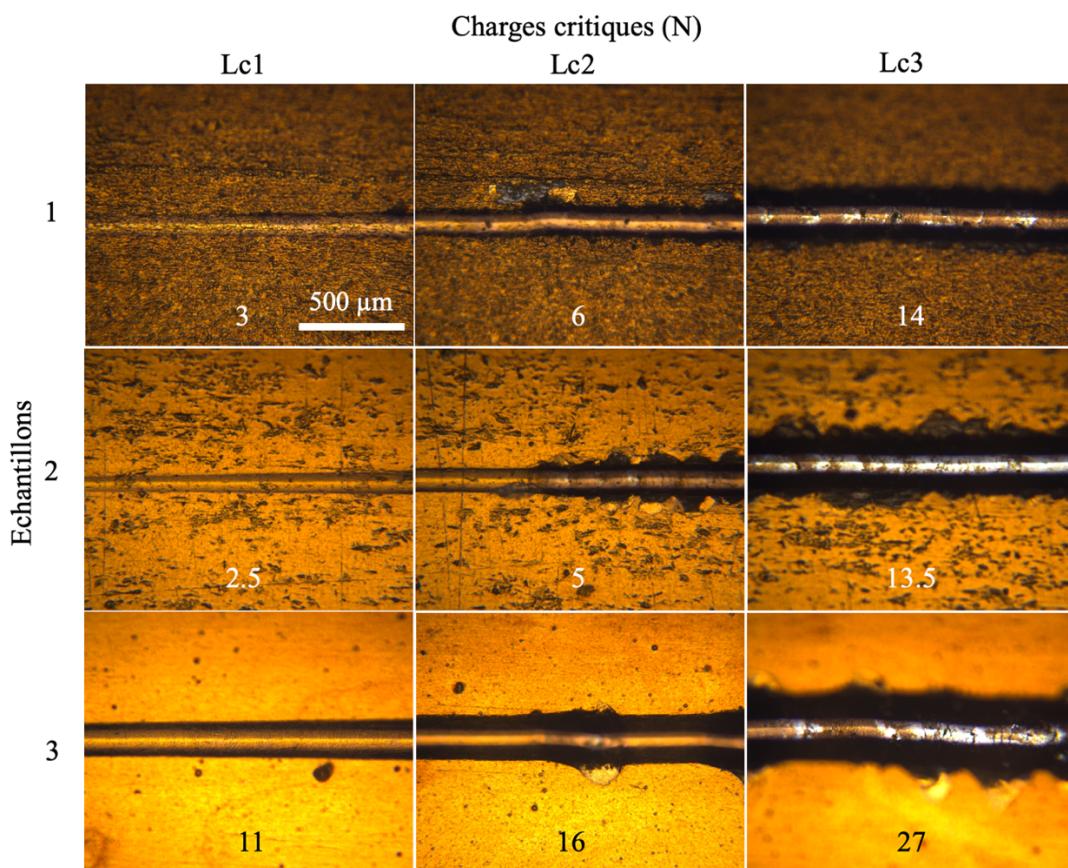


Figure 6.4 Images par microscopie optique de la surface des échantillons 1 à 3 après essais de rayure prise pour les différentes valeurs de L_c .

Ce type de défaillances démontrent une bonne adhésion des revêtements de TiN sur les substrats d'acier [158]. En effet, aucune délamination du revêtement ne survient, démontrant la bonne adhésion du revêtement sur le substrat, celle-ci attribuée aux étapes de nettoyage et tout particulièrement l'étape de pulvérisation par le plasma d'Ar [159]. Les valeurs de charge critiques que nous avons mesurées sont supérieures à celles obtenues pour du TiN déposé par CVD [160] et comparables dans le cas de TiN déposé par évaporation par arc [161], avec une pointe de 100 µm.

6.4.3 Essais d'érosions

Les résultats du taux d'érosion ainsi que les images MEB de la surface des échantillons avant et après érosion sont présentés dans cette section. Une fois de plus, tous les détails de ces essais se trouvent dans le chapitre 3.

Les résultats des essais d'érosion sont présentés à la Figure 6.5, avec le taux d'érosion (le rapport de la masse perdue par l'échantillon sur la masse de particules impactant la surface) pour les différents échantillons. L'échantillon de SS410 a un taux d'érosion au-dessus de 165 ± 8 µg/g alors que les échantillons 1, 2 et 3 ont respectivement un taux d'érosion de 8 ± 2 , 11 ± 3 et 9 ± 2 µg/g. Les mesures ont été obtenues après trois répétitions. La présence du revêtement de TiN montre une diminution du taux d'érosion par un facteur 15 comparativement à la surface nue de SS410, ce qui est un ordre de grandeur typique des revêtements durs [156].

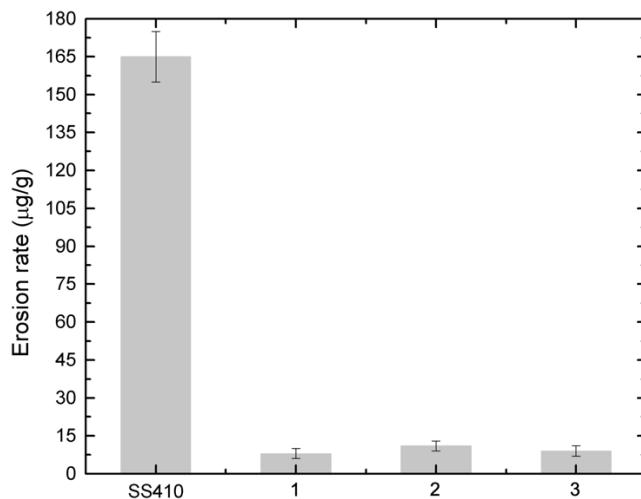


Figure 6.5 Taux d'érosion des échantillons 1 à 3 ainsi que du substrat de SS410.

D'autre part, le faible taux d'érosion pour des particules à faible angle d'incidence confirme ce qui a été reporté dans la littérature [162].

Pour avoir une meilleure compréhension du mécanisme de la perte de masse par érosion par impact de particules solides des échantillons présentés précédemment, des images MEB (Figure 6.6 à Figure 6.9) ont été prises montrant l'état de leur surface avant et après les essais.

Avant les essais d'érosion, la surface de l'échantillon SS410 (Figure 6.6 a) présente des sillons linéaires, d'une largeur inférieure à 1 μm , dus au polissage et quelques défauts sous forme de trous d'un diamètre inférieur à 10 μm . Après l'érosion (Figure 6.6 b), la totalité de la surface (équivalente à celle de la Figure 6.6 a) est recouverte de traces de coupe de type I et II, typique de l'érosion des matériaux ductiles, ainsi que l'empreinte des particules d'alumines, montrées à la Figure 6.1.

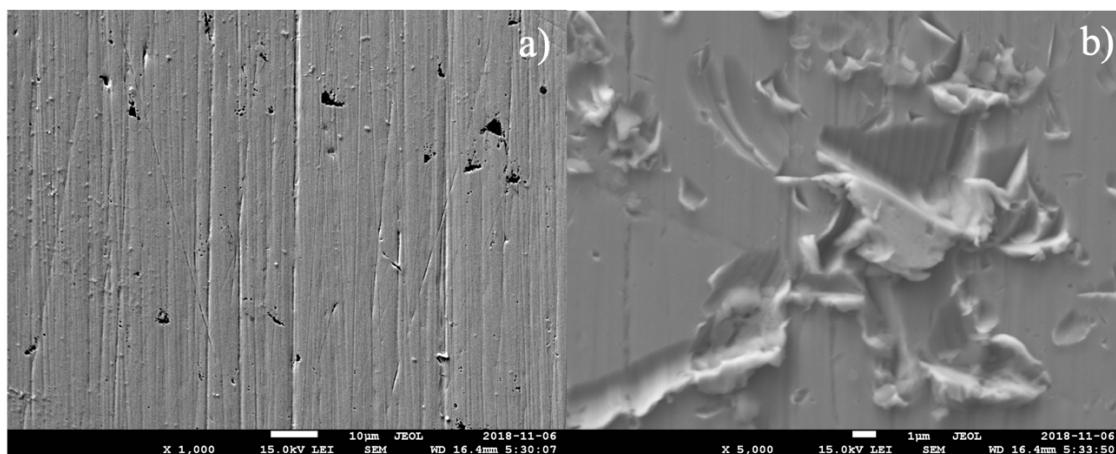


Figure 6.6 Image MEB de la surface du substrat de SS410 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.

Sur la Figure 6.7 (a), on peut voir la topologie de la surface du revêtement de l'échantillon 1 avant l'érosion, présentant des proéminences de l'ordre de la dizaine de micromètres de diamètre due à l'absence de polissage de la surface du substrat comparativement à l'échantillon 2 (Figure 6.8 a). Après l'érosion (Figure 6.7 b), aucunes fissures sont présentes. Plutôt, la surface est lissée et marquée par la disparition des proéminences provoquée par l'abrasion des particules qui ont eu un effet comparable au polissage de la surface. La surface ressemble à celle de revêtements qui ont été polis mécaniquement comme dans [163] par exemple. Ceci semble indiquer un mécanisme de déformation de type ductile.

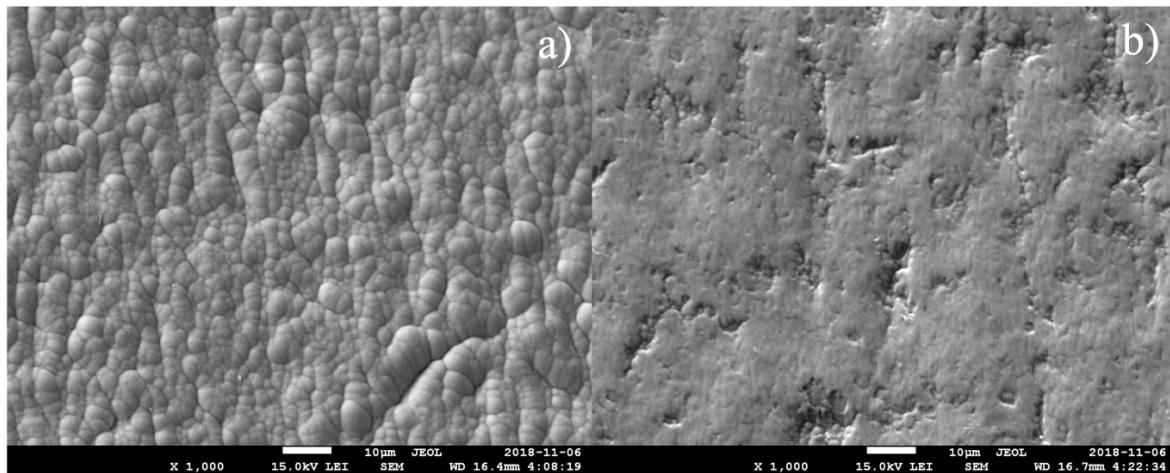


Figure 6.7 Image MEB de la surface de l'échantillon 1 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.

Les échantillons 2 et 3 ont une surface très similaire avant l'érosion (Figure 6.8 a) et présentent des lignes de polissage similaires à celles visibles sur la surface de l'échantillon SS410 (Figure 6.6 a). Ils comportent, en plus d'une rugosité caractérisée par des petites proéminences de diamètre inférieur au micromètre, des défauts en forme de gouttelettes (arrondies et blanchâtres sur les images) d'un diamètre de l'ordre du micromètre. Les mesures EDX ont révélé qu'ils ont une composition du type TiN_x ($1 < x < 2$).

La surface de l'échantillon 2 ne présente pas de fissures après l'érosion (Figure 6.8 b), mais plutôt quelques sillons de labourage d'environ $10 \mu\text{m}$ de largeur [visible au centre de l'image] qui ressemblent à des traces de rayures provoquant le détachement de matière. Plus aucun défaut est visible à l'endroit de l'érosion.

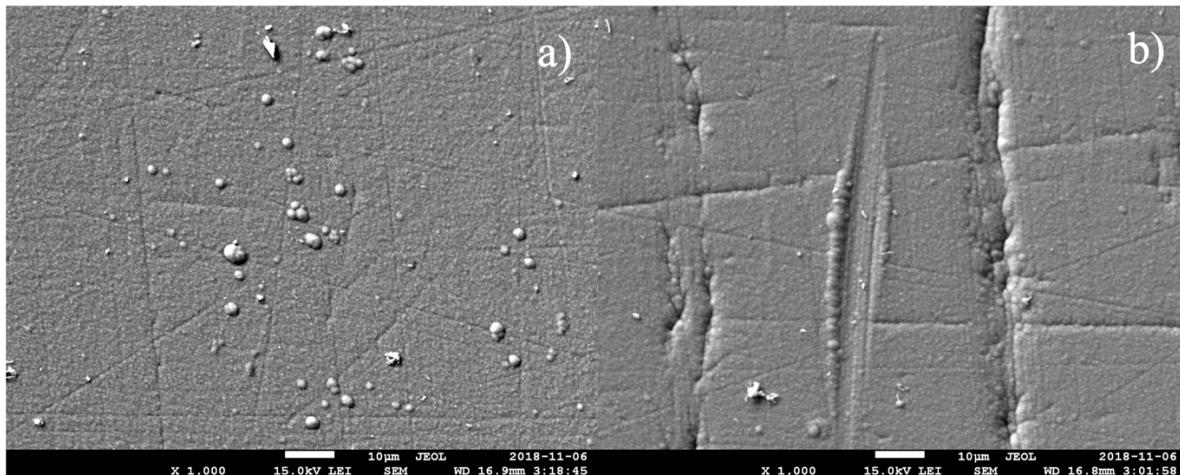


Figure 6.8 Image MEB de la surface de l'échantillon 2 a) avant et b) après les essais d'érosion par particules solides.

En plus de quelques sillons présents à la surface de l'échantillon 3, comme c'est le cas pour l'échantillon 2, on peut voir surtout des trous (Figure 6.9 b) d'un diamètre similaire aux défauts présents avant l'érosion (Figure 6.9 a). Les mesures EDX de ces zones indiquent une composition proche de Ti₂N.

L'image grossie sur l'un des défauts (Figure 6.9 b) montre qu'il est partiellement brisé suite à l'impact avec une particule d'alumine, laissant place à un trou après de multiples indentations par les impacts répétés menant à son détachement.

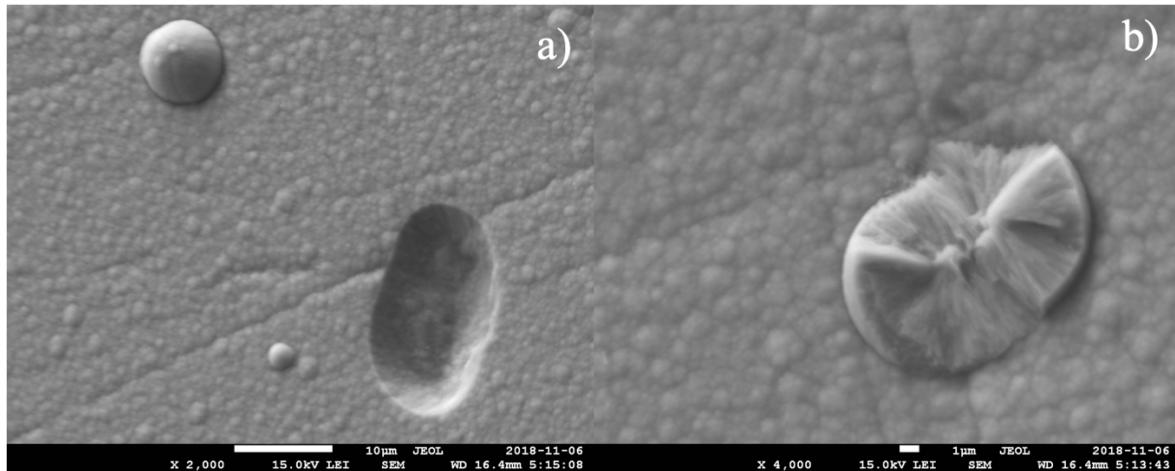


Figure 6.9 Image MEB de la surface de l'échantillon 3 après les essais d'érosion montrant a) un défaut entier et un trou laissé par son détachement et b) un défaut partiellement indenté après collision avec une particule solide.

La perte de masse de l'échantillon 1 est principalement due à l'érosion des proéminences de la surface non-polie, alors que dans le cas des échantillons 2 et 3, s'initie au niveau des défauts en forme de gouttelettes. De plus, leur perte laisse à découvert la surface en dessous de composition Ti₂N moins dure comparativement au TiN_x ($x \geq 1$) [164], ce qui peut aggraver la perte de masse comme nous le verrons dans la section suivante. Dans tous les cas, l'absence de fissures indique que le mécanisme d'érosion ressemble à celui d'une surface ductile avec de la perte de masse par coupe.

6.5 Discussion

Basés sur un modèle de déformation élastoplastique, Ichimura et al. [165] ont obtenu une relation de dépendance linéaire entre la charge critique et l'épaisseur du revêtement de la forme:

$$L_c = [AtH_f + BH_s]R \left(\frac{H_f}{E_f} \right)^{1/n}, \quad (6.1)$$

avec t l'épaisseur du revêtement, H_f et E_f respectivement la dureté et le module élastique du revêtement, H_s la dureté du substrat, R le rayon de la pointe, A et B deux constantes et n une constante reliée aux propriétés du revêtement. Dans notre cas, les propriétés des revêtements, le substrat ainsi que le rayon de la pointe sont les mêmes pour tous les échantillons, seule l'épaisseur varie. Cette relation a été prouvée expérimentalement [166, 167], ce qui est aussi confirmé dans

notre cas par l'augmentation de Lc1 avec l'épaisseur du revêtement, passant de 2.5 N pour l'échantillon avec une épaisseur de 4 μm à 11 N pour celui avec une épaisseur de 11.7 μm . Cette relation montre aussi que plus le rayon de la pointe diminue, plus la charge critique diminue aussi, ce qui explique pourquoi nos valeurs de charge critiques sont plus faibles qu'à 200 μm comme il est coutume de le voir dans la littérature [168].

Par ailleurs, Holmberg et al. [169] ont fait des essais de rayure sur des revêtements de TiN déposés sur de l'acier, qu'ils ont ensuite modélisé. Leurs résultats montrent que le champ de contraintes est localisé surtout à la surface du revêtement, distribué de façon circulaire autour de la pointe sur une surface à peu près de la moitié de la largeur de contact. Ceci est attribué à la courbure du revêtement à cause de l'effet d'indentation de la pointe de l'essai de rayure. Dans ce cas, le maximum de la contrainte imposée par la pointe en frottement est en tension à cause de l'étirement du revêtement additionné de la différence de propriétés entre le matériau du substrat et celui du revêtement. Ils démontrent que le module élastique joue un rôle important sur le développement de la contrainte en tension dans la couche lors de l'essai de rayure, puisque celle-ci passe de 2,4 à 3 GPa lorsque le module élastique du revêtement de TiN passe de 305 à 475 GPa (pour une dureté respective de 27 et 35 GPa). De plus, ils découvrent que dans le cas de revêtements de DLC (de dureté inférieure à 10 GPa), la tension en compression en dessous du contact est plus grande que dans le cas de revêtement de TiN. Ceci est dû à une meilleure capacité à soutenir la charge de la part du TiN qui est plus dur. Ces résultats sont corrélés avec ceux de Li et al. [170] et Guruvenkett et al. [157], mais en augmentant la dureté du substrat par recuit pour les premiers et par nitruration de la surface de l'acier pour les seconds. Dans les deux études, les revêtements de TiN déposés par la suite ont une dureté autour de 26 GPa et un module élastique réduit autour de 280 GPa.

Il existe des études montrant l'impact néfaste de la rugosité de la surface sur l'adhésion du revêtement sur le substrat [171] et d'autres le bénéfice de la rugosité sur l'adhésion [172]. En fait, l'avantage d'une surface lisse est que la charge est répartie sur une plus grande surface, ce qui diminue la contrainte localement. Pourtant, le revêtement peut aussi bénéficier du mécanisme de rétention mécanique sur un substrat rugueux (de l'ordre de 50 nm) dû aux aspérités qui lui offrent une assise, augmentant la force nécessaire pour le décrocher et par la même occasion son adhésion [172]. Dans notre cas, le polissage de la surface avant le dépôt de la couche mince ne semble pas changer la résistance aux essais de rayures vu que les échantillons 1 et 2 ont des valeurs de charges critiques sensiblement identiques et aucun ne présente de délamination après les essais de rayure.

Il semble donc que l'adhésion des revêtements est plus affectée par les propriétés mécaniques du revêtement et du substrat que par le fini de la surface de ce dernier. De plus, Huang et al. montrent qu'entre un échantillon dont le substrat n'est pas poli avec une rugosité de 38 nm et un autre ayant une rugosité de 16 nm après polissage, l'adhésion du revêtement diminue de 10% tout au plus [173].

Bousser et al. [156] montrent que dans le cas de particules solides de faible vitesse (<100 m/s), la surface de leurs échantillons ne présente aucune perte de matière de type fragile ni même de fissures, qui sont des signes d'usure typique des matériaux fragiles. Comme dans notre cas, seule de la perte par coupe était visible après l'érosion. Selon eux, le seul mécanisme de perte de masse par des particules de faible vitesse est le déplacement de matière par indentation de type ductile de la surface menant à la perte de matière par coupe après de multiples répétitions. Le déplacement de matière est inversement proportionnel à la dureté de la surface, comme c'est le cas pour l'indentation, donc le nombre d'impacts subséquents doit augmenter pour entraîner une élévation de la masse perdue. Ceci explique le taux d'érosion de leur revêtement de TiN déposé par PVD ($H=30$ GPa) ~ 30 fois inférieure au substrat de SS410 et la forte dépendance du taux d'érosion par rapport à la dureté de la surface donnée par la relation $ER \propto H^{-6.8}$. Dans notre cas, tous les échantillons ont une dureté similaire autour de 27 GPa ce qui explique pourquoi ils ont tous aussi un taux d'érosion similaire environ 15x inférieur à celui du substrat de SS410.

Par ailleurs, Hassani et al. [129] ont développé un modèle d'érosion pour des revêtements durs par propagation de fissures menant à la rupture. Ils montrent que la contrainte en tension à la surface du revêtement, proportionnel au taux d'érosion, diminue avec l'augmentation du revêtement pour être négligeable à partir de 8 μm (<2 GPa), puisqu'à partir de cette valeur il n'y a plus d'influence venant du substrat. Nos résultats semblent être en contradiction, puisque nous ne mesurons aucune différence notable du taux d'érosion peu importe que l'épaisseur du revêtement soit 4 μm ou 11.7 μm . Cependant, leurs résultats sont obtenus pour des particules sphériques à incidence normale sur la surface du revêtement et avec une vitesse supérieure à 100 m/s. Ceci implique un mécanisme d'érosion de la surface de type fragile au contraire de notre cas où, comme nous venons de le voir, le mécanisme d'érosion est de type ductile.

De plus, Wheeler et al. [174] montrent que la surface d'impact augmente avec la diminution de l'angle d'incidence des particules solides ce qui a pour effet de diminuer leur flux par unité de surface. D'autre part, la composante normale de la vitesse des particules incidentes diminue d'un

facteur proportionnel au sinus de l'angle avec la surface. Ces deux effets combinés participent à la réduction de la force et de l'énergie cinétique des impacts dans la direction normale à la surface de l'échantillon, ainsi que la réduction de la profondeur à laquelle la contrainte est maximale. Cela peut expliquer pourquoi, à partir d'une certaine valeur qui semble être au moins 4 µm dans notre cas, l'épaisseur ne change pas la résistance à l'érosion du revêtement de TiN, puisque la contrainte des impacts des particules se répartit plus en surface qu'en profondeur.

Nous avons donc vu que la résistance à l'érosion du revêtement dépend majoritairement de ses propriétés mécaniques lorsque les particules ont une basse vitesse (60 m/s) et un faible angle d'incidence par rapport à la surface (10°). Dans notre cas, tous les revêtements avaient des propriétés mécaniques similaires avec une dureté autour de 27 GPa et un module élastique autour de 300 GPa. Les résultats des essais d'érosion par particules solides confirment que notre procédé permet d'améliorer la résistance à l'érosion de pièces à la géométrie complexe (15x). L'augmentation de l'épaisseur du revêtement permet néanmoins de retarder l'apparition de la surface du substrat du dessous.

6.6 Conclusion

Les trois lots d'échantillons ayant un revêtement de TiN ont une résistance à l'érosion supérieure au substrat de SS410 par un facteur d'au moins 15. Ces résultats sont corrélés par la dureté de leur revêtement (26-27 GPa) qui est supérieure à la dureté moyenne des particules d'alumines (22 GPa).

Les résultats des essais de rayure montrent que le conditionnement de la surface de l'échantillon par polissage ne semble pas impacter grandement l'adhésion du revêtement de TiN dans nos conditions. Les résultats dépendent surtout de l'épaisseur du revêtement et de ses propriétés mécaniques.

À faible angle d'incidence des particules d'alumine (10°), le revêtement de TiN des échantillons du lot dont la surface du substrat n'a pas été polie perd de sa masse principalement par un mécanisme d'érosion qui s'apparente à du polissage de la surface. Pour les deux autres lots, pour lesquels la surface du substrat a été polie, la perte de masse semble être initiée au niveau de défauts dans la couche en forme de gouttelettes de TiN_x ($1 < x < 2$) fixées sur une surface ayant une composition de Ti_2N . Dans tous les cas, le mécanisme d'érosion est de type ductile à cause de la faible vitesse des particules (60 m/s). D'autre part, l'augmentation de l'épaisseur du revêtement ne

semble pas influencer le taux d'érosion dans notre cas, mais permet, néanmoins, de retarder l'usure du revêtement jusqu'à ce qu'il perce (apparition de la surface du substrat).

Dans nos conditions, le taux d'érosion semble être affecté surtout par les propriétés mécaniques du revêtement des échantillons, ce qui explique pourquoi les trois lots offrent une résistance similaire. Tout comme pour l'adhésion, la préparation de la surface du substrat ne semble pas impacter notablement ces résultats. Par contre, l'épaisseur du revêtement délaye le moment où le revêtement se perce. L'autre différence notée entre les lots est le mécanisme par lequel la perte de masse s'effectue.

Enfin, le faible écart entre les propriétés du revêtement des échantillons de lots différents démontre la stabilité du procédé de dépôt sur des substrats à la géométrie complexe. Ainsi, nous avons démontré que le procédé de dépôt que nous avons développé permet de déposer des revêtements de TiN résistant à l'érosion dans les conditions de l'application étudiée.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Le but de ce travail de recherche est de protéger des pièces à la géométrie complexe contre l'érosion par particules solides par l'application d'un revêtement dur de TiN en utilisant la technique de PECVD. Nous nous sommes particulièrement intéressés à celles comportant des cavités, qui s'avèrent être le défi majeur pour faire le dépôt du revêtement protecteur. Nous avons pris des tubes comme représentation simplifiée, ce qui a facilité les mesures tout en gardant le lien avec l'application finale. Comme présenté au chapitre 2, il existe plusieurs publications faisant la démonstration du dépôt de revêtements dans des tubes, mais la plupart sont faits de DLC. Dépendamment de la technique de dépôt utilisée, ces revêtements ont une dureté qui dépasse rarement 20 GPa, ce qui est équivalent à la dureté moyenne des particules d'alumines, au contraire du TiN dont la dureté se situe entre 25 et 30 GPa. Par contre, les seules publications faisant référence à du TiN dans des tubes reposaient sur l'utilisation de techniques différentes du PECVD. De plus, très peu de publications se sont attardées à étudier la distribution des propriétés des revêtements le long de l'axe du tube et encore moins ont essayé d'étudier le lien avec la décharge. Enfin et à notre connaissance, personne n'a fait la démonstration de l'amélioration de la résistance à l'érosion de la surface interne des tubes à l'aide de revêtement à base de TiN.

Dans un premier temps, nous avons montré que nous étions en mesure de faire le dépôt uniforme de DLC conformément aux résultats publiés dans la littérature, contrairement au cas du TiN dans des conditions similaires. En effet, dans ce cas-ci l'épaisseur [et les propriétés dans une plus large mesure] du revêtement chutait drastiquement en centre du tube comparativement aux bords. La solution pour l'uniformisation axiale des propriétés du revêtement de TiN passait par l'utilisation de pulses de puissances en DC de basse fréquence (5 kHz) et de faible puissance (<15 W). De cette façon, nous obtenions des revêtements de TiN uniformes le long des tubes, avec une dureté élevée pour ce genre de revêtements (>25 GPa) et avec un taux de dépôt respectable (>1 $\mu\text{m}/\text{h}$). En fait, nous avons observé que la distribution de l'intensité lumineuse de la décharge avait un profil similaire à celui de l'épaisseur des revêtements (DLC et de TiN), ce qui nous a amené à envisager que la décharge était responsable de la distribution axiale des propriétés des revêtements.

Ceci nous a mené à étudier la distribution axiale de la décharge dans les conditions de dépôt du TiN. Il existe des études sur la distribution spatiale d'une décharge en cathode creuse, mais qui portent sur l'influence du rapport de forme du tube pour des applications d'émission laser. Dans

notre cas, nous avons donc étudié l'influence de la fréquence des pulses de puissance. Le profil de distribution spatiale est convexe et ressemble à celui décrit dans la littérature pour le rapport de forme des tubes étudiés, mais seulement à partir d'un certain seuil de la densité électronique (autour de 10^{12} cm^{-3}). Nous avons montré qu'en dessous, la décharge à un profil de distribution spatiale inverse (concave) et qu'entre les deux, la décharge est la plus uniforme possible. Nous avons aussi observé que la transition vers un profil convexe s'accompagne par un changement de la pente de la courbe de courant-tension. Ces résultats sont particulièrement importants pour quiconque voulant identifier les conditions donnant une décharge la plus uniforme possible et donc un revêtement uniforme sans avoir à ouvrir la cavité ou bien sans avoir recours à des outils de diagnostics de la décharge.

Finalement, grâce à notre travail d'uniformisation des propriétés des revêtements de TiN, nous avons été en mesure de démontrer leur performance pour la protection de la surface interne de cavités cylindriques contre l'érosion par particules solides. L'application d'un revêtement de TiN permet d'augmenter 15 fois la résistance à l'érosion comparativement au substrat de SS410, en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Nous avons aussi observé que dans les conditions d'essais dans les tubes, le faible angle d'incidence des particules (10°) et leur faible vitesse (60 m/s) occasionnent une perte de matière par coupe, typique des matériaux ductiles. Comme il a été observé dans la littérature, la perte de masse survient surtout par l'indentation de la surface qui crée des proéminences [provoquées par déplacement de matière] qui se font arracher par impact subséquent. Dans ce type d'usure, la dureté de la surface est le paramètre affectant le plus le taux d'érosion, ce qui est confirmé par nos mesures. De plus, nos résultats montrent qu'à faible angle d'impact, le fini de la surface du substrat avant le dépôt du revêtement n'affecte pas les performances à l'érosion.

Hormis l'étude de la relation entre la décharge par cathode creuse et l'uniformité des propriétés des revêtements de TiN déposés sur la surface interne de cavité cylindrique, les aspects importants sont de l'ordre de la méthode. L'adaptation de notre procédé de dépôts à plusieurs tubes en même temps (jusqu'à quatre) et les essais d'érosion à l'intérieur de tubes entiers sont rendus possibles grâce aux montages expérimentaux que nous avons développés au sein de notre laboratoire de recherche. Les dépôts dans plusieurs tubes simultanément offrent la possibilité de répéter plusieurs fois les tests d'érosion en minimisant les possibles écarts des propriétés du revêtement entre les échantillons d'un

même lot. En fait, la similitude des propriétés des revêtements entre les différents lots [qui ne différaient que par le fini de la surface du substrat et le temps de dépôt] a montré la reproductibilité de notre procédé de dépôt. Enfin, les essais d'érosion dans les tubes entiers reproduisaient le plus fidèlement possible les conditions en opération.

Ce travail de recherche pose les bases du dépôt de TiN par PECVD sur les échantillons à la géométrie complexe pour des applications de résistance à l'érosion par particules solides. Il a aussi permis d'approfondir les connaissances sur les décharges par cathodes creuses, surtout dans des conditions de dépôts, puisque c'est le premier travail qui rapporte la corrélation entre la distribution spatiale des propriétés de la décharge et des revêtements de TiN. Particulièrement, nous avons démontré le potentiel du procédé que nous avons développé pour son utilisation en industrie puisqu'elle fait même l'objet d'une divulgation de l'invention (L. Martinu, A. Kilicaslan, J. Sapieha, "Pulse-managed plasma method for the fabrication of hard solid particle erosion-resistant coatings on internal surfaces of hollow and complex-shape workpieces", Polytechnique - Univalor, DIV-736b, VAL-1536b, novembre 2018). Certes, pour le passage à une application à l'échelle industrielle, le procédé doit être adapté à l'envergure du diffuseur (22 entrées de gaz). Pour se faire, il est évident qu'il faudra adapter certaines conditions (par exemple, augmenter le flux des gaz ainsi que la puissance du générateur) afin de couvrir la plus grande surface comparativement aux 4 tubes. Cependant, ceci est coutume dans ce genre de situation puisque dans bien des cas les premiers essais en laboratoire de recherche se font sur des échantillons qui ne représentent qu'une portion des pièces finales.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Sous l'impulsion de notre collaboration avec notre partenaire industriel PWC pour la protection contre l'EIPS du diffuseur de moteurs aéronautique, nous avons entrepris le développement d'un procédé HLDV pour le dépôt de revêtements durs protecteurs sur la surface interne des cavités d'un substrat à la géométrie complexe. Pour se faire, nous avons choisi d'utiliser la technique de PECVD et de prendre des tubes du même matériau que le diffuseur pour simuler ses entrées d'air.

Nos essais préliminaires ont montré que l'épaisseur du revêtement diminuait des bords des tubes vers le centre ce qui nous a mené à étudier en profondeur les liens entre la distribution axiale de la décharge et celle des propriétés des revêtements de TiN à l'intérieur des tubes. Ce travail de recherche était découpé en trois parties à partir des objectifs que nous nous sommes fixés :

1. Étudier la relation entre les paramètres du plasma, les réactions dans la phase gazeuse et l'uniformité des propriétés des revêtements durs.
2. Étudier l'impact des paramètres de dépôt par PECVD sur l'uniformité des revêtements à l'intérieur des tubes en termes de la microstructure et des propriétés mécaniques; en particulier, étudier la distribution spatiale de la décharge dans ces conditions afin d'optimiser l'uniformité des propriétés des revêtements durs.
3. Démontrer l'amélioration de la résistance à l'érosion par des particules solides à l'intérieur des cavités cylindriques.

Les deux premières parties consistent à des articles qui sont incorporés à la thèse, constituant les chapitres quatre et cinq, et la dernière partie correspond au chapitre 6 de la thèse. Ce sont les chapitres présentant les résultats principaux de cette thèse.

Selon la structure de la thèse, nous avons d'abord présenté notre approche pour uniformiser l'épaisseur du revêtement de TiN le long de l'axe du tube, puis ensuite, les résultats de notre étude de la distribution spatiale de l'intensité lumineuse de la décharge par cathode creuse en conditions de dépôt et, finalement, les essais d'EIPS à l'intérieur des tubes.

Les revêtements de DLC ne présentent pas de décroissance de leur épaisseur le long du tube contrairement au revêtement de TiN, déposés dans des conditions similaires par PECVD entretenues par CW RF, mais avec des précurseurs différents ($TiCl_4$ dans notre cas particulier). En

fait, pour ce dernier, nous avons montré que l'épaisseur se réduit 80%, la dureté passe de 27 à 15 GPa et la concentration en Cl augmente par un facteur 10, ce qui est particulièrement désavantageux pour l'application de résistance à l'EIPS. Nous avons exploré deux pistes pour pallier ce problème : pulser la puissance a) RF et b) DC. Après plusieurs essais infructueux avec le P-RF, il s'est avéré que le P-DC permet de s'affranchir de la chute au centre des tubes des propriétés du revêtement de TiN avec une différence d'épaisseur baissant à seulement 20%. Cette solution offre un taux de dépôt entre 2.1 et 2.5 $\mu\text{m}/\text{h}$, un revêtement avec une stoechiométrie proche de N/Ti=1 et un rapport Cl/Ti<5% et surtout, une dureté de 25-27 GPa et un module élastique autour de 225 GPa, ce qui est particulièrement intéressant pour la résistance à l'érosion. L'analyse de la microstructure des revêtements montre que dans le cas où il y a une chute des propriétés du revêtement, l'orientation cristalline était préférentiellement selon le plan (200). Selon des travaux sur des revêtements de TiN déposés par PECVD publiés dans la littérature, cette orientation est typique d'un faible bombardement de la surface par les ions, au contraire des orientations (111) et (220), visible lorsque les propriétés du revêtement de TiN sont plus uniformes. Ces résultats prouvent l'influence de distribution de la décharge sur celle des propriétés du revêtement.

L'analyse de notre procédé a montré aussi que ce n'est pas la diffusion du précurseur gazeux dans le tube qui est en cause dans la non-uniformité des propriétés du revêtement de TiN, mais plutôt une question du type d'entretien. En effet, la solution passe par des pulses de basse fréquence (5 kHz) et de faible puissance ($\sim 6 \text{ W}$).

Pour mieux comprendre le lien entre la distribution de la décharge et celle des propriétés des revêtements de TiN, nous avons effectué une étude de la distribution de l'intensité lumineuse de la décharge par cathode creuse en conditions de dépôt. Nous avons comparé plusieurs fréquences de P-DC (5, 25 et 50 kHz) avec une décharge en DC, dans des conditions similaires, en fonction de V_d . Les mesures d'OES permettent d'identifier N_2^+ , H_α , H_β et Ar comme les principales espèces excitées de la décharge. En utilisant des filtres optiques placés devant un appareil photographique et permettant d'isoler le signal provenant de différentes région spectrales (300 à 500 nm, comportant principalement les espèces ionisées, et 750 à 900 nm, comportant principalement les espèces neutres), nous n'avons observé aucune différence de distribution spatiale entre ces régions spectrales au contraire de la décharge entretenue par CW RF.

Grâce aux photographies de la décharge aux différentes fréquences en fonction de V_d , nous avons vu que les décharges les plus uniformes sont obtenues dans une région entre -260 V et -325 V, avec la plus uniforme ($K_f > 90\%$) obtenue à 5 kHz. Cependant, cette région n'étant pas accessible dans le cas de la décharge en DC puisqu'il n'est pas possible d'y claquer la décharge, toutes les conditions testées donnent une distribution non uniforme de la décharge, comme c'est le cas pour le revêtement de TiN à cette fréquence.

Les mesures électriques permettent d'estimer que la distribution de la décharge passe à un profil convexe lorsque le seuil de $n_e = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ est dépassé, ce qui correspond aussi au régime de HCD. C'est un profil de distribution de la décharge qui est reporté dans la littérature [35, 44] lorsque celle-ci est dans ce régime et lorsque le rapport de forme du tube est inférieur à 5 ($L/D=3,6$ dans notre cas).

Ces résultats nous ont aidé à suggérer que le moyen le plus rapide d'estimer si la distribution de la décharge est la plus uniforme est la simple lecture de V_d par le générateur. Ceci serait très intéressant pour quiconque ne peut pas voir la décharge elle-même et ce, particulièrement dans le contexte d'une application industrielle du procédé.

Finalement, grâce à nos précédentes études, nous avons préparé des échantillons pouvant passer les essais d'EIPS. Dans cette dernière phase, nous avons fait les dépôts des revêtements de TiN dans 4 tubes simultanément. Cette configuration, plus massive que celle à un seul tube, représente un pas de plus vers le diffuseur. De plus, la similarité des propriétés des échantillons entre les lots est une preuve de la répétabilité de notre procédé. Il ne suffisait que de doubler le temps de dépôt pour obtenir un dépôt doublement plus épais, ce qui atteste aussi de la stabilité du procédé dans le temps pendant l'opération.

Tous les lots ont montré une résistance à l'EIPS étant au moins 15 fois supérieures au substrat d'acier nu, ceci est en grande partie dû au fait qu'il avait un revêtement de TiN avec une dureté autour de 27 GPa, ce qui est plus élevé que celle des particules d' Al_2O_3 qui est de 22 GPa, contrairement à l'acier dont la dureté ne dépasse pas 5 GPa.

Enfin, nos résultats ont confirmé ceux précédemment publiés dans la littérature sur les mécanismes de perte de masse par EIPS dans des conditions de faible vitesse d'incidence des particules solides (60 m/s) et à faible angle (10°). Dans ce cas-ci, la résistance à l'érosion dépend surtout des propriétés mécaniques de la surface et la perte de matière est de type ductile. La préparation de la

surface avant le dépôt du revêtement de TiN ne semble pas influencer de manière majeure le taux d'érosion ni son épaisseur, par contre cette dernière détermine le moment où le revêtement se perce.

Les résultats présentés dans cette thèse démontrent le potentiel de notre procédé de dépôt pour améliorer la résistance à l'érosion des substrats à la géométrie complexe comportant des cavités.

Étant donné que les décharges par cathode creuse ont commencé à être introduite au sein de notre laboratoire de recherche à peu près au même moment que le début de ce travail et devant la diversité et l'étendu du travail à effectuer, il n'était pas possible d'explorer totalement plusieurs des aspects de ce travail dans le temps imparti. Ceci peut être en partie imputé à la difficulté que représente le passage d'échantillons plats à des échantillons cylindriques, et ce à plusieurs niveaux, que ce soit pour le dépôt des revêtements ou pour l'analyse de leurs propriétés. Donc, une partie du travail était dévolue à l'adaptation de nos équipements pour recevoir des échantillons cylindriques. Par ailleurs, dus à l'étude de la décharge en condition de dépôt et au confinement que représente la cavité des tubes, plusieurs diagnostics de la décharge étaient difficiles à adapter sur notre système de PECVD, qui à l'époque de ce travail de recherche était le seul pouvant accommoder des tubes. C'était également le cas pour l'analyse des propriétés des revêtements des tubes dont la courbure rendait difficiles, voire impossibles, certaines mesures. Néanmoins, au vu du travail que nous avons déjà effectué et rapporté dans cette thèse, nous pensons qu'il est tout de même possible d'outrepasser ces limitations, au moins sur plusieurs aspects.

Du point de vue de l'analyse de la décharge, nous avons circonscrit l'importance de n_e par nos mesures, sans pour autant avoir été capables de la mesurer directement. Cette limitation dans notre cas était plutôt due à des limitations matérielles et techniques. En plus de n_e , une sonde de Langmuir permet de mesurer le courant ionique et le potentiel dans la décharge ; par contre, le dépôt d'un revêtement à sa surface empêche toutes mesures. Il existe des sondes spécialement conçues pour fonctionner dans un plasma de dépôt, mais la chambre de notre système de PECVD n'était pas propice à l'introduction d'une telle sonde à l'intérieur des tubes. Une fois passées ces limitations, ces mesures permettraient de confirmer la variation de n_e en fonction de V_d et le passage d'une décharge dans le régime D-HC au régime HCD. Cela permettrait aussi de confirmer l'effet du bombardement ionique sur les propriétés des revêtements de TiN. Le tube était placé trop loin dans la chambre pour nous permettre de faire des mesures d'OES résolues dans l'espace et la chambre ne permettait pas d'y introduire un rail sur lequel pourrait glisser la fibre optique proche du tube.

Ces mesures pourraient compenser la sonde de Langmuir si quelqu'un voulant estimer n_e peut pas se permettre ce type de diagnostic.

D'autre part, la pression d'opération était beaucoup trop élevée ($\gg 100$ mTorr) pour utiliser le spectromètre de masse que nous avions tel quel sur notre système de PECVD, ce qui ne nous permettait pas de mesurer précisément la concentration des espèces présentes dans le plasma. Cette mesure aurait été particulièrement utile pour approfondir la cinétique des réactions chimiques du dépôt.

Enfin, pour aller plus loin sur l'effet du confinement de la décharge à l'intérieur de la cathode creuse comparativement à son extérieur, il est possible de concevoir un système dans lequel le tube sert aussi de chambre de dépôt et dans ce cas-ci, toute la puissance électrique serait fournie à l'intérieur de la cavité. En ajoutant une résistance variable en série dans le circuit, il serait possible de simuler l'effet du passage d'une partie de la puissance à l'extérieur du tube, mais de façon contrôlée, et ainsi mesurer son impact sur les propriétés des revêtements.

Du côté plus fondamental de l'analyse de la décharge, nous avons sacrifié l'étude de l'effet des espèces des différents gaz sur la distribution de la décharge et notamment l'effet des ions électronégatifs, par contrainte de temps. Pourtant ces derniers sont connus pour modifier n_e , ce qui influence le profil axial de la décharge, comme nous l'avons montré. Nous pensons que les prochaines étapes de l'étude des décharges par cathode creuse en condition de dépôt doivent passer par cette étude pour comprendre la dynamique de telles décharges.

D'un point de vue de l'analyse des propriétés des revêtements, nous pensons que l'introduction d'une section coulissante plate sur le côté du tube permettrait de faire des mesures sur un échantillon plat dans les conditions d'une décharge par cathode creuse. Ceci permettrait de faire des mesures où la courbure de l'échantillon serait critique, comme les mesures à angle rasant par EDX ou encore de la profilométrie de la surface, notamment par AFM. Ceci aurait été aussi très pratique pour faire la mesure du volume perdu par EIPS qui aurait pu être complémentaire à nos mesures de perte de masse, en plus d'être un peu plus précis à très faible perte de masse. Dans notre cas, il était très compliqué de faire la déconvolution de la courbure de l'échantillon pour en extraire le volume perdu.

Il est possible que les particules solides occasionnent au moins un second site d'impact par rebond après le premier lors des essais d'EIPS. Dans le cadre de l'application industrielle, il serait très

intéressant de modéliser numériquement les trajectoires des particules et mesurer l'effet du rebond des particules sur le taux d'érosion des échantillons avec et sans revêtements. Cela permettrait de mieux comprendre les mécanismes d'EIPS du diffuseur et améliorer son plan de maintenance, réduisant très certainement les coûts d'entretien de l'équipement dont il fait partie.

Finalement, nous nous sommes restreints aux dépôts principalement de TiN, mais il est certain que d'autres matériaux ont démontré de meilleures performances de résistance à l'érosion, par exemple, les matériaux nanocomposites pour ne citer qu'eux.

RÉFÉRENCES

- [1] Ovide, "Les Métamorphoses," <http://bcs.fltr.ucl.ac.be/META/08.htm>.
- [2] K. Dalamagkidis, K. P. Valavanis, and L. A. Piegl, *On integrating unmanned aircraft systems into the national airspace system: issues, challenges, operational restrictions, certification, and recommendations*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [3] R. Grant, *Flight: The Complete History of Aviation*. Dorling Kindersley Ltd, 2017.
- [4] <http://www.aviation-safety-bureau.com/history-of-airplanes.html>.
- [5] P. A. Withey, "Fatigue failure of the de Havilland comet I," *Engineering Failure Analysis*, vol. 4, no. 2, pp. 147-154, 1997/06/01/ 1997.
- [6] T. J. Carter, "Common failures in gas turbine blades," *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, no. 2, pp. 237-247, 2005.
- [7] R. Ziaeи, V. Salivon, and J. Wójcik, "Diffuser with improved erosion resistance," Patent U.S. Patent No. 8,505,305., 2013.
- [8] http://www.tsb-bst.gc.ca/fra/medias-media/communiques/aviation/2005/comm_a03p0054.asp.
- [9] <https://www.improaerospace.com/wp-content/uploads/2017/07/Stainless-Steel-Diffuser.jpg>.
- [10] A. Filippone and N. Bojdo, "Turboshaft engine air particle separation," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 46, no. 5, pp. 224-245, 2010.
- [11] M. W. Reedy, T. J. Eden, J. K. Potter, and D. E. Wolfe, "Erosion performance and characterization of nanolayer (Ti,Cr)N hard coatings for gas turbine engine compressor blade applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 2–3, pp. 464-472, 10/25/ 2011.
- [12] "Aerospace Coatings Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2017 - 2025," 2018.
- [13] P. M. Martin, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology*. William Andrew, 2009.
- [14] J.-L. Wang, G.-L. Zhang, S.-H. Fan, W.-B. Yang, and S.-Z. Yang, "Pulsed Ion Sheath Dynamics in a Cylindrical Bore for Inner Surface Grid-Enhanced Plasma Source Ion Implantation," *Chinese Physics Letters*, vol. 19, no. 10, p. 1473, 2002.
- [15] A. Kafizas, C. J. Carmalt, and I. P. Parkin, "CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, no. 13-14, pp. 2073-2119, 2013.
- [16] N. E. Dowling, *Mechanical behavior of materials: engineering methods for deformation, fracture, and fatigue*. Pearson, 2012.
- [17] <https://www.admet.com/wp-content/uploads/2017/07/ductile-specimen-shape-during-testing.png>.
- [18] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. John Wiley & Sons New York, 2007.

- [19] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of materials research*, vol. 19, no. 1, pp. 3-20, 2004.
- [20] I. Hutchings and P. Shipway, *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [21] I. M. Hutchings, "Tribology: friction and wear of engineering materials," 1992.
- [22] R. F. Cook and G. M. Pharr, "Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 4, pp. 787-817, 1990.
- [23] S. J. Bull, "Using work of indentation to predict erosion behavior in bulk materials and coatings," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 8, pp. 1626-1634, 2006/03/30 2006.
- [24] I. Hutchings, "Transitions, threshold effects and erosion maps," in *Key Engineering Materials*, 1992, vol. 71, pp. 75-92: Trans Tech Publ.
- [25] M. A. Verspui, P. J. Slikkerveer, G. J. E. Skerka, I. Oomen, and G. de With, "Validation of the erosion map for spherical particle impacts on glass," *Wear*, vol. 215, no. 1, pp. 77-82, 1998/03/01/ 1998.
- [26] L. Martinu, O. Zabeida, and J. Klemburg-Sapieha, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*: Elsevier, 2010, pp. 392-465.
- [27] M. Ohring, *Materials science of thin films*. New Jersey: Elsevier, 2001.
- [28] M. Moisan and J. Pelletier, *Physique des plasmas collisionnels (Application aux dcharges hautes frquences)*. EDP sciences, 2006.
- [29] <https://www.lpp.polytechnique.fr/Our-research-in-a-few-words>.
- [30] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [31] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*. New Jersey: Wiley Online Library, 2005.
- [32] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, and H.-E. Wagner, *Nonthermal plasma chemistry and physics*. CRC Press, 2012.
- [33] J. Torres, J. Jonkers, M. Van de Sande, J. Van der Mullen, A. Gamero, and A. Sola, "An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 13, p. L55, 2003.
- [34] X.-M. Zhu and Y.-K. Pu, "A simple collisional-radiative model for low-pressure argon discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 8, p. 2533, 2007.
- [35] S. Muhl and A. Pérez, "The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review," *Thin Solid Films*, vol. 579, pp. 174-198, 2015.
- [36] F. Paschen, "Bohrs Heliumlinien," *Annalen der Physik*, vol. 355, no. 16, pp. 901-940, 1916.

- [37] D. Mihailova, "Sputtering hollow cathode discharges designed for laser applications; experiments and theory," PhD thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands, 2010.
- [38] T. Czerwiec, "Etude des mécanismes réactionnels en volume et des phénomènes de surface dans un réacteur de pulvérisation cathodique," *Thèse de doctorat*, 1992.
- [39] J. Mizeraczyk, "Investigations of longitudinal hollow-cathode discharge," *Acta Physica Hungarica*, vol. 54, no. 1-2, pp. 71-95, 1983.
- [40] J. Mizeraczyk, M. Neiger, and J. Steffen, "Comparison of He-Cd^{+/-}white-light laser oscillations in longitudinal and transverse hollow-cathode tubes," *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 20, no. 11, pp. 1233-1235, 1984.
- [41] J. Mizeraczyk, "Axial distributions of the plasma parameters of a longitudinal discharge in helium in hollow cathodes used for lasers," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 20, no. 4, p. 429, 1987.
- [42] D. Mihailova, M. Grozeva, G. J. M. Hagelaar, J. v. Dijk, W. J. M. Brok, and J. J. A. M. v. d. Mullen, "A flexible platform for simulations of sputtering hollow cathode discharges for laser applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 24, p. 245202, 2008.
- [43] D. Mihailova, J. v. Dijk, M. Grozeva, G. J. M. Hagelaar, and J. J. A. M. v. d. Mullen, "A hollow cathode discharge for laser applications: influence of the cathode length," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 14, p. 145203, 2010.
- [44] D. Mihailova, J. van Dijk, G. Hagelaar, S. Karatodorov, P. Zahariev, M. Grozeva, and J. van der Mullen, "Geometrical features in longitudinal sputtering hollow cathode discharges for laser applications," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 16, p. 165201, 2012.
- [45] S. Zhang and W. Zhu, "TiN coating of tool steels: a review," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 39, no. 1-2, pp. 165-177, 1993.
- [46] C. Corbella, M. Vives, G. Oncins, C. Canal, J. L. Andújar, and E. Bertran, "Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD," *Diamond and Related Materials*, vol. 13, no. 4, pp. 1494-1499, 2004/04/01/ 2004.
- [47] J. Deng, F. Wu, Y. Lian, Y. Xing, and S. Li, "Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 35, pp. 10-16, 2012.
- [48] E. Bousser, L. Martinu, and J. Klemburg-Sapieha, "Solid particle erosion mechanisms of protective coatings for aerospace applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 257, pp. 165-181, 2014.
- [49] S. Hassani, M. Bielawski, W. Beres, L. Martinu, M. Balazinski, and J. Klemburg-Sapieha, "Predictive tools for the design of erosion resistant coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 3-4, pp. 204-210, 2008.
- [50] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, and C. Mitterer, "Low-friction TiN coatings deposited by PACVD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163, pp. 451-456, 2003.

- [51] M. Dudek, O. Zabeida, J. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Effect of substrate bias on the micro-structure and properties of nanocomposite titanium nitride-based films," *Manufacturing Engineering*, vol. 37, no. 2, pp. 416-421, 2009.
- [52] L. Swadźba, B. Formanek, H. M. Gabriel, P. Liberski, and P. Podolski, "Erosion- and corrosion-resistant coatings for aircraft compressor blades," *Surface and Coatings Technology*, vol. 62, no. 1, pp. 486-492, 1993/12/10/ 1993.
- [53] M. Hetmańczyk, L. Swadźba, and B. Mendala, "Advanced materials and protective coatings in aero-engines application," *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 24, no. 1, pp. 372-381, 2007.
- [54] R. Rajendran, "Gas turbine coatings – An overview," *Engineering Failure Analysis*, vol. 26, pp. 355-369, 2012/12/01/ 2012.
- [55] G. Mah, C. Nordin, and J. Fuller, "Structure and properties of sputtered titanium carbide and titanium nitride coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 371-373, 1974.
- [56] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159-172, 2000.
- [57] Y. Jeyachandran, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, and J. Mielczarski, "Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 445, pp. 223-236, 2007.
- [58] A. Matthews, "Titanium nitride PVD coating technology," *Surface engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 93-104, 1985.
- [59] S. G. Harris, E. Doyle, Y.-C. Wong, P. R. Munroe, J. M. Cairney, and J. M. Long, "Reducing the macroparticle content of cathodic arc evaporated TiN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 183, no. 2-3, pp. 283-294, 2004.
- [60] H. Kashani, M. H. Sohi, and H. Kaypour, "Microstructural and physical properties of titanium nitride coatings produced by CVD process," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 286, no. 2, pp. 324-330, 2000.
- [61] H. E. Rebenne and D. G. Bhat, "Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 63, no. 1-2, pp. 1-13, 1994.
- [62] S. Ma, K. Xu, and J. He, "Parametric effects of residual stress in pulsed d.c. plasma enhanced CVD TiN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 1023-1027, 2001/07/01/ 2001.
- [63] H. Frelle and H. Lorenz, "TiN plasma CVD coatings deposited by different excitation methods for the gas discharge," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 140, pp. 534-538, 1991.
- [64] W. Ensinger, O. Lensch, T. Kraus, C. Sundermann, and B. Enders, "Coating the inner walls of metal tubes with carbon films by physical vapor deposition at low temperature," *Surface and Coatings Technology*, vol. 150, no. 2-3, pp. 227-231, 2002/02/15/ 2002.

- [65] D. W. Matson, E. D. McClanahan, J. P. Rice, S. L. Lee, and D. Windover, "Effect of sputtering parameters on Ta coatings for gun bore applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 133-134, pp. 411-416, 2000/11/01/ 2000.
- [66] S. L. Lee and D. Windover, "Phase, residual stress, and texture in triode-sputtered tantalum coatings on steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 108-109, pp. 65-72, 1998/10/10/ 1998.
- [67] M. Sato, M. Nishiura, M. Oishi, M. Minato, Y. Sakuma, Y. Ikeda, K. Saito, S. Misawa, and S. Tsukahara, "A new system of TiN coating on interior surface of cylindrical vacuum chamber by hollow cathode discharge method," *Vacuum*, vol. 47, no. 6-8, pp. 753-756, 1996/06/01/ 1996.
- [68] W. Ensinger, "Ion-beam sputter coating of tantalum tube inner walls for protection against hydrogen embrittlement," *Surface and Coatings Technology*, vol. 84, no. 1-3, pp. 434-438, 1996/10/01/ 1996.
- [69] J. A. Sheward, "The coating of internal surfaces by PVD techniques," *Surface and Coatings Technology*, vol. 54-55, pp. 297-302, 1992/11/16/ 1992.
- [70] A. A. Lozovan, S. V. Prishepov, E. P. Kubatina, S. V. Frangulov, P. N. Rizakhanov, and S. K. Sigalaev, "Process parameters influence on formation of oxides in coatings during pulsed laser deposition of titanium on inner surface of tubes," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 857, no. 1, p. 012027, 2017.
- [71] A. A. Lozovan, S. S. Alexandrova, M. A. Mishnev, and S. V. Prishepov, "A study of the deposition process of multilayer coatings on the inner tube surface with the pulsed laser deposition technique," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, pp. S387-S390, 2014/02/15/ 2014.
- [72] G. Kaune, D. Hagedorn, and F. Löffler, "Magnetron sputtering process for homogeneous internal coating of hollow cylinders," *Surface and Coatings Technology*, vol. 308, pp. 57-61, 2016/12/25/ 2016.
- [73] F. Zeng, R. Liang, X. W. Li, S. P. Wen, Y. Gao, Y. L. Gu, and F. Pan, "Surface anisotropy of Cr_xN_{1-x} films prepared on an inner wall by magnetic sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 18, pp. 7563-7568, 2007/07/15/ 2007.
- [74] X.-Q. Wen, L.-Y. Yin, and D.-Z. Wang, "A direct current glow discharge plasma source for inner surface modification of metallic tube," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 263, no. 2, pp. 535-537, 10// 2007.
- [75] L. Huafeng, "Cardiac nonrigid motion analysis from image sequences," *Progress in Natural Science*, vol. 16, no. 10, pp. 1115-1118, 2006/11/01 2006.
- [76] H. Fujiyama, "Inner coating of long-narrow tube by plasma sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. 131, no. 1, pp. 278-283, 2000/09/01/ 2000.
- [77] Seiki Sugimoto, Yuki Uchikawa, Kiyoshi Kuwahara, Hiroshi Fujiyama, and Hajime Kuwahara, "Extended Anode Effect in Coaxial Magnetron Pulsed Plasmas for Coating the Inside Surface of Narrow Tubes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 38, no. 7S, p. 4342, 1999.

- [78] H. Fujiyama, Y. Tokitu, Y. Uchikawa, K. Kuwahara, K. Miyake, K. Kuwahara, and A. Doi, "Ceramics inner coating of narrow tubes by a coaxial magnetron pulsed plasma," *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, no. 1-3, pp. 1467-1472, 1998/01/01/ 1998.
- [79] S. M. Malik, R. P. Fetherston, and J. R. Conrad, "Development of an energetic ion assisted mixing and deposition process for TiNx and diamondlike carbon films, using a co-axial geometry in plasma source ion implantation," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 15, no. 6, pp. 2875-2879, 1997.
- [80] A. de Monteynard, F. Schuster, A. Billard, and F. Sanchette, "Properties of chromium thin films deposited in a hollow cathode magnetron powered by pulsed DC or HiPIMS," *Surface and Coatings Technology*, vol. 330, pp. 241-248, 2017/12/01/ 2017.
- [81] Y. Zhao, C. Guo, W. Yang, Y. Chen, and B. Yu, "TiN films deposition inside stainless-steel tubes using magnetic field-enhanced arc ion plating," *Vacuum*, vol. 112, pp. 46-54, 2015/02/01/ 2015.
- [82] W. C. Lang, B. Gao, and X. R. Nan, "Process Development of Films Deposited on Inner Wall of Long Tube by Arc Ion Plating," *Applied Mechanics and Materials*, vol. 152-154, pp. 1705-1710, 2012.
- [83] K. Yukimura, X. Ma, M. Kumagai, M. Kohata, and H. Saito, "Preparation of TiN film on the inner surface of a pipe by plasma-based ion implantation and deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 694-697, 9// 2003.
- [84] L. Bárdoš, S. Berg, and H. Barankova, "Radio frequency plasma jet applied to coating of internal walls of narrow tubes," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, no. 4, pp. 1486-1490, 1993.
- [85] W. K. Withanage, N. H. Lee, S. V. Penmatsa, M. A. Wolak, A. Nassiri, and X. X. Xi, "Magnesium diboride on inner wall of copper tube: A test case for superconducting radio frequency cavities," *Physical Review Accelerators and Beams*, vol. 20, no. 10, p. 102002, 10/31/ 2017.
- [86] M. Ryosuke, K. Hiroyuki, and U. Noritsugu, "Effect of Plasma-On Time on the Axial Distribution of Film Thickness in Internal Diamond-Like Carbon Coating with Microwave-Excited High-Density Plasma," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 11S, p. 11NA01, 2013.
- [87] H. Kousaka, K. Mori, N. Umehara, N. Tamura, and T. Shindo, "Internal DLC coating of narrow metal tubes using high-density near plasma sustained by microwaves propagating along plasma–sheath interfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 229, pp. 65-70, 2013/08/25/ 2013.
- [88] P. Ramasamy, E. Max, B. Nikita, and A. Peter, "Film deposition on the inner surface of tubes using atmospheric-pressure Ar–CH₄, Ar–C₂H₂ and Ar–C₂H₂–H₂ plasmas: interpretation of film properties from plasma-chemical kinetics," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 33, p. 335202, 2012.
- [89] R. Pothiraja, N. Bibinov, and P. Awakowicz, "Amorphous carbon film deposition on the inner surface of tubes using atmospheric pressure pulsed filamentary plasma source," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 35, p. 355206, 2011.

- [90] H. Yoshiki, T. Mitsui, T. Sato, T. Morinaga, and S. Marukane, "SiO₂ film deposition on the inner wall of a narrow polymer tube by a capacitively coupled plasma," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 13, pp. 3526-3530, 2010/04/30/ 2010.
- [91] X. Q. Wen and J. Wang, "Deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of narrow stainless steel tubes," *Vacuum*, vol. 85, no. 1, pp. 34-38, 7/23/ 2010.
- [92] J. Patscheider, L. Shizhi, and S. Vepřek, "Plasma-induced deposition of titanium nitride from TiCl₄ in a direct current glow discharge: Control of the chlorine content and gas-phase nucleation," *Plasma chemistry and plasma processing*, vol. 16, no. 3, pp. 341-363, 1996.
- [93] S. R. Kurtz and R. G. Gordon, "Chemical vapor deposition of titanium nitride at low temperatures," *Thin Solid Films*, vol. 140, no. 2, pp. 277-290, 1986.
- [94] S. Y. Umanskii, K. P. Novoselov, A. K. Minushev, M. Siodmiak, G. Frenking, and A. A. Korkin, "Thermodynamics and kinetics of initial gas phase reactions in chemical vapor deposition of titanium nitride. Theoretical study of TiCl₄ ammonolysis," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 22, no. 13, pp. 1366-1376, 2001/10/01 2001.
- [95] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbauer, T. Müller, and R. Kullmer, "Industrial applications of PACVD hard coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 716-722, 2003/01/30/ 2003.
- [96] Y. Gu, "Method and apparatus for preventing products of TiCl₄ and NH₃ or other feed gas reactions from damaging vacuum pumps in TiN or other deposition systems," ed: Google Patents, 2008.
- [97] K. Mogensen, S. Eskildsen, C. Mathiasen, and J. Böttiger, "Optical emission spectroscopy on pulsed-DC plasmas used for TiN depositions," *Surface and Coatings Technology*, vol. 102, no. 1-2, pp. 41-49, 1998.
- [98] K.-T. Rie, J. Wöhle, and A. Gebauer, "Synthesis of thin coatings by plasma-assisted chemical vapour deposition using metallo-organic compounds as precursors," *Surface and Coatings Technology*, vol. 59, no. 1-3, pp. 202-206, 1993.
- [99] N. Yoshikawa and A. Kikuchi, "Discussion on microstructure of chemical-vapor-deposited TiN films based on the calculated gaseous concentration distribution in the reactor," *Journal of Materials Research*, vol. 10, no. 11, pp. 2801-2807, 2011.
- [100] H. Itoh, K. Kato, and K. Sugiyama, "Chemical vapour deposition of corrosion-resistant TiN film to the inner walls of long steel tubes," *Journal of materials science*, vol. 21, no. 3, pp. 751-756, 1986.
- [101] A. Anders, "From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends," *Surface and Coatings Technology*, vol. 156, no. 1, pp. 3-12, 2002/07/01/ 2002.
- [102] Y. Xu, L. Li, S. Luo, Q. Lu, J. Gu, N. Lei, and C. Huo, "Self-enhanced plasma discharge effect in the deposition of diamond-like carbon films on the inner surface of slender tube," *Applied Surface Science*, vol. 393, pp. 467-473, 2017/01/30/ 2017.
- [103] M. Ueda, A. R. Silva, E. J. D. M. Pillaca, S. F. M. Mariano, J. O. Rossi, R. M. Oliveira, L. Pichon, and H. Reuther, "New possibilities of plasma immersion ion implantation (PIII)

- and deposition (PIII&D) in industrial components using metal tube fixtures," *Surface and Coatings Technology*, vol. 312, pp. 37-46, 2017/02/25/ 2017.
- [104] S. d. F. M. Mariano, M. Ueda, R. M. Oliveira, E. J. d. D. M. Pillaca, and N. M. d. Santos, "Magnetic-field enhanced plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) of diamond-like carbon films inside tubes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 312, pp. 47-54, 2017/02/25/ 2017.
 - [105] Y. Xu, L. Li, J. Luo, K. Jing, and J. Zhao, "Researches on uniformity of diamond-like carbon films deposited on inner surface of long and slender quartz glass tube by enhanced glow discharge plasma immersion ion implantation and deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, pp. 81-85, 2015.
 - [106] Y. Xu, L. Li, and P. Chu, "Deposition of diamond-like carbon films on interior surface of long and slender quartz glass tube by enhanced glow discharge plasma immersion ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 265, pp. 218-221, 2015.
 - [107] M. Ueda, A. R. d. Silva, E. J. D. M. Pillaca, S. F. M. Mariano, R. d. M. Oliveira, J. O. Rossi, C. M. Lepienski, and L. Pichon, "New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial components using tubular fixture and plasma generated inside the tube by high voltage pulses," *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, no. 1, p. 013902, 2016/01/01 2016.
 - [108] R. Hatada, S. Flege, A. Bobrich, W. Ensinger, C. Dietz, K. Baba, T. Sawase, T. Watamoto, and T. Matsutani, "Preparation of Ag-containing diamond-like carbon films on the interior surface of tubes by a combined method of plasma source ion implantation and DC sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 310, pp. 257-261, 2014/08/15/ 2014.
 - [109] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, and W. Ensinger, "DLC coating of interior surfaces of steel tubes by low energy plasma source ion implantation and deposition," *Applied Surface Science*, vol. 310, pp. 262-265, 8/15/ 2014.
 - [110] K. Baba, R. Hatada, S. Flege, and W. Ensinger, "Deposition of Diamond-Like Carbon Films on Inner Wall Surfaces of Millimeter-Size-Diameter Steel Tubes by Plasma Source Ion Implantation," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 39, no. 11, pp. 3140-3143, 2011.
 - [111] H. Komiya, T. Shimizu, Y. Teranishi, K. Morikawa, and M. Yang, "Variation of local chemical compositions of (Ti, Al)N films on inner wall of small hole deposited by high-power impulse magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 644, pp. 99-105, 2017/12/31/ 2017.
 - [112] W. Vollenberg, B. Holliger, P. Costa Pinto, A. Sapountzis, and M. Taborelli, "Titanium Coating of Ceramics for Accelerator Applications," 2015.
 - [113] <http://ugastro.berkeley.edu/infrared09/PDF-2009/USB-2000-Spectrometer.pdf>.
 - [114] M. Hala, O. Zabeida, B. Baloukas, J. E. Klemburg-Sapieha, and L. Martinu, "Time- and Species-Resolved Plasma Imaging as a New Diagnostic Approach for HiPIMS Discharge Characterization," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 38, no. 11, pp. 3035-3039, 2010.
 - [115] A. C. Committee, "ASTM C1327-Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics," 2008.

- [116] A. C. Fischer, "Cripps: Nanoindentation," , ed: Springer Verlag, New York, 2004.
- [117] G. Pharr, W. Oliver, and D. Harding, "New evidence for a pressure-induced phase transformation during the indentation of silicon," *Journal of Materials Research*, vol. 6, no. 6, pp. 1129-1130, 1991.
- [118] http://szft.elte.hu/oktat/www/mikronano/Nano_indentation.pdf.
- [119] J. Li and W. Beres, "Scratch Test for Coating/Substrate Systems – A Literature Review," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 46, no. 2, pp. 155-173, 2007/06/01 2007.
- [120] *Metallic materials — Rockwell hardness test*, 2006.
- [121] *Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 3: Determination of adhesion and other mechanical failure modes by a scratch test*, 2000.
- [122] S. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribology international*, vol. 30, no. 7, pp. 491-498, 1997.
- [123] O. Arnould and F. Hild, "On the measurement by EDX of diffusion profiles of Ni/Cu assemblies," *arXiv preprint arXiv:0712.3636*, 2007.
- [124] E. Bousser, "Solid Particle Erosion Mechanisms of Protective Coatings for Aerospace Applications" *Thèse de doctorat*, vol. École Polytechnique de Montréal, 2013.
- [125] *Standard practice for conducting erosion tests by solid particle impingement using gas jets*, 1995.
- [126] M. W. Reedy, T. J. Eden, J. K. Potter, and D. E. Wolfe, "Erosion performance and characterization of nanolayer (Ti, Cr) N hard coatings for gas turbine engine compressor blade applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 2-3, pp. 464-472, 2011.
- [127] "<https://pgjonline.com/2010/03/05/corrosion-control-in-oil-and-gas-pipelines/>."
- [128] "<https://www.ncms.org/erosioncorrosion-resistant-coatings-for-gas-turbine-engine-compressor-systems-operating-in-both-sand-and-maritime-environments/>."
- [129] S. Hassani, J. E. Klemberg-Sapieha, M. Bielawski, W. Beres, L. Martinu, and M. Balazinski, "Design of hard coating architecture for the optimization of erosion resistance," *Wear*, vol. 265, no. 5, pp. 879-887, 2008/08/25/ 2008.
- [130] "<http://mdscoating.com/>"
- [131] Y. Ohgoe and K. K. Hirakuri, "Diamondlike carbon film deposition on a polycarbonate-tube inner wall using a cylindrical electrode with radio frequency glow discharge plasma," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 2, p. 024906, 2005.
- [132] J. Li, C. Gong, X. Tian, S. Yang, R. K. Fu, and P. K. Chu, "Structure and gas-barrier properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited on inner walls of cylindrical polyethylene terephthalate by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 7, pp. 3983-3988, 2009.
- [133] Y. Ohgoe, K. Kanasugi, A. Homma, K. K. Hirakuri, A. Funakubo, Y. Taenaka, E. Tatsumi, and Y. Fukui, "Amorphous hydrogenated carbon (aC: H) film coating on an inner-wall of cylindrical textile materials by rf plasma CVD," *Diamond and Related Materials*, vol. 17, no. 7-10, pp. 1702-1705, 2008.

- [134] R. Wei, C. Rincon, T. L. Booker, and J. H. Arps, "Magnetic field enhanced plasma (MFEP) deposition of inner surfaces of tubes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 188-189, pp. 691-696, 2004/11/01/ 2004.
- [135] K. Kawata, H. Sugimura, and O. Takai, "Effects of chlorine on tribological properties of TiN films prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 407, no. 1, pp. 38-44, 2002/03/22/ 2002.
- [136] A. Kramida, Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Database [Online].
- [137] S. W. Benson, "III-Bond energies," *Journal of Chemical Education*, vol. 42, no. 9, p. 502, 1965.
- [138] K. T. Rie, A. Gebauer, and J. Woehle, "Investigation of PA-CVD of TiN: Relations between process parameters, spectroscopic measurements and layer properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 60, no. 1, pp. 385-388, 1993/10/08/ 1993.
- [139] D. Mihailova, J. Van Dijk, M. Grozeva, G. Hagelaar, and J. van der Mullen, "A hollow cathode discharge for laser applications: influence of the cathode length," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, no. 14, p. 145203, 2010.
- [140] F. Guzmán, M. Ruiz, E. Valderrama, M. Favre, H. Bhuyan, E. Wynham, and H. Chuaqui, "Spectroscopic Characterization Of RF Hydrocarbon Plasmas For DLC Coatings," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2014, vol. 511, no. 1, p. 012017: IOP Publishing.
- [141] N. S. Lev, "Molecules with a High Electron Affinity," *Russian Chemical Reviews*, vol. 51, no. 4, p. 356, 1982.
- [142] T. A. Beer, J. Laimer, and H. Störi, "Study of the ignition behavior of a pulsed dc discharge used for plasma-assisted chemical-vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 18, no. 2, pp. 423-434, 2000/03/01 2000.
- [143] K. S. Mogensen, N. B. Thomsen, S. S. Eskildsen, C. Mathiasen, and J. Bøttiger, "A parametric study of the microstructural, mechanical and tribological properties of PACVD TiN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 99, no. 1, pp. 140-146, 1998/02/05/ 1998.
- [144] D. H. Jang, J. S. Chun, and J. G. Kim, "The deposition rate and properties of the deposit in plasma enhanced chemical vapor deposition of TiN," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 7, no. 1, pp. 31-35, 1989.
- [145] C. Corbella, M. Rubio-Roy, E. Bertran, and J. Andújar, "Plasma parameters of pulsed-dc discharges in methane used to deposit diamondlike carbon films," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 3, p. 033302, 2009.
- [146] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, and C. Mitterer, "Low-friction TiN coatings deposited by PACVD," *Surface and Coatings Technology*, vol. 163-164, pp. 451-456, 2003/01/30/ 2003.
- [147] E. Badisch, M. Stoiber, G. A. Fontalvo, and C. Mitterer, "Low-friction PACVD TiN coatings: influence of Cl-content and testing conditions on the tribological properties," *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 450-454, 2003/09/01/ 2003.

- [148] E. Bousser, L. Martinu, and J. E. Klemburg-Sapieha, "Solid particle erosion mechanisms of protective coatings for aerospace applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 257, pp. 165-181, 2014/10/25/ 2014.
- [149] R. Vernhes, A. Amassian, J. E. Klemburg-Sapieha, and L. Martinu, "Plasma treatment of porous SiNx:H films for the fabrication of porous-dense multilayer optical filters with tailored interfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 11, p. 114315, 2006/06/01 2006.
- [150] I.-W. Park and K. H. Kim, "Coating materials of TiN, Ti-Al-N, and Ti-Si-N by plasma-enhanced chemical vapor deposition for mechanical applications," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 130-131, pp. 254-259, 2002/12/20/ 2002.
- [151] J.-W. Nah, B.-J. Kim, D.-K. Lee, and J.-J. Lee, "Color, structure, and properties of TiN coatings prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 17, no. 2, pp. 463-469, 1999/03/01 1999.
- [152] U. Oh and J. H. Je, "Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 74, no. 3, pp. 1692-1696, 1993.
- [153] S. Ikeda, J. Palleau, J. Torres, B. Chenevier, N. Bourhila, and R. Madar, "Film texture evolution in plasma treated TiN thin films," *Journal of applied physics*, vol. 86, no. 4, pp. 2300-2306, 1999.
- [154] K. Kawata, H. Sugimura, and O. Takai, "Effects of chlorine on tribological properties of TiN films prepared by pulsed dc plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 407, no. 1-2, pp. 38-44, 2002.
- [155] E. Bousser, L. Martinu, and J. Klemburg-Sapieha, "Effect of erodent properties on the solid particle erosion echaniss of brittle aterials," *Journal of Materials Science*, vol. 48, no. 16, pp. 5543-5558, 2013.
- [156] E. Bousser, L. Martinu, and J. E. Klemburg-Sapieha, "Solid particle erosion mechanisms of hard protective coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 235, pp. 383-393, 2013/11/25/ 2013.
- [157] S. Guruvenkett, D. Li, J. E. Klemburg-Sapieha, L. Martinu, and J. Szpunar, "Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiNx and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 19, pp. 2905-2911, 2009/06/25/ 2009.
- [158] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, "The relationship between hardness and scratch adhesion," *Thin Solid Films*, vol. 154, no. 1, pp. 403-416, 1987/11/12/ 1987.
- [159] U. Helmersson, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, H. T. G. Hentzell, and P. Billgren, "Adhesion of titanium nitride coatings on high-speed steels," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 3, no. 2, pp. 308-315, 1985/03/01 1985.
- [160] 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*, vol. 137, no. 2, pp. 146-151, 2001/03/15/ 2001.
- [161] M. Łepicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, K. Kryńska, and A. Niewczas, "Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on

- TiN-coated stainless steel and titanium alloy," *Wear*, vol. 422-423, pp. 68-80, 2019/03/15/ 2019.
- [162] W. Tabakoff, "Protection of coated superalloys from erosion in turbomachinery and other systems exposed to particulate flows," *Wear*, vol. 233-235, pp. 200-208, 1999/12/01/ 1999.
 - [163] A. Malshe, B. Park, W. Brown, and H. Naseem, "A review of techniques for polishing and planarizing chemically vapor-deposited (CVD) diamond films and substrates," *Diamond and related materials*, vol. 8, no. 7, pp. 1198-1213, 1999.
 - [164] B. Larisch and K. Hoeck, "OPTIMISATION OF TiN HARD COATINGS ON PRENITRIDED LOW ALLOY STEELS AU - Spies, H. -J," *Surface Engineering*, vol. 11, no. 4, pp. 319-323, 1995/01/01 1995.
 - [165] H. Ichimura and Y. Ishii, "Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing," *Surface and Coatings Technology*, vol. 165, no. 1, pp. 1-7, 2003.
 - [166] Y.-Z. Lee and K.-H. Jeong, "Wear-life diagram of TiN-coated steels," *Wear*, vol. 217, no. 2, pp. 175-181, 1998/05/15/ 1998.
 - [167] A. Perry, "Scratch adhesion testing of hard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 107, no. 2, pp. 167-180, 1983.
 - [168] J. Stallard, S. Poulat, and D. Teer, "The study of the adhesion of a TiN coating on steel and titanium alloy substrates using a multi-mode scratch tester," *Tribology International*, vol. 39, no. 2, pp. 159-166, 2006.
 - [169] K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkonen, K. Wallin, A. Erdemir, and O. Eryilmaz, "Tribological analysis of TiN and DLC coated contacts by 3D FEM modelling and stress simulation," *Wear*, vol. 264, no. 9, pp. 877-884, 2008/04/10/ 2008.
 - [170] J. Li, H. Zheng, T. Sinkovits, A. C. Hee, and Y. Zhao, "Mono- and multiple TiN(/Ti) coating adhesion mechanism on a Ti–13Nb–13Zr alloy," *Applied Surface Science*, vol. 355, pp. 502-508, 2015/11/15/ 2015.
 - [171] J. Takadoum and H. H. Bennani, "Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 96, no. 2, pp. 272-282, 1997/11/25/ 1997.
 - [172] A. Miletić, P. Terek, L. Kovačević, M. Vilotić, D. Kakaš, B. Škorić, and D. Kukuruzović, "Influence of substrate roughness on adhesion of TiN coatings," *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 293-299, 2014/02/01 2014.
 - [173] R.-x. Huang, Z.-b. Qi, P. Sun, Z.-c. Wang, and C.-h. Wu, "Influence of substrate roughness on structure and mechanical property of TiAlN coating fabricated by cathodic arc evaporation," *Physics Procedia*, vol. 18, pp. 160-167, 2011/01/01/ 2011.
 - [174] D. W. Wheeler and R. J. K. Wood, "Solid particle erosion of diamond coatings under non-normal impact angles," *Wear*, vol. 250, no. 1, pp. 795-801, 2001/10/01/ 2001.