HAL
open science

Etude de la stabilité thermique et de l'influence de l'épaisseur sur les contraintes de couches de Cr et CrN obtenues par pulvérisation cathodique,

Corinne Nouveau, Yacine Benlatreche, Lounis Chekour, Chafik Labidi

To cite this version:

Corinne Nouveau, Yacine Benlatreche, Lounis Chekour, Chafik Labidi. Etude de la stabilité thermique et de l'influence de l'épaisseur sur les contraintes de couches de Cr et CrN obtenues par pulvérisation cathodique,. Matériaux 2006, Nov 2006, France. 12p. hal-00909057

HAL Id: hal-00909057

https://hal.science/hal-00909057

Submitted on 27 Nov 2013

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

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

Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers ParisTech researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: http://sam.ensam.eu
Handle ID: .http://hdl.handle.net/10985/7537

To cite this version :

Corinne NOUVEAU, Yacine BENLATRECHE, Lounis CHEKOUR, Chafik LABIDI - Etude de la stabilité thermique et de l'influence de l'épaisseur sur les contraintes de couches de Cr et CrN obtenues par pulvérisation cathodique, - - 2006

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository Administrator : archiveouverte@ensam.eu

Etude de la stabilité thermique et de l'influence de l'épaisseur sur les contraintes de couches de Cr et CrN obtenues par pulvérisation cathodique

C. Nouveau[a], Y. Benlatreche[b], L. Chekour[b], C. Labidi[a]

[a] *LABOMAP, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Rue Porte de Paris, F-71250, Cluny, France, nouveau@cluny.ensam.fr*
[b] *Laboratoire des Couches Minces et Interfaces, Département de Physique, Faculté des Sciences, Campus Chaabet Ersas, Université de Constantine, 25000, Constantine, Algérie,benlatrechey@yahoo.fr , chekourl@yahoo.fr*

RESUME:

Cette étude porte sur des dépôts de couches minces dures de chrome et de nitrures de chrome élaborées par PVD et leur caractérisation. Des films de chrome ont été préparés par pulvérisation cathodique RF. L'influence de l'épaisseur des films, de la puissance appliquée à la cible sur les contraintes résiduelles a été étudiée. L'analyse des contraintes résiduelles par le dispositif des Anneaux de Newton, pour différentes épaisseurs, montre l'existence d'un pic de contraintes entre 170 et 200 nm et ce pour une puissance de l'ordre de 200 W ce qui vérifie d'une part les résultats obtenus lors de précédentes études sur BN, AlN ou ZrBN et d'autre part, le modèle de croissance proposé par Nouveau [1]. En effet des analyses en DRX ont été faites afin de vérifier si un changement de structure avait lieu ou pas en fonction de l'épaisseur des couches. Nous nous sommes ensuite intéressés à la stabilité thermique des couches de CrN. Le suivi de recuits sous azote effectués à différentes températures sur des échantillons revêtus de nitrure de chrome par diffraction X montre que la stabilité thermique de ces films est assurée jusqu'à 800°C.

MOTS-CLES : *Cr, CrN, épaisseur, contraintes, stabilité thermique.*

1. INTRODUCTION

Sous l'impulsion de l'avancée technologique les pièces métalliques, telles que les outils de coupe, sont soumises à des sollicitations diverses de plus en plus sévères. Les phénomènes d'usure, par exemple, sont responsables de la diminution de la durée de vie des pièces des machines et des outils. Comme les processus de production sont de plus en plus automatisés et interdépendants, le recul de l'arête d'un outil provoqué par l'usure d'une pièce peut entraîner une perte de production importante et des coûts de réparation non négligeables. Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible.
Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie. Une technique en développement depuis quelques années, consiste à déposer par divers procédés une couche de quelques microns d'un matériau très dur sur un substrat dont les caractéristiques de dureté lui sont inférieures. Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces de pièces résistant à l'usure. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux de transition (Cr, Mo, Ti), les nitrures et les carbures qui en découlent par dopage à l'azote ou au carbone. Plus de 30% des outils de coupe de l'industrie automobile sont revêtus de 4 à 8 µm de TiC. La durée de vie des pièces ainsi traitées, peut être augmentée d'un facteur de 3 à 10. Le carbure de tungstène (WC), les oxydes de chrome (Cr_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3) sont principalement employés pour améliorer la résistance au frottement des pièces en contact. Les alliages à base de chrome, de molybdène ou de nickel servent à protéger les surfaces contre la corrosion. Les nitrures de chrome ont été introduits pour améliorer les performances des revêtements de chrome qui se distinguent par leur résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés tribologiques.
Le but général de ce travail rentre dans le cadre de l'étude des couches minces à base de chrome déposées par PVD pour apporter une amélioration de la qualité et de la durée de vie des outils de coupe utilisés dans la transformation du bois.

L'objectif premier visé est d'analyser les effets des conditions de dépôt, à savoir le temps de dépôt et la puissance RF appliquée à la cible, sur le niveau de contraintes résiduelles de couches de chrome. Le second objectif consiste en l'étude de l'effet de la température de recuit et de la contrainte sur la stabilité thermique des films de nitrures de chrome (CrN).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Dépôts de Cr

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches minces de chrome est de type ALCATEL SM 601 du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine. Un pompage primaire de 1,3 Pa est assuré par une pompe à palettes reliée à une pompe à diffusion qui assure un vide secondaire de l'ordre de $1,3.10^{-5}$ Pa. L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode plane circulaire munie d'une cible de chrome pure à 99,99% et de 15 cm de diamètre. Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-substrats horizontal situé à une distance de 5 cm de la cible. La décharge électrique est obtenue à l'aide d'un générateur RF-13,56 MHz dont la puissance peut varier de 0 à 1100 W. La puissance réfléchie par la cible et le porte-substrats lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance.
Nous avons étudié l'influence de paramètres tels que le temps de dépôt (de 2 à 120 mn) et la puissance appliquée à la cible (de 150 à 300 W) sur les propriétés des couches de Cr (Tableau 1).

Série 1 [t (mn)= 2, 5, 10, 15, 30, 20, 30, 60, 90, 120]	Pression Ar (mbar)	Puissance cible (W)	Puissance réfléchie (W)	Tension cible (-V)	Température substrat (°C)
	10^{-2}	200	0	1120	25
Série 2 [P(W) = 150, 200, 250 ,300]	Pression Ar (mbar)	Temps dépôt (mn)	-	-	Température substrat (°C)
	10^{-2}	30	-	-	25

Tableau 1. Conditions de dépôt des couches de Cr.

2.2. Dépôts de CrN

Les dépôts de CrN ont été obtenus par pulvérisation magnétron RF (système NORDIKO type 3500-13,56 MHz) du Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés (La.Bo.Ma.P.) de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny, à partir d'une cible pure de Cr (99,98%). Un vide primaire de 1 Pa est assuré par une pompe à palettes alors qu'une pompe cryogénique permet de réaliser un vide résiduel de l'ordre de 10^{-5} Pa. Les dépôts ont été réalisés sur un porte-substrats vertical. La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur RF-13,56 MHz (0-1250 W). La puissance réfléchie par la cible et le porte-substrats lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance de sorte à être au maximum égale à 10% de la puissance appliquée. La tension d'auto polarisation du substrat et de la cible sont également déterminées lors des étapes de nettoyage et de dépôt. Un système de débitmètres massiques permet de contrôler l'atmosphère gazeuse de l'enceinte.
Deux séries de films de nitrure de chrome ont été réalisées dans les mêmes conditions, hormis le temps de dépôt (Tableau 2). Chaque série est constituée de cinq échantillons :

- *Série 1 : épaisseur des films = 140 nm environ (1,5 mn de dépôt),*
- *Série 2 : épaisseur des films = 530 nm environ (7,5 mn de dépôt).*

Ces films ont ensuite subi des recuits sous atmosphère d'azote afin d'étudier la stabilité thermique des couches en fonction de la température.

Couche	Gaz	P_{Ar} (Torr)	%Ar	$\%N_2$	Tension cible (-V)	Puissance (W)
CrN	$Ar + N_2$	2.10^{-3}	80	20	200	250

Tableau 2. Conditions de dépôt des couches de CrN.

Pour notre étude nous avons utilisé des substrats de silicium monocristallin (100), de 1 cm^2 et de 350 µm d'épaisseur. Avant dépôt, il est nécessaire de procéder à la préparation de la surface des échantillons et ce, quelle que soit la technique utilisée. Les substrats ont donc subi, avant leur chargement dans l'enceinte, un nettoyage chimique puis ont été bombardés in situ ainsi que la cible par un plasma d'argon.

2.3. Méthodes de caractérisation des couches

La structure des couches a été déterminée par diffraction de rayons X. Un profilomètre 2D DEKTAT 3030 a permis de mesurer leur épaisseur (celle-ci est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de W) sur les substrats de silicium). Les contraintes des couches ont été déterminées à partir de leur rayon de courbure mesuré par la méthode des anneaux de Newton produits entre l'échantillon et une lame optique plane de référence. La source lumineuse est une lampe à vapeur de Na de $\lambda = 589{,}3$ *nm. Lorsque l'on pose le substrat coté film, sur une face à lames parallèles et dont la face supérieure est de planéité* $\lambda/20$*, des anneaux de Newton sont produits dans l'espace existant entre le film et la lame [2]. Ensuite la formule de Stoney [3] permet de déterminer la contrainte. Enfin, la morphologie des couches a été observée au MEB (Jeol JSM-5900 LV) et leur composition par fluorescence X et microanalyse EDS.*

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisations des propriétés des couches de Cr

Des couches de chrome ont été élaborées dans un plasma d'argon en faisant varier le temps de dépôt et la puissance appliquée à la cible. Le but de cette partie du travail est de déterminer et d'essayer de comprendre l'effet de ces deux paramètres sur les propriétés des couches de chrome telles que leur épaisseur, leurs contraintes résiduelles et leur structure.

3.1.1. Composition des couches par fluorescence X

Nous avons vérifié la composition de nos films en fluorescence X.

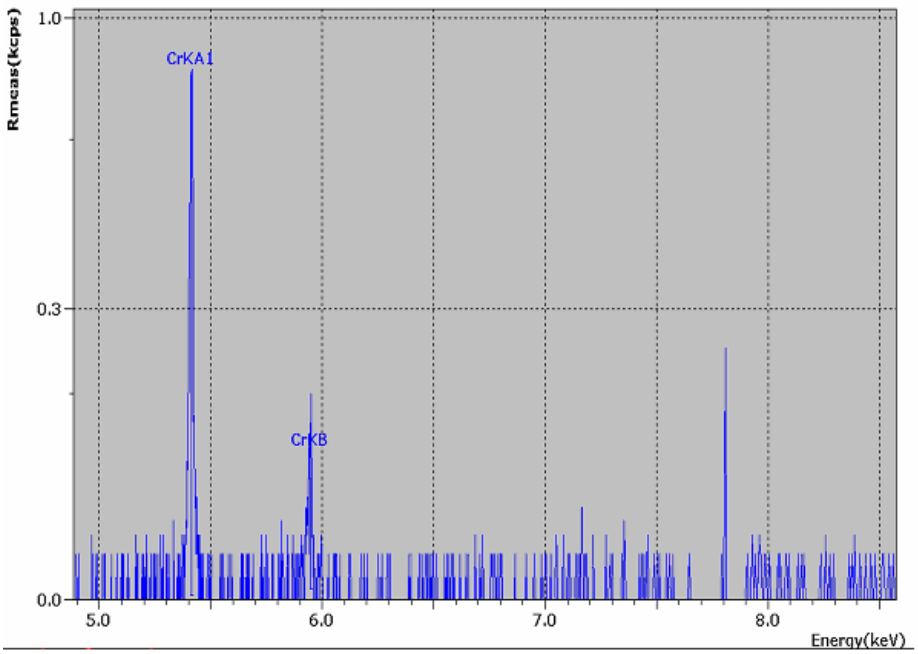

Figure 1. Analyse par fluorescence X d'une couche de chrome.

La présence du chrome dans nos échantillons est mise en évidence par les deux pics caractéristiques de celui-ci (Fig.1). Par contre, les éléments légers tels que le carbone et l'oxygène ne sont pas détectables par cette technique alors que la microanalyse X donnait en moyenne 7% at. d'oxygène dans les couches et des traces de carbone.

3.1.2. Analyses par diffraction X

L'analyse des diffractogrammes (Fig.2a) obtenus sur les films de 270 nm d'épaisseur ne révèle l'existence d'aucune raie de chrome. Les couches déposées s'avèrent non cristallisées ou pratiquement amorphes, ou présentent des grains de taille trop faible.

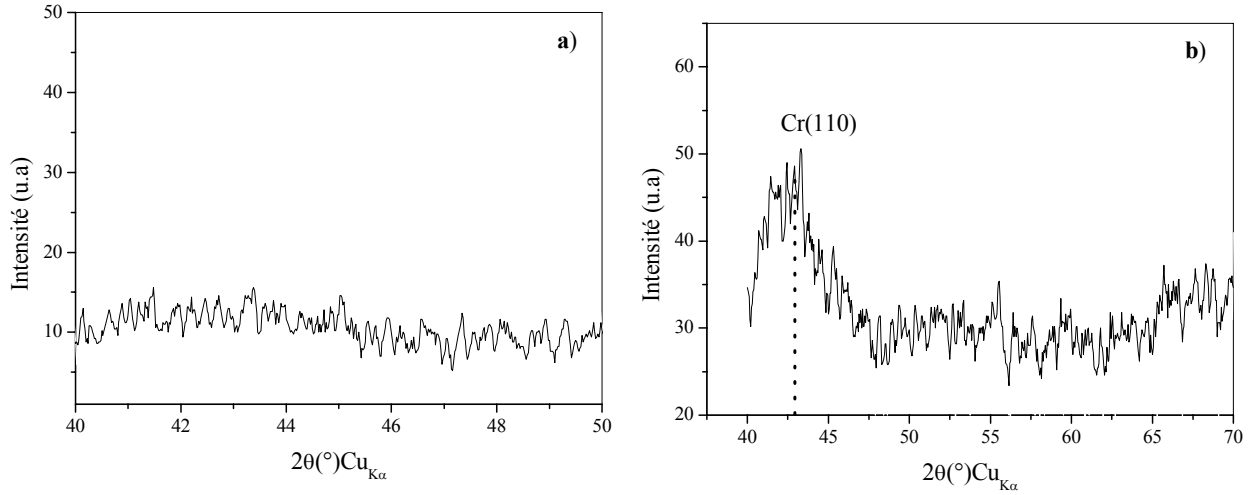

Figure 2. Diffractogrammes de couches de Cr de : (a) 270 et (b) 650 nm d'épaisseur.

Par contre les couches plus épaisses (650nm) sont mieux cristallisées. Le diffractogramme de la figure 2b montre, en effet, l'existence de la raie (110) du chrome, quoique mal résolue, qui montre que l'augmentation de l'épaisseur favorise la cristallisation des couches.

3.1.3. Effet de l'épaisseur sur les propriétés des films de chrome

L'épaisseur des films est un paramètre important. En effet, le niveau de contrainte, la structure des films, la dureté et la résistance à l'usure [4] varient sensiblement avec l'épaisseur.
Plusieurs études ont montré l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces telles que : la résistance à l'usure [4,5], la dureté [5-11], les contraintes résiduelles et les orientations préférentielles [12-14].
L'influence de l'épaisseur sur les propriétés des couches a été étudiée pour plusieurs matériaux : AlN [15], BN [16] et TiN [17].
Comme il a été observé par plusieurs auteurs [1,18], l'épaisseur des films croît de manière linéaire avec le temps de dépôt. Dans notre cas, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 5.5 nm/mn (Fig.3).

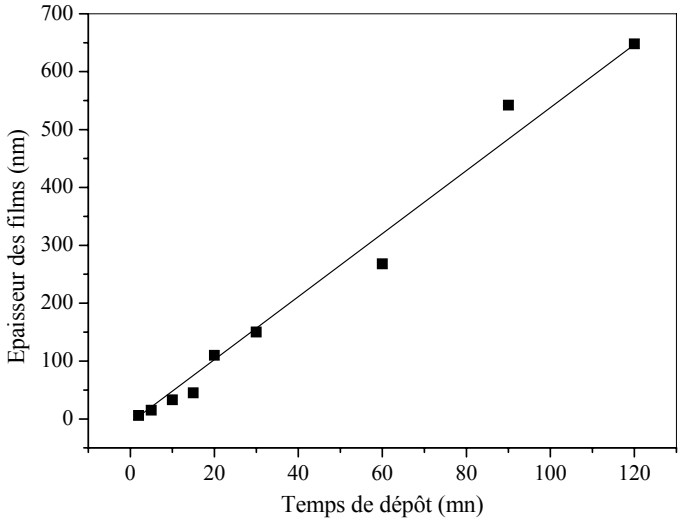

Figure 3. Epaisseur des couches de chrome en fonction du temps de dépôt.

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles a récemment été étudié. En effet, Meng et al. [15] ainsi que McKenzie et al. [16] ont montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur. En outre, Quaeyhaegens et al. [17] ont montré l'effet de l'épaisseur sur le changement de l'orientation préférentielle de couches de TiN.
Par ailleurs, Chekour et al. [13], ainsi que Holleck [19] et Panjan [20] ont aussi montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes dans le volume des couches de CrN et Cr_2N. Elles augmentent jusqu'à une valeur de 6,3 GPa pour une épaisseur de 170 nm pour les films de CrN et jusqu'à 3,6 GPa pour une épaisseur de 150 nm pour ceux de Cr_2N. Pour les épaisseurs supérieures à 200 nm, les contraintes diminuent et deviennent stables à partir de 500 nm, environ. Un changement d'orientation préférentielle a été observé pour des épaisseurs similaires : on passe de l'orientation cristalline (111) à (302) pour les films de Cr_2N et de (200) à (311) pour ceux de CrN. Le même résultat a été obtenu pour des couches de c-BN et AlN [15].

Dans le cas étudié ici, en l'occurrence les dépôts de chrome, on obtient une évolution similaire de la contrainte en fonction de l'épaisseur des films (Fig.4). Les contraintes ont été déterminées en utilisant le dispositif des Anneaux de Newton.

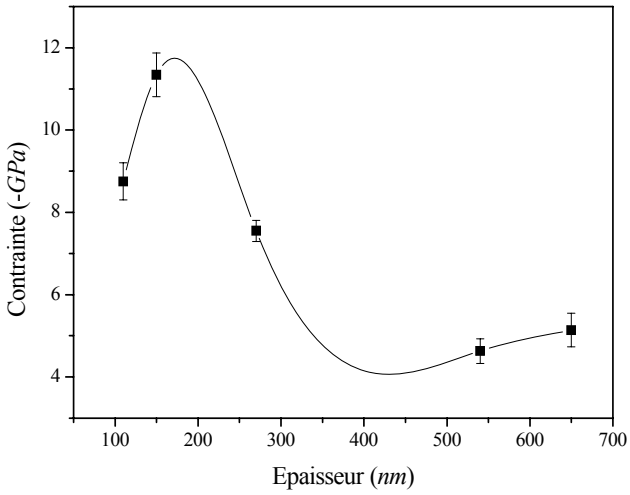

Figure 4. Variation de la contrainte en fonction de l'épaisseur des couches de chrome.

En effet, on constate que la contrainte n'est pas constante quand l'épaisseur du film varie. Elle augmente jusqu'à -12 GPa environ pour une épaisseur de l'ordre de 170 nm puis décroît au-delà.

Le pic de contrainte peut être expliqué par différents effets : la création de défauts, le changement d'orientation cristalline, la densification et autres, en cours de croissance de la couche [15,21]. La diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement à la manière dont se poursuit la croissance du film. Ceci a déjà été étudié par Nouveau [1].

3.1.4. Effet de la puissance appliquée à la cible sur les propriétés des films de chrome

L'effet de la puissance appliquée à la cible sur les propriétés des films a récemment été étudiée [22,23]. Nous avons fait varier la puissance de 150 à 300 W. L'épaisseur des couches et la contrainte résiduelle ont été déterminées.

a) Effet de la puissance RF sur l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches de chrome croît (Fig.5) avec la puissance appliquée à la cible. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de cette dernière conduit à davantage d'espèces ionisées arrivant sur la cible et ce, avec une énergie d'autant plus grande. Ainsi la vitesse de pulvérisation est augmentée. On passe alors d'une vitesse de dépôt de l'ordre de 2,8 nm/mn pour une puissance de 150 W à 7 nm/mn pour une puissance de 250 W.

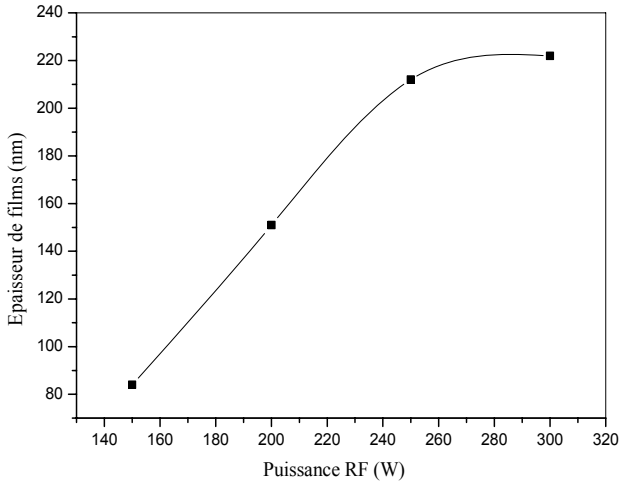

Figure 5. Variation de l'épaisseur des couches de chrome en fonction de la puissance appliquée.

L'épaisseur des couches augmente en fonction de la puissance RF (Fig.5) car le nombre d'espèces qui se condense sur le substrat augmente. Puis celle-ci semble se stabiliser à partir de 250 W. Vraisemblablement, à cause du phénomène de repulvérisation de la couche engendrée par les espèces arrivant sur celle-ci avec une grande énergie arrachant les atomes déposés : aussi, on considère que globalement, le nombre d'atomes qui arrivent sur le substrat est égal au nombre d'atomes arrachés à la couche.

b) Effet de la puissance RF sur les contraintes résiduelles

Les contraintes sont compressives, elles semblent ne pas être constantes en fonction de la puissance (Fig.6). Elles augmentent en premier lieu jusqu'à une valeur de -11 GPa pour une puissance de 200 W. Elles diminuent ensuite jusqu'à -9 GPa pour une puissance de 300 W. Même si la variation obtenue n'est pas bien sensible à la puissance RF, il semblerait que cet effet soit lié à l'existence d'une énergie optimale de densification à partir de laquelle on crée plus de vide qu'on en comble [24], ce qui provoque naturellement la diminution du niveau de contrainte.

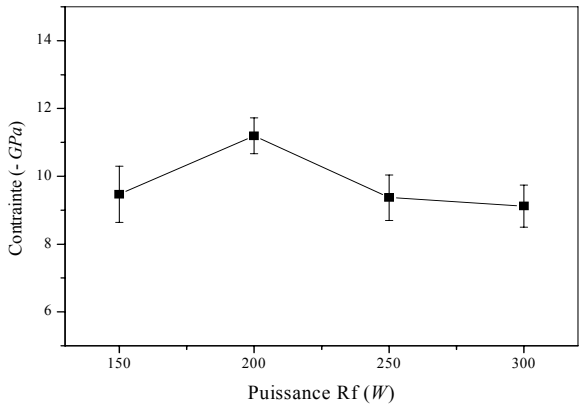

Figure 6. Variation de la contrainte en fonction de la puissance appliquée à la cible.

Le niveau des contraintes résiduelles dépend de plusieurs paramètres, particulièrement de l'énergie de bombardement ionique des ions d'argon. Le bombardement ionique pendant la croissance des couches fournit de l'énergie aux atomes déposés qui se déplacent avec facilité sur la surface de la couche pour trouver des sites énergétiquement favorables. L'augmentation de l'énergie conduit, généralement, à l'augmentation des contraintes résiduelles. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des défauts induits par le bombardement ionique intense [25].
On estime que l'augmentation de la puissance RF ferait croître l'énergie d'éjection des atomes de chrome de la cible qui arriveraient avec une énergie plus grande au niveau du substrat ce qui provoque l'augmentation des contraintes.
Selon Oden [26,27] la taille des colonnes augmente avec le bombardement ionique jusqu'à saturation en contrainte de la couche. Nous observons dans notre cas cette saturation à environ 200 W. La relaxation des contraintes, au-delà de cette puissance, s'expliquerait par les déformations plastiques induites dans la couche.

3.2. Caractérisations des propriétés des couches de CrN

Les nitrures de chrome (CrN et Cr_2N) sont utilisés comme revêtements durs pour améliorer la performance d'outils de coupe. Durant l'opération d'usinage, le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de frottement. Ces types de matériaux sont devenus attrayants dans les applications techniques et industrielles à cause de leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes et ce, à des températures élevées.
Les dépôts de CrN ne sont pas aussi sensibles aux recuits que les dépôts de TiN [28]. Les couches de CrN réalisées industriellement par Balzers, Hauzer et Multi-Arc sont stables thermiquement jusqu'à 700°C [29]. Lee et al. [30] ont observé qu'au-delà de 700°C on a apparition de Cr_2O_3 dans des couches de CrN et qu'à 900°C, seul l'oxyde de chrome est présent. Almer et al. [31] ont étudié l'évolution de la microstructure de couches de CrN déposées par évaporation par arc à une tension de polarisation de -50 et -300 V en fonction de la température. Leurs films étaient sous-stoechiométriques avec un rapport N/Cr de 0,8. Les analyses par diffraction X ont montré que les couches étaient constituées essentiellement de CrN mais également de chrome pur. Chauffer ces couches a conduit à diminuer la proportion de Cr et à former la phase hexagonale Cr_2N (apparition de Cr_2N (300)). Par ailleurs, ils ont pu observer une diminution de la largeur des pics de CrN, indiquant une diminution de la densité des défauts et une translation du pic CrN (200) vers sa position théorique, indiquant une diminution des contraintes. La diffraction X n'a pas révélé la présence de la phase hexagonale, qui aurait pu expliquer l'augmentation significative de la dureté par l'apparition de la phase Cr_2N.
La stabilité thermique des films CrN et Cr_2N sous différentes atmosphères a donc été largement étudiée et reportée dans la littérature [29,31-33] :
Dans cette partie de notre travail, nous avons élaboré deux séries de films de nitrures de chrome d'épaisseur 530 et 140 nm par pulvérisation magnétron RF. Ces films ont ensuite subi des recuits sous atmosphère d'azote à différentes températures (600, 700, 800 et 1000°C) pendant 1 h pour être caractérisés par diffraction X.

3.2.1. Analyse EDS et morphologie des couches de CrN

L'analyse EDS de ces couche montre qu'elles sont constituées de 73% de chrome et 27% d'azote pour les films de 140 nm d'épaisseur (Fig.7a) et de 75% de chrome et 25% d'azote pour celles de 530 nm (Fig.7b).

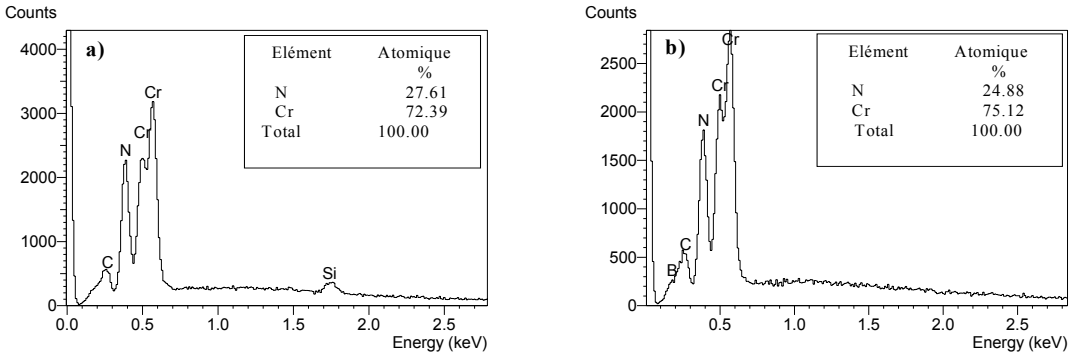

Figure 7. Spectres de couches de nitrure de chrome de : a) 140 et b) 530 nm.

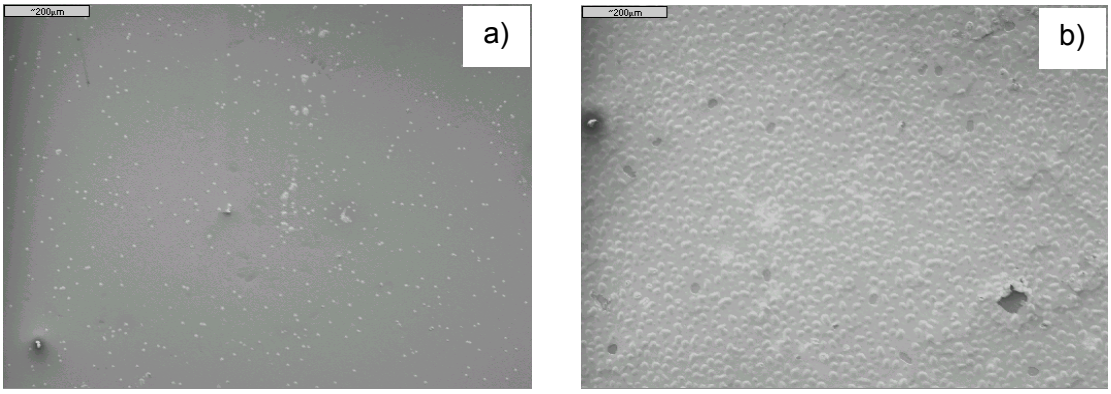

Figure 8. Etat de surface des films de CrN (530 nm) recuits pendant 1 h à : (a) 600 et (b) 1000°C

L'état de surface évolue en fonction de la température de recuit. A 25 et 600°C (Fig.8a), les échantillons apparaissent lisses et dépourvus de tout relief. Leur adhérence semble correcte. A 1000°C (Fig.8b), des cloques remplies d'air tapissent toute la surface des films montrant ainsi le décollement localisé de la couche.

3.2.2. Diffraction X des films de nitrure de chrome avant et après recuits

Des analyses de diffraction X ont été réalisées sur les films bruts (non recuits) et les films recuits sous différentes températures pour montrer l'effet de la température et de l'épaisseur des couches sur les transformations de phases dans ces couches.

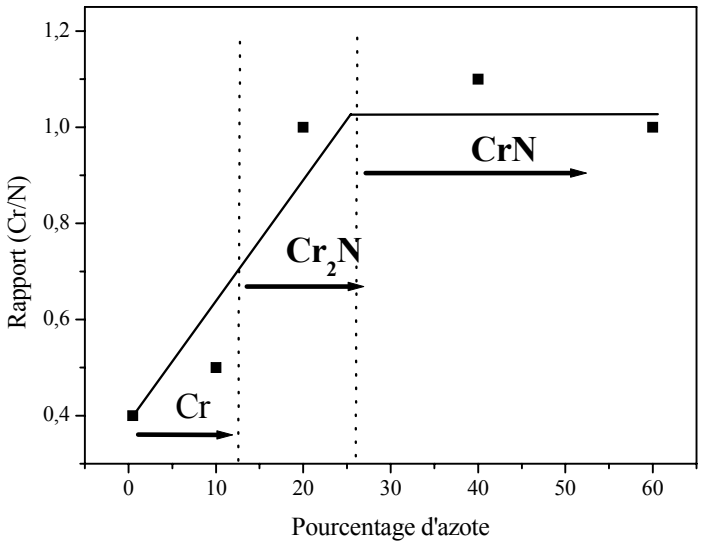

Figure 9. Formation des phases Cr, Cr_2N et CrN, en fonction du taux d'azote dans le plasma [18].

La formation des phases en fonction du taux d'azote présent dans le plasma s'effectue selon la figure 9 [18], où les domaines des phases Cr, Cr_2N et CrN sont mis en évidence.

Les diffractogrammes (Fig.10 et 11) des films bruts révèlent la présence d'un pic large montrant que la couche déposée est mal cristallisée. D'après le diagramme d'équilibre du système Cr-N et l'analyse EDS qui donne un ratio N/Cr = 0.3, la raie de diffraction peut être attribuée aux deux phases coexistantes Cr et Cr_2N. La phase cubique CrN n'est obtenue qu'à partir d'un ratio de l'ordre de l'unité.

a) Films de 140 nm d'épaisseur

Après un recuit à 600°C pendant 1 h, le diffractogramme (Fig.10) montre la présence de deux pics nets et résolus des deux phases CrN et Cr_2N, alors que le Cr est complètement absent. Ceci indique que les phases en présence se sont bien cristallisées sous l'effet de la température. On notera aussi, qu'à cette température la phase CrN est majoritaire. A 700°C, la phase Cr_2N disparaît complètement pour laisser place à la phase CrN. A cette température les pics de Cr_2O_3 et CrO_2 apparaissent.

A 800 et à 1000°C l'oxydation devient importante, si bien que la phase cubique CrN disparaît complètement. La faible intensité du pic Cr_2O_3 (104) (Fig.10) peut signifier que l'épaisseur du film d'oxyde formé est faible. On notera par ailleurs la présence d'une raie de Cr_2SiO_4 à 600 et à 700°C.

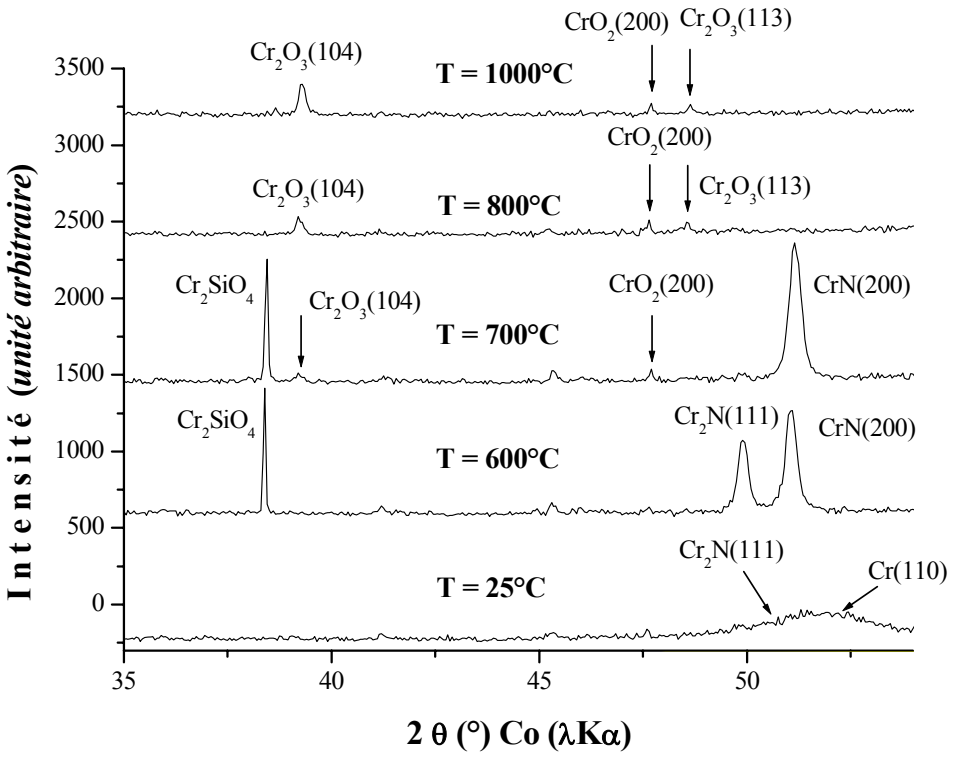

Figure 10. Diffractogrammes des films de CrN de 140 nm d'épaisseur avant et après recuit.

b) Films de 530 nm d'épaisseur

Après recuit à 600°C pendant 1 h, le diffractogramme de la figure 11 montre la présence de deux raies nettes et résolues CrN (200) et Cr_2N (111). Mais contrairement aux résultats obtenus dans le cas de la série précédente, la phase Cr_2N est majoritaire. Ainsi les deux phases coexistent à 700°C et la phase Cr_2N reste toujours prédominante. A 800°C on observe plus que la phase de CrN et aucune trace de Cr_2N. L'oxydation commence à cette température et le pic Cr_2O_3 (104) apparaît. La phase CrN disparaît complètement à 1000°C et l'oxydation devient plus importante.

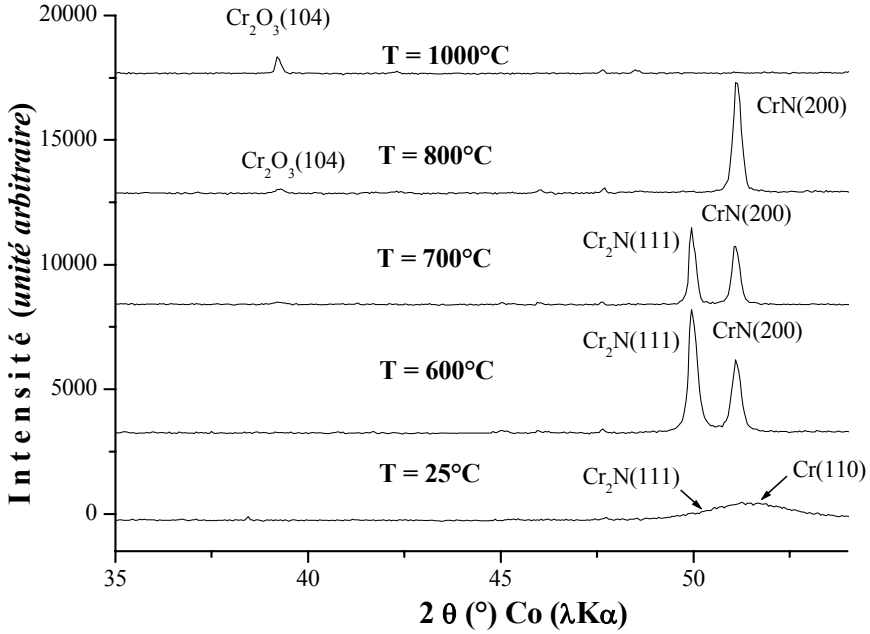

Figure 11. Diffractogrammes des films de CrN de 530 nm d'épaisseur avant et après recuit.

c) Variation de l'intensité relative des pics Cr (110), CrN (200), Cr_2N (111) et Cr_2O_3 (104)

Les intensités relatives (Fig.12) des quatre pics Cr (110), CrN (200), Cr_2N (111) et Cr_2O_3(104) ont été calculées pour les différentes températures de recuit. Elles sont obtenues en faisant le rapport entre les intensités de chaque pic et celle d'un pic du substrat (silicium) d'intensité moyenne.

Pour les deux séries, l'intensité relative du pic Cr (110) s'annule à 600°C, indiquant ainsi la disparition de chrome à cette température.
Les intensités relatives des raies Cr_2N (111) et CrN (200) des films de 140 nm d'épaisseur (Fig.12a), augmentent sensiblement entre 25 et 600°C. A cette dernière température, l'intensité de CrN (200) est plus grande que celle de Cr_2N (111). A 700°C, l'intensité relative du pic Cr_2N (111) s'annule complètement, et celle de CrN (200) diminue pour s'annuler à 800°C. L'intensité relative du pic Cr_2O_3 (104) augmente sensiblement à 800 et 1000°C.
Pour les films de 530 nm d'épaisseur (Fig.12b), les intensités relatives des pics CrN (200) et Cr_2N (111) augmentent à 600 et 700°C. Mais, contrairement au cas précédent, l'intensité relative de Cr_2N (111) est plus grande que celle du CrN (200). Ces deux intensités diminuent et s'annulent, respectivement à 800 et 1000°C.

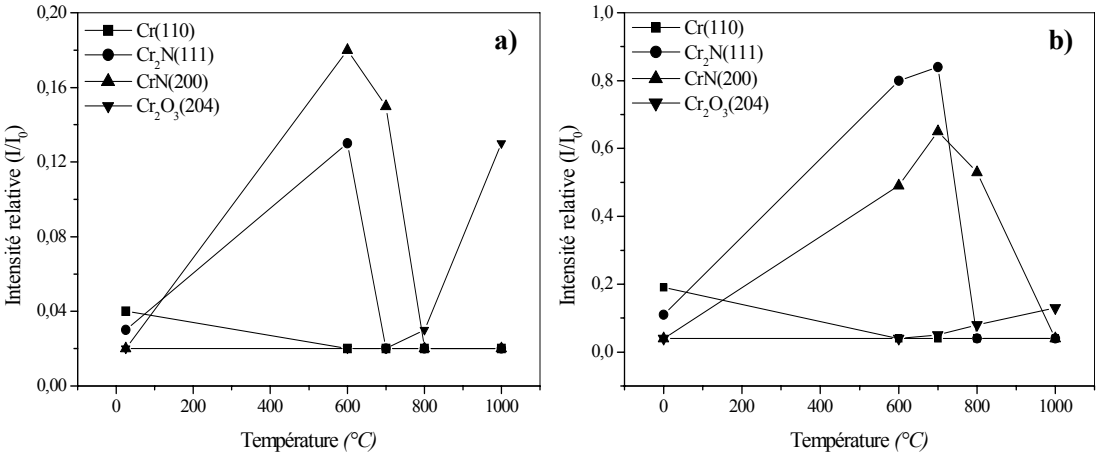

Figure 12. Intensité relative des pics de diffraction X de couches de CrN de : (a) 140 et (b) 530 nm.

Des figures 10, 11 et 12 précédentes on peut noter les points suivants :

- A partir de films constitués de Cr et Cr_2N, on peut former par recuit sous atmosphère d'azote, du CrN. En effet, lors des recuits l'incorporation de l'azote dans les films conduit à la transformation de la phase Cr en Cr_2N et de la phase Cr_2N en CrN. Ce qui explique l'apparition à 600°C des deux pics de Cr_2N (111) et CrN (200). Leur bonne résolution montre que ces deux phases sont bien cristallisées. En augmentant la température, on favorise la transformation de la phase Cr_2N en CrN jusqu'à ce que la transformation soit complète. Les films sont alors constitués exclusivement de CrN.

- A 700°C, pour les films de faible épaisseur (140 nm), la quantité d'azote incorporée est suffisante (par rapport à la quantité de chrome présent) pour engendrer la formation de la phase unique CrN. Alors que pour les films d'épaisseur 530 nm, la phase Cr_2N est toujours présente à cette température avant de laisser place à la phase CrN à 800°C.

- Par l'augmentation de la température, on favorise la diffusion et l'incorporation de l'azote dans le réseau, ce qui conduit à la formation de la phase CrN.

- Généralement les nitrures de chrome sont stables thermiquement jusqu'à 700°C. L'oxydation commence à cette température et devient importante pour des températures supérieures. L'effet de l'épaisseur sur la stabilité thermique des couches est montré par le fait que la phase CrN disparaît complètement au-delà de 700°C pour les films de 140 nm d'épaisseur, alors que pour les films de 530 nm la phase CrN ne disparaît qu'au-delà de 800°C. De même, l'oxydation des films commence à 700°C pour les faibles épaisseurs et à 800°C pour les épaisseurs plus importantes.

d) Relaxation des contraintes résiduelles

La relaxation des contraintes résiduelles est un facteur qui joue un rôle important lors de la transformation de phases des nitrures de chrome recuits sous différentes températures. En effet, des études [34] ont montré que la relaxation des contraintes résiduelles favorise la transformation de CrN en Cr_2N lors d'un recuit des films de CrN à des températures inférieures à 700°C.

Selon la figure 13, les contraintes résiduelles diminuent en fonction de la température dans les deux séries d'échantillons recuits à différentes températures.

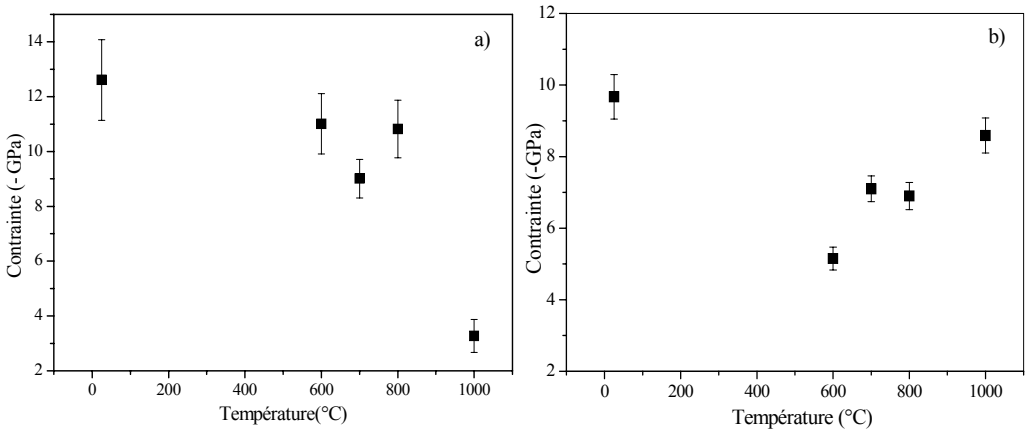

Figure 13. Variation de la contrainte en fonction de la température de recuit pour des couches de CrN de : (a) 530 et (b) 140 nm d'épaisseur.

La contrainte est de l'ordre de -12 GPa dans le cas des films de CrN (530 nm) non recuits puis elle diminue légèrement jusqu'à -11 GPa à 600°C et -9 GPa à 700°C. Elle passe ensuite de -10 GPa notée à 800°C, à seulement -3 GPa pour un recuit fait à 1000°C.
La contrainte dans les films de 140 nm d'épaisseur diminue de -9 GPa pour l'échantillon non recuit jusqu'à -5 GPa dans le cas de celui recuit à 600°C. Elle augmente ensuite pour atteindre -8 GPa à 1000°C.

En comparant la variation de la contrainte résiduelle (Fig.13) et des intensités relatives (Fig.12) des pics de diffraction on peut déduire que les contraintes résiduelles dans les échantillons non recuits sont plus grandes que celles des échantillons recuits. Ceci est dû probablement à la présence d'un plus grand nombre de défauts cristallins dans les échantillons non recuits. La relaxation des contraintes, en fonction de la température, est également vérifiée par le fait que les pics de Cr_2N (111) et CrN (200) (Fig.10 et 11) sont proches de leurs positions théoriques respectives de 49.93 et 51.26° en 2θ.

A 700°C la contrainte résiduelle diminue toujours pour les films de 530 nm. Elle atteint alors une valeur de -9 GPa. Cette diminution de la contrainte peut être due à l'existence de la phase Cr_2N qui est moins contrainte que celle de CrN [1,15]. L'apparition de cette phase hexagonale majoritaire à 700°C est mise en évidence dans le spectre de la figure 12. Par contre, au niveau des films de 140 nm d'épaisseur, la contrainte qui diminue de -9 à -5 GPa à 600°C, augmente jusqu'à -7 GPa à 700°C. En effet, à cette température seule la phase CrN existe. On estime que la transformation de Cr_2N en CrN est complète.

A 800°C, pour les échantillons de 530 nm d'épaisseur, la transformation de Cr_2N en CrN est importante, ce qui explique l'augmentation de la contrainte jusqu'à -10 GPa. A cette température, la contrainte dans les films de 140 nm d'épaisseur est de l'ordre de -7 GPa et d'après les diffractogrammes de la figure 10, les films sont totalement oxydés.

A 1000°C, la contrainte résiduelle dans les films de 530 nm d'épaisseur diminue encore pour atteindre une valeur de -3 GPa environ. Nous considérons que cela est dû à la relaxation provoquée par l'élimination de défauts que doit supplanter l'effet de la formation de la phase Cr_2O_3. Par contre la contrainte augmente dans les films de 140 nm d'épaisseur car à cette température, l'effet de l'oxydation est prédominant à cause de la faible épaisseur des films. L'incorporation des atomes d'oxygène, en remplacement de ceux d'azote, va conduire à la distorsion du réseau cristallin, vu la différence des rayons atomiques, ce qui va augmenter la contrainte.

4. Conclusions

De cette étude nous pouvons conclure les points suivants :

- *L'épaisseur des couches de chrome varie linéairement en fonction du temps de dépôt et de la puissance RF appliquée à la cible. On assiste à une stabilisation de l'épaisseur pour les grandes valeurs de la puissance, et ce, à cause du phénomène de repulvérisation.*

- *Les contraintes sont compressives et ne sont pas homogènes ni en fonction de l'épaisseur ni de la puissance RF.*
- *Un pic de contrainte a été observé pour une épaisseur de 200 nm environ et la valeur maximale obtenue de -11 GPa l'a été pour une puissance de l'ordre de 200 W.*

L'étude de la stabilité thermique des films de CrN nous permet de relever les points suivants :

- *Formation de CrN, par nitruration, à partir de Cr et Cr_2N en réalisant des recuits sous une atmosphère d'azote.*
- *Les films de nitrures de chrome sont stables jusqu'à 700 - 800°C.*
- *L'épaisseur des dépôts et la température de recuit ont un effet important sur la cristallisation et la stabilité thermique des couches de nitrures de chrome. Ils sont stables jusqu'à 700°C pour des épaisseurs de 140 nm et jusqu'à 800°C pour des épaisseurs de 530 nm.*
- *La contrainte résiduelle dépend sensiblement de la température de recuit, de l'épaisseur des films et des transformations de phases qui se produisent dans les couches déposées.*

5. Remerciements

Nous tenons à remercier tous les participants du PAI TASSILI (France-Algérie) 2004-2008 grâce auquel cette étude a été possible.

6. Références bibliographiques

[1] Nouveau C., « Etude de revêtements durs (Cr_xN_y) obtenus par méthodes PVD : réalisation et caractérisations, applications à l'usinage du bois », Thèse de doctorat n°21-2001, CER ENSAM Cluny, France

[2] Maissel LI, Glang R, "Handbook of Thin Film Technology", Mac Graw Hill, 1970

[3] Stoney G, R. Proc. Soc. A82, p 172, 1909

[4] Endler I, Bartsch K, Leonhardt A, Scheibeh HJ, Ziegele H, Raatz I, Diamond Relat. Mater., 8, p 834-839, 1999

[5] Su YL, Yao SH, Leu ZL, Wie CS, Wu. C. T, Wear, 213, p 165-174, 1997

[6] Nouveau C, Djouadi MA, Marchal R, Lambertin M, Decès-Petit C, Ko PL, Ceramics, 61, p 131-144, 2000

[7] Nordin M, Larsson M, Hogmark S, Wear, 232, p 221-225, 1999

[8] Rickerby DS, Jones AM, Bellamy BA, Surf. Coat. Technol., 37, p 111-137, 1989

[9] Rickerby DS, J. Vac. Sci. Technol., A_4, p 2809-2814, 1986

[10] Bull SJ, Wear, 233-235, p 412-423, 1999

[11] Su YL, Yao SH, Wear, 205, p 112-119, 1997

[12] Nouveau C, Djouadi MA, Banakh O, Sanjinès R, Lévy F, Thin Solid Films, 398-399, p 490-495, 2001

[13] Chekour L, Nouveau C, Chala A, Labidi C, Rouag N, Djouadi MA, Surf. Coat. Technol., 200(1-4), p 241-244, 2005

[14] Djouadi MA, Nouveau C, Banakh O, Sanjinès R, Lévy F, Nouet G, Surf. Coat. Technol., 151-152, p 510-514, 2002

[15] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, Rehn LE, Baldo PM, J. Appl, Phys., 75(7), p 3446-3455, 1994

[16] McKenzie DR, Mcfall WD, Sainty WG, Davis CA, Collins RE, Diamond Relat. Mater., 2, p 970, 1993

[17] Quaeyhaegens C, Knyt G, D'Haen J, Stals LM, Thin Solid Films, 258, p 170-173, 1995

[18] Chekour L, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2004

[19] Holleck H, J. Vac. Sci. Technol., A4, p 2661, 1986

[20] Panjan P, Navinsek B, Cvelbar A, Milosev I, Thin Solid Films, 282, p 298, 1996

[21] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, J. Appl. Phys., 74(4), p 2411-2414, 1993

[22] Aida MS, Boudjaadar S, Chari A, Mahdjoubi L, Thin Solid Films, 200, p 209, 1991

[23] Aida MS, Mahdjoubi L, Sahli S, Mater Chem. Phys., 32, p 349, 1992

[24] Muller KH, Applied Physics, A40, p 209-213, 1986

[25] Constable CP, Lewis DB, Yarwood J, Munz WD, Surf. Coat. Technol., 184, p 291-297, 2004

[26] Oden M, Ericsson C, Hakansson G, Ljungcrantz H, Surf. Coat. Technol., 114, p 39-51, 1999

[27] Oden M, Almer J, Hakansson G, Olsson M, Thin Solid Films, 377-378, p 407-412, 2000

[28] Broszeit E, Friedrich C, Berg G, Surf. Coat. Technol., 115, p 9-16, 1999

[29] Navinsek B, Panjan P, Surf. Coat. Technol., 59, p 244, 1993

[30] Lee SC, Ho WY, Lai FD, Materials Chemistry and Physics, 43, p 266-273, 1996

[31] Almer J, Oden M, Hultman L, Hakansson G, J. Vac. Sci. Technol., A18, p 121, 2000

[32] Huber E, Hofman S, Surf. Coat. Technol., 68/69, p 64, 1994

[33] Lai FD, Wu JK, Surf. Coat. Technol., 64, p 53, 1999

[34] Chen HY, Lu FH, J. Vac. Sci. Technol., A 21(3), 2003