

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI, CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :

N° de Série :

THESE :

**PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
DOCTORAT D'ETAT EN PHYSIQUES**

SPECIALITE : PHYSIQUE DES MATERIAUX

THEME

**Caractérisations des réactions interfaciales dans les couches minces
métalliques binaires et multiples**

Par

MEDJANI Farida épouse KEZAI

Soutenue le : 30 /12/2007

Devant le jury :

Président	A. Bouabellou	Prof.	Université Mentouri Constantine
Rapporteur	R. Halimi	Prof.	Université Mentouri Constantine
Examineurs	N. Brihi	Prof.	Université de Jijel
	N. Boutaoui	MC.	Université de Jijel
	N. Benouattas	Prof.	Université de Sétif

REMERCIEMENTS

Le présent travail de ce mémoire a été effectué entre le Laboratoire des Couches Minces et interfaces (*LCMI*) à l'Université de Constantine et le Laboratoire de Physique des Couches Minces (*LPCM*) de l'institut de la Matière Complexe à l'Ecole Polytechnique de Lausanne (*EPFL*). J'ai particulièrement apprécié de pouvoir partager ce travail de thèse entre Constantine et Lausanne et d'avoir eu la possibilité de rencontrer un grand nombre de personnes passionnantes et tous bien différentes.

Je tiens à remercier tous particulièrement le **Pr. R. HALIMI** qui m'a accueillie au sein de son Laboratoire et qui m'a permis de poursuivre mes activités de recherche par le biais des travaux de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir confié ce sujet de recherche, pour son soutien, ses conseils ainsi que les responsabilités qu'il n'a pas hésité à me donner tout au long de ce travail.

Je remercie cordialement Mr. **A. BOUABELLOU** pour avoir accepté de présider le jury.

J'exprime ma reconnaissance au Messieurs **N. BRIHI** Professeur à l'institut de physique Université de Jijel, **N. Boutaoui** MC à l'institut de physique Université de Jijel et **N. Benouattas** MC de l'institut de physique Université de Sétif qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury.

Je remercie plus particulièrement Messieurs **SilviuCosmin Sandu, Rosendo Sanjinés, , Henri Jotterand et Ayat Karimi** (Laboratoire de Physique des Couches Minces –*LPCM*- de l'institut de Physique de Matière Complexe à l'*EPFL*) qui grâce à leurs compétences et leurs disponibilité permanente j'ai pu mener à bien ma recherche. Leurs complémentarités et leurs sympathies m'ont permis d'avoir de nombreuses discussions enrichissantes et des réponses à mes questions.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION	

CHAPITRE 2	7
METHODES DE DEPOSITION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	

2.1. Procédé expérimental	8
<i>2.1.1. Déposition des couches minces par pulvérisation</i>	8
<i>2.1.2. Dispositif de dépôt</i>	8
<i>2.1.3. Paramètres de dépôt</i>	12
2.2. Techniques de caractérisation	14
2.2.1. Profilomètre	14
2.2.2. Composition chimique	14
2.2.3. Morphologie et structure cristalline	15
<i>2.2.3.1. Diffractions des rayons X</i>	15
<i>2.2.3.2 La microscopie électronique à transmission</i>	17
2.2.4. Propriétés électroniques	17
<i>2.2.4.1. Spectroscopie d'ellipsométrie</i>	17
<i>2.2.4.2 Réflectivité et transmissions optiques</i>	20
<i>2.2.4.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	20
<i>2.2.4.4 Résistivité électrique</i>	21
2.2.5. Propriétés mécaniques	22

2.2.5.1 Nanoindentation	22
2.2.5.2. Contrainte résiduelle	25
CHAPITRE 3	26
PROPRIETES STRUCTURALES, MORPHOLOGIQUES ET MECANIQUES DES FILMS MINCES TERNAIRES DE NITRURE DE ZIRCONIUM SILICIUM Zr-Si-N	
<hr/>	
3. 1. Introduction	27
3. 2. Composition chimique	28
3. 3. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	28
3. 4. Structure cristalline et morphologie	31
3. 5. Propriétés mécaniques	46
3. 6. La résistivité électrique	52
3. 7 Conclusion	54
CHAPITRE 4	55
PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES FILMS MINCES Zr-Si-N	
<hr/>	
4.1 Introduction	56
4. 2 Propriétés optiques	57
4. 3 Propriétés électriques	64
4. 4 Discussion	67
4. 5 Conclusion	69
CHAPITRE 5	70
FORMATION DES STRUCTURES COHERENTES ET PROPRIETES MECANIQUES DES MULTICOUCHES TiN/AIN	
<hr/>	

5. 1 Introduction	71
5.2 Orientation cristalline	72
5. 3 Microstructure	74
5. 4 La dureté	77
5. 5 Discussion et conclusion	79
CHAPITRE 6	81
CONCLUSION GENERALE	
<hr/>	
REFERENCES	85
<hr/>	

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'industrie de coupe demande de plus en plus souvent d'outils dotés d'une excellente résistance à l'usure a conduit, depuis plusieurs années, au développement des couches minces durs. Les matériaux possédant une dureté élevée et susceptibles d'être utilisés comme revêtement durs ont été classés par Holleck [1] en fonction de la nature de leur liaisons chimiques. Les revêtements durs peuvent être divisés en trois groupes :

- Matériaux à caractère métallique (borures, carbures et nitrures de métaux de transition) présentent en général une bonne ténacité et une bonne adhérence, car en général, les interfaces cohérentes ou semi cohérentes, présentant une faible énergie d'interface, sont développées avec les substrats métalliques.
- Matériaux à caractère covalant (borures, carbures et nitrure de silicium, d'aluminium, de bore, ainsi que le diamant) montrent une dureté très élevée.
- Matériaux à caractère ionique (céramiques) (oxydes d'aluminium, de zirconium, de titane et béryllium) présentent une bonne stabilité chimique.

Cependant, dans un souci constant de rentabilité et d'amélioration de la durabilité des outils employés une nouvelle génération de revêtements, constituée de deux types de dépôt dit `` nanostructurés `` a été développée : d'une part les revêtements superréseaux, multicouches formés par plusieurs strates de matériaux, tels que TiN, CrN, NbN, ou AlN, dont l'épaisseur individuelle n'excède pas quelques dizaines de nanomètres et d'autres part les nanocomposites, constitués par la dispersion des grains de quelques nanomètres, dans une matrice amorphe de nature différente, typiquement des nanocristaux de TiN dans une matrice amorphe de BN. Ces nouveaux dépôts sont censés allier une haute dureté à une ténacité accrue et permettent donc d'envisager des applications toujours plus sévères, comme l'usinage de nouveaux matériaux ou la mise en forme à haute cadence.

Dans le but de fournir une compréhension améliorée des effets de nanostructuration sur les propriétés physiques, le comportement de croissance et les mécanismes de durcissement nous

nous sommes intéressés de près aux systèmes : multicouches TiN/AlN et au nanocomposites Zr-Si-N.

Les revêtements de nitrures des métaux de transitions (TiN, CrN, ZrN...), possèdent une température de fusion élevée, une haute valeur de dureté et une grande résistance à l'usure, ont été largement étudiées au cours de ces dernières années et ont trouvés de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine du fraisage pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Une nouvelle tendance dans l'étude des films de nitrures des métaux de transition comme revêtement protecteur est l'addition d'un troisième élément tel que B, Al, Cr ou Si pour améliorer la dureté et /ou la résistance à l'oxydation. Ces films nanostructurés TM-Si-N (TM = Transition Metal) présentant une dureté extraordinairement élevée ont acquis un important intérêt dans cette dernière décennie. Le revêtement nanocomposite Ti-Si-N est le plus documenté. L'addition de Si au films TiN a montré que le raffinement des grains et l'augmentation de la dureté à travers la formation d'une microstructure des grains nanocristallites (nc) TiN dans une matrice amorphe Si_3N_4 (nc-TiN/ a- Si_3N_4) [2-5], qui est nommé ``une structure nanocomposite``. La taille d'un grain varie avec la concentration Si, de même la dureté. Alors que la dureté et la taille des grains mesuré pour différentes concentrations Si changent dans différentes études, les tendances observés sont souvent les mêmes, comme schématisé sur la figure 1. 1. le TiN pure se compose de grains de large colonne orientés dans la direction de croissance. Avec l'addition de Si, les grains deviennent de plus en plus petits et equiaxial (< 3 at. %) [5], atteignant le minimum de la taille de grain à une concentration de silicium particulière. Les valeurs rapportés pour le minimum de taille du grain et de la concentration Si avec laquelle le maximum de la dureté varient entre 5-15 nm et 5-10 at. % Si, respectivement [5-11]. Au-delà de ce point, la taille du grain reste constante avec l'addition davantage de Si. La dureté de revêtement augmente avec l'augmentation de la teneur Si et atteint un maximum au point où la taille du grain devient minimum. Les maximum de la dureté rapporté varie entre 35 et 105 GPa [9-12], bien que le maximum de la dureté est typiquement autour de 40-50 GPa [5]. A des teneurs Si élevées, la dureté chute souvent de façon spectaculaire [5]. On pense que cette concentration critique correspondant au seuil calculé où les surfaces sont juste couvertes par 1 [12] à 4 [5] monocouches de Si_3N_4 .

Les études par microscopie électronique à transmission de revêtements nanocomposites à base de TiN déformés ont montrés que ces revêtements se déforment d'une manière quasi-plastique, par craquement des joints de grain [13]. Par conséquent on pense que l'accroissement de la dureté dans les revêtements nanocomposites résulte de la difficulté de la propagation du craque, puisque la taille du craque est limité par la taille de grain, minimisant l'intensité de stress obtenue aux bords de craque

Les couches ZrN ont gagnés beaucoup d'attention récemment dans différents secteurs, tels qu'en microélectronique, comme barrières de diffusion dans les circuits intégrés [14-16], grâce à leur faible résistivité électrique [17] en comparaison avec TiN et pour des applications des revêtements durs grâce une grande résistance à la corrosion [18,19], une grande dureté [20-22], un coefficient de frottement faible [23], une bonne adhérence avec le support et une conductivité électrique et thermique élevée [24,25]. Les propriétés mécaniques des revêtements ZrN ont été comparables à celles de TiN [26-27]. De même que TiN, l'addition de Si au ZrN ont résultés en une structure de revêtement nanocomposite. Jusqu'à maintenant, une très petite attention est dévouée au système Zr-Si-N [28-31] ceci est probablement due à la faible résistance à l'oxydation à températures élevées de ZrN comparé au TiN. Nose et al. [28] ont étudiés des films Zr-Si-N pulvérisés par rf avec des faibles concentrations Si (<13 at. %) sur des substrats non chauffés maintenues à un potentiel flottant (floating potential) et ont montrés que le film le plus dur (35GPa) contient 3,1 at. % et présente une structure cristalline et que l'augmentation de la dureté, qui varie avec la teneur Si suivant la tendance décrite à la figure. 1. 1, peut être attribuée à l'effet de durcissement par solution solide. Cependant la variation de la dureté ne correspond pas à la variation de la taille du grain. Par contre Pilloud et al. [30] ont trouvés que l'addition de Si au ZrN fait diminuer seulement la dureté mesurée, légèrement pour des faibles concentrations Si (<3,5%), puis en grande partie avec l'addition davantage de Si. Cependant dans cette étude la dureté mesurée du revêtement ZrN pure (38GPa) est extrêmement élevée comparé aux valeurs rapportées habituellement dans la littérature [32]. Les tailles des grains mesurées exactement ne sont pas rapportées, mais sont dites variées entre 10 et 20 nm en fonction de la concentration de silicium.

Due à sa dureté extrêmement élevée dépassant le 80 GPa rapporté par Neiderhofer et al. [33]

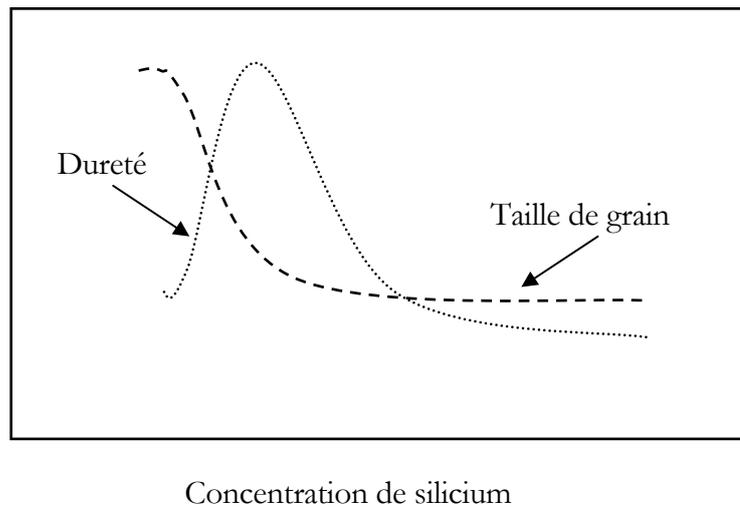


Figure.1. 1 Variation typique de la taille du grain et la dureté en fonction de la concentration Si pour les revêtements Ti-Si-N.

pour les nanocomposites nc-TiN/a-Si₃N₄, une attention considérable dans plusieurs laboratoires a été concentrée juste pour étudier ce système avec la vision de préparer un matériau plus dur que le diamant. Cependant, jusqu'à maintenant, aucun laboratoire dans le monde n'a réussi à répéter les résultats de Veprek et al. donnés dans [33,34]. Par conséquent, la limite physique pour le maximum de l'augmentation de la dureté dans les revêtements nanocomposites reste une question ouverte, qui est intensivement étudiée dans beaucoup de laboratoires. L'augmentation de la dureté, qui représente l'augmentation de la dureté du film au-delà de celle correspondant au matériau massif, peut être dû à la structure nanocomposite, fortes liaisons chimiques entre les éléments de nanocomposite, macrostress σ générer dans le film durant sa croissance ou leurs action combinée. En plus de ce problème fondamentale, il y a cependant, plusieurs questions sérieuses, pour l'instant : quel paramètre contrôle l'évolution de la morphologie des nanocomposites et quelle est la relation entre les propriétés des films et la taille de leurs grains, particulièrement dans l'intervalle de 1 à 10 nm. Je crois que mon étude sur les nanocomposites Zr-Si-N va donner certaines réponses à ces questions.

Dans le présent travail de thèse, des couches minces de Zr-Si-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive afin d'étudier leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques et de les corrélés à la composition et à la structure. De plus des multicouches TiN/AlN d'épaisseur de couche entre 1 et 50 nm sont préparés par pulvérisation magnétron rf à 400° C. Ce manuscrit est présenté en six chapitres. Le premier est consacré à la synthèse bibliographique des travaux les plus significatifs trouvés dans la littérature. Le chapitre 2 décrit le dispositif de pulvérisation utilisé pour le dépôt des nanostructures et les paramètres de dépôt ainsi que la description des techniques expérimentales utilisés pour la caractérisation (EPMA, XRD, TEM, nanoindentation...). Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les trois chapitres qui suivent. Le chapitre 3 discute les propriétés des films minces Zr-Si-N : composition chimique, structure cristalline, morphologie, propriétés électroniques et propriétés mécaniques en fonction de la concentration de silicium. Le chapitre 4 met plus particulièrement l'accent sur les investigations optiques et électriques effectués. Les résultats de ce travail de recherche sont à la base d'un modèle novateur permettant d'expliquer l'évolution de la morphologie des films Zr-Si-N en fonction de la concentration Si. Pour les faibles concentrations Si (Domaine 1) les atomes Si substituent les atomes Zr dans le réseau ZrN. Dépassant la limite de solubilité, un film nanocomposite contenant des cristallites ZrN:Si entourés d'une couche SiN_y amorphe est formé

(Domaine 2). L'augmentation davantage de la concentration Si (Domaine 3) suggère la réduction de la taille des grains, alors que l'épaisseur de la couche SiN_y reste constante à la surface des cristallites. L'augmentation total de la phase amorphe SiN_y dans les films est réalisée par l'augmentation du rapport de la surface au volume des cristallites. L'effet de la température de substrat sur la formation de nanocomposite Zr-Si-N est étudié en détail.

Le chapitre 5 traite le rôle de la période de bicouche et de bias du substrat sur la dureté et la transition structurale des multicouches TiN/AlN.

Les principaux résultats de ce travail de recherche sont regroupés dans le dernier chapitre.

2 METHODES DE DEPOSITION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu un rappel de la méthode de déposition par pulvérisation, ensuite nous décrivons le de dispositif de pulvérisation utilisé ainsi que les paramètres de dépôt. La caractérisation de propriétés physiques des couches minces exige la connaissance de la composition chimique, de la structure cristalline et électronique et la morphologie de ces couches. Les principes de base des techniques utilisés, leur résolution et la précision de chaque technique sont rapportés.

2.1 Procédé expérimental

2.1.1 *Déposition des couches minces par pulvérisation*

Ce type de traitement consiste à pulvériser un matériau cible polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement et placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. Sous pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 10^{+2} Pa [35], le champ électrique crée entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (Argon le plus souvent). Si la pulvérisation est effectuée sous atmosphère inerte plus un gaz réactif (e.g. N_2 , O_2) la méthode est dite «pulvérisation réactive». Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat.

Une évolution de la pulvérisation cathodique classique, pour laquelle le dépôt résulte de l'agrégation des particules métalliques pulvérisées par un bombardement de particules Ar^+ présentes au sein du plasma, est la pulvérisation magnétron. Dans le cas d'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi le confinement des électrons autour de la cathode et d'accroître le taux d'ionisation du gaz.

2.1.2 *Dispositif de dépôt*

Le nouveau réacteur entièrement conçu au laboratoire de l'institut de physique de la matière condensée (IPMC) à l'EPFL par H. Jotterand, a été mis en service au début de l'année 1997. Le dispositif est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable de hauteur $h = 500$ mm et de diamètre $\Phi = 300$ mm et d'un sas. Le dispositif de pompage de l'enceinte permet d'obtenir un vide résiduel de 10^{-6} Pa mesuré par une jauge compacte de Pirani et Penning. L'enceinte comprend un groupe de pompage : pompe palette et pompe turbomoléculaire (520 l/s). En décharge, la pression est mesurée par une jauge à filament chaud. À l'aide d'une électrovanne

(vanne à papillon) fixée entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire, on ajuste la vitesse de pompage du flux des gaz dans l'enceinte pendant la décharge.

Le sas permet le transfert du substrat; il permet aussi d'atteindre un ultravide dans la chambre de réaction dans un temps relativement court, grâce à une vanne à tiroir qui les sépare. Le mécanisme de transfert à commande manuelle est constitué d'un axe de translation, d'un levier et permet de déposer l'échantillon sur le porte-substrat. Le sas dispose d'un groupe de pompes (palette et turbomoléculaire), d'une jauge compacte de Pirani et Penning (10^{-5} à 10^{-7} Pa), et d'une électrovanne de mise à la pression atmosphérique (azote). Les substrats sont chargés sous vide à partir du sas.

Le porte-substrat, distant des cibles de 10cm, est équipé d'un élément chauffant par rayonnement permettant d'atteindre jusqu'à 650 °C et un thermocouple pour la mesure de la température. Le porte-substrat est mobile en rotation motorisée avec une vitesse de rotation de 20 t/min; cette vitesse est adoptée durant la déposition. L'enceinte peut être alimentée en argon (99.999 %) et en azote (99.999 %). Ces gaz sont introduits à l'aide de microfuites calibrées, les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques de type Brooks Mass Flow Controllers MKS. La qualité du vide résiduel est contrôlée par le spectromètre de masse (Balzers QMG 125).

Le dispositif dispose d'une cathode de type planar magnétron. Elle peut être utilisée en magnétron RF ou en magnétron continu DC, et refroidie par une circulation d'eau. Le matériau pulvérisé peut être conducteur ou isolant. La cible est fixée par l'intermédiaire d'une bague pour permettre un bon contact électrique ainsi qu'une bonne conduction thermique pour obtenir un refroidissement optimum. Elle est entourée par un écran relié à la masse. Les aimants utilisés sont du type samarium/cobalt. La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes (figure 2.1). Dans notre cas nous utiliserons des cibles de Zr, Si, (pureté 99.7 %), de diamètre de 5 cm et d'épaisseur de 6 mm. Ainsi, le système

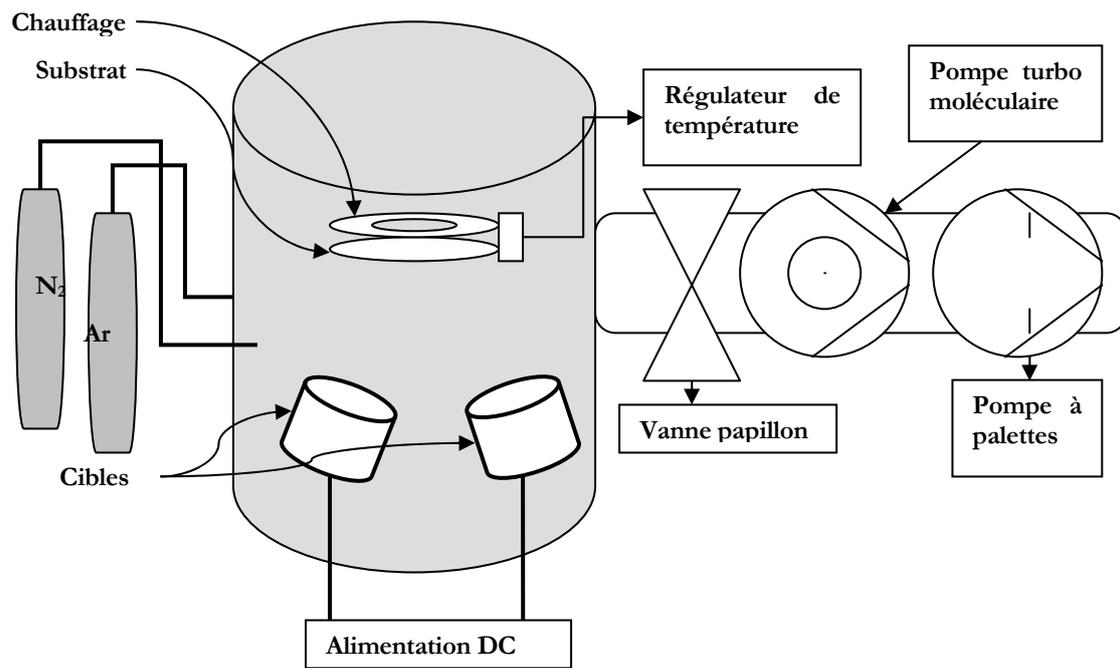


Figure. 2. 1. : Schéma de dispositif de déposition utilisé dans le cadre de ce travail

magnétron constitué de deux cathodes, une cible de zirconium (titane) et une cible de silicium (aluminium), permettent de déposer des alliages $Zr_{1-x}Si_xN$ (multicouches : TiN/AlN). Un cache mobile actionnés par un vérin pneumatique commandé manuellement permet de recouvrir les cibles afin de contrôler le nettoyage des cibles et le temps de dépôt des couches minces.

La pulvérisation DC ne peut être utilisée que pour les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs car l'utilisation de matériaux isolants provoquerait l'arrêt de la pulvérisation par accumulation des charges à la surface de la cible. Une tension continue négative est appliquée aux bornes de la cathode, les ions du plasma d'argon sont attirés et accélérés sur le matériau à déposer, arrachant ainsi par un phénomène de transfert de quantité de mouvement, les atomes de la cible. Les électrons secondaires, formés lors de la collision des ions sur la cible, sont à nouveau accélérés et pénètrent dans le plasma. Ce phénomène est essentiel dans la pulvérisation DC pour entretenir la décharge. On a utilisée un générateur du courant continu DC de marque Advanced Energy MDX-1K.

La pulvérisation RF est utilisée pour déposer des couches conductrices, semi conductrices et isolantes. Le générateur radiofréquence (13,56 MHz $\pm 0.01\%$) utilisé est de marque RF Power Productd Inc. (RF Series), Il peut délivrer une puissance maximale de 500 Watts et son impédance de sortie est de 50 ± 5 Ohms. Le boîtier de commande est équipé d'un wattmètre permettant de mesurer la puissance incidente et la puissance réfléchie [36]. A la fréquence utilisée, les ions, vu leur masse, ne peuvent pas suivre les variations temporelles du potentiel comparativement aux électrons. Le couplage étant capacitif, une autopolarisation négative de la cible se produit pour équilibrer les courants ioniques et électroniques de façon à obtenir un courant moyen total nul. Par ailleurs, la mobilité des ions étant plus faible que celle des électrons, l'application d'une tension RF provoque, durant l'alternative positive, un flux d'électrons vers l'électrode excitatrice alors que pendant l'alternative négative, seul un faible courant atteint cette électrode. Comme aucune charge électrique ne peut s'écouler par l'électrode en raison du couplage capacitif, la surface de celle-ci accumule les charges négatives dues au courant électronique en excès. Elle va progressivement s'autopolariser négativement jusqu'à ce que le courant total qui atteint l'électrode au cours d'un cycle soit nul.

Chaque générateur peut être commuté manuellement et indifféremment vers l'une ou l'autre des cathodes. Une alimentation électrique de 100 W a été choisie. Au-delà de cette valeur, l'échauffement de la cathode peut endommager les aimants du circuit magnétron.

2.1.3 Paramètres de dépôt

La préparation de couches Zr-X-N est précédée par une pré-pulvérisation des cibles, protégées par des écrans, pendant 10 min sous la même atmosphère utilisée pour la déposition de films. Ce traitement consiste à éviter la contamination des films. La déposition est effectuée sur différents types de substrats :

- Des plaquettes monocristallines de silicium polis d'orientation (100) et de 0.5 mm d'épaisseur, L'utilisation de ce type de substrats est requise pour : l'analyse par diffraction X, détermination des contraintes, mesure de la nanodureté, mesure optique et mesure de la composition chimique.
- Des plaquettes d'oxyde de silicium pour la mesure de la résistivité électrique.
- Des plaquettes monocristallines de silicium polis double face pour les mesures FTIR.
- Des substrats en WC-CO pour les observations par la microscopie électronique à transmission (MET).

Les films Zr-Si-N sont déposés par pulvérisation réactive DC sous une atmosphère de Ar+N₂. La pression résiduel (de base) dans l'enceinte est de moins de 0.3. 10⁻⁵ Pa. Durant la déposition, la pression total est maintenue constante à 0.5 Pa pour tous les films Zr-Si-N. La puissance sur la cible Zr est maintenue constante à 100 W par contre celle appliqué à la cible Si est varié de 0 à 110W. Quatre séries d'échantillons sont déposées en variant la température de substrat T_s : température ambiante (RT), 240°C, 440°C et 640°C. Selon T_s, différentes pressions partielles

sont requises pour obtenir des films ZrN presque stœchiométrique. Le tableau 2. 1 résume le paramètre de déposition pour chaque série.

Tableau 2. 1. Paramètres de déposition pour films Zr-Si-N

Echantillons	Pression total (Pa)	P _{N₂} (%)	T _s (°C)	P _{Zr} (W)	P _{Si} (W)
Série 1	0.5	5	RT	100	0-90
Série2	0.5	12.5	240	100	0-110
Série3	0.5	37.5	440	100	0-90
Série 4	0.5	65	640	110	0-110

Pour les multicouches TiN/AlN des séries des échantillons sont déposés par pulvérisation magnétron réactif rf sous un atmosphère Ar + N₂ à une pression total 0,5 Pa sur des substrats Si (100) et WC-CO. Le taux du flux total des gaz durant la déposition a été maintenue constant 18 sccm cependant celui du gaz réactive N₂ a été fixé à 14 %. Les cibles du titane et aluminium sont alimentées individuellement par des sources de générateur rf de puissance 150 W. la distance cible- substrat est de 65mm avec la surface du substrat parallèle à la surface de la cible. Avant déposition les substrats sont pulvérisés dans un plasma d'argon à une pression de $1,8 \cdot 10^{-3}$ Pa en appliquant une tension (bias) de 400 V dc au porte substrat. Deux séries des multicouches TiN/AlN sont préparés à 400° C en appliquant une tension négative au substrat : V_b = - 25 V et V_b = - 100V. Pour faire croître l'épaisseur de bicouche désirée le substrat est exposé à la cible Ti et Al le temps nécessaire.

2.2 Techniques de caractérisation

2.2.1 Profilomètre

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue à l'aide d'un masque sur le substrat. Un profilomètre (alpha-step 500 KLA Tencor Corporation) été utilisé pour la mesure de la hauteur de la marche à partir de substrat jusqu'à la surface de film. La précision de l'épaisseur calculée est de l'ordre de ± 5 nm. A cause de l'inhomogénéité de l'épaisseur la précision de la valeur considérée de l'épaisseur est de 10%.

2.2.2 Composition chimique

La composition chimique des couches minces a été déterminée au moyen de la microsonde électronique Cameca SX 50 EPMA (Electron probe Micro Analyser) [37]. L'EPMA est basé sur la mesure des rayons-X caractéristiques émis de la partie microscopique d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons accélérés. Le rapport d'intensité des rayons-X caractéristiques (les niveaux K et L) émis de l'échantillon sont mesurés. Pour des analyses plus précises, l'intensité du signal de l'échantillon est comparée avec celui d'un échantillon standard de composition chimique connue. Donc, les rapports atomiques sont calculés.

Les analyses ont été effectuées à l'Institut de Minéralogie et Géochimie de l'université de Lausanne. Les échantillons sont bombardés par des électrons de 8 kV (tension d'accélération) et un courant de faisceau de 100 nA, en limitant la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons à moins de 35 % de l'épaisseur des couches. Nous avons utilisés des références standard comme le monocristal RuO₂ pour l'oxygène, les couches minces de CrN et Zr respectivement pour l'azote et le zirconium. La valeur de la composition chimique pour chaque film est la moyenne d'au moins 20 mesures effectués à différents endroit de l'échantillon. La précision des résultats est de 1% at. En mode d'analyse qualitative, la microsonde est une des méthodes d'analyse les plus sensibles. Elle permet de détecter des masses de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-15} g.

2.2.3 Morphologie et structure cristalline

L'étude de la microstructure, de la structure cristalline et de l'état de déformation des couches minces nanostructurés : nanocomposite Zr-Si-N et multicouches TiN/AlN a été principalement réalisée par diverses méthodes de diffraction de rayons X (XRD : X-Ray Diffraction). La microscopie électronique, bien que peu utilisée dans le cadre de cette recherche, apporte un bon complément d'information à la XRD concernant la morphologie des couches et de leur microstructure.

2.2.3.1 Diffractions des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD :X-Ray Diffraction) permet une étude cristallographique des couches minces sur toute leur épaisseur. Outre l'identification de la structure cristalline des phases présentes dans la couche, la XRD fournit également des informations sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts et leur état de contrainte.

Lorsque un faisceau des rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (2.1)$$

où d_{hkl} est la distance réticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller h, k, et l, θ est l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un diffractomètre RIGAKU (D-max/B) équipé d'une source de radiation monochromatique ($\text{CuK}\alpha$). Deux configurations, Bragg Brentano ($\theta/2\theta$) et incidence rasante (GI : grazing incidence) à $\Omega = 4^\circ$ ont été utilisées. Dans la première configuration les plans qui sont dans la situation de réflexion de Bragg sont parallèles à la surface. Cette configuration permet de calculer le paramètre de maille a_{\perp} dans la direction de croissance de la couche. Les rapports de l'intensité des pics mesurés peuvent être comparés à ceux obtenus lors des analyses de poudres de référence afin d'identifier d'éventuelles directions de croissance préférentielles. Dans la deuxième configuration les plans de réflexions sont à $\frac{1}{2}$ (2θ)- Ω de la normal à la surface de film.

Pour obtenir la position des pics, la largeur intégrale et l'intensité de pics, le logiciel Jade 6.0 a été utilisé pour le fit des diffractogrammes XRD. La largeur de pic est une convolution intégrale de l'élargissement instrumental, de l'élargissement causé par la taille finie de cristallites et celui due à la déformation aléatoire du réseau. La largeur instrumentale est supprimée automatiquement en utilisant un diffractogramme d'un échantillon de référence, poudre de Y_2O_3 , enregistré dans la configuration convenable, GI ou $\theta/2\theta$.

Dans ce travail, la valeur de la taille de cristallite (D) est calculée suivant la formule de Scherrer's :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

ici β est largeur intégrale et K une constante qui dépend de la forme des cristallites (la valeur 0.9 est utilisée dans ce travail). Même si cette méthode ne prend pas en considération la contribution de la contrainte, dans la largeur des pics XRD, elle donne une bonne estimation de la taille des cristallites spécialement pour les cristallites de petite taille [33].

2.2.3.2 La microscopie électronique à transmission

Dans la microscopie électronique à transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy), les électrons d'un canon à émission de champ sont transmis à travers un échantillon très fin, et génère l'image de la structure interne de l'échantillon. L'image résultante révèle les détails structuraux à très haute résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres [38].

Les mesures de TEM sont effectuées au CIME (Centre Interdisciplinaire de la Microscopie Electronique : EPFL) à l'aide d'un microscope Philips CM 300 équipé d'un canon à émission de champ de tension d'accélération de 300 kV. Différents types de contraste d'image, différents modes d'observation été employés : pour le contraste de diffraction (Bragg) des images en champ clair et en champ sombre, pour le contraste de phase : des images à hautes résolution. Les modes de diffraction d'électron d'aire sélectionné (SAED) fournissent une information sur les phases existantes et l'orientation préférentielle des cristallites dans les films. Des échantillons en coupe transverse, films sur les substrats WC-CO, sont préparés par érosion mécanique jusqu'à une épaisseur de quelques μm , ensuite un amincissement ionique est effectué jusqu'à ~ 20 nm par des ions d'argon accélérés à 2.5 kV sous angle d'incidence 6-8° dans le Gatan PIPS.

2.2.4 Propriétés électroniques

2.2.4.1 Spectroscopie d'ellipsométrie

L'ellipsométrie est un outil de caractérisation qui permet l'évaluation des propriétés optiques des couches minces. L'ellipsométrie utilise la variation de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. On désigne respectivement par "p" et "s", les composantes du champ électrique parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (voir figure. 2. 2). La mesure donne le rapport complexe suivant:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi).e^{j\Delta} \quad (2.3)$$

ψ et Δ sont appelés les angles ellipsométriques ou $\tan(\psi)$ et Δ sont respectivement le module et la phase de ρ . Ces deux grandeurs sont obtenues lors de la mesure ellipsométrique. Les coefficients r_p et r_s et sont appelés les coefficients de Fresnel. La détermination du rapport ρ permet, avec un modèle approprié, de remonter aux constantes optiques du matériau. De façon générale une couche mince est considérée comme semi-infinie lorsque la profondeur d'analyse est inférieure à l'épaisseur du film. Lorsque cette condition est satisfaite pour un matériau, par exemple par une couche métallique opaque, les couches inférieures ou le substrat n'interviennent pas. Dans le cas des matériaux semi-infinis, on obtient la formule suivante qui donne l'expression de la fonction diélectrique [39]:

$$\varepsilon = (n + ik)^2 = \sin^2(\Phi) \cdot \left(1 + \tan^2(\Phi) \cdot \frac{(1 - \rho)^2}{(1 + \rho)^2} \right) \quad (2.4)$$

Pour obtenir les constantes optiques de nos matériaux, des mesures de l'ellipsométrie sont effectuées avec un ellipsomètre spectroscopique à modulation de phase UV-visible (1.5 à 5 eV) (UVISEL Jobin-Yvon), avec un angle d'incidence de 70° à température ambiante.

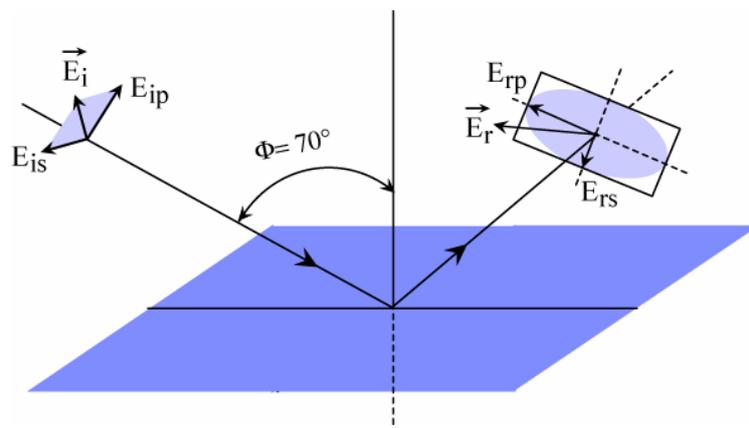


Figure. 2. 2 : Schéma de l'ellipsométrie qui utilise la variation de l'état de polarisation de la lumière avant et après réflexion.

2.2.4.2 Réflectivité et transmission optiques

Lorsqu'un faisceau lumineux incident d'intensité I tombe à la surface d'une lame mince, une fraction I_r de la lumière est réfléchie (réflectance), une fraction I_t est transmise (transmittance) et une fraction I_a est absorbée (absorbance). I_t et I_r sont les deux grandeurs mesurées expérimentalement. Les expériences de réflectivité et de transmission optique ont été réalisées avec un spectrophotomètre UV-VIS-NIR (Cary 500, VARIAN). La source optique est constituée de deux lampes qui permettent de couvrir tout le spectre de mesure de l'appareil (175-3300 nm (0.38-7 eV)).

La détermination de la réflectivité se fait à partir de deux mesures. Dans un premier temps, on place la référence (miroir d'aluminium) sur le trajet du faisceau et on enregistre point par point sur tout le spectre le rapport des signaux R_{ref} . Le miroir de référence est ensuite remplacé par l'échantillon et une deuxième série de mesures est enregistrée R_{ech} . En appelant R_r la réflectivité de la référence d'aluminium [40]. La réflectivité R de l'échantillon est calculée à partir de la relation :

$$R = R_r \cdot \frac{R_{ech}}{R_{ref}} \quad (2.5)$$

On a utilisée un angle d'incidence de 7° pour la mesure de la réflectivité des couches minces [41].

2.2.4.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Lorsque en irradie avec une lumière infrarouge, un échantillon peut transmettre, diffuser ou absorber l'irradiation incidente. Souvent l'absorption de la radiation infrarouge excite les

molécules à des états vibrationnels des hautes énergies. La spectroscopie infrarouge est utile pour déterminer la fréquence des vibrations de liaisons chimiques [42].

Un spectromètre *Nexus* infrarouge à transformateur de Fourier est utilisé pour mesurer la transmission à incidence normale de 400 à 4000 cm^{-1} . Une circulation de gaz d'argon sec est maintenue constamment dans l'enceinte de mesure. La signature optique de modes vibrationnels de nitrure de silicium dans les films ZrSiN est vérifiée par la spectroscopie infrarouge à transformateur de Fourier (FTIR).

2.2.4.4 Résistivité électrique

La résistivité électrique de couches minces déposées sur des plaquettes de silicium oxydées est mesurée par la méthode de Van der Pauw [43]. Dans l'échantillon de la figure 2. 3 un courant constant (I_{12}) circule entre les contacts 1 et 2. Ceci induit une chute de tension entre les contacts 3 et 4 (V_{34}). La résistance $R_{12,34}$ est alors définie comme :

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (2. 6)$$

La résistivité est donnée par :

$$\rho_{DC} = \frac{\pi \cdot t}{\ln 2} \cdot \left(\frac{R_{23,41} + R_{12,34}}{2} \right) \cdot f \left(\frac{R_{23,41}}{R_{12,34}} \right) \quad (2. 7)$$

où t est l'épaisseur de film et f est une fonction représentant une correction géométrique. Elle dépend du rapport $R_{23,41}/R_{12,34}$.

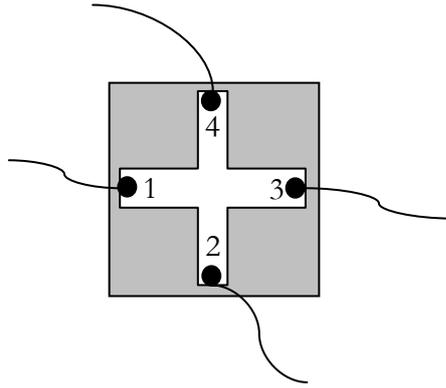


Figure 2. 3. Section d'un film sur un substrat carré Si oxydé (SiO_2/Si) où les points 1, 2, 3 et 4 représentent les contacts.

2.2.5 Propriétés mécaniques

2.2.5.1 Nanoindentation

Les méthodes d'indentation, couramment utilisés pour déterminer le module d'élasticité (appelé module de Young) et la dureté des matériaux, consistent à enfoncer un indenteur dans le matériau à tester. La dureté H du matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique et s'exprime par le rapport de la force appliquée P_{max} et de la surface de contact projetée A :

$$H = \frac{P_{\text{max}}}{A} \quad (2.8)$$

La surface A est calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration. Différents types d'essais de dureté peuvent être distingués en fonction de la géométrie des indenteurs utilisés. Chaque géométrie de mesure induit une déformation plastique du matériau de manière différente et, de ce fait, les résultats de ces méthodes peuvent difficilement être

comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé.

La nanoindentation a été développée afin de mesurer la dureté de volumes de l'ordre de μm^3 . A cette échelle la détermination de la déformation résiduelle après essai est difficilement réalisable par observation au microscope. Pour cette raison, la nanoindentation nécessite la détermination continue de la pénétration de l'indenteur et de la charge appliquée et donc un appareillage plus sophistiqué que les méthodes classiques de mesure de la dureté. La mesure de la force en fonction de la pénétration durant la mise sous charge et la décharge permettent de déterminer la dureté H et le module d'élasticité E du matériau testé sur la base de la méthode développée par Oliver et Pharr [44]. La raideur du matériau est égale à la pente de la courbe de décharge à la profondeur maximale h_{max} et permet le calcul du module d'élasticité réduit E_r qui est fonction des modules de Young et des coefficients de Poisson : E et ν de l'échantillon et E_i et ν_i de l'indenteur :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu)}{E} + \frac{(1-\nu_i)}{E_i} = \frac{\sqrt{A}}{S} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (2.9)$$

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. H_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme $h_c = h_{\text{max}} - h_s$ ou h_s est la contribution de la déformation élastique et peut être exprimé par :

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\text{max}}}{S} \quad (2.10)$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur comprise entre 0.72 et 1 suivant la géométrie de l'indenteur.

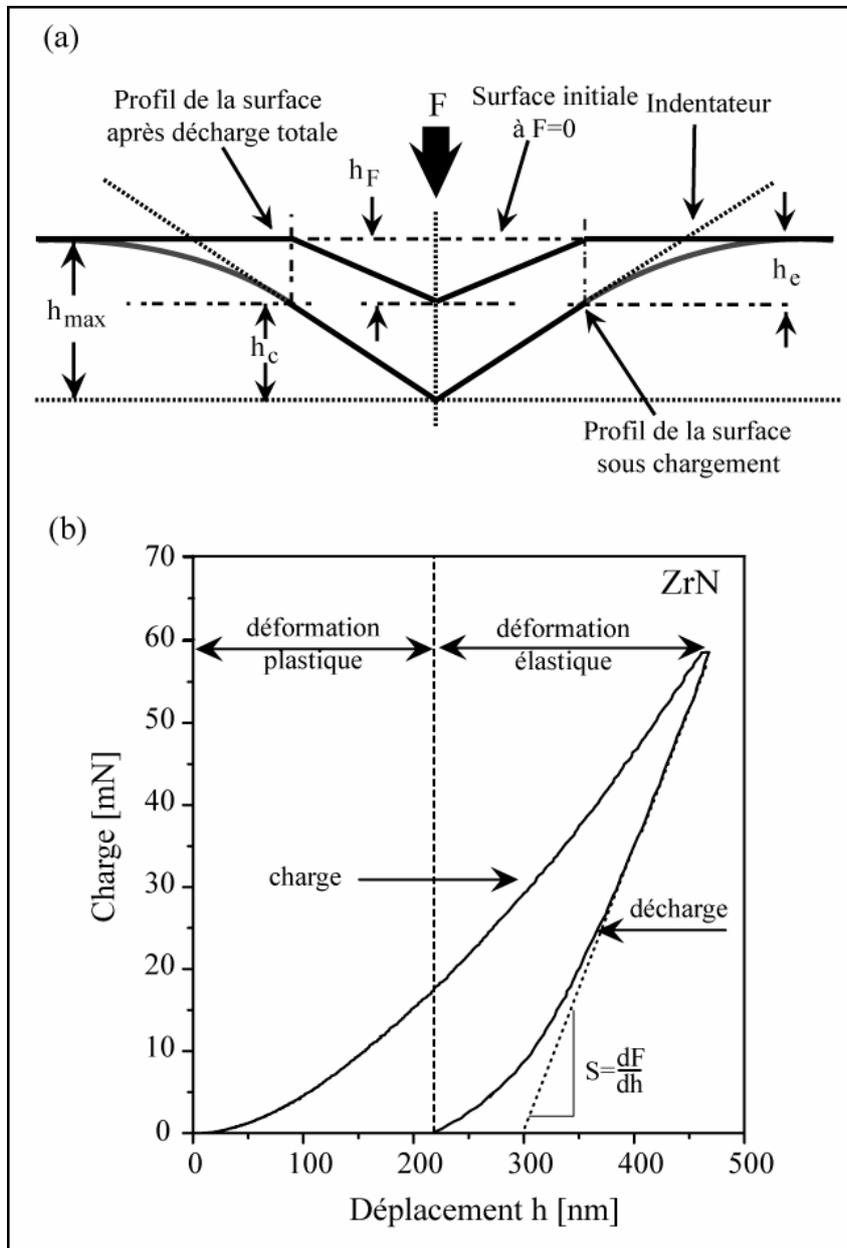


Figure. 2. 4 (a) Présentation schématique de la section d'une indentation définissant les différentes profondeurs prises lors de l'analyse de la courbe (b) [44]. (b) Courbe de charge-déplacement obtenue pour un film ZrN.

Les mesures de nanodureté ont été réalisées sur un appareil Nano Indenter XP. Une pointe pyramidale de type Berkovich indente les films à une profondeur de 600 nm. Les données de raideur de contact sont mesurées par oscillations de la pointe durant l'indentation à une fréquence de 65 Hz et une amplitude de quelque nm. Ce type de mesure fournit la dureté, le module de Young et la raideur à travers toute la profondeur indentée. Afin d'éviter l'influence de la rugosité de la surface et du substrat, les valeurs de la dureté sont prises là où la dureté en fonction de la pénétration à un plateau, autour de 100-200 nm. En effet, la dureté à cette profondeur est une valeur indicative de la valeur de la dureté intrinsèque du matériau. L'influence de la taille de l'indenteur doit être prise en considération [45,46]. Les résultats de la dureté rapportés dans ce travail est la moyenne d'au moins 9 indentations à différents endroits du film.

2.2.5.2 Contrainte résiduelle

La technique la plus simple pour mesurer la contrainte résiduelle dans les films est la technique de déflexion. Elle consiste à mesurer la courbure de l'échantillon avant (r_b) et après (r_a) déposition. La contrainte résiduelle est calculée en utilisant la formule de Stoney [47]

$$\sigma_{res} = \frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6t_f} \cdot \left(\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \quad (2.11)$$

où $E_s/(1-\nu_s)$ [= 180.5 GPa pour Si(100)] est le module biaxial du substrat, t_s et t_f sont les épaisseurs du substrat et du film, respectivement. Une valeur négative correspond à des contraintes compressives alors qu'une valeur positive met en évidence des contraintes en tensions. La formule est établie avec $t_f \ll t_s$, hypothèse souvent admise. Dans cette étude la contrainte résiduelle a été déterminée sur des films déposés sur des plaquettes de silicium (100) (24×0.5×5mm) utilisant un faisceau laser (KLA TENCOR FLX-2320).

**3 PROPRIETES STRUCTURALES,
MORPHOLOGIQUES ET MECANIQUES DES
FILMS MINCES TERNAIRES DE NITRURE DE
ZIRCONIUM SILICIUM Zr-Si-N :**

Dans ce chapitre, les propriétés des films minces Zr-Si-N : composition chimique, structure cristalline, morphologie, propriétés électroniques et propriétés mécaniques sont rapportés, en fonction de la concentration de silicium.

3.1 Introduction

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux attractifs pour leurs applications technologiques variées comme revêtement décorative en bijouterie, barrière de diffusion en microélectroniques et revêtement des outils de coupes. La dureté, la stabilité thermique et l'inertie chimique sont considérablement améliorés par l'addition d'un troisième élément (e.g. Al, Si) au système binaire de nitrure de métaux de transition TMN (Transition Metal Nitride) (e.g. TiN, NbN, ZrN) [3, 48-62]. Même en petite quantité, cet élément joue un rôle décisif dans la modification des liaisons chimiques, la morphologie et la structure de revêtement. La formation de nanocomposite (cristallite de TMN + couche amorphe SiN_y) [3] et/ou solution solide [57,58] sont des mécanismes impliqués dans l'effet de durcissement due à l'addition de Si dans le TMN. Vaz et coworkers [59] ont signalés que des films minces à solution solide TiN:Si ou nanocomposites TiN/ SiN_y peuvent être obtenues dans le système Ti-Si-N en variant les conditions de déposition.

Un modèle de 3-étapes pour la formation de film basé sur des résultats expérimentales a été récemment proposé dans le cas particulier de système ternaire Nb-Si-N déposé par pulvérisation magnétron DC [63]. Le modèle présente l'évolution de la structure de film en fonction de la concentration de Si. Pour une teneur Si faible (Domaine 1) les atomes Si substitués les atomes Nb dans le réseau NbN. Dépassant la solubilité limite, un film nanocomposite contenant des nanocristallites NbN:Si et de SiN_y amorphe est formé (Domaine 2). L'augmentation davantage de la teneur Si (Domaine 3) suppose la réduction de la taille de grain, cependant l'épaisseur de la couche SiN_y reste constante à la surface des cristallites. L'augmentation de la quantité de la phase amorphe dans les films est réalisée par l'augmentation du rapport surface au volume des cristallites.

Dans de tels films minces nanocomposites (nc-TMN/ SiN_y -amorphe), les tailles des cristallites sont de l'ordre de quelques nanomètres. Les surfaces de grain et les joints de grain jouent un rôle croissant dans les propriétés physiques. La position, l'épaisseur et la composition chimique de la phase minoritaire SiN_y amorphe sont crucial pour les propriétés mécaniques [3, 61, 63, 64]. C'est

un défi expérimental de déterminer l'épaisseur faible de SiN_y (~ 1 nanomètre) à la surface des cristallites TMN. La résistivité mesurée en fonction de la température fournit un moyen expérimental pour suivre l'évolution de recouvrement de la couche SiN_y dans de tels nanocomposites. Puisque la ségrégation de la phase est contrôlée par la diffusion [18], la température de dépôt est un paramètre clé pour contrôler l'épaisseur de la couche de recouvrement SiN_y . Dans le but d'établir des nouveaux résultats expérimentaux, pour mieux comprendre l'effet de la ségrégation de la phase sur la taille des cristallites, la morphologie et la composition chimique, le système Zr-Si-N est étudié. Dans cette étude, les propriétés physiques des films Zr-Si-N avec différentes concentrations Si et déposés à 4 températures de substrat sont discutées en termes de modèle 3-étapes pour la formation des films.

3.2 Composition chimique

Les films Zr-Si-N ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive à partir de cibles Zr et Si co-focales. La composition chimique des films déposés dépend de la puissance appliquée sur la cible Si et de la température du substrat. La concentration d'oxygène et du carbone dans les films, mesurée par l'analyse microsonde (EPMA), est inférieure à 2 et 3 at. %, respectivement. Les films binaires ZrN (déposés à 0 W appliqué à la cible Si) montrent un rapport atomique N/Zr proche de 1 (figure 3.1). Cependant les films Zr-Si-N révèlent une augmentation de la teneur en N avec l'augmentation de la teneur en Si : ceci est dû à la haute réactivité de Si avec N. De plus la concentration de Zr diminue avec l'augmentation de la puissance P_{Si} .

3.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Pour mieux comprendre comment les atomes de silicium sont incorporés dans les films Zr-Si-N, des mesures d'absorption FTIR sont effectuées. La présence de liaisons Si-N pour les films contenant Si déposés à 240 et 440°C est évidente par les mesures FTIR (figure 3.2). Le spectre de films Zr-Si-N et Si_3N_4 présente une bande d'absorption dans l'intervalle 700-1100 cm^{-1} qui est attribué au mode vibrationnel Si-N [65-66]. Plusieurs recherches rapportent des modes vibrationnels localisés 800, 840 et 970 cm^{-1} . Le mode principal localisé à 840 cm^{-1} est attribué

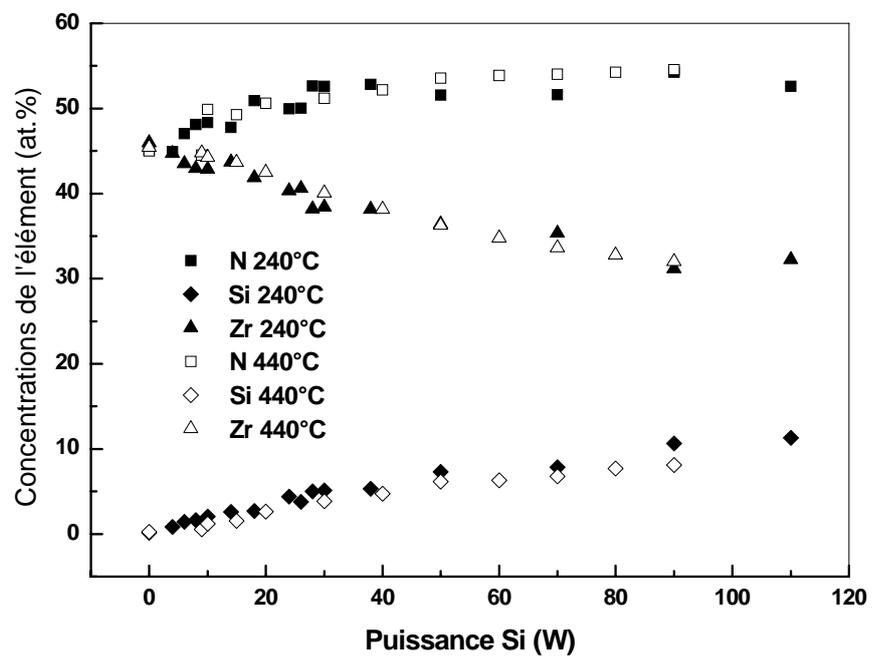


Figure 3.1 Composition chimique des films Zr-Si-N en fonction de la puissance de la cible Si.

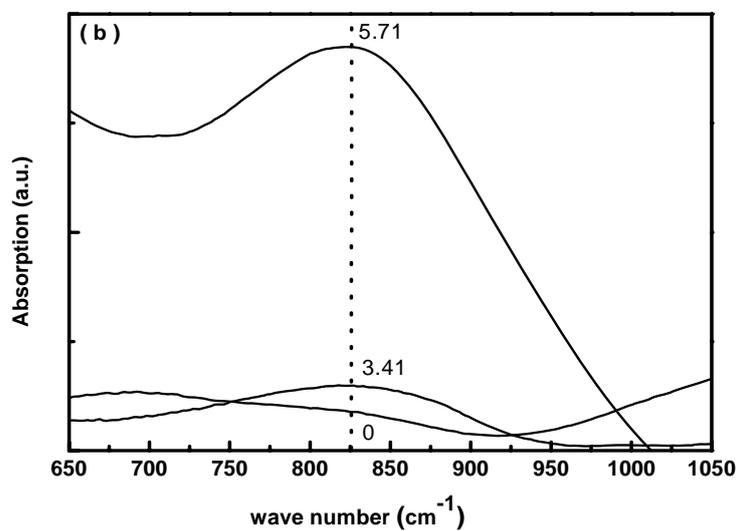
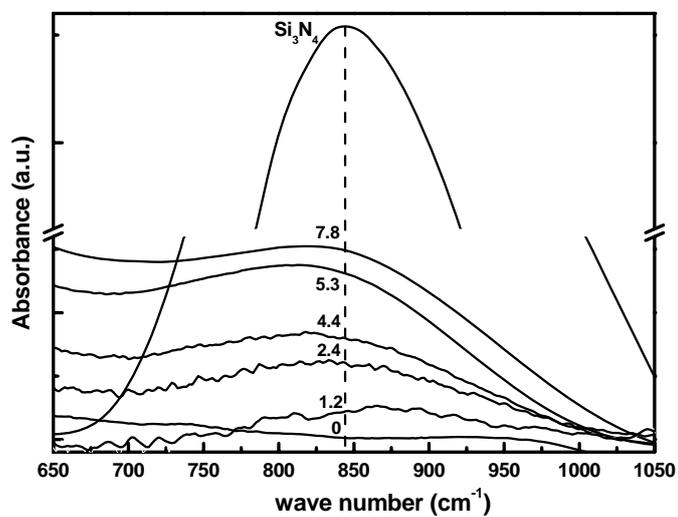


Figure 3.2 Spectres d'absorption FTIR pour différentes concentrations Si : films Zr-Si-N déposés à 240°C (a) et 440°C (b).

aux vibrations stretching asymétrique des groupes NSi_3 , le mode à 800 cm^{-1} est attribué aux vibrations des liaisons Si-N dans la configuration SiN_x et le mode à haute fréquence à 970 cm^{-1} est corrélé avec le groupe NSi_3 en configuration planaire. L'accroissement de la concentration de Si dans les films Z-Si-N est corrélé avec l'augmentation du pic d'absorption Si-N. Les liaisons Si-N existent dans le cas des atomes Si substituant les atomes Zr dans le réseau ZrN et aussi dans le cas où les atomes Si forment la phase SiN_y à la surface des cristallites. A cause de la large bande d'absorption observée dans le spectre FTIR, il est difficile de distinguer si les modes de vibrations sont reliés avec la phase composite. L'augmentation de rapport $\text{N}/(\text{Zr}+\text{Si})$ jusqu'au 1.2-1.3 (figure 3. 3) avec l'augmentation de la concentration de Si suggère que $y > 1$ dans la phase SiN_y . Les films Z-Si-N déposés à température ambiante montrent un comportement différent : le rapport $\text{N}/(\text{Zr}+\text{Si})$ est constant jusqu'à 6 at. % puis décroît rapidement pour les concentrations Si plus élevées (figure 3. 3). La décroissance de la concentration N pour des concentrations Si plus élevées est une conséquence de l'accroissement des flux atomiques de silicium cependant en maintient la pression partial d'azote (5%) relativement faible.

3.4 Structure cristalline et morphologie

Les diagrammes XRD, mesurés en incidence rasante ($\gamma = 4^\circ$), des films Zr-Si-N illustrés sur la figure 3. 4 révèlent la présence d'une seule phase cubique cfc, B1 de type NaCl, ZrN (fichier PCPDF 31-1493). Aucun pic des phases siliciures ou Si_3N_4 cristallin n'est détecté dans les diagrammes de diffraction. Pour des faibles C_{Si} (inférieure à 5.1 at. % à Ta, 10.6 at. % à 240°C et 6,3 à 440°C), les films Zr-Si-N sont bien cristallisés. A C_{Si} élevées, les films deviennent amorphes.

L'évolution de l'orientation des grains en fonction de la concentration de silicium a été investie. Les films déposés à RT présente une texture (111) pour tout le domaine de concentration. Pour les films déposés à 240°C l'orientation préférentiel change 2 fois de (111) à (200) à ~ 2 at. % Si et de (200) à aucune texture à 7 at.% Si (Figure. 3.5). La texture des films déposés à 440°C change de (200) à aucun à 5 at. % Si. Donc l'augmentation de la température détermine le changement de la texture ZrN de (111) à (200).

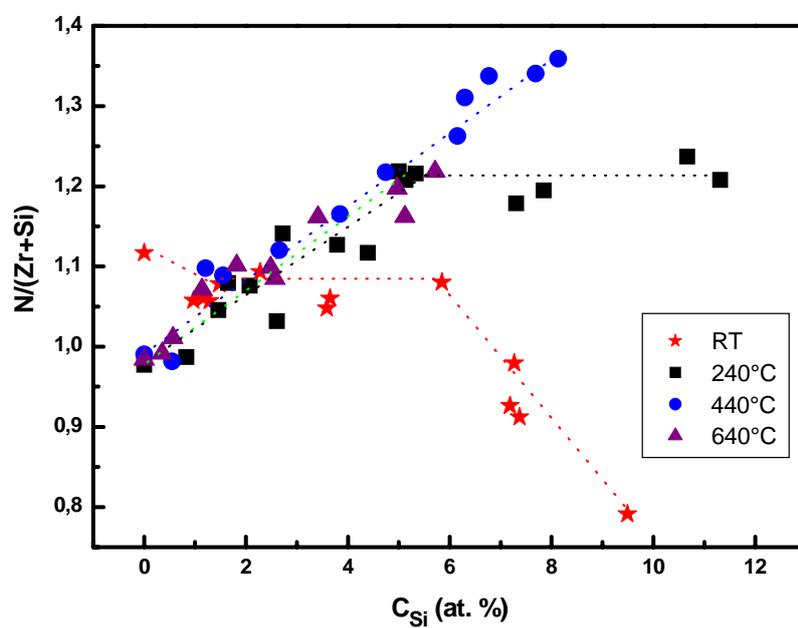


Figure 3. 3 Films Z-Si-N : le rapport $N/(Zr+Si)$ en fonction de la concentration Si déduis des mesures par EPMA.

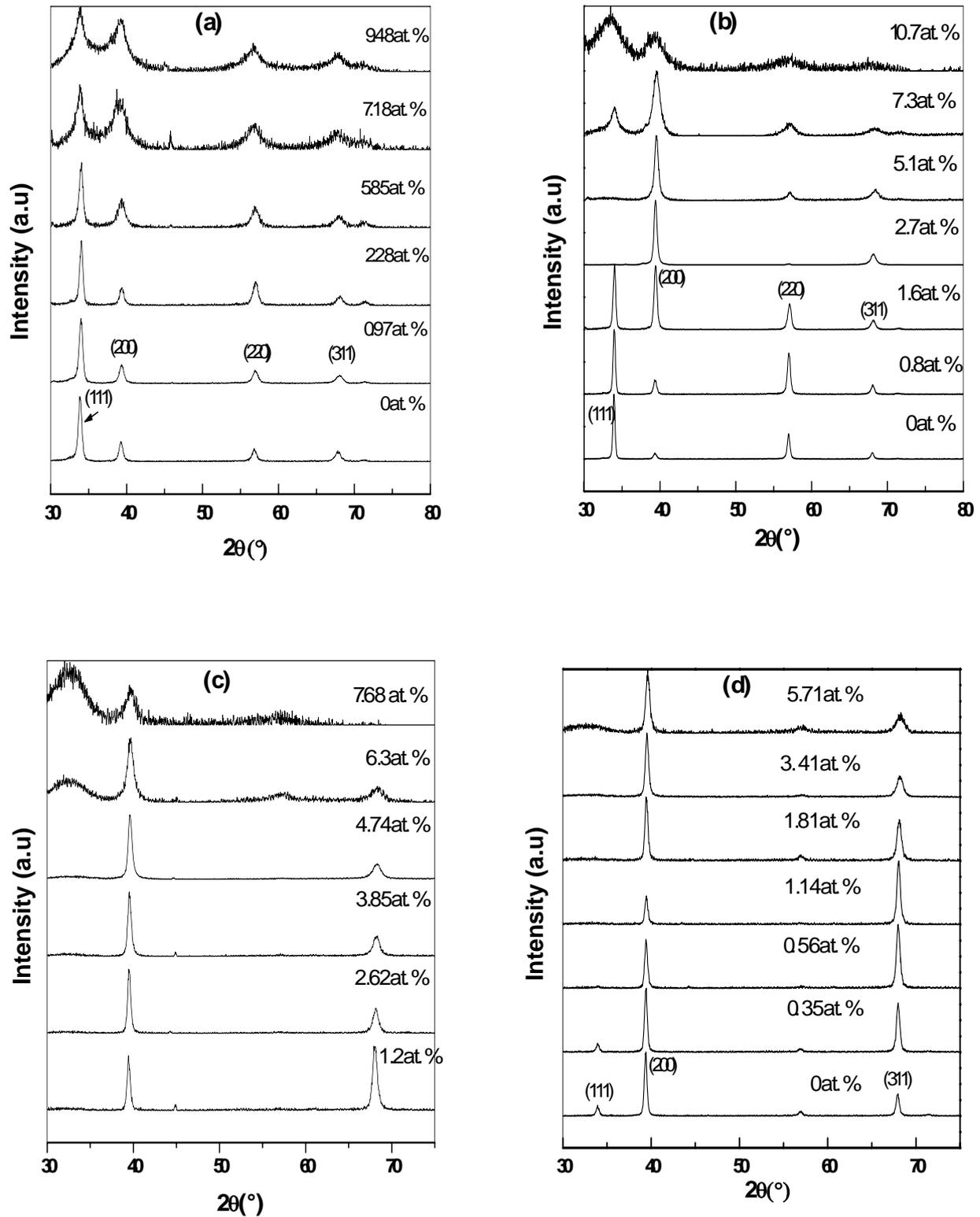


Figure 3.4 : Diagrammes de diffraction X en incidence rasante ($\gamma = 4^{\circ}$) des films Zr-Si-N avec différentes concentrations Si (Cu K_{α}) déposés à : (a) température ambiante, (b) 240 $^{\circ}$ C, (c) 440 $^{\circ}$ C et (d) 640 $^{\circ}$ C.

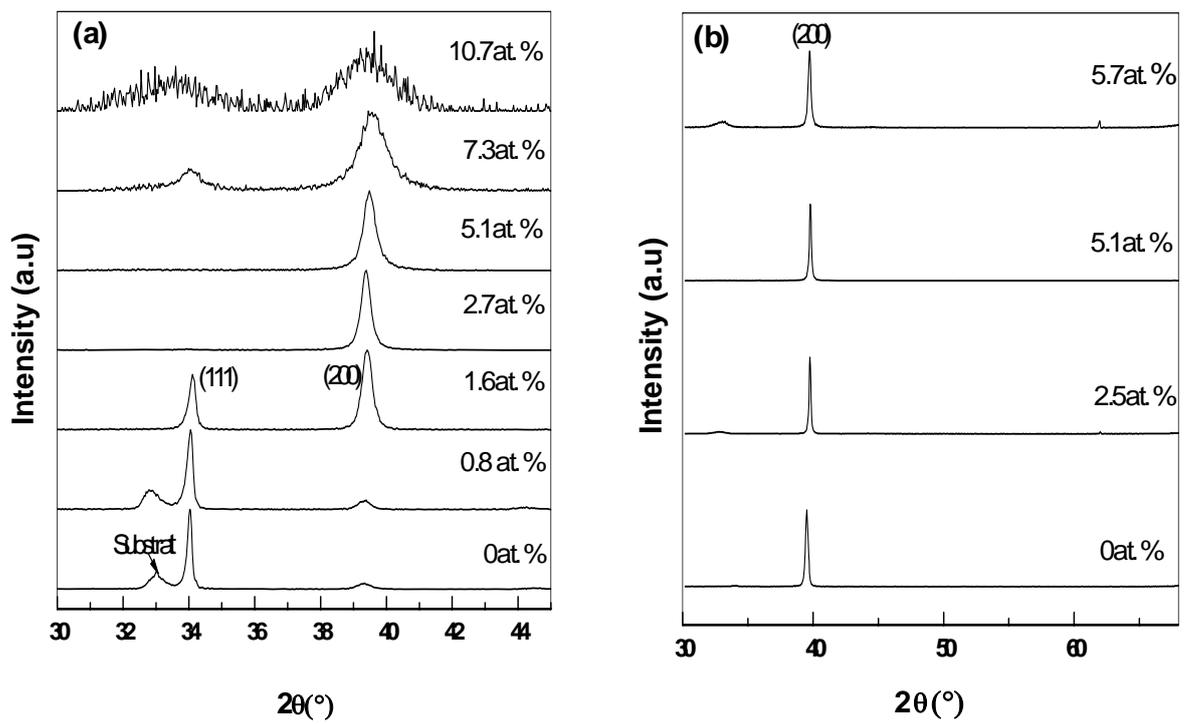


Figure 3.5 : Diagrammes de diffraction X en Bragg-Brentano des films Zr-Si-N avec différentes concentrations Si (Cu K_{α}) déposés à : (a) 240 °C, et (b) 640 °C.

La décroissance de la taille de grain au-delà de 8 nm produit une perte de l'orientation préférentielle.

Le paramètre de réseau cristallin relaxé a_0 est calculé de la position du pic (111) ou (200) des diagrammes de diffraction X dans la configuration Bragg-Brentano. La valeur du paramètre de réseau relaxé a_0 pour différentes concentrations Si est déduit par calcul et soustraction de la contribution de la contrainte résiduelle à la déformation du réseau. Considérant que les films sont libre de stress perpendiculaire au plan de film ($\sigma_z = 0$), et que le stress des films parallèle au plan est isotopique ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma$), le paramètre de réseau relaxé a_0 peut être calculer par la relation :

$$\frac{a - a_0}{a_0} = -\frac{2\nu\sigma}{E} \quad (3.1)$$

où σ , ν et E sont la contrainte résiduelle compressive (mesuré par la courbature de l'échantillon avant et après déposition), le coefficient de poisson (0.3) et le module de Young respectivement (mesuré pour les films Zr-Si-N par nanoindentation).

L'augmentation de la concentration de silicium dans les films conduit à la décroissance du paramètre de réseau (Figure 3. 6). Dans ce domaine (Domaine 1 : Région de solubilité) la décroissance de a_0 peut être expliquée par le remplacement des atomes Zr par celles de Si et la faible nitruration globale (avoir moins d'azote dans les sites interstitiels). Le même comportement était observé dans le cas des films Nb-Si-N [63] et les Cr-Si-N [67]. Les solubilités limites de Si dans le réseau cristallin de ZrN déduites de la décroissance du paramètre de réseau sont 1-2, 2, 4 et 4-6 pour les films déposés à 640 °C, 440°C, 240°C et RT, respectivement. L'augmentation du paramètre de réseau pour des concentrations Si plus élevées est une conséquence de la décroissance significative de la taille des grains [61]. En effet les atomes Si montrent une solubilité limite dans le réseau du système Zr-Si-N.

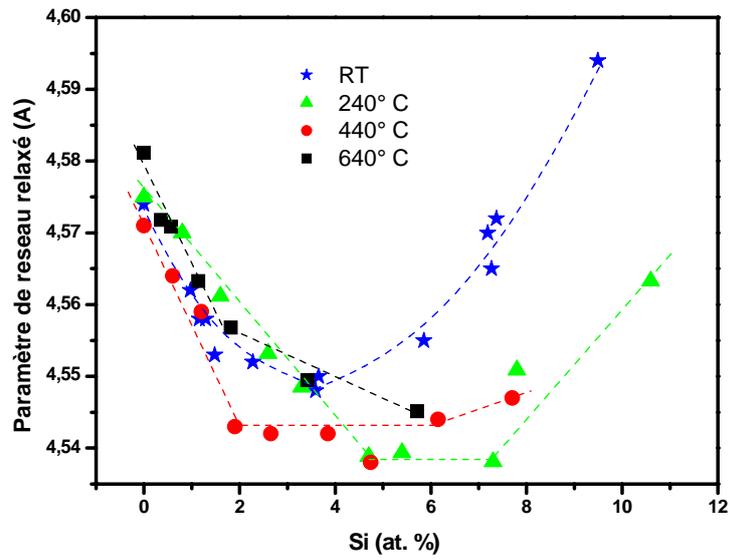


Figure 3. 6 Paramètre du réseau relaxé des films Zr-Si-N en fonction de la concentration Si.

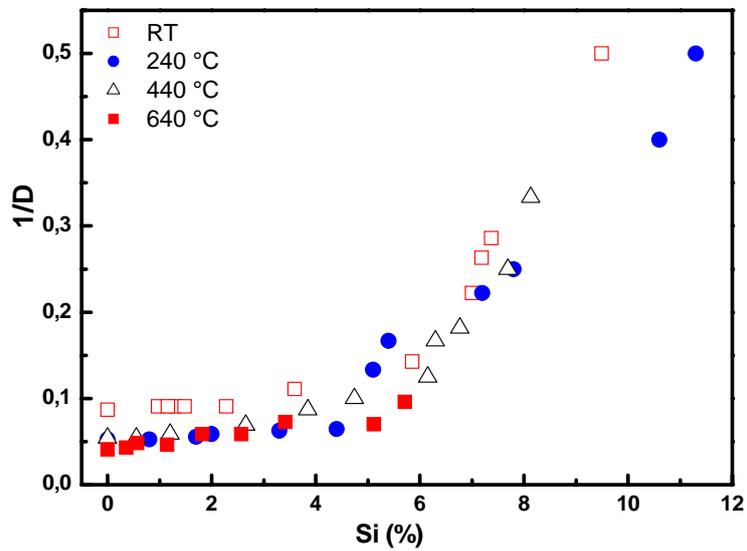


Figure 3.7 L'inverse de la taille des grains en fonction de la concentration du silicium pour les films Zr-Si-N.

Deux régions distinctes peuvent être observées suivant le taux de la réduction de la taille des cristallites avec l'addition de silicium (Figure 3. 7). Dans la région de solubilité (à faible concentrations Si), ce taux ($-\Delta D/\Delta C_{Si}$) est proche de 0. La décroissance de la taille moyenne des cristallites dans les films due à l'incorporation de Si se produit seulement dans la région où la solubilité limite est dépassée [63]. Dans cette région, la taille des cristallites dans les films Zr-Si-N décroît approximativement suivant la relation : $C_{Si} \sim 1/D$, comme montré sur la figure 3. 7. La dépendance $C_{Si} \sim 1/D$ montre l'accroissement de la phase amorphe SiN_y dans les films à la surface des cristallites par l'augmentation de leur rapport surface/volume et maintenir l'épaisseur de la couche amorphe constant.

Dans la figure 3. 7, nous présentons la variation de la taille des cristallites cette dernière est négligeable pour les concentrations Si correspondant au domaine 1 (Si soluble dans ZrN). Dans le domaine 3 la taille des cristallites décroît régulièrement avec la teneur en Si. En considérant que les atomes Si ségrégués occupent les sites des atomes Zr à la surface des cristallites, le recouvrement de surface par Si est défini par le rapport entre le nombre des atomes ségrégués à la surface de cristallite et le nombre sites Zr à la surface de cristallite.

L'analyse de la composition chimique et la structure des films Zr-Si-N déposés par pulvérisation DC nous laisse prévoir trois régions en fonction de la concentration du silicium (Figure 3. 8). Dans la région 1 les atomes Si substitués les atomes Zr dans le réseau cfc ZrN, ainsi une seule phase des films est déposée, similaire substitution des atomes Ti par celles de Si a été rapporté pour les films Ti-Si-N déposés à 200 °C et 300 °C sans application de bias au substrat [59], les films Cr-Si-N déposés à 300 °C [57] et les films Nb-N-Si [63]. Dans la région 2 la solubilité limite est dépassée, donc les atomes Si ségréguent aux surfaces de cristallite. Dans cette gamme de concentration une couche SiN_y couvre les cristallites ZrN :Si. Le rapport de recouvrement de surface augmente avec la concentration Si jusqu'au maximum. Avec l'augmentation davantage de la concentration Si (Région 3), la structure nanocomposite est accentuée : les cristallites ZrN :Si sont couvertes par une couche du matériau SiN_y . L'augmentation de la quantité de la phase amorphe SiN_y dans les films est réalisée par l'augmentation du rapport surface au volume des nanocristallites, donc par décroissance de la taille des cristallites et maintenir l'épaisseur de la

couche amorphe constant. La dépendance $C_x \sim 1/D$ confirme bien cette supposition (Figure 3.7).

En considérant que le volume du grain est $V_{grain} = D^3$ (D : taille de grain) cependant celle de la cellule unitaire est $V_{cell} = a^3$ (a: le paramètre de réseau). La surface de grain est $S_{grain} = 6 \times D^2$, la surface de la cellule unitaire est $S_{cell-face} = a^2$. Le nombre des cellules présentent dans le grain

est $N_{cell/grain} = \frac{D^3}{a^3}$ et le nombre de face des cellules présentent à la surface de grain

est $N_{S,cell-face} = \frac{S_{grain}}{S_{cell-face}} = 6 \times \frac{D^2}{a^2}$. Pour la structure ZrN cubique cfc, dans chaque cellule le

nombre d'atomes est $\frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{8} \times 8 = 4$ (atomes/Volume de cellule). Pour chaque face de la

cellule unitaire nous avons 2 atomes /face de cellule. Le nombre des atomes Zr dans un grain

est $N_{V/grain} = 4 \times N_{cell/grain} = 4 \times \frac{D^3}{a^3}$, le nombre des sites Zr à la surface du grain est :

$N_{S/grain} = 2 \times N_{S,cell-face} = 2 \times 6 \times \frac{D^2}{a^2} = 12 \times \frac{D^2}{a^2}$. Le rapport entre le nombre de Zr à la surface

d'un grain et le nombre des atomes à l'intérieur d'un grain est

$$\frac{N_{S/grain}}{N_{V/grain}} = \frac{\left(12 \times \frac{D^2}{a^2}\right)}{\left(4 \times \frac{D^3}{a^3}\right)} = 3 \times \frac{a}{D} \Rightarrow N_{S/grain} = N_{V/grain} \times \left(3 \times \frac{a}{D}\right)$$

Supposant que les atomes Si ségrégués occupent les sites des atomes Zr à la surface des cristallites, le recouvrement de cette surface Si est calculé par :

$$Si_{\text{couverture de surface}} = \frac{N_{Si/grain-surface}}{N_{S/grain}} \quad (3.2)$$

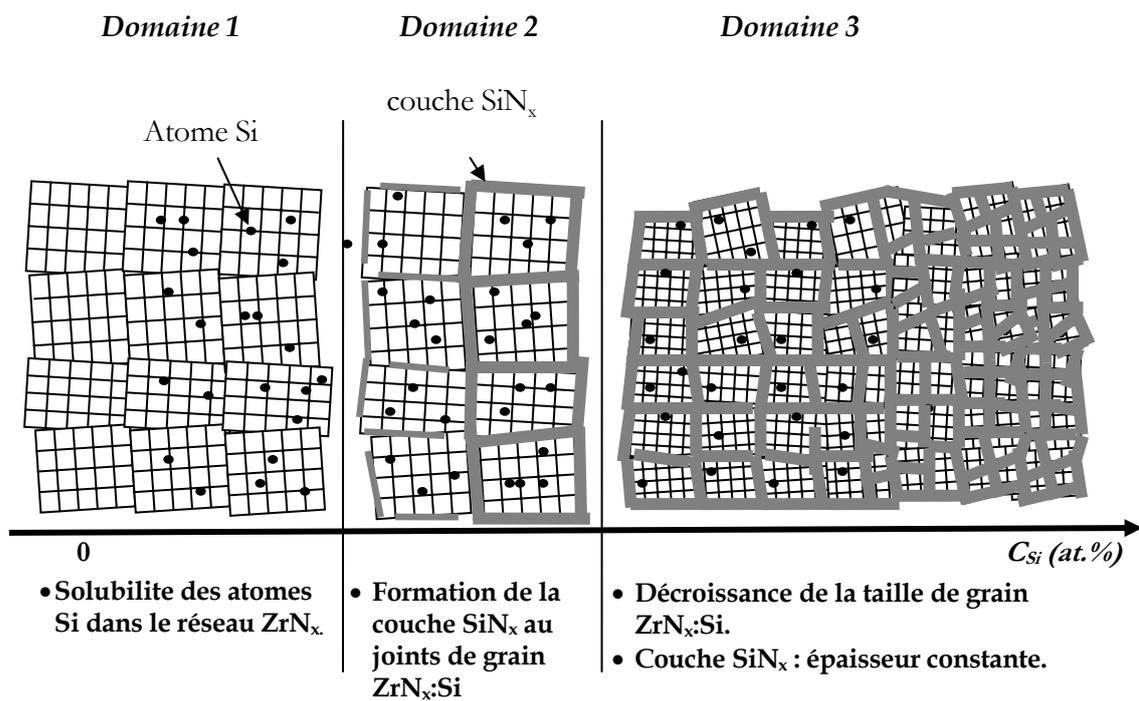


Figure 3. 8 Modèle de formation des films ternaires Zr-Si-N.

Ou $N_{X/grain-surface}$ = nombre des atomes Si ségrégés au joint d'un grain, $N_{X/grain-surface}$ = (Si atomes dans un grain) – (Si atomes soluble dans un grain ZrN).

$N_{V/grain}$ la somme des nombre d'atomes Zr et Si dans le grain.

Si le numérateur et le dénominateur de la relation (3. 2) sont divisés par le nombre total formant le grain :

$$Si_{\text{couverture de surface}} = \frac{C_{Si} - \alpha}{(C_{Zr} + \alpha) \times \left(3 \times \frac{a}{D}\right)} \quad (3. 3)$$

Ou C_{Si} et C_{Zr} sont la teneur en Si et Zr, respectivement et α est la solubilité limite de Si dans le réseau ZrN. Le paramètre α est déterminé expérimentalement par la variation du paramètre de réseau mesuré par XRD. Nous observons que la dépendance $\frac{(C_X - \alpha)}{(C_M + \alpha)}$ en fonction de $(3a/D)$ est linéaire pour tous les Zr-Si-N déposés à différentes températures (Figure 3. 9). La supposition précédente estime que le recouvrement de la surface a une valeur constante et cette valeur peut être obtenue de la pente de la courbe. Les valeurs de recouvrement de surface, calculés de la pente des courbes, sont 0,2, 0,5, 0,85 et 1,8 pour RT, 240 °C, 440 °C et 640° C respectivement. Il est important de remarquer que en augmentant la température de substrat la solubilité limite de Si dans le réseau ZrN décroît alors que le recouvrement Si de surface augmente. Ce fait expérimental est en accord avec le comportement dépendant de diffusivité de la température des atomes Si dans le réseau ZrN.

La valeur constante de recouvrement Si (dans la Région 3) s'accorde avec l'accroissement de la quantité de la phase amorphe (SiN_y) dans les films à la surface des cristallites. Donc le rapport surface/volume des cristallites augmente et l'épaisseur de la phase amorphe reste constante. L'augmentation de la quantité de la phase SiN_y avec $y > 1$ est en accord avec l'augmentation de la nitruration des films (voir Figure. 3. 1).

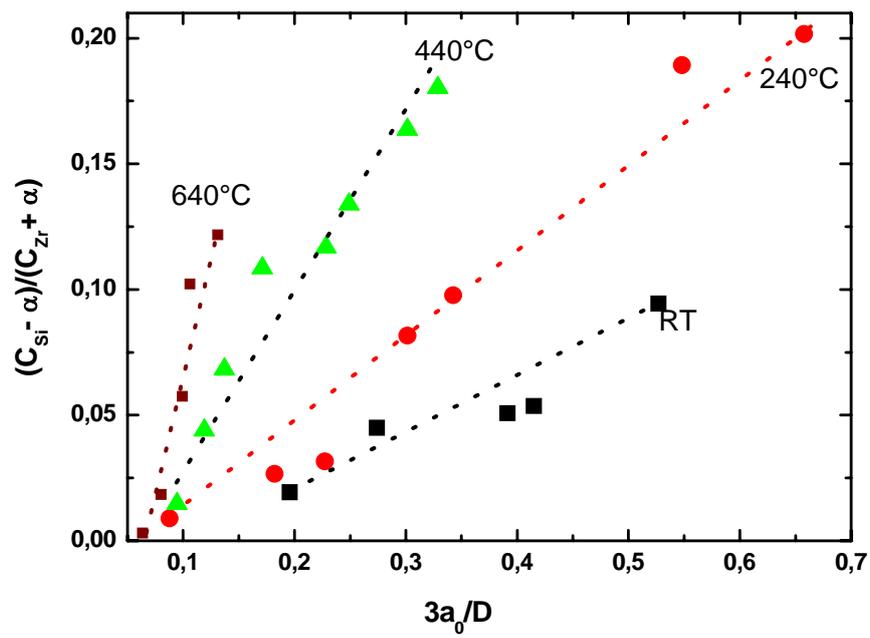


Figure 3. 9 : Rapport $(C_{Si-\alpha})/(C_{Zr+\alpha})$ en fonction de $3a_0/D$ pour les films Zr-Si-N déposés à RT, 240°C .

Dans le cas des films déposés par CVD, Veprek a proposé un model [64] pour la formation des films nanocomposites stable par ségrégation de la phase spinodal. L'épaisseur de la phase Si_3N_4 couvrant les cristallites TiN varie entre 0 à 3 monocouches, alors que la taille des cristallites ne change pas. Un approche similaire, ou l'épaisseur de la couche amorphe SiN_y augmente avec la concentration de Si, a été proposé pour les revêtements PVD [61].

Même si des approximations numériques ont été supposées, le modèle est utile pour décrire la formation et l'évolution des films Zr-Si-N . L'épaisseur de la couche amorphe est maintenue constante dans la région de la réduction de la taille des cristallites, la valeur de recouvrement de la surface doit dépendre des paramètres de la déposition tel que la température du substrat, les flux atomiques et les énergies.

Pour déposer un film de nitrure de zirconium presque stoechiométrique il était nécessaire d'augmenter suffisamment la pression partielle d'azote avec l'augmentation de la température de substrat T_s (Fig. 3. 10). Même si la tension appliquée sur la cible Zr était la même le taux de croissance de film a diminué de 4.5 fois (Fig. 3. 10). La réduction du taux de croissance peut être expliquée par la réduction du taux de pulvérisation due à l'empoisonnement de la cible et par l'azote avec l'augmentation de P_{N_2} et par l'augmentation de la probabilité de répulvérisation des espèces atomiques du substrat avec l'augmentation de la température du substrat. Aussi, à faible pulvérisation, l'efficacité des ions N comparé avec Ar peut être considéré. Par conséquent la morphologie des films est affectée par la modification du cinétique de croissance.

D'après la figure 3. 11 l'épaisseur de la couche SiN_y entourant les nanocristallites ZrN a augmenté 9 fois et la limite de solubilité Si a diminué 5 fois avec le changement des conditions de déposition de la température ambiante à 640°C . Différents modèles existent pour expliquer la formation des nanostructures. Un modèle explique la ségrégation de phase dans les films Ti-Si-N comme être une conséquence de la décomposition spinodale durant la déposition [64] (approche thermodynamique), cependant un autre modèle utilise des arguments purement cinétique pour la formation des nanostructures [5].

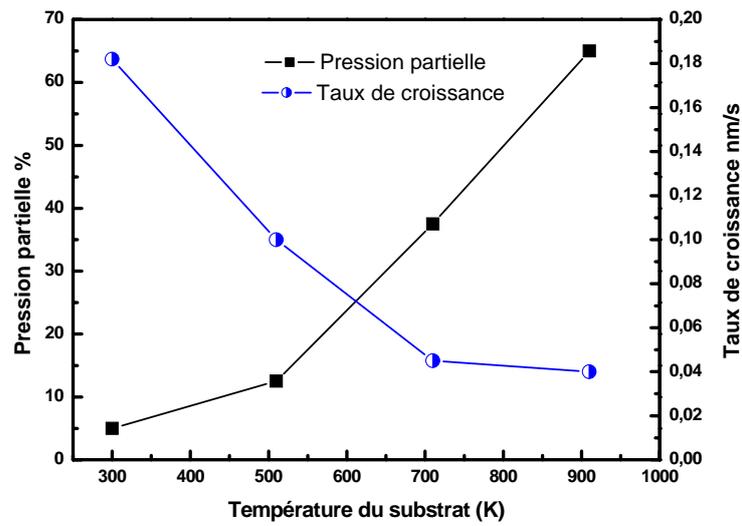


Figure 3. 10. Variation de la pression partielle et le taux de croissance en fonction de la température de dépôt.

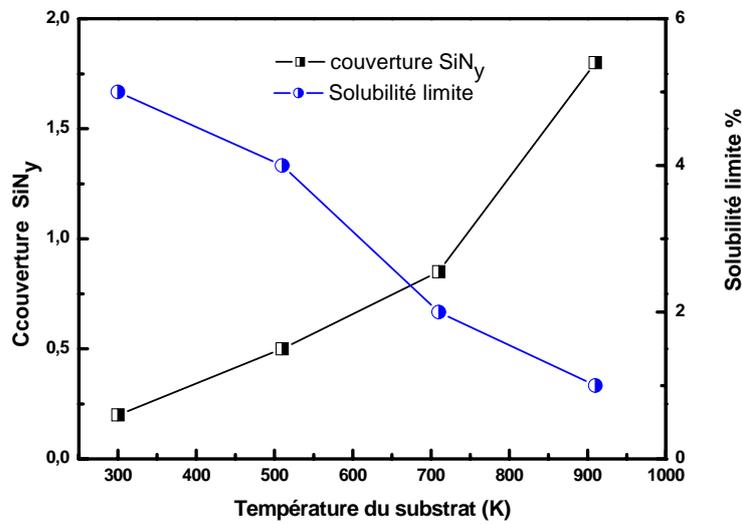
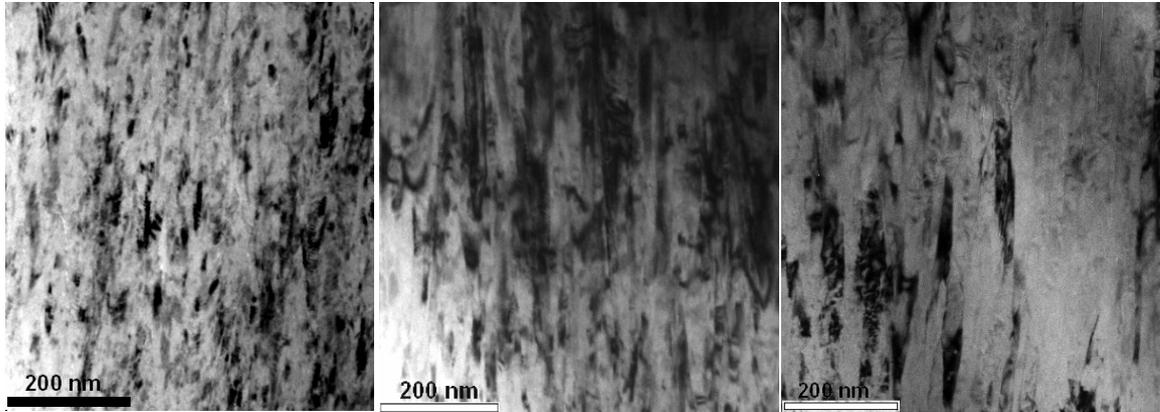


Figure 3. 11 Variation de l'épaisseur de la couche de couverture SiN_y et la limite de solubilité avec la température du substrat.

Dans notre cas nous avons une variation simultanée de 2 paramètres clés : température du substrat et taux de croissance. Nous observons que l'augmentation de la température du substrat conduit à la réduction du taux de croissance. Il sera difficile de distinguer entre la contribution de chaque un sur la morphologie des films parce que l'augmentation de la température de déposition et la diminution du taux de déposition jouent tous les deux (suivant les deux modèles) sur la réduction de la solubilité limite. Le processus de la décomposition spinodale, comme publié dans [69], est augmenté par l'accroissement de la pression de l'azote et la température de déposition. L'approche thermodynamique peut expliquer la réduction de la solubilité limite et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de couverture SiN_y avec l'augmentation de la température et de la pression d'azote. Cependant, les effets cinétiques doivent être pris en considération pour décrire la croissance des films nanocomposites déposés par les techniques PVD pour expliquer le maintien d'une couche de couverture constante et la réduction de la taille des cristallites avec l'accroissement de la concentration. La couverture présente le rapport entre le nombre des atomes Si ségrégués à la surface des cristallites ZrN et le nombre des sites Zr à la surface. Pour une couverture 1 nous considérons 1 monocouche de SiN_x autour des cristallites ZrN .

L'augmentation de la température de déposition (dans notre cas avec la décroissance du taux de déposition) est accompagnée par l'augmentation de l'épaisseur de la couche SiN_y de 0,2 à 0,8 monocouches. Donc l'épaisseur et la couche amorphe SiN_y sur les cristallites ZrN sont contrôlées par le choix de la température de déposition.

Dans la première région (Si soluble dans les cristallites ZrN) où le film n'a pas de structure nanocristalline, la morphologie dépend considérablement de la température du substrat (figure 3.12) et ne dépend pas de la concentration Si. Comme prévu, la taille des cristallites augmente et les colonnes de multicristallites deviennent des colonnes de mono-cristallites avec l'augmentation de la température. Les films non-nanocomposites (région 1 selon le modèle de 3 étapes), présentent des morphologies plus ouvertes, avec des colonnes de forme conique plus large et une densité des dislocations relativement élevée.

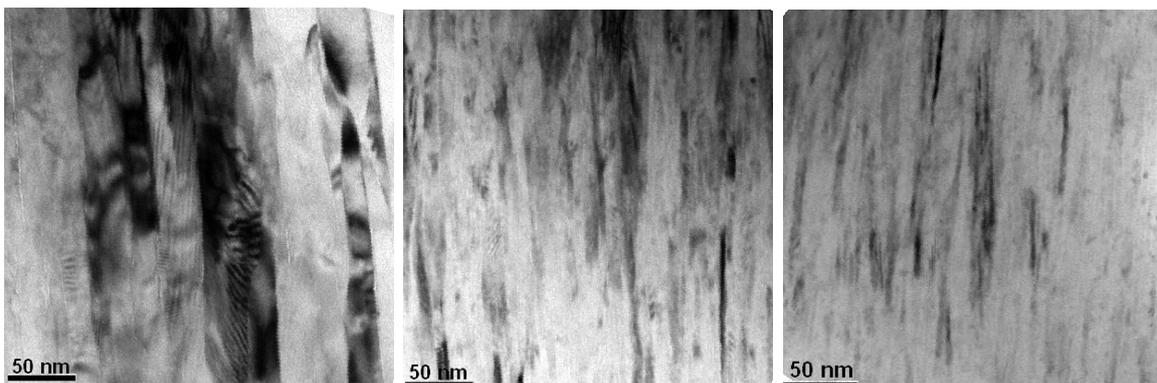


RT

240° C

640 °C

Figure 3. 12. Micrographie MET des films Zr-Si-N avec 1 at. % déposés à différentes températures : RT, 240° C et 640 ° C.



1.5 at. %

4 at. %

5,7 at. %

Figure 3. 13 : Micrographie MET des films Zr-Si-N déposés à 640° C avec différentes concentrations : a) 0,6 at. %, b) 4,8 at. % et c) 5,7 at. %

En plus, la taille des cristallites ZrN est contrôlée par la concentration Si. Même si la couche de couverture SiN_y avait une épaisseur constante dans la 3^{iem} région, la largeur de colonne et la taille latérale des cristallites décroît avec l'augmentation de la concentration Si (figure 3. 13). Dans le cas des films déposés à 640° C, la taille moyenne des grains (obtenue des mesures XRD) décroît de 25 nm pour 1.5 at. % Si à 6 nm pour 5.7 at. % Si. Tous les films dans la 3^{iem} région (couverture constante) montrent une structure compacte d'après les micrographies TEM.

Dans le cas des films déposés à 640° C (voir figure 3. 13), avec l'augmentation de la concentration Si l'aspect des films dans une coupe transversal change de type colonnaire (avec colonne monocristal) au type fasciculaire (plusieurs cristallites dans la colonne). Avec l'augmentation de la concentration Si, les films deviennent plus texturés (100) dans la direction de croissance.

Dans les films composites les colonnes semblent être composés des paquets des subcolonnes, qui s'étendent le long de la direction de croissance ou misaligné de quelques degrés (voir figure 3. 14) dans tout l'ensemble de l'épaisseur de revêtement. Les mêmes caractéristiques sont observées dans les films nanocomposites TiB_{2,4} (cristallites TiB₂ entourés par la phase amorphe riche en B) [70]. Ces subcolonnes monocristallins peuvent atteindre plus de 100 nm de longueur dans la direction de croissance et environ 3-10 nm de largeur dans le cas des films déposés à 640 °C contenant 5.7 at. % Si. Dans l'image TEM à haute résolution (figurer 3. 14) la cristallite orienté (100) de largeur 4.5 nm et de 4 nm de longueur est visible. La valeur moyenne de la taille des cristallites obtenue de XRD dans la configuration incidence rasante est 6 nm. Les cristallites sont orientées dans la direction cristallographique 100 tout près de la direction de croissance. L'angle de mis-alignement des cristallites (voir le DP inséré dans la figure 3. 14) par respect pour la direction de croissance des films est inférieur à 6°.

3.5 Propriétés mécaniques

La Figure 3. 15 montre la variation de la nanodureté en fonction de la concentration Si. Pour chaque série des échantillons Zr-Si-N, la nanodureté augmente avec l'augmentation Si, passe par un maximum et ensuite décroît pour des concentrations Si élevées. Le maximum se produit à

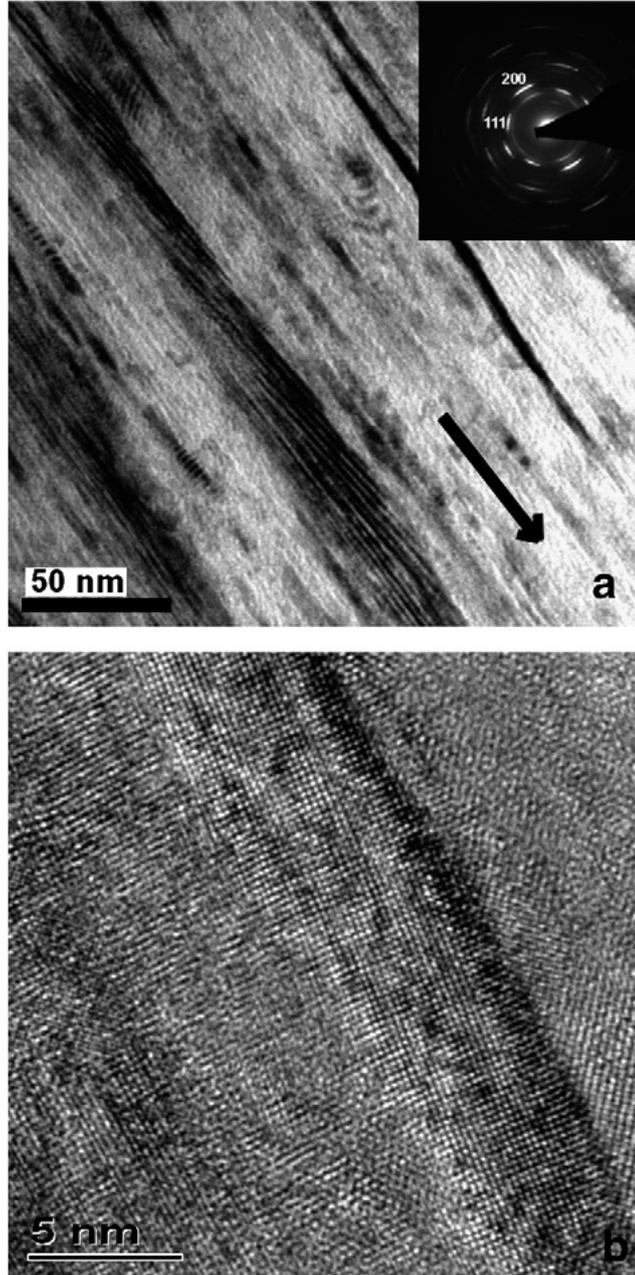


Figure 3. 14 Direction de croissance dans les films Zr-Si-N.

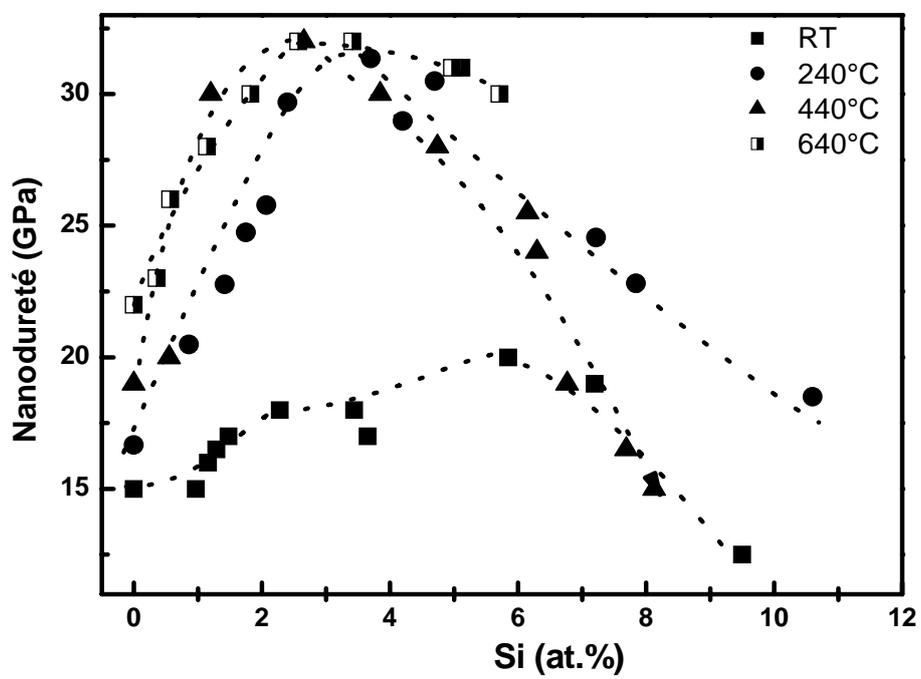


Figure 3. 15 Variation de la nanodureté des films Zr-Si-N en fonction de la concentration de silicium.

faible concentration de Si pour les films déposés à haute température du substrat ~ 32 GPa. Dans la région 1, où les atomes Si substituent les atomes Zr dans le réseau ZrN, la nanodureté augmente avec C_{Si} pour tous les séries. Comme les atomes Si sont soluble dans le réseau ZrN dans cette région, le mécanisme de durcissement par solution solide explique l'augmentation de dureté. Le maximum de la dureté est atteint dans la deuxième région où le recouvrement par la couche amorphe est formé. Pour C_{Si} élevée, la nanodureté décroît graduellement à cause de l'augmentation de la fraction volumique de la phase amorphe molle SiN_y (22GPa) et à la décroissance de la taille des grains. Le comportement de la dureté des films Zr-Si-N est similaire aux nanocomposites Me-Si-N (Me= Ti, V et W) déposés par plasma CVD [3, 71] et PVD [6, 68, 72].

Apparemment, une bonne corrélation visuelle peut être observé entre le stress (Figure 16) et le comportement de la dureté. Pourtant, si nous comparant les couples de valeur de la dureté et la valeur du stress pour différents échantillons aucune corrélation directe ne peut être observée. Par exemple, nous comparant dans la série déposés à $T_s = 240^\circ C$ le film avec 1 at. % Si (20 GPa, -0.4 GPa) et à 2.2 at. % Si (25 GPa, -0.4 GPa), dans la série $T_s = 440^\circ C$: le film avec 1.2 at. % Si (30 GPa, -0.9GPa) et 6.3 at. % Si (18 GPa, -0.6 GPa) et dans la série $T_s = RT$: le film avec 6 at. % Si (1.8 GPa, 0GPa) et 9.3 at. % Si (12 GPa, -0.3 GPa). Donc, l'influence de la contrainte résiduelle dans le durcissement des films est considérée en deuxième importance. En plus, le maximum de la valeur de la contrainte résiduelle se produit quand la couche de recouvrement SiN_y est formée aux surfaces des cristallites, suggérant l'influence de la structure sur l'augmentation de la dureté.

Une bonne corrélation du comportement de la nanodureté en fonction de la taille des grains (Figure 3. 17) est observée dans le cas des films déposés à $240^\circ C$, $440^\circ C$ et $640^\circ C$. La morphologie des films semble contrôler la nanodureté. Pour la taille des grains 10-12 nm une énorme différence (14GPa) dans la dureté est observé entre les films déposés à température ambiante et $240^\circ C$, $440^\circ C$, et $640^\circ C$. Cette différence peut être relié à la différence de texture (111) au lieu de (200) et l'effet que les films à RT ne sont pas des nanocomposites dans ce domaine de taille des cristallites. En conclusion la structure et la morphologie des films Zr-Si-N sont responsables du durcissement de film à travers deux mécanismes, par formation d'une

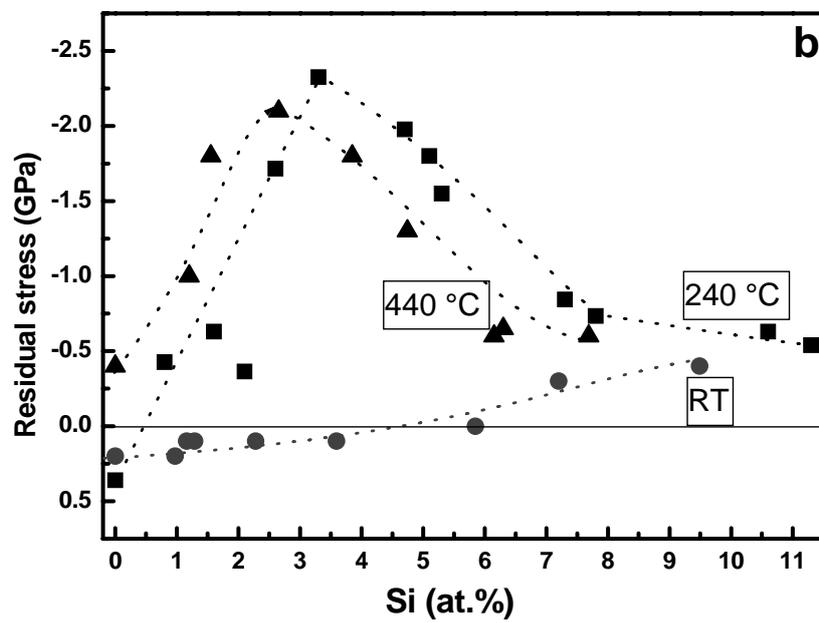


Figure 3. 16 Variation de la contrainte résiduelle des films Zr-Si-N en fonction de la concentration de silicium.

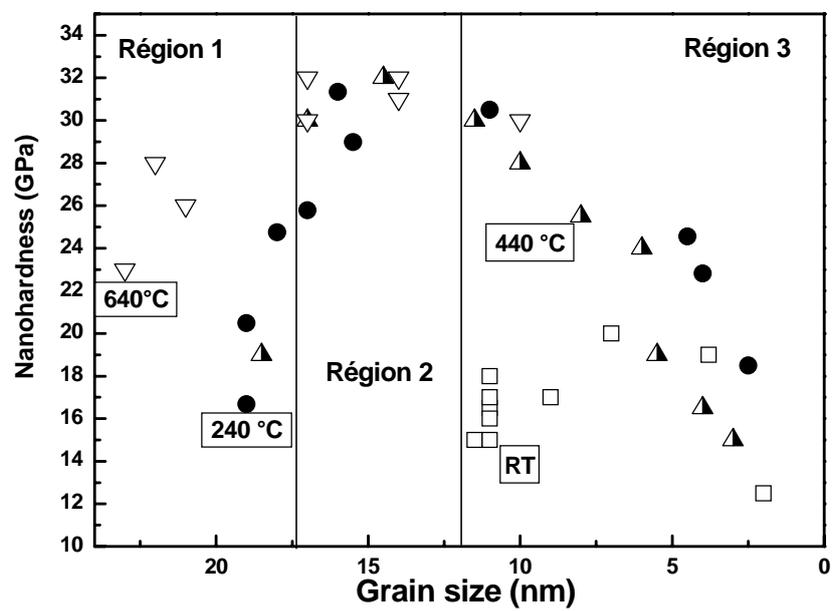


Figure 3. 17 Variation de la nanodureté des films Zr-Si-N en fonction de la taille de grain.

solution solide des atomes Si dans le réseau ZrN et/ou par formation d'un matériau nanocomposite : nc-ZrN+SiN_y phase amorphe.

Il est intéressant de faire remarquer que le maximum de nanodureté d'environ 32 GPa est atteint dans chaque une de trois séries déposées à 240, 440 et 640° C à la même valeur de la taille des cristallites autour de 14 nm. Même si la valeur moyenne de la taille des cristallites était la même la couverture SiN_y est différente dans chaque une des séries. Donc nous avons les mêmes valeurs de nanodureté pour différentes morphologies. La triple augmentation de la couche SiN_y semble ne pas affecté la dureté des films. Ce comportement est différent de celui proposé dans le cas des films TiN/Si₃N₄ déposés par CVD [68], mais dans ce cas les films sont composés des grains equiaxial.

3.6 La résistivité électrique

La résistivité électrique à 300K (ρ_{300K}) varie avec la concentration et la taille de grains (figure 3. 18). La représentation de la résistivité en fonction de la taille des grains était préférée pour exprimer la contribution de la taille des grains sur les propriétés de transport des porteurs. L'influence de la taille des cristallites sur la résistivité est clairement observée dans le cas des films déposés à 240°C, 440 °C et 640°C. L'accroissement de la résistivité avec la concentration de silicium était observée dans les films nanocomposites Nb-Si-N et Ti-Si-N [63,73]. Également, la formation de couche isolante SiN_y à la surface des cristallites ZrN est à l'origine de l'augmentation significative de la résistivité dans les films déposés à 240°C, 440°C et 640°C. Dans le domaine 3 où le recouvrement de la couche SiN_y est formé, nous observons une différence entre les valeurs de la résistivité à 240 °C, 440 °C et 640 °C. Avec la décroissance de la taille des grains, l'effet de dispersion par le joint de grain sur la résistivité devrait augmenter.

Dans ce cas et ceci correspond à l'augmentation de la différence de la résistivité des films déposés 240 °C, 440 °C et 640 °C avec la réduction de la taille des cristallites. Donc, la dispersion par le joint de grain est accentuée dans le cas des films ayant un recouvrement à la

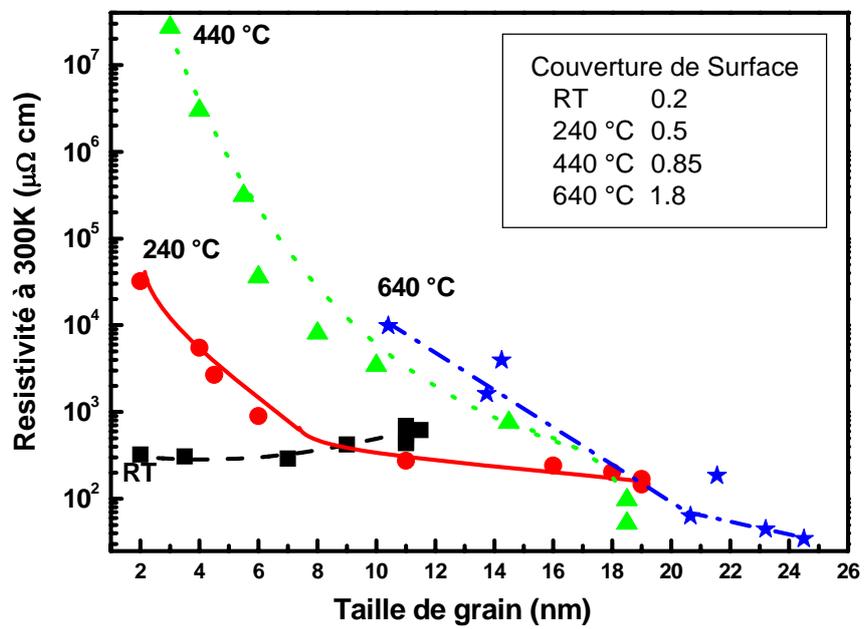


Figure 3. 15. La résistivité électrique à température ambiante des films Zr-Si-N en fonction de la taille des grains.

surface de SiN_y plus élevé. Dans les cas des films déposés à RT, la surface de recouvrement est trop faible pour influencer la résistivité. De plus on observe la décroissance de la résistivité avec la décroissance de la taille des grains.

3.7 Conclusion

Le modèle de 3-étapes pour la formation est susceptible d'expliquer les changements des propriétés des films Zr-Si-N à travers l'évolution de la morphologie des films. La taille des cristallites et l'épaisseur de la couche amorphe de couverture SiN_y dans les films nanocomposites ZrN/ SiN_y déposés par PVD étaient contrôlées par l'ajustement des conditions de déposition telle que la température, le taux de déposition et la puissance de magnétron. L'épaisseur de la couche SiN_y dans les films composites varié entre 0.2 et 1.8 monocouche on changeant la température du substrat, cependant la valeur moyenne de la taille des cristallites variée entre 2 nm et 30 nm par changement de la concentration Si. Les cristallites ZrN montrent des formes allongées dans la direction de croissance dans tous les films déposés, même dans les films ayant la plus petite valeur de taille des grains d'environ 2 nm. Pour les films nanocomposites, avec l'augmentation de la température pour la même valeur moyenne de la taille des grains le rapport longueur/largeur augmente considérablement. Le durcissement des films est expliqué par la formation de solution solide et nanocomposite. IL depend fortement de la taille des cristallites. La résistivité électrique des films reflète l'évolution de la couche de couverture SiN_y à la surface des cristallites. L'augmentation de la température du substrat conduit à la décroissance de la solubilité limite Si dans le réseau ZrN et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de couverture SiN_y .

4 PROPRIETES OPTIQUES ET ELECTRIQUES DES FILMS MINCES Zr-Si-N

La pulvérisation réactif magnétron a été utilisé pour la déposition des films minces Zr-Si-N. Quatre séries des échantillons ont été déposés à différentes températures du substrat T_s : température ambiante (RT), 240°C, 440°C et 640°C. La pression total est de 0,6 Pa. Dépendant de T_s , différentes pressions partielles de N_2 sont requises pour obtenir la stoechiométrie des films Zr-Si-N. La pression partial était maintenue pour chaque série à 5%, 12,5%, 37,5% et 65% respectivement. La concentration Si était variée pour chaque série on changeant la puissance appliquée sur la cible Si, cependant celle de Zr était maintenue constante. En plus des techniques de caractérisation standard, des mesures de résistivité électrique sont effectuées entre 20 et 300K. Les résultats théoriques des fits utilisant le modèle de diffusion par les joints des grains montrent que les propriétés de transport change avec l'addition Si du régime d'amortissement modéré au régime d'amortissement fort. Les propriétés optiques des films Zr-Si-N avec $C_{Si} = 10$ at. % peuvent être bien expliqué par modélisation développée rajustée de leurs fonctions diélectriques par un ensemble des oscillations Drude-Lorentz. Dans ce model, le facteur d'amortissement Γ_p (ou le temps de relaxation des porteurs libres) est relié surtout à la morphologie des films, i.e la taille des cristallites et la nature de la barrière de joint du grain. La probabilité de transmission d'électron G (obtenue des fitting des mesures des résistivités), la couverture Si à la surface des grains ZrN (obtenue de calcul de model de structure) et le facteur d'amortissement (obtenue de fitting de la fonction diélectrique) sont bien corrélés.

4.1 Introduction :

Par l'addition de Si au nitrure des métaux de transition (TMN : Transition Metal Nitride) (e.g TiN, ZrN, NbN), la dureté, la stabilité thermique et l'inertie chimique sont considérablement améliorés [3, 48-51, 55]. Même en petite quantité, ce troisième élément joue un rôle décisif dans la modification des liaisons chimiques, la morphologie et la structure de revêtement. La formation des nanocomposites (cristallites de TMN + SiN_y amorphe) [3] et/ou une solution solide d'un matériau mono phase [57-58] sont possible en changeant les conditions de déposition.

Un model de 3 étapes pour la formation des films basé sur les résultats expérimentales a été récemment proposé pour le cas particulier du système ternaire Nb-Si-N déposer par pulvérisation DC magnétron [63-64] et ensuite étendue pour les systèmes Ti-Si-N, Zr-Si-N et Cr-Si-N [75-76]. Le model présente l'évolution de la structure des films en fonction de la concentration Si. Pour les faibles concentrations Si (Domaine 1) les atomes Si substituent les atomes Zr dans le réseau ZrN. Dépassant la limite de solubilité, un film nanocomposite contenant des cristallites ZrN:Si entourés SiN_y amorphe est formé (Domaine 2). L'augmentation davantage de la concentration Si (Domaine 3) suggère la réduction de la taille des grains, alors que l'épaisseur de la couche SiN_y reste constante à la surface des cristallites. L'augmentation total de la phase amorphe SiN_y dans les films est réalisé par l'augmentation du rapport de la surface au volume des cristallites.

Dans de telles films minces nanocomposites (nc-TMN/SiN_y -amorphe) la taille des cristallites sont de l'ordre de quelques nanomètres. Les surfaces de joint de grain jouent un rôle important dans les propriétés physiques. L'emplacement, l'épaisseur et la composition chimique de la phase minoritaire amorphe SiN_y sont crucial pour les propriétés électriques [63,74] il a été montré que la résistivité électrique mesurée en fonction de la température fournie un moyen expérimentale pour suivre l'évolution de la couche de couverture SiN_y dans de telle films nanocomposites.

Donc la ségrégation de la phase est contrôlée par diffusion [chapitre précédent], la température de diffusion est un paramètre clef pour contrôler l'épaisseur de la couche couvrante SiN_y . Dans ce but des séries des films de Zr-Si-N avec différentes concentrations Si sont déposés à différentes températures du substrat : RT, 240, 440 et 640°C. Pour comprendre l'effet de la ségrégation de la phase sur la formation du matériau composite, les propriétés optiques et électriques des films Zr-Si-N sont étudiés par spectroscopie ellipsométrique et mesures de la résistivité électrique.

4.2 Propriétés optiques

Les valeurs des parties réels et imaginaires de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ des films Zr-Si-N sont obtenues des mesures ellipsométriques. Avec l'augmentation de la concentration Si dans les films la tendance général ε_1 et ε_2 change de caractère métallique au diélectrique. Des spectres typiques de la partie réel de la fonction diélectrique ε_1 et imaginaire ε_2 pour les films ZrN et Zr-Si-N avec différentes concentrations Si déposés à 240 °C sont illustrés sur la figure. 4. 1. Pour les films ayant une faible concentration Si $C_{\text{Si}} = 2,6$ at. % les valeurs de l'énergie screened plasma $\hbar\omega_{ps}$ (défini comme l'énergie pour laquelle $\varepsilon_1 = 0$) change peu en comparaison avec celle observé avec les films cubiques de ZrN pure ($\hbar\omega_{ps} = 2,65 \pm 0,1$ eV). Cependant elle décroît de $2,65 \pm 0,1$ eV à $1,5 \pm 0,1$ eV avec l'augmentation de C_{Si} jusqu'à peu près 5.3 at. %. Pour des concentrations Si élevées, les films ont un comportement diélectrique.

L'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k obtenus de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\hbar\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ sont représentés sur la figure 4. 2 en fonction de l'énergie photon. Les courbes dispersifs n et k sont caractérisés par une forte variation dans le visible et le proche rouge. Pour des faibles concentrations Si dans les films, les courbes dispersifs $n(\hbar\omega)$ présentent un grand minimum à 2.5 eV avec un indice de réfraction de 0.76 . Avec l'augmentation de la concentration, les valeurs $n(\hbar\omega)$ augmentent et le minimum observé à 2.5 eV disparaît progressivement. Le comportement $k(\hbar\omega)$ est complémentaire à celui de $n(\hbar\omega)$ et la plus petite valeur de k est observée pour le film avec $C_{\text{Si}} = 10,66$ at. %.

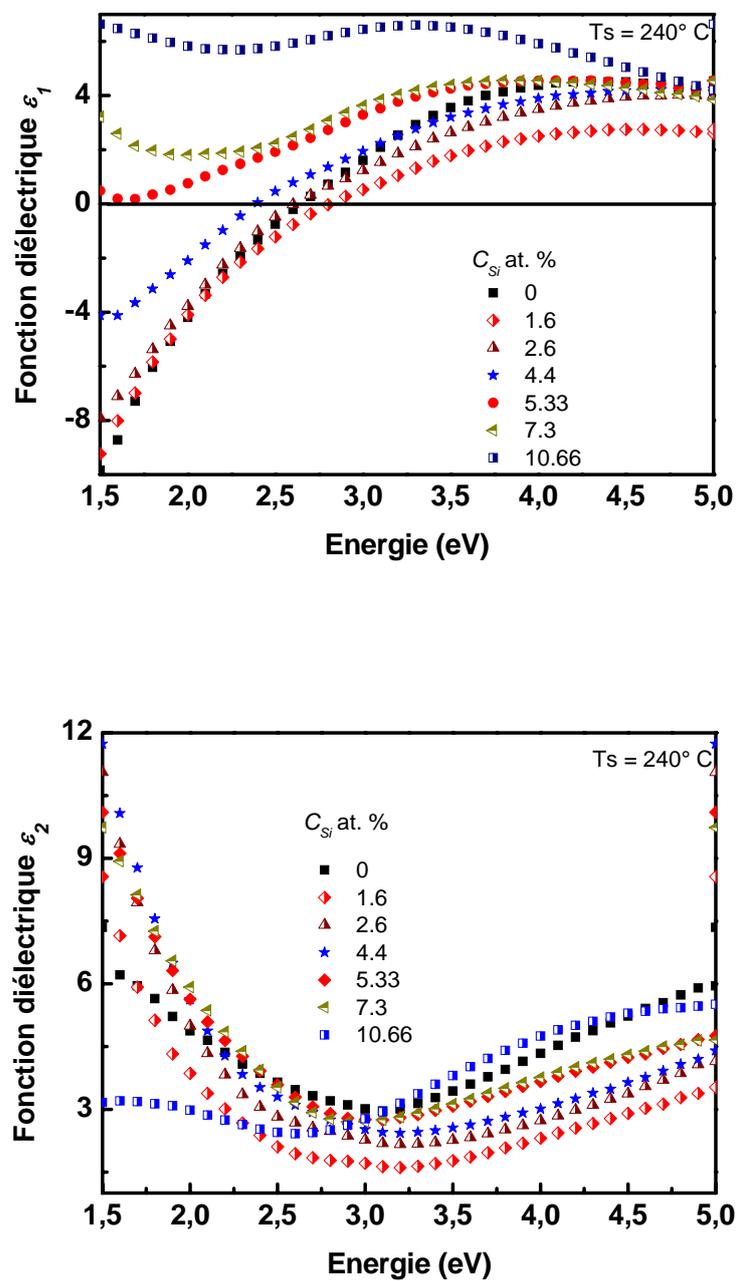


Figure 4.1 La partie réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) de la fonction diélectrique pour les films ZrN et Zr-Si-N avec différentes concentrations déposés à 240°C .

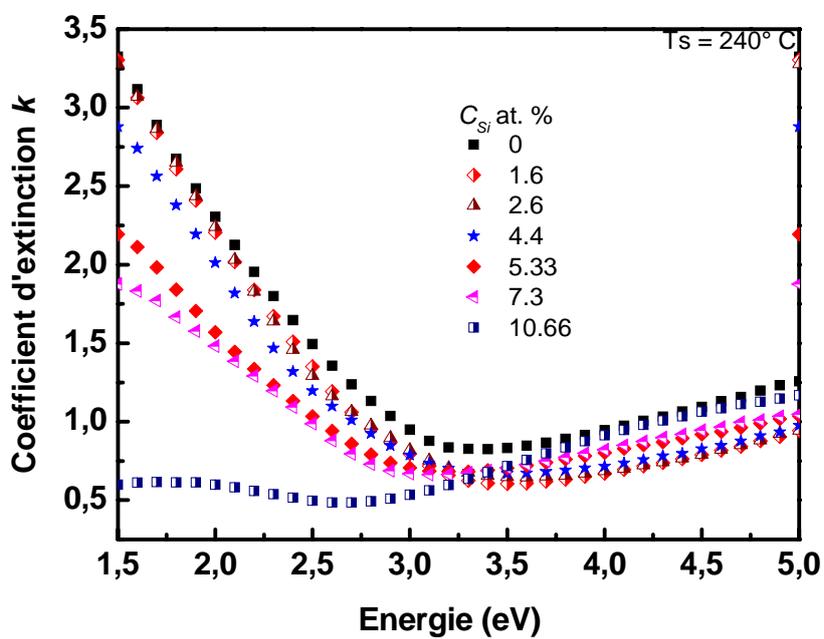
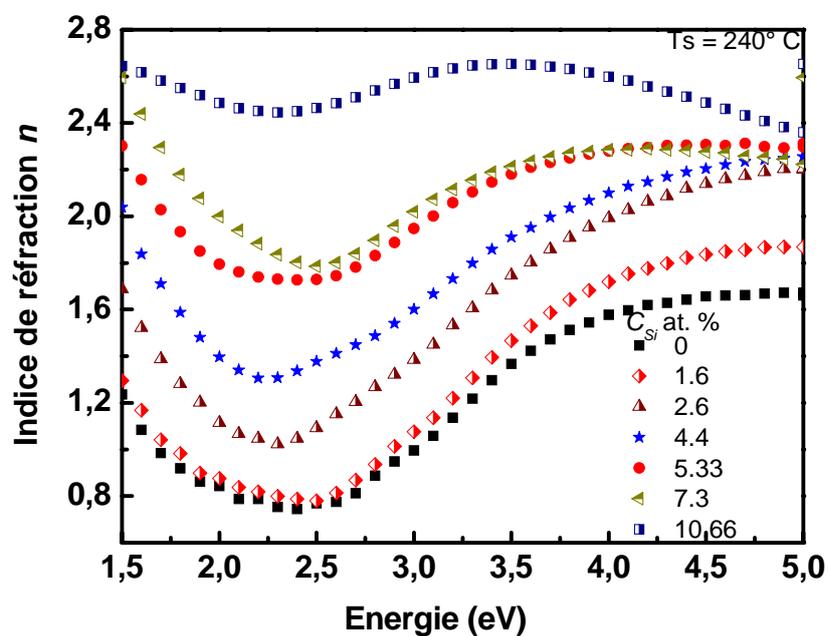


Figure 4.2 Courbes d'indice de réfraction (n) et coefficient de d'extinction (k) des films ZrN et Zr-Si-N avec différentes concentrations déposés à 240°C .

Le comportement des autres films déposés à RT, 440 et 640°C sont similaires à ceux déposés à 240°C. Il est à noter que l'addition de Si dans les films Zr-Si-N déposés à 640° C conduit à la présence d'une bande d'absorption à 1~ eV (Fig. 4. 3). Pour $C_{Si}=1$ at. % un oscillateur avec une énergie de résonance photon $\hbar\omega =0.8-1.5$ eV a été introduit pour assurer la dispersion de la fonction diélectrique. La position et l'intensité de ce pic sont corrélées avec la concentration Si dans les films.

Pour avoir un aperçu sur la dépendance compositionnel de la densité de porteur libre, la fréquence plasma ω_p et le facteur d'amortissement Γ_p ont été calculés des mesures ellipsométriques. Suivant le procédé d'analyse décrit dans les références [63,75] les spectres de la fonction diélectrique sont ajustés sous la supposition que les transitions intrabande et interbande peuvent être décrit par le terme de Drude et un ensemble d'oscillateurs Lorentz respectivement.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_p\omega} + \sum_k \frac{f_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 + i\Gamma_k\omega} \quad (4. 1)$$

Où ε_∞ est une constante compté pour toutes les transitions inter-bande haute énergie qui ne sont pas prises en considération dans les termes de Lorentz. Le terme de Drude est caractérisé par la fréquence ω_p et le facteur d'amortissement Γ_p . La fréquence du plasma est reliée à la densité optique effective d'électron libre et donnée par la relation

$$N^* = N \frac{m_e}{m^*} = \frac{\varepsilon_0 m_e \omega_p^2}{e^2} \quad (4. 2)$$

Où m_e est la masse d'électron et e la charge d'électron. Γ_p est lié au temps de dispersion de porteur de charge τ_p par $\Gamma_p = \hbar/\tau_p$. Comme résultant du tableau 4. 1 et figure 4. 4, le temps de

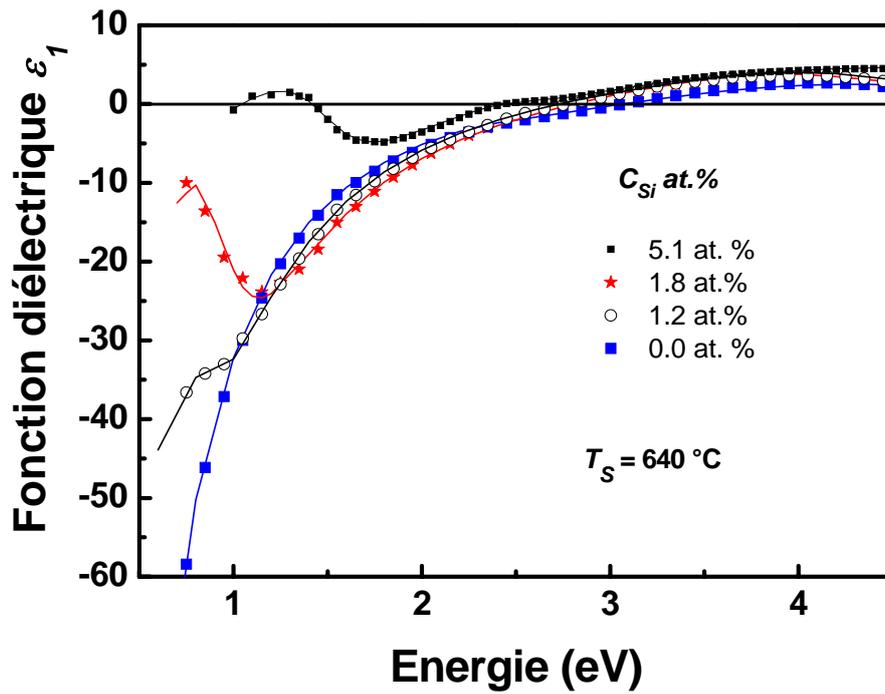


Figure 4. 3 La partie réelle (ϵ_1) de la fonction diélectrique pour les films ZrN et Zr-Si-N avec différentes concentrations déposés à 640°C , les lignes continues présentent les meilleurs fits obtenus par le modèle de Drude-Lorentz.

dispersion des porteurs de charge τ_p semble être un paramètre considérable dans la description de l'influence de la teneur Si sur les propriétés optiques des films Zr-Si-N. Les faibles valeurs de $\Gamma_p \approx 0.3 - 0.7$ eV sont observées dans les films Zr-Si-N déposés à 440 et 640° C avec $C_{Si} < 3$ at. % et correspondent au temps de dispersion des porteurs de charge $\tau_p \approx (22- 8.2) 10^{-16}$ s. Ces valeurs sont similaires à ceux observées dans les gros grains de nitrures cristallisés (20-30nm). A concentrations Si élevées, les valeurs Γ_p (0.8-1.2 eV) sont comparables à ceux reportés pour le petit grain de nitrure polycristallin (10-15 nm) [63,75]. Les films déposés à RT sont plus susceptible d'avoir un grand facteur d'amortissement de plasma (entre 1.5 et 2.6 eV) parce que ils ont une structure cristalline désordonné et des petites cristallites comme reporté dans le chapitre précédent.

Tableau 4. 1 Valeurs représentatives des paramètres de fits de Drude-Lorentz pour les films Zr-Si-N. Trois oscillateurs Lorentz localisés à 2.4-2.6 eV, 4.0-4.5 eV et 6.0-6.5 eV ont été introduit pour estimer les transitions interbande aux points Γ et X de la zone de Brillouin [9]

Température de déposition : RT			Température de déposition: 240 °C		
Si at.%	$\hbar\omega_p$ (eV)	Γ (eV)	Si at.%	$\hbar\omega_p$ (eV)	Γ (eV)
0	5	1.8	0	6.6	0.6
1.48	5.4	1.5	0.82	6.8	0.4
3.44	5.5	1.55	1.6	6.2	0.8
5.1	7	2.3	2.4	6.6	1
7.2	7	2.3	3.78	6.3	1
9.3	7	2.6	4.4	6.1	1.2
			5.33	5.7	1.9
Température de déposition: 440 °C			Température de déposition: 640 °C		
Si at.%	$\hbar\omega_p$ (eV)	Γ (eV)	Si at.%	$\hbar\omega_p$ (eV)	Γ (eV)
0	5.7	0.72	0	6.3	0.3
0.55	5.4	0.3	0.35	6.6	0.28
1.2	7	0.6	0.56	7.3	0.3
1.54	6.2	0.3	1.2	6.6	0.55
2.62	6.6	0.8	1.55	6.2	0.7
3.84	6.4	1.4	1.81	6.2	0.7
4.74	5.4	1.65	2.56	6.4	0.8
			3.41	6.4	0.85
			5.11	6.3	1.15

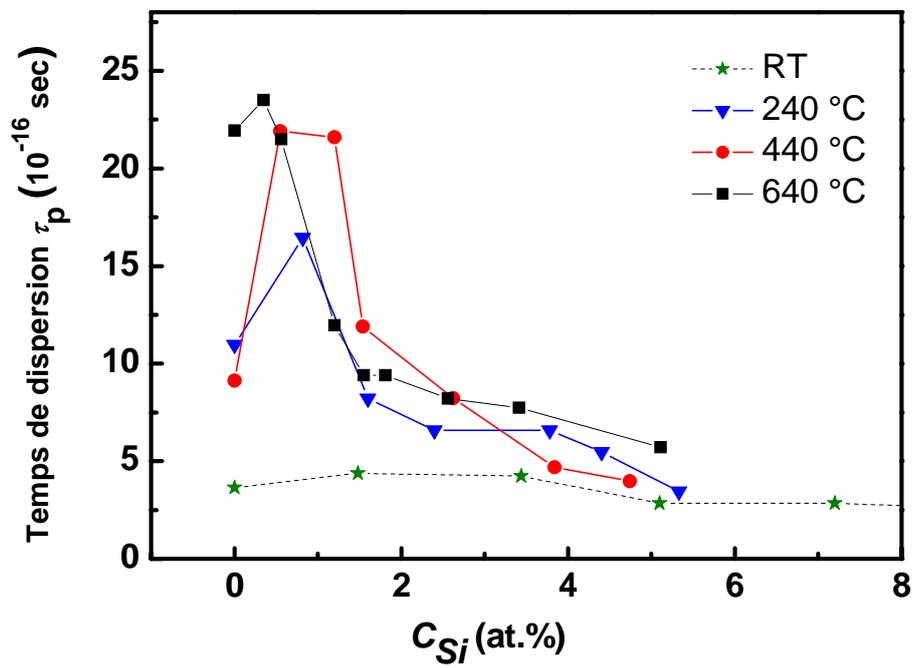


Figure 4. 4 Le temps de dispersion des porteurs de charge τ_p obtenue par fit des donnés avec le modèle Drude-Lorentz pour les films Zr-Si-N en fonction de la concentration Si et la température du substrat.

4.3 Propriétés électriques

Des courbes typiques de la résistivité électrique dc dépendant de la température des films Zr-Si-N en fonction de la concentration Si (C_{Si}) sont montrés sur la figure 4. 5 pour les films déposés à 240° C. Il est bien clair que la résistivité électrique à températures ambiante augmente avec l'augmentation de la concentration Si dans les films Zr-Si-N, elle passe de $\rho_{RT} = 145 \mu\Omega.cm$ pour le ZrN à $\rho_{RT} = 2524 \mu\Omega.cm$ pour 7.3 at. % les films déposés à RT, 440 et 640° C ont le même comportement. La résistivité $\rho(T)$ des films Zr-Si-N avec $C_{Si} < 5$ at. % ont un comportement métallique cependant ceux ayant $C_{Si} > 5$ at. % présentent un coefficient de résistivité négative ($TCR = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$). Cette caractéristique de résistivité normale est expliquée en terme des effets de

dispersion par les joints de grain ou localisation d'électron dans les matériaux métalliques à faible désordre (modèle de faible localisation) [76-79]. Le mécanisme de transport dans les films minces Zr-Si-N est bien décrit par le model de dispersion par les joints de grain. Selon ce modèle (valable dans la limite $L/D > 1$), la résistivité électrique est donnée par

$$\rho_g = \left(\frac{m_e^* v_F}{N e^2} \right) \left(\frac{1}{L} \right) G^{-(L/D)} = \left(\frac{K}{L} \right) G^{-(L/D)} \quad (4.3)$$

ou m_e^* est la masse effective des porteurs de charge, v_F est la vitesse de fermi, N est la densité des porteurs de charge D est la taille moyenne des grains, L est libre parcours moyen à l'intérieur de la cristallite et G est la probabilité moyenne pour les électrons pour passer les joints de grain [76]. Dans ce modèle, un libre parcours moyen effectif $L_G = L G^{(L/D)}$ est introduit pour décrire la dispersion d'électron considérant l'effet de la taille de grain. Le libre parcours moyen à l'intérieur de la cristallite L décrivant la dispersion en volume des électrons, est limité par la dispersion élastique à température constante par les défauts du réseau et les phonons acoustiques, à savoir l_e , et par la dispersion inélastique dépendant de la température, l_{in} , $L^{-1} = l_e^{-1} + l_{in}^{-1}$. Le libre parcours moyen élastique est exprimé par $l_{in} \approx \alpha T^{-p}$ ou α et p sont des constantes spécifiques du matériau.

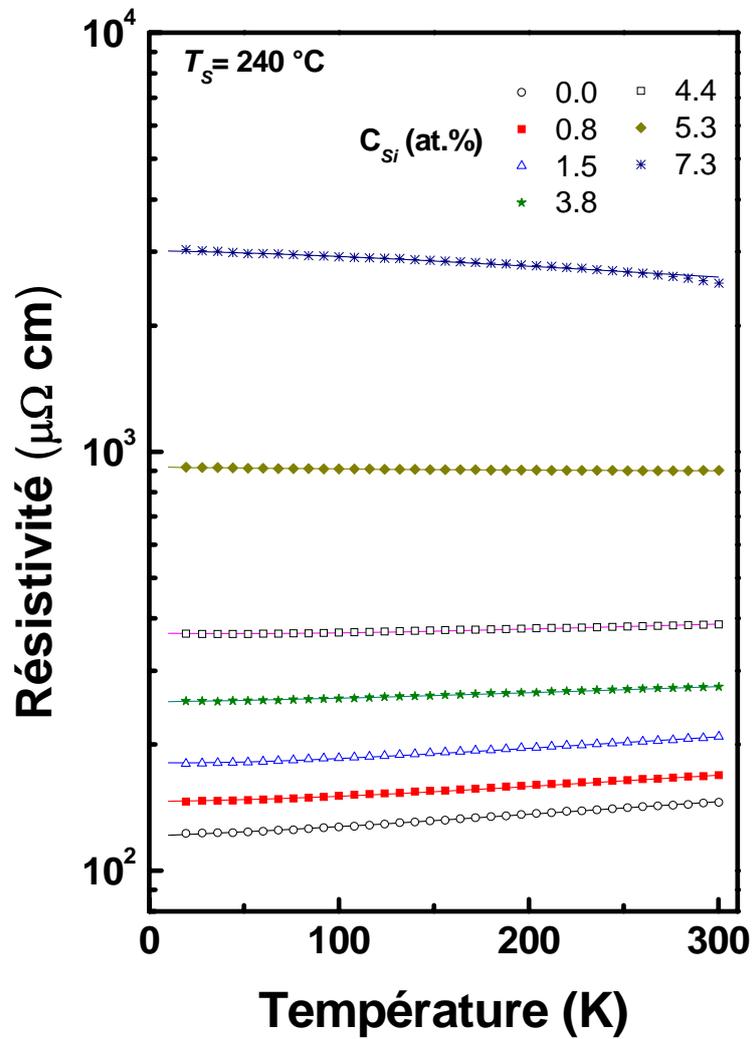


Figure 4. 5 films minces Zr-Si-N déposés à 240 °C: résistivité électrique ρ en fonction de la température T pour différentes concentrations Si, C_{Si} en at. %. Les lignes continues sont les meilleures fit avec le modèle de joints de grain.

[79]. Pour la modélisation théorique par la relation (4. 3) nous supposant que $K = \left(\frac{m_e^* v_F}{Ne^2} \right) \approx$ (10-20) $10^{-6} \mu\Omega\text{cm}^2$ (utilisant $N \approx (1-4) 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ et $v_F \approx 1.0 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ déduit des mesures optiques). Dans le cas des films déposés à 240° C, les meilleurs ajustements, (fittings) utilisant le modèle sont montrés sur la figure 4. 5 en ligne continue pour chaque film Zr-Si-N, pour tous les films étudiés, les valeurs représentatives des paramètres de fitting sont listés sur le tableau 4. 2.

Table 4. 2. Paramètres typiques obtenus pour les meilleurs fit de la résistivité électrique des films Zr-Si-N avec le modèle de dispersion de joint de grain.

Température de déposition : RT			Température de déposition: 240 °C		
Si at.%	Probabilité G	Libre parcours moyen l_c (nm)	Si at.%	Probabilité G	Libre parcours moyen l_c (nm)
0	0.1	1	0	0.3	2.5
0.96	0.08	0.8	0.82	0.25	2.5
1.29	0.1	0.83	1.46	0.23	2.4
1.47	0.1	0.83	2.6	0.23	2.3
2.28	0.1	0.83	3.78	0.125	1.44
3.59	0.1	0.85	4.39	0.08	1.2
5.85	0.13	0.85	5.33	0.0037	0.55
7.18	0.038	1.4	7.3	0.0008	0.75
9.49	0.026	1.3			
Température de déposition : 440 °C			Température de déposition: 640 °C		
Si at.%	Probabilité G	Libre parcours moyen l_c (nm)	Si at.%	Probabilité G	Libre parcours moyen l_c (nm)
0	0.35	10	0	0.35	20
0.55	0.2	10	0.35	0.3	19
	0.03	6	0.56	0.18	10
1.2	0.025	4.5	1.14	0.05	3.5
1.54	0.01	2.4	3.41	0.00025	0.5
	0.0015	2.5	4.96	0.000015	0.4
2.62			5.11	0.00009	0.4
4.74			5.71	0.00005	0.38

Les paramètres rapportés dans le tableau 4. 2 suggèrent que, dépendant de la teneur de Si, les propriétés de transport des films Zr-Si-N présentent deux régimes différents de dispersion des joints de grain : un régime de probabilité de transmission relativement élevée $0.1 \leq G \leq 0.35$ et un autre régime de faible probabilité $G < 0.1$. La valeur critique de concentration Si à laquelle la transition d'un régime à l'autre se produit dépend de la température de déposition. Comme

montré sur la figure 4. 6 pour les films déposés à 440 et 640° C une transition brusque est observée autour de 1.0 at. % de Si cependant pour les des films déposés à 240° C une rude transition est observé entre $C_{Si} = 3-5$ at. %. Dans le cas des films déposés à température ambiante, la probabilité de transmission G présente des valeurs modérées de 0.1-0.15 et le seuil est observé au-dessus de 7 at. %. Le deuxième paramètre important calculé, noter l_e , est représenté sur la figure 4. 7 en fonction de la teneur Si. Le parcours de dispersion élastique libre l_e , dépend de la concentration Si et de la température de déposition. Il décroît avec l'accroissement de la concentration Si.

4.4 Discussion

Les propriétés électriques et optiques des films Zr-Si-N déposés à RT, 240, 440 et 640° C peuvent être corrélés avec les modifications microstructurales des films Zr-Si-N due à la diffusion et la ségrégation des atomes Si. Comme rapporté dans le chapitre précédent, la morphologie (forme des cristallites, taille et orientation) des films Zr-Si-N est extrêmement sensible à l'addition des atomes Si et à la température de déposition. Tous les films Zr-Si-N présentent une morphologie colonnaire avec des cristallites allongées dans la direction de croissance. L'accroissement de la concentration de Si conduit à la décroissance de la taille moyenne des cristallites dans les films Zr-Si-N.

Il est important d'indiquer que par l'augmentation de la température du substrat la solubilité limite de Si dans le réseau ZrN décroît tandis que la couverture Si de la surface augmente. Les valeurs des paires {solubilité limite, couverture Si} dans les films Zr-Si-N sont {5%, 0.2}, {4%, 0.5}, {2%, 0.85} et {1%, 1.8} pour RT, 240 °C, 440 °C et 640° C respectivement. Nous observons que la probabilité moyenne pour les électrons pour passer le joint de grain G est reliée à la formation de la couche de couverture SiN_y . Dans les films déposés 440° C et 640° C, où les solubilités limites sont petites et les épaisseurs de la couche SiN_y au joint de grain sont élevées, G décroît profondément à $C_{Si} < 2$ at. % (figure 4. 6). Pour les films déposés à RT et 240° C (haute solubilité et la faible épaisseur de la couche SiN_y), G décroît lentement et à C_{Si} élevée (voir figure.4. 6). Le libre parcours moyen de dispersion d'électron l_e dépend de la taille latérale des cristallites et la densité des défauts cristallographiques. Comme il a été montré auparavant que le taux de décroissance de la taille de grain ($-\Delta D/\Delta C_{Si}$) dépend directement de la couverture de surface Si, qui augmente avec l'augmentation de la température de surface T_s .

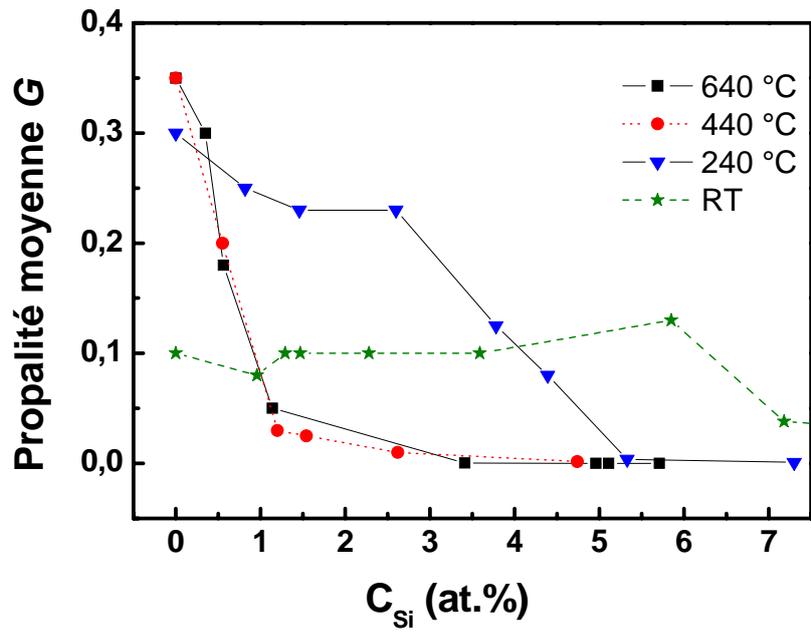


Figure 4. 6 La probabilité de transmission de joint de grain G en fonction de la concentration Si pour les films Zr-Si-N déposés à RT, 240, 440 et 640 °C.

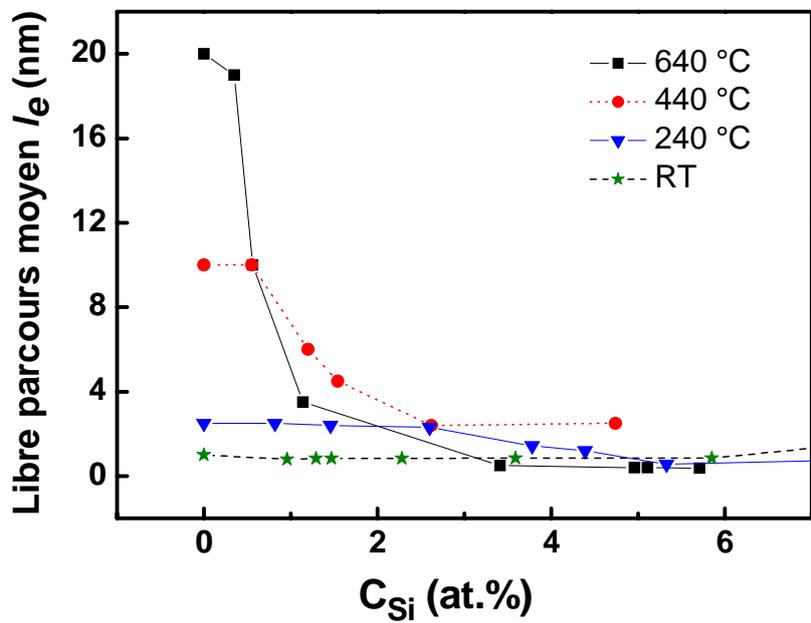


Figure 4. 7 Le libre parcours moyen de dispersion élastique l_e en fonction de la concentration Si pour les films Zr-Si-N déposés à RT, 240, 440 et 640 °C.

Dans la figure 4. 7, nous observons que le taux de décroissance du libre parcours moyen l_e ($-\Delta l_e / \Delta C_{Si}$) est élevé pour la température du substrat élevée. Nous soulignons que l'évolution du libre parcours moyen de dispersion d'électron l_e avec l'accroissement de la teneur Si est bien corrélé avec l'évolution de la morphologie des films (la taille des cristallites ZrN et l'épaisseur de la couche SiN_y).

4.5 Conclusion

L'évolution de la solubilité limite et l'épaisseur de la couche de couverture en fonction de la teneur Si et de la température du substrat T_s , comme déduit de modèle morphologique, sont bien corrélés avec l'évolution du libre parcours moyen de dispersion d'électron l_e et la probabilité moyenne pour les électrons de passer le joint de grain G . Dans ce cas les mesures électriques et optiques sont des techniques très utiles pour obtenir une description complète de l'évolution des propriétés des films Zr-Si-N avec l'augmentation de la concentration Si et à différentes températures du substrat. Ils fournissent un moyen expérimental pour suivre l'évolution de la couche frontière SiN_y dans les films composites.

5 FORMATION DES STRUCTURES COHERENTE ET PROPRIETES MECANIQUE DES MULTICOUCHES TiN/AlN

Dans ce chapitre nous étudions l'effet de l'épaisseur de la période des multicouches et la tension négative du substrat sur la croissance et la dureté des films minces nanostructurés.

5.1 Introduction

Durant ces dernières années un intérêt croissant pour obtenir des matériaux avec des bonnes propriétés tribologique avec une modulation de composition à échelle nanométrique ne cesse de se développer. Ces matériaux réunissent les propriétés intéressantes des constituants différents dans une seule couche protectrice et, en générale, présentent des propriétés structurales en particulier l'augmentation de la dureté comparé avec la règle de mixture. Différents mécanismes incluant la barrière de structure, la cohérence des stresses, le misfit de dislocation et le mismatch du module sont proposés pour expliquer la grande solidité des multicouches, comme étudié par Clemens et al. [80] et Geisler et al. [81].

Dans le but de comprendre les aspects fondamentaux de la stabilité des phases et d'explorer les mécanismes de durcissement dans de telles structures composites, le système TiN/AlN a été choisi comme système à étudier. Ce système est hautement intéressant d'un point de vue fondamental et applications. Les films TiN présentent une dureté et stabilité thermique élevée, cependant AlN possède une conductivité thermique élevée [82]. AlN et TiN sont immiscible à basses températures [83] aussi bien qu'à hautes températures [84,85] tel que des interfaces stables et nettes sont susceptibles de se former, conduisant à l'accroissement de la dureté dans une large gamme de température. Des publications sur AlN prétendent que la structure d'équilibre d'AlN à pression atmosphérique würtzite de type hexagonale, qui peut se transformer au type zincblend ou type B1 rocksalt sous haute pression et croissance épitaxial [86]. En plus, la différence de réseau entre TiN et B1-AlN, autour de 4,6 %, peut promouvoir la formation des structures super réseau quand l'épaisseur décroît en dessous des valeurs critiques 2-3 nm [87]. Cette large variété de caractéristiques structurales dans ce système est supposée jouer un rôle important dans l'ensemble des propriétés mécaniques des couches minces multicouches.

Les études sur superréseau et les structures multicouches TiN/AlN ont rapportés l'augmentation de la dureté dépendant du nombre et la qualité des interfaces [87-90]. Cette amélioration est relié à la transition de phase AlN hexagonale au cubique ou à la stabilisation pseudomorphique de AlN (B1) type rocksalt non-équilibré [91]. Ces transitions structurales peuvent expliquer une part de durcissement de ces films et d'autres modifications structurales, en particulier, ceux se produisant dans la couche TiN peuvent jouer leurs propres rôle. Cependant, les travaux précédents ne montrent aucun intermixation entre le TiN et AlN à proximité des interfaces à des températures de déposition inférieure de 650° C. Par contre, à

hautes températures de déposition, des réactions chimiques considérable peuvent se produire [82] conduisant à la formation des alliages ternaires.

Dans ce travail nous proposons d'étudier la microstructure, la composition de phase et la dureté des multicouches TiN/AlN déposés à 400° C à différente polarisation du substrat

5.2 Orientation cristalline

Fig. 1. montre les spectres XRD de différentes séries des revêtements AlN/TiN avec des épaisseurs $t_c = 1 - 50$ nm. Fig 1.a correspondant au diagramme des films déposés sous une tension du substrat $V_b = -25$ V, cependant Fig 1. b illustre ceux déposés sous $V_b = -100$ V. la structure des revêtements subi des changements considérable avec la tension du substrat et l'épaisseur des bicouches. Pour $V_b = -25$ V et des larges périodes des bicouches ($t_c \geq 3$ nm) le diagramme XRD est composé de TiN cfc ($2\theta_{111} = 36.43^\circ$, $2\theta_{200} = 42.29^\circ$, and $2\theta_{220} = 61.80^\circ$), et *m*-AlN ($2\theta_{100} = 33.20^\circ$, $2\theta_{002} = 36.11^\circ$, $2\theta_{102} = 49.25^\circ$, etc...). ces angles de Bragg donne un paramètre de réseau $a_{TiN} = 0.429$ nm au lieu de 0.424 nm (JCPDS N°. 38-1420) et pour le réseau *m*-AlN $a_{AlN} = 0.3113$, $c_{AlN} = 0.4972$ nm au lieu de 0.311 et 0.4070 (JCPDS N°. 25-1133). Bien que les réflexions principales des cristaux cfc et hcp ont leurs pic respective, mais TiN est faiblement texturé le long de [002] et *m*-AlN le long de la axe [100]. Diminuant l'épaisseur de bicouche progressivement en dessous de 2 nm affaiblit l'intensité des TiN (111) et tous les pics de *m*-AlN, sans changement significatif de TiN (200) et *m*-AlN (220). La mauvaise cristallinité de *m*-AlN a été rapporté dans des études antérieurs [14] et attribué à la formation de würtzite hautement désordonné suite à la formation de quantité substantiel de c-AlN dans les films à faible période. Pour les films déposés à $V_b = -100$ V, la situation est très différente du cas précédent comme présenté sur Fig. 1b. TiN qui croit préférentiellement le long (200) dans les films à large période, change sa texture vers (111) on diminuant l'épaisseur de la couche. En parallèle, *m*-AlN change son axe d'orientation de l'axe a à l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat. Ces modifications aboutissent à l'alignement de (0002) *m*-AlN avec (111) TiN, et sa transformation ultérieure au *c*-AlN et la croissance cohérente des films TiN/AlN. La présence de *c*-AlN sera confirmé plus tard par TEM. Ici, l'intensité relativement trop élevée de pic (111) pour le film avec $t_c = 1.2$ nm confirme la grande texture développée due à la conjonction de c - AlN et TiN parallèle à la face du substrat.

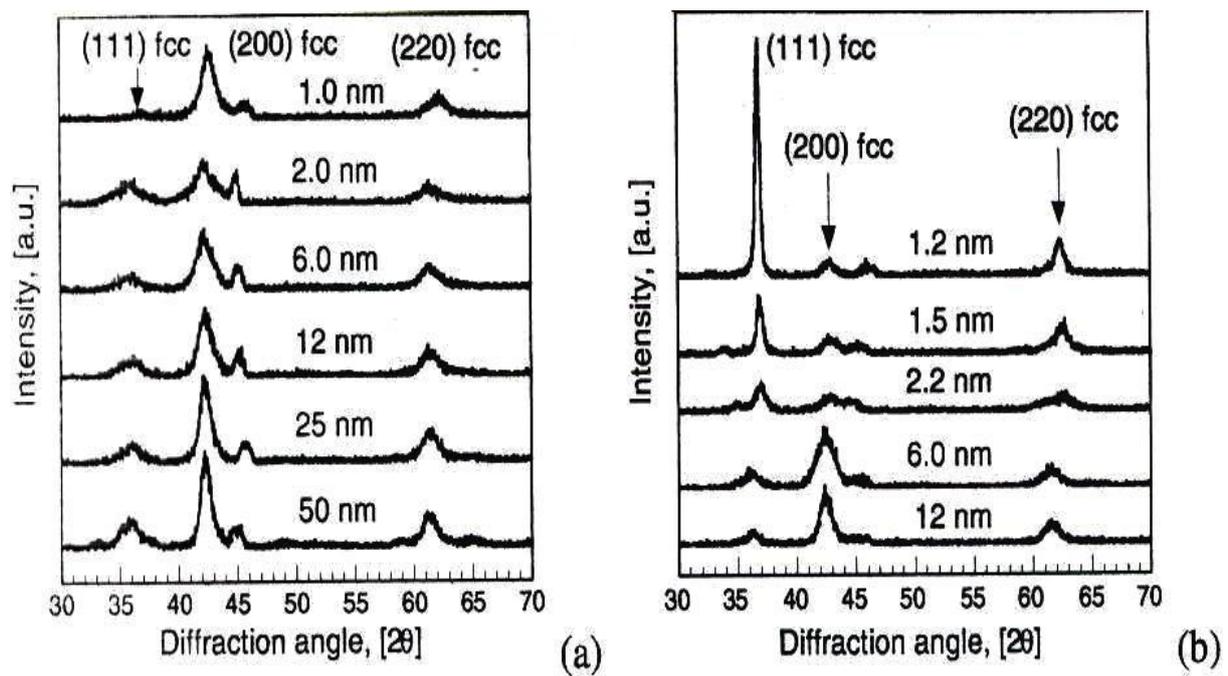


Fig. 1. Diagrammes de diffraction de Rayons X des nanocouches TiN/AlN déposés à 400° C, a) polarisation du substrat -25 V, b) -100V

Puisque les pics de AlN sont absents dans les diagrammes de XRD des quelques films, nous avons calculé le paramètre du réseau seulement pour le TiN qui est présent pour tous les multicouches AlN/TiN. Trois réflexions des plans sont utilisés (111), (200) et le (220). La variation de a_{TiN} en fonction de l'épaisseur de la couche t_c est présentée sur Fig. 2a pour les échantillons non recuit, et sur Fig. 2b pour les échantillons recuit pendant 1h à 800°C. selon ces courbes le paramètre de réseau TiN, qui est à peu près constant pour les films ayant une période plus grande que $t_c \approx 10$ nm, commence à diminuer énormément pour les couches les plus minces ($5 \text{ nm} \geq t_c \geq 1 \text{ nm}$). Cette région étroite coïncide avec la formation des couches ϵ -AlN/TiN épitaxial cohérente. Les valeurs a_{TiN} des films non cohérente sont plus élevées que celles de TiN standard (JPCDS N°. 38-1420) à cause de la présence des défauts structurales le stress résiduel. Après recuit des échantillons, le paramètre mesuré devient comparable au TiN standard comme montré sur Fig.2b

Malgré le recuit thermique, les films épitaxial conservent leur paramètres de réseau $a_{\text{epitaxial}} \approx 0.4172$ nm qui au milieu entre $a_{\text{TiN}} = 0.4241$ nm et $a_{\text{AlN}} = 0.40445$ nm. Ceci est attendu à cause des effets épitaxiaux et la création du réseau déformé cohérent, le réseau TiN est compressé cependant AlN est étendue. Cependant, de ces valeurs nous sommes incapable de confirmer si AlN a une structure NaCl avec $a = 0.4045$ nm (JPCDS 46-1200) ou une structure cubique avec $a = 0.4120$ nm (JPCDS N° 25-1495).

5.3 Microstructure

Fig. 3a montre une microstructure typique d'un échantillon AlN/TiN avec une large épaisseur de couche, $t_{\text{AlN}} = 50$ nm, qui se compose de limites précises entre les différentes couches et une faible structure colonnaire. Chaque constituant de multicouche i.e TiN et AlN, se cristallise indépendamment selon son propre mécanisme de croissance, conduisant à la formation d'un revêtement nanocristallin avec une taille de grain se situant le plus souvent entre 20 et 25 nm comme déduit des images TEM à haute résolution. Le cliché SAD pris de cette région (Fig. 3c) montre une série des anneaux de diffraction qui peuvent être indexé comme TiN-cfc et AlN würtzite. La largeur d'anneau TiN(111) est trop grande est nous a permis de suggérer quelque contributions de ϵ -AlN puisque son paramètre de réseau est légèrement différent de celui de TiN. La relative symétrie des anneaux de diffraction propose que l'orientation des cristallites à travers l'épaisseur des films est plutôt arbitraire sans une texture significatif. La décroissance de l'épaisseur de la couche à $t_c = 3$ nm aboutit à une grande texture (111) comme indiqué

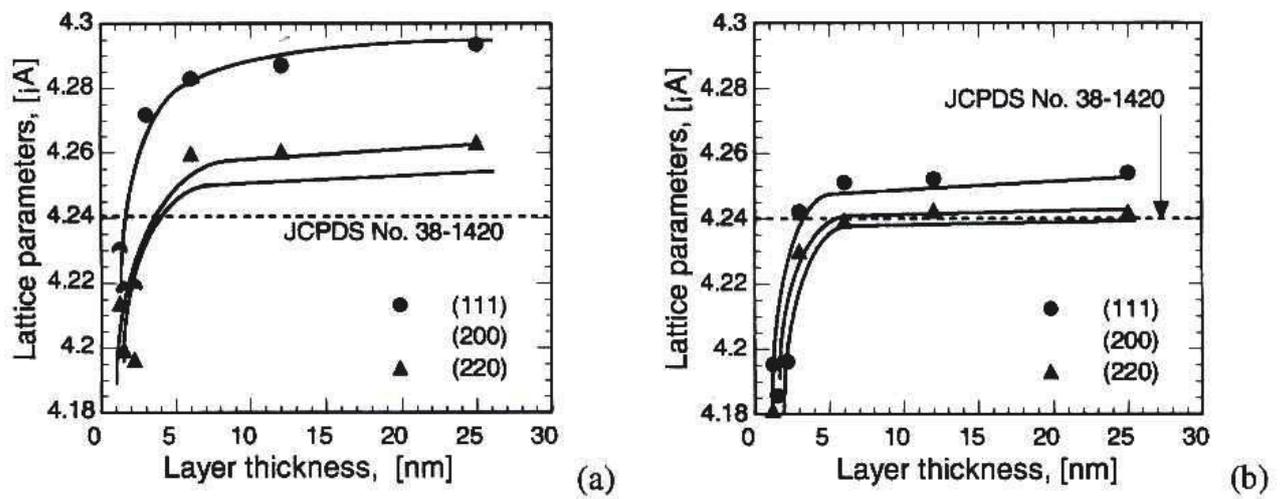
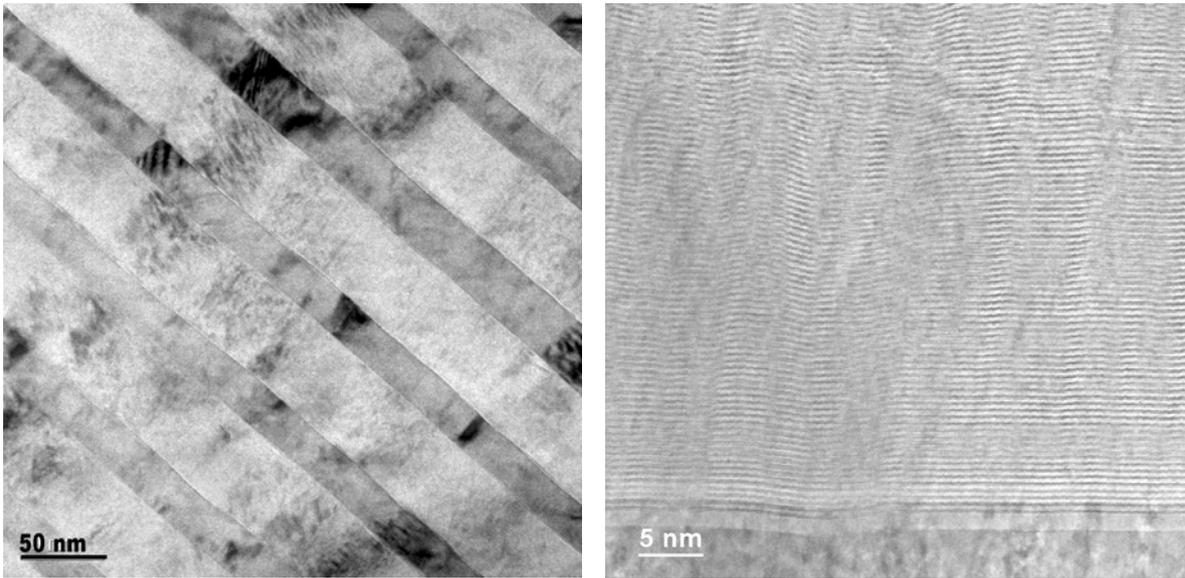
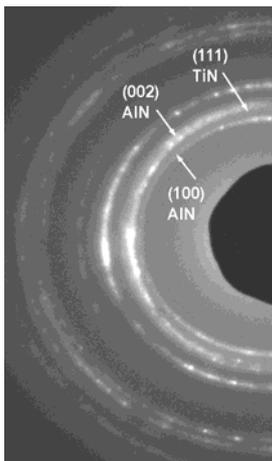


Fig. 2. Paramètre du réseau TiN en fonction de l'épaisseur de la période des multicouches TiN/AlN de trois réflexions planaires a) des échantillons purs b) mêmes échantillons recuits à 800° C

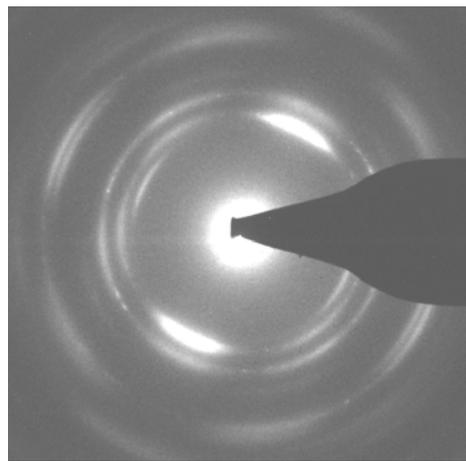


(a)

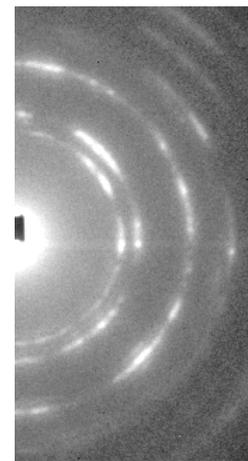
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3. micrographie TEM : coupe transversal et diagramme SAD présentant les modifications microstructural avec l'épaisseur de la couche. a, c) $t_c \approx 50$ nm b,e) $t_c \approx 1.2$ nm d) $t_c \approx 3$ nm

clairement par deux grands spots allongés dans le diagramme SAD (Fig. 3d). Ce diagramme révèle que le plan de base (0002) de la grande partie m -AlN devient parallèle au plan close-packed de TiN(111), et due à la transformation pseudomorphique stabilisée du ϵ -AlN précédemment révélé par les analyses XRD. m -AlN conserve sa structure initial cependant (100) hcp reste perpendiculaire à la surface cfc également à la surface du substrat. Enfin, quand l'épaisseur diminue en dessous de 1.2 nm (Fig. 3b), le diagramme de diffraction correspond à celui des films mono-phase d'une structure cubique (Fig. 3e). Il n'y a pas des traces détectables de m -AlN. Ici, les deux cristaux adoptent la structure cfc cubique et forment un revêtement super réseau avec grand degré de cohérence.

5.4 La dureté

Je présente sur Fig. 4a la dureté des multicouches AlN/TiN en fonction de l'épaisseur de la couche pour les échantillons déposés à $V_b = -25V$, et pour les échantillons déposés à $V_b = -100V$. Pour fournir une comparaison effective de l'effet de l'épaisseur de la couche sur l'accroissement de la dureté, la dureté des monocouches TiN et AlN sont ajoutés au tracé et comparé à la dureté moyenne calculé de règle de mixture. Il est à noté que les monocouches TiN et AlN sont déposés sous les mêmes conditions que les multicouches ($V_b = -25V$ et $100V$). Selon ces résultats, la dureté de films multicouches reste toujours légèrement supérieur à la règle de mixture dans les deux séries des échantillons et la différence entre eux augmente avec la diminution de l'épaisseur de la couche, en particulier, dans la région de la croissance cohérente. Ces mesures sont agrées avec des études précédentes rapportés par V. Y. Y. Wang [17] dans lesquels les multicouches AlN/TiN avec $\Lambda > \Lambda_c$ présentent une dureté correspondant à la règle de mixture mais différente de V. Pankov [14] qui prétend un durcissement d'à peu près le double de la règle de mixture. L'augmentation maximal de la dureté obtenue pour les multicouches préparés à $V_b = -25V$ est d'environ $\Delta H = 8$ GPa (Fig. 4b), qui est notamment inférieur que pour la série croissant à $V_b = -100V$, $\Delta H = 10$ GPa (Fig. 4b). La différence peut être expliquée par la présence d'une quantité considérable de ϵ -AlN avec un module massif supérieur comparé à celui de m -AlN [8], et le développement des grands stresses cohérents à travers les derniers échantillons avec un degré de cohérence élevée.

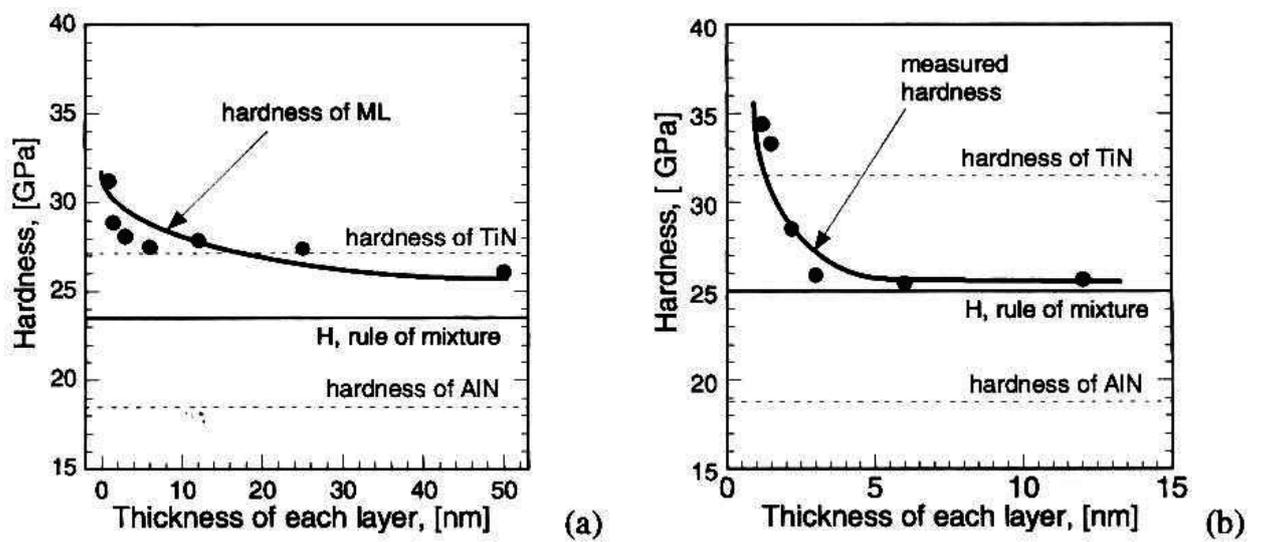


Fig. 4. Dureté des multicouches TiN/AlN en fonction de l'épaisseur de la couche et comparaison avec les monocouches TiN et AlN a) $V_b = -25V$ b) $V_b = -100V$

5.5 Discussion et conclusion

Selon les paramètres du réseau et les relations cristallographiques, les orientations possibles pour les assortissant épitaxial des réseaux TiN cubique et AlN hexagonal sont $(111)_{cub} // (0002)_{hex}$ et direction $[1\bar{1}2]_{cub} // [\bar{1}210]_{hex}$. Dans ce cas $(11\bar{2}0)_{hex}$ avec une distance inter planaire de $d = 0.155$ nm est supposés rester épitaxialement parallèle au $(220)_{TiN}$ avec $d = 0.150$ nm. Nos résultats XRD présentés dans Fig. 1 confirment de tels prédiction puisque le haut degré de cohérence des films sont obtenues pour les conditions de déposition qui favorisent l'orientation préférée (111) pour le TiN est (0002) pour AlN. En plus, tous les échantillons montrent un pic (220) prononcé dans les diagramme XRD, suggérant une configuration géométrique pour lequel (110) hexagonal est aligné avec (220) de TiN. Quand les conditions cristallographiques pour le système AlN/TiN épitaxail ont été satisfaites, le degré de cohérence et l'épaisseur des couches cohérentes sont influencés par le flux d'ions suffisant et l'énergie de bombardement d'ion durant la pulvérisation. Le niveau d'énergie optimal peut être contrôlé par application d'une tension suffisamment élevé au substrat ($V_b = 100V$) permettant au atomes déposés de se déplacer dans les positions d'équilibre et crée des joints de grain densifiés sans vides [92]. La dureté des multicouches AlN/TiN reste toujours supérieur à la moyenne des constituants, mais pour les larges films bicouches pour lequel la structure se compose principalement de TiN-cfc et AlN-würtzite (Fig 4) l'accroissement de la dureté reste plutôt petit dans la gamme de 1-3 GPa. Quelques études précédentes [84] rapportent une dureté pour les multicouches correspondant à la règle de mixture, mais d'autres prétendent le double [91]. La structure des barrières au mouvement de dislocations à l'interface entre les cristaux cfc et hcp sont considérés comme la source principale de durcissement dans ces échantillons [93]. La présence d'une quantité substantielle de ϵ -AlN dans les multicouches devrait améliorer leur dureté due à son module massif supérieur [94]. Avec la diminution la modulation de la période un léger changement de la dureté est observé pour $t_c \approx 10$ -12 nm dans les deux séries des échantillons (Fig. 4). Ceci correspondant à quelque modification de la cristallinité de AlN observé par XRD, et peuvent être reliés à la formation de würtzite désordonné [91] qui supprime la croissance cohérente continue et aboutit à une relaxation de stress abrupt. Seulement quand la modulation de période décroît en dessous de 2-3 nm correspondant à la région des couches cohérentes, l'accroissement de la dureté atteint son maximum ≈ 8 GPa pour les échantillons faiblement polarisés et ≈ 10 GPa pour les échantillons hautement polarisés. Le durcissement Koehler [92] en conjonction

avec le durcissement due aux stressés cohérents [95], sont les sources principales pour l'augmentation de la dureté dans cette gamme de période des couches.

6 CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche fournit des nouveaux résultats sur les propriétés physiques des films minces nanocomposites Zr-Si-N et multicouches TiN/AlN déposés par pulvérisation magnétron.

L'objectif de ce doctorat était de comprendre les mécanismes de formation et évolution de deux systèmes nanostructurés : 1- multicouches (TiN/AlN), 2- nanocomposites (Zr-Si-N). L'étude des propriétés physico-chimique et électrique des nanocomposites Zr-Si-N, nous à permis d'établir et approuver un modèle de formation pour les films minces préparer par PVD.

Le modèle de 3-étapes pour la formation susceptible d'expliquer les changements des propriétés des films Zr-Si-N à travers l'évolution de la morphologie des films est validé. Pour les faibles concentrations Si (Domaine 1) les atomes Si substituent les atomes Zr dans le réseau ZrN. Dépassant la limite de solubilité, un film nanocomposite contenant des cristallites ZrN:Si entourés SiN_y amorphe est formé (Domaine 2). L'augmentation davantage de la concentration Si (Domaine 3) suggère la réduction de la taille de grain, alors que l'épaisseur de la couche SiN_y reste constante à la surface des cristallites. L'augmentation total de la phase amorphe SiN_y dans les films est réalisé par l'augmentation du rapport de la surface au volume des cristallites.

La ségrégation de la phase est contrôlé par diffusion, la température de diffusion est un paramètre clef pour contrôler l'épaisseur de la couche couvrante SiN_y. Dans ce but quatre séries des films minces Zr-Si-N ont été déposés à différentes températures de substrat T_s : température ambiante (RT), 240°C, 440°C et 640°C par pulvérisation réactif magnétron. La pression total est de 0,6 Pa. Dépendant de T_s, différentes pressions partielles de N₂ sont requises pour obtenir des films Zr-Si-N stœchiométriques. La pression partielle a été maintenue pour chaque série à 5%, 12,5%, 37,5% et 65% respectivement. La concentration Si était variée pour chaque série on changeant la puissance appliquée sur la cible Si, cependant celle de Zr était maintenue constante. Pour comprendre l'effet de la ségrégation de la phase sur la formation du matériau composite, les propriétés structurales, morphologiques, mécaniques et électriques des films Zr-Si-N sont étudiées.

La taille des cristallites et l'épaisseur de la couche amorphe de couverture SiN_y dans les films nanocomposites ZrN/SiN_y étaient contrôlées par l'ajustement des conditions de déposition tels que la température, le taux de déposition et la puissance de magnétron. L'épaisseur de la couche SiN_y dans les films composites varie entre 0.2 et 1.8 monocouche on changeant la température de substrat, cependant la valeur moyenne de la taille de cristallite varie entre 2 nm et 30 nm par changement de la concentration Si. Les cristallites ZrN montrent des formes allongées dans la direction de la croissance dans tous les films déposés, même dans les films ayant la plus petite valeur de taille de grain d'environ 2 nm. Pour les films nanocomposites, avec l'augmentation de la température pour la même valeur moyenne de la taille de grain le rapport longueur/largeur augmente considérablement. Le durcissement des films est expliqué par la formation de solution solide et nanocomposite. Il dépend fortement de la taille de cristallite. La résistivité des films reflète l'évolution de la couche de couverture SiN_y à la surface de cristallite. L'augmentation de la température du substrat conduit à la décroissance de la solubilité limite Si dans le réseau ZrN et l'augmentation de l'épaisseur de la couche de couverture SiN_y .

Les mesures de résistivité électrique sont effectuées entre 20 et 300K. Les résultats théoriques des fits utilisant le modèle de diffusion de joint des grains montrent que les propriétés de transport changent avec l'addition Si du régime d'amortissement modéré au régime d'amortissement fort. Les propriétés optiques des films Zr-Si-N avec $C_{\text{Si}} = 10 \text{ at. \%}$ peuvent être bien expliqué par modélisation développée et rajustée de leurs fonctions diélectriques par un ensemble des oscillations Drude-Lorentz. Dans ce model, le facteur d'amortissement Γ_p (ou le temps de relaxation des porteurs libre) est relié surtout à la morphologie de film, i.e la taille de cristallite et la nature de la barrière de joint de grain. La probabilité de transmission d'électron G (obtenue des fitting des mesures des résistivités), la couverture Si à la surface de grain ZrN (obtenue de calcul de modèle de structure) et le facteur d'amortissement (obtenue de fitting des fonctions diélectriques) sont bien corrélées.

Concernant les multicouches TiN/AlN les analyses par XRD et les observations TEM montrent bien que dans les films à large période ($t_c \geq 30\text{nm}$) chaque constituant croit sous sa propre

cinétique, conduisant à la formation de film nano-crystallin orienté aléatoirement avec une texture non prononcée. La diminution progressive de l'épaisseur de la couche favorise l'alignement du plan basal (0002) de w-AlN sur le plan (111) de TiN, et aboutit au développement d'une forte texture (111), essentiel pour la stabilisation de c-AlN et la formation des structures épitaxiales cohérentes. Il est établi que le degré de cohérence cristallographique est plus élevé dans les films orientés TiN (111) que pour les films texturés TiN(200). L'augmentation de la dureté correspond avec la transition de structure de films monocristallins aléatoirement orientés au multicouches texturés (111). Le maximum de la dureté est obtenu pour nanocouches cohérentes épitaxiales.

Références

- [1] Holleck, J. Vac. Sci. Technol. A 4(6) (1986) 2661-2669.
- [2] S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol., B 16 (1998) 19.
- [3] S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 17 (1999) 2401.
- [4] R. Hauert, J. Patscheider, Adv. Eng. Mater. 2 (2000) 247.
- [5] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol. 146/147 (2001) 201.
- [6] M. Desirens, J. Patscheider, F. Le'vy, Surf. Coat. Technol. 120/121 (1999) 158.
- [7] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J.P. Rivie're, A. Cavaleiro, E. Alves, Surf. Coat. Technol. 133/134 (2000) 307.
- [8] L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimò, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas, J.A. Odriozola, Surf. Coat. Technol. 133/134 (2000) 234.
- [9] W.J. Meng, X.D. Zhang, B. Shi, R.C. Tittsworth, L.E. Rehn, P.M. Baldo, J. Mater. Res. 17 (2002) 2628.
- [10] N. Jiang, Y.G. Shen, Y.-W. Mai, T. Chan, S.C. Tung, Mater. Sci. Eng., B Solid-State Mater. Adv. Technol. 106 (2004) 163.
- [11] P.J. Martin, A. Bendavid, Surf. Coat. Technol. 163/164 (2003) 245.
- [12] S. Vepřek, P. Nesládek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jiřek, M. Šima, Surf. Coat. Technol. 108/109 (1998) 138.
- [13] J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, P.J. Martin, A. Bendavid, Thin Solid Films (in press).
- [14] L. Krusin-Elbaum, M. Wittmer, C.Y. Ting, J.-J. Cuomo, Thin Solid Films 104 (1983) 81.
- [15] M. Östling, S. Nygren, C.-S. Petersson, H. Norstom, R. Buchta, H.-O. Blom, S. Berg, Thin Solid Films 145 (1986) 81.

- [16] M.-B. Takeyama, T. Itoi, E. Aoyagi, A. Noya, *Appl. Surf. Sci.* 190 (2002) 450.
- [17] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, *Surf. Coat. Technol.* 66 (1994) 318.
- [18] U.-K. Wiiala, I.-M. Penttinen, A.-S. Korhonen, *Surf. Coat. Technol.* 41 (1990) 191.
- [19] L. van Leaven, M.-N. Alias, R. Brown, *Surf. Coat. Technol.* 53 (1992) 25.
- [20] P. Panjan, B. Navinsek, A. Zabkar, D. Mandrino, J. Fiser, *Thin Solid Films* 228 (1993) 233.
- [21] P.-C. Johnson, H. Randhawa, *Surf. Coat. Technol.* 33 (1987) 53.
- [22] E. Kelesoglu, C. Mitterer, M.-K. Kazmanli, M. Urgan, *Surf. Coat. Technol.* 116/119 (1999) 133.
- [23] R.-J. Rodríguez, J.-A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahaye, A. Guette, *Vacuum* 67 (3-4) 26 (2002)559.
- [24] S. Horita, M. Kobayashi, H. Akahori, T. Hata, *Surf. Coat. Technol.* 66 (1994) 318.
- [24] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, *Thin Solid Films* 405 (2002) 162.
- [26] W.D. Sproul, *Thin Solid Films* 107 (1983) 141.
- [27] P.C. Johnson, H. Randhawa, *Surf. Coat. Technol.* 33 (1987) 53.
- [28] M. Nose, W.A. Chiou, M. Zhou, T. Mae, M. Meshii, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 20 (3) (2002) 823.
- [29] T. Mae, M. Nose, M. Zhou, T. Nagae, K. Shimamura, *Surf. Coat. Technol.* 142–144 (2001) 954.
- [30] D. Pilloud, J.F. Pierson, A.P. Marques, A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.* 180 (2004) 352.
- [31] D. Pilloud, J.F. Pierson, M.C. Marco de Lucas, M. Alnot, *Appl. Surf. Sci.* 229 (2004) 132.
- [32] J.-H. Huang, C.-Y. Hsu, S.-S. Chen, G.-P. Yu, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 14.
- [33] A. Niederhofer, P. Nesládek, H.-D. M7nnling, K. Motto, S. Veprek, M. Jílek, *Surf. Coat.*

- Technol. 120–121 (1999) 173.
- [34] A. Niederhofer, K. Moto, P. Nesla'dek, S. Veprek, in: M. Hrabovsky', M. Konra'd, V. Kopecky' (Eds.), Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic, August 2–6, 1999, p. 1521.
- [35] F.R. Bunshah, Deposition Technologies of Films and Coatings, Noyes, Park Ridge, NJ (1982).
- [36] K. Köhler, J.-W. Coburn, D.-E. Horne, E. Kay, J. Appl. Phys. 57 (1985) 59.
- [37] J. L. Pouchou, F. Pichoir, Rech. Aérop. 3 (1984) 167.
- [38] A. D. Roming in Metals Handbook 9th ed. 10 Materials Characterization 429, American Society for Metals, (1986).
- [39] R. M. A. Azzam, N.-M. Bashara, Ellipsometry and polarized ligh. 1st ed., North-Holland publishing company, Amsterdam, New York, Oxford (1977).
- [40] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids II, Academic Press, Orlando (1991).
- [41] J. C. François, G. Chassaing, L. Argeme, R. Pierrisnard, J. Optics 16 (1) (1985) 47.
- [42] C. Marcott in Metals Handbook 9th ed. 10 Materials Characterization 109, American Society for Metals, (1986).
- [43] L. J. van der Pauw, Philips Technical Review 20 (1958/1959) 220.
- [44] W. C. Oliver and G. M. Pharr. J. Mater. Res. 7(6)(1992) 1564-83.
- [45] S. J. Bull, J. Vac. Sci. Technol. A 19(4) (2001) 1404.
- [46] S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.-D. Männling, J. L. Moto and J. Prochazka, J. Vac. Sci. Technol. A 21(3) (2003) 532.
- [47] J.S. Stoney, Proc. R. Soc. London A32 (1909) 172.
- [48] M. Diserens, J. Patscheider, F. Lévy, Surf. Coat. Technol. 108–109 (1998) 241.
- [49] J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322.
- [50] F. J. Espinoza-Beltrán, O. Che-Soberanis, L. García-González and J. Morales-

- Hernández, *Thin Solid Films* 437,1-2 (2003) 170.
- [51] D. Pilloud, J. F. Pierson, A. P. Marques and A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.* 180-181 (2004) 352.
- [52] T. Mae, M. Nose, M. Zhou, T. Nagae and K. Shimamura *Surf. Coat. Technol.* 142-144 (2001) 954.
- [53] J. Musil, P. Karvánková and J. Kasl, *Surf. Coat. Technol.* 139 (2001)101.
- [54] J. Musil, P. Zeman, H. Hrubý and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 179.
- [55] M. Benkahoul, C.S. Sandu, N. Tabet, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi and F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 435.
- [56] F. Vaz, L. Rebouta, B. Almeida, P. Goudeau, J. Pacaud, J. P. Rivière and J. Bessa Sousa, *Surf. Coat. Technol.* 120-121 (1999) 166.
- [57] J. H. Park, W. S. Chung, Y-R. Cho, K. H. Kim, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 425.
- [58] M. Nose and W.A. Chiou, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 20** (2002) (3), p. 823.
- [59] F.Vaz L. Rebouta, P. Goudeau, H. Garem, J. Pacaud, J. P. Rivière, A. Cavaleiro, E. Alves, *Surf. Coat. Techn.* 133-134 (2000), 307.
- [60] P. Jedrzejowski, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *J. Vac. Sci. Technol.*, A22(3) (2004) 725.
- [61] Jan Procházka, Pavla Karvánková, Maritza G. J. Vepřek-Heijman and Stan Vepřek, *Materials Science and Engineering A* 384, (2004) 102.
- [62] D. Pilloud, J. F. Pierson, A. Cavaleiro and M.C. Marco de Lucas, *Thin Solid Films* 492 (2005) 180.
- [63] R. Sanjinés, M. Benkahoul, C.S. Sandu and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 98, (2005) 123511.
- [64] S. Vepřek, Maritza G.J. Vepřek-Heijman, P. Karvankova and J.Prochazka, *Thin Solid*

- Films 476 (2005) 1.
- [65] Y.C. Liu, K. Furukawa, D.W. Gao, H. Nakashima, K. Uchino, K. Muraoka, *Appl. Surf. Sci.* 121–122 (1997) 233.
- [66] E. Martinez, R. Sanjines, A. Karimi, J. Esteve, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 570.
- [67] Jong Hyun Park, Won Sub Chung, Young-Rae Cho and Kwang Ho Kim, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 425.
- [68] J. Patscheider, T. Zehnder and M. Dieseren, *Surf. Coat. Technol.* 146–147 (2001) 201.
- [69] R.F. Zhang, S. Veprek, *Materials Science and Engineering A* 424 (2006) 128–137,
- [70] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, *APL* 86 (2005) 131909
- [71] E.-A. Lee and K.H. Kim, *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 371.
- [72] R. Hauert, J. Patscheider, L. Knoblauch and M. Diserens, *Adv. Mater.* 11 (1999) 175.
- [73] P. Jedrzejowski, J.E. Klemberg-Sapieha and L. Martinu, *Thin Solid Films*, 426 (2003) 150.
- [74] C.S. Sandu, M. Benkahoul, R. Sanjinés, F. Lévy, *Surf. Coat. Technol.* (2006).
- [75] A. Nigro, G. Nobile, M.G. Rubino, and R. Vaglio, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3970.
- [76] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 2100.
- [77] R. Lamni, E. Martinez, S.G. Springer, R. Sanjinés, P.E. Schmid, F. Lévy, *Thin Solid Films* 447-448, (2004) 316.
- [78] M. Kaveh and N.F. Mott, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15, (1982) 707.
- [79] J-H Tyan and T. Lue, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 325.
- [80] B.M. Clemens, H. Kung, S.A. Barnett, *MRS Bull.* 24 (2) (1999) 20.
- [81] H. Geisler, K.O. Schweitz, J. Chevallier, J. Bottinger, K. Samwer, *Phila. Mag., A* 79 (2) (1999) 485– 500.
- [82] V.P. Godbole, K. Dovidenko, A.K. Sharma, J. Narayan, *Mater. Sci. Eng., B, Solid-State*

- Mater. Adv. Technol. 68 (1999) 85– 90.
- [83] D.G. Kim, T.Y. Seong, Y.J. Baik, Surf. Coat. Technol. 153 (2002) 79– 83.
- [84] Y.Y. Wang, M.S. Wong, W.J. Chia, J. Rechner, W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol., A 16 (1998) 3341.
- [85] M.A. Auger, O. Sanchez, C. Ballestersos, M. Jergel, M. Aguilar- Frutis, C. Falcony, Thin Solid Films 433 (2003) 211– 216.
- [86] A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, Phys. Rev. Lett. 78 (9) (1997) 1743– 1746.
- [87] V. Pankov, M. Evstigneev, R.H. Prince, J. Vac. Sci. Technol., A 20 (2002) 430.
- [88] C.J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Besssa e Sousa, M.F. de Silva, J.C. Soares, Thin Solid Films 317 (1998) 124.
- [89] M. Setoyama, A. Nakamaya, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, Surf. Coat. Technol. 86–87 (1996) 225.
- [90] A. Thobor, C. Rousselot, C. Clemenct, J. Takadoum, N. Martin, R. Sanjines, F. Levy, Surf. Coat. Technol. 124 (2000) 210.
- [91] V. Pankov, M. Evstigneev, R.H. Prince, J. Appl. Phys. 2 (8) (2002) 4255– 4260.
- [92] J. S. Koehler, Phys. Rev. B 2 (1970) 547.
- [93] T. V. Boutos, R. Sanjines, A. Karimi, Surf. Coat. Technol. 188-189 (2004) 409.
- [94] G. Li, J. Lao, J. Tian, Z. Han, M. Gu, J. Appl. Phys. 95 (2004) 92.
- [95] M. Kato, T. Mori, L.H. Schwartz, Acta Metall. 28 (1980) 285.

Abstract

DC reactive magnetron co-sputtering was used for the deposition of Zr-Si-N thin films and a multilayers TiN/AlN.

Si content (C_{Si}) was varied by changing the power applied on the Si target, whereas that on Zr target was kept constant. Four series of samples have been deposited at various substrate temperatures: room temperature, 240 °C, 440 °C and 640 °C. The evolution of morphology, crystalline structure, grain size and lattice constant has been investigated by X-ray diffraction analyses. Nanohardness, stress and resistivity measurements provide complementary information, which validate the proposed 3-step model for the film formation of the Zr-Si-N system deposited by reactive magnetron cosputtering. For low Si content the Si atoms substitute the Zr atoms in the ZrN lattice. Above the solubility limit, a nanocomposite film containing ZrN:Si nanocrystallites and amorphous SiN_y is formed. Further increase of Si content results in a reduction of grain size (D), while the thickness of the SiN_y layer at the crystallite surface remains constant. The increasing amount of the SiN_y amorphous phase in the films is realized by increasing the surface to volume ratio of the crystallites. In this concentration range, the size of the crystallites in the Zr-Si-N films decreases according to the relationship $C_{Si} \sim 1/D$. With increasing the substrate temperature, the solubility limit of Si in ZrN decreases whereas the films' global nitration ($C_N / (C_{Si} + C_{Zr})$) increases. The concentration dependence of the electrical resistivity is interpreted in terms of the variation of the SiN_y layer thickness.

By controlling the thickness of individual layers (1-50 nm) and substrate bias ($V_b = -25$ V and $V_b = -100$ V) two series of samples were prepared. The films were characterized using X-ray diffraction (DRX), cross-sectional electron microscopy (MET) and nanoindentation. The measured hardness of multilayer films were found to be always higher than the rule of the mixture, but the magnitude of hardness enhancement was found to be dependent on the bilayer thickness and bias substrate. Decreasing progressively the layer thickness favors the alignment of (0002) basal plan of w-AlN on (111) plane of TiN, and results in the development of strong (111) texture, prerequisite for stabilization of c-AlN and formation of epitaxial coherent structures.

Keywords: Sputtering, Multilayers TiN/AlN, Nanocomposite, Zr-Si-N, Structural proprieties, Morphology, Electrical resistivity, Nanohardness.

Résumé

La pulvérisation magnétron réactive DC a été utilisée pour la déposition des films minces Zr-Si-N et des multicouches TiN/AlN.

La concentration de silicium (C_{Si}) dans le système Zr-Si-N a été variée en changeant la puissance appliquée sur la cible Si alors que celle de la cible Zr a été maintenue constante. Quatre séries d'échantillons sont déposés à différentes températures du substrat : température ambiante, 240 °C, 440 °C et 640 °C. L'évolution de la morphologie, structure cristalline, taille de grain et paramètre du réseau a été étudié par des analyses de diffraction des rayons X. La nanodureté, le stress et les mesures de la résistivité électrique fournissent des informations complémentaires, qui valident le modèle de trois étapes proposé pour la formation de film du système Zr-Si-N déposés par pulvérisation magnétron réactive DC. Pour des faibles concentrations Si les atomes Si substituent les atomes Zr dans le réseau ZrN. Au-dessus de la solubilité limite un film nanocomposite contenant des nanocomposites ZrN:Si et SiN_y amorphe se forme. L'augmentation de la concentration Si conduit à la réduction de la taille de grain (D), alors que l'épaisseur de la couche SiN_y à la surface des cristallites reste constante. L'augmentation de la quantité de la couche amorphe SiN_y dans les films est réalisée par augmentation du rapport surface au volume des cristallites. Dans ce domaine de concentration la taille des cristallites dans les films Zr-Si-N décroît suivant la relation $C_{Si} \sim 1/D$. Avec l'augmentation de la température du substrat, la solubilité limite décroît alors que la nitruration globale ($C_N / (C_{Si} + C_{Zr})$) augmente. La dépendance de la résistivité électrique de la concentration est interprétée par la variation de l'épaisseur de la couche SiN_y.

En contrôlant l'épaisseur de couche (1-50 nm) et le bias du substrat ($V_b = -25$ V et $V_b = -100$ V) deux séries de multicouches TiN/AlN ont été déposées à 400 °C. Les films sont caractérisés par DRX, MET et nanoindentation. Il est établi que la dureté des multicouches est toujours supérieure de la règle de mixture, mais la magnitude de l'accroissement de la dureté dépend de l'épaisseur de la bicouche et le bias du substrat. La diminution progressive de l'épaisseur de la couche favorise l'alignement du plan basal (0002) de w-AlN sur le plan (111) de TiN, et aboutit au développement d'une forte texture (111), essentiel pour la stabilisation de c-AlN et la formation des structures épitaxiales cohérentes.

Mots clés : Pulvérisation, Multicouches, TiN/AlN, Nanocomposite, Zr-Si-N, Propriétés structurales, Morphologie, Résistivité électrique, Nanodureté.