

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

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

N° d'ordre:

Série:

MEMOIRE

**PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER
SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

OPTION :

METALLURGIE

Intitulé :

**Synthèse et caractérisation de couches minces dures de
chrome et nitrures de chrome élaborées par PVD**

Par

Yacine BENLATRECHE

Soutenu le :

Devant le jury :

Président	:	M.S Aida	Pr	Université Mentouri Constantine
Rapporteur	:	L. Chekour	MC	Université Mentouri Constantine
Examineurs	:	N. Rouag	Pr	Université Mentouri Constantine
		R. Halimi	Pr	Université Mentouri Constantine
		M.H Kherredine	MC	Université Mentouri Constantine

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LMCI) de l'Université Mentouri de Constantine, dirigé par le Professeur R. Halimi à qui j'adresse mes remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de soutenance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mr Lounis CHEKOUR, Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine, et exprimer toute ma reconnaissance pour ses conseils, son aide, et la constance et la minutie avec lesquelles il a suivi et dirigé ce travail.

Je souhaite également exprimer ma gratitude au Professeur M. S. AIDA pour ses conseils et l'aide qu'il m'apportés, et d'avoir accepté la présidence du jury de soutenance.

Je remercie Melle N. ROUAG, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour avoir accepté d'être membre examinateur du jury.

Je remercie aussi, Mr H. KHERREDINE, Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.

J'exprime ma gratitude à Messieurs R. MAHAMDI, Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine (département d'électronique) et à A. MEFTEH, Professeur à l'Université de Skikda de m'avoir permis de réaliser des recuits, des mesures électriques et de profilométrie.

Ma reconnaissance va à Mr A. ZERIZER, Maître de Conférence à l'Université de Boumerdes, à Melle C. NOUVEAU, et à R. MARCHAL, Maître de Conférence et Professeur à l'ENSAM de Cluny pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de mon stage.

Je remercie également Mrs Nadir Attaf et Amor Benzagouta membres permanents du laboratoire LCMI, et tous les camarades étudiants en première et en deuxième Post-graduation pour leur soutien et l'aide qu'ils m'ont apportés tout le long de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I :	Généralité sur les matériaux utilisés et procédés de dépôt
---------------------	---

I.1 : Introduction.....	6
I.1.1 : Le Chrome.....	6
I.1.2 : Nitrure de chrome.....	7
I.2 : Procédés de dépôt.....	11
I.2.1 : Introduction.....	11
I.2.2 : La pulvérisation cathodique.....	12
I.2.2.1 : Historique.....	12
I.2.2.2 : Description générale.....	12
I.2.2.3 : Mécanisme de la pulvérisation cathodique.....	14
- Introduction.....	14
- Rendement de pulvérisation.....	14
- Mécanisme physique.....	15
I.2.2.4 : Procédé diode.....	16
- Procédé diode DC.....	16
- Procédé diode RF.....	17
I.2.2.5 : Procédé Magnétron.....	18

Chapitre II :	Procédures de dépôt et méthodes de caractérisation
----------------------	---

II.1 : Introduction.....	22
II.2 : Description des bâtis.....	25
II.2.1 : Bâti de pulvérisation RF.....	25
II.2.2 : Bâti de pulvérisation RF magnétron.....	26
II.3 : Procédure de dépôt.....	27
II.3.1 : Préparation des échantillons.....	27
II.3.1.1 : Nettoyage des substrats.....	27
II.3.1.2 : Nettoyage de la cible.....	28
II.3.1.3 : Prépulvérisation de la cible.....	28
II.3.2 : Dépôt de chrome.....	28
II.3.3 : Dépôt de nitrure de chrome.....	30
II.4 : Méthodes de caractérisation.....	31
II.4.1 : Diffraction des rayons X.....	31
II.4.1.1 : Introduction.....	31
II.4.1.2 : Profondeur de pénétration.....	33
II.4.1.3 : Diffraction rasante.....	34
II.4.1.4 : Détermination de la structure d'un matériau.....	35
II.4.1.5 : Détermination de la microdéformation.....	35
II.4.2 : Mesure de l'épaisseur par profilométrie.....	36
II.4.3 : Détermination des contraintes résiduelles.....	37
II.4.3.1 : Origine des contraintes résiduelles.....	37
II.4.3.2 : Mesure du rayon de courbure par interférométrie (Anneaux de Newton).....	39
II.4.4 : Microscope électronique à balayage.....	44
II.4.5 : Mesure de la résistivité électrique.....	45
II.4.5.1 : Rappel sur la méthode des quatre pointes.....	45
II.4.5.2 : L'appareillage.....	46

Chapitre III :**Résultats et interprétation**

III.1 : Couches de chrome.....	49
III.1.1 : Introduction.....	49
III.1.2 : Analyse EDS.....	50
III.1.3 : Analyse par fluorescence X.....	51
III.1.4 : Analyse DRX des films de chrome.....	51
III.1.5 : Effet de l'épaisseur sur les propriétés des films de chrome.....	52
III.1.5.1 : Effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles.....	53
III.1.5.2 : Effet de l'épaisseur sur la résistivité électrique.....	56
III.1.6 : Effet de la puissance R.F appliquée à la cible sur les propriétés des couches de chrome.....	57
III.1.6.1 : Effet de la puissance RF sur l'épaisseur des couches.....	58
III.1.6.2 : Effet de la puissance RF sur les contraintes résiduelles.....	59
III.1.6.3 : Effet de la puissance RF sur la résistivité électrique.....	60
III.1.7 : Conclusion.....	61
III.2 : La stabilité thermique des films CrN.....	62
III.2.1 : Introduction.....	62
III.2.2 : Composition (EDS) et état structural des films CrN.....	63
III.2.3 : Analyse DRX des films de nitrures de chrome recuits.....	65
III.2.4 : Variation de l'intensité relative des pics CrN(200), Cr ₂ N(111) et Cr ₂ O ₃ (104).....	67
III.2.5 : Relaxation des contraintes résiduelles.....	69
III.2.6 : Conclusion.....	71
Conclusion générale.....	72
Références.....	74

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction générale

Sous l'impulsion de l'avancée technologique les pièces métalliques telles que les outils de coupe, sont soumises à des sollicitations diverses de plus en plus sévères. Les phénomènes d'usure, par exemple, sont responsables de la diminution de la durée de vie des pièces des machines et des outils. Comme les processus de production sont de plus en plus automatisés et interdépendants, le recul de l'arête d'un outil provoqué par l'usure d'une pièce peut entraîner une perte de production importante et des coûts de réparation non négligeables. Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible.

Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie.

Une technique en développement, depuis quelques années, consiste à déposer par divers procédés une couche de quelques microns d'un matériau très dur sur un substrat dont les caractéristiques de dureté lui sont inférieures.

Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches superficielles appelées plus généralement couches minces. On citera entre autres, les métaux, les alliages, les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques (GaAg), et les polymères. Selon les techniques utilisées, l'épaisseur des couches peut varier de quelques monocouches à quelques millimètres.

Les applications de ces matériaux en couches minces intervient dans plusieurs domaines, tels que :

- La tribologie (outils de coupe),
- La prévention et la protection contre la corrosion,
- L'isolation thermique,
- L'optique,
- La microélectronique,
- La biotechnologie,
- Les cellules solaires,
- La décoration, etc.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont fréquemment utilisés en couches minces, pour leur réfractivité singulière et leurs remarquables propriétés mécaniques, comme :

- Une dureté superficielle importante,
- Une bonne adhérence couche - substrat,
- Une bonne résistance à l'abrasion et aux chocs,
- Un bon coefficient de frottement,
- Une bonne résistance à la corrosion.

Divers procédés permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou de multicouches. On peut noter les quelques techniques suivantes :

- CVD (Dépôt Chimiques en phase Vapeur),
- PCVD (Dépôt Chimiques en phase Vapeur Assisté par Plasma),
- PVD (Dépôts Physiques en phase Vapeur) : évaporation, pulvérisation cathodique, dépôt assisté par faisceau d'ions, Ion Plating, dépôt par clusters ionisés, procédés par arcs.

Le but général de ce travail rentre dans le cadre de l'étude des couches minces de nitrures de chrome déposées par PVD pour apporter une amélioration de la qualité et de la durée de vie des outils de coupe utilisés dans la transformation du bois.

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

Ce mémoire est organisé comme suit :

Dans le premier chapitre on rappellera quelques généralités sur les matériaux utilisés. Le principe de la méthode de dépôt par pulvérisation cathodique y sera détaillé.

Dans le deuxième chapitre on décrira les bâtis de dépôts utilisés :

- Pulvérisation RF, pour les films de chrome
- Pulvérisation RF magnétron, pour les films de nitrures de chrome.

Nous présenterons ensuite le protocole de préparation des échantillons et le détail des conditions de dépôt. On citera enfin, les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

On terminera enfin, ce mémoire, par une conclusion générale et les perspectives envisagées suite à cette étude.

CHAPITRE PREMIER

Matériaux utilisés, procédés de dépôt

I.1. Introduction

Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces de pièces résistant à l'usure. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux de transition (Cr, Mo, Ti), les nitrures et les carbures qui en découlent par dopage à l'azote ou au carbone. Plus de 30% des outils de coupe de l'industrie automobile sont revêtus de 4 à 8 μm de TiC. La durée de vie des pièces ainsi traitées, peut être augmentée d'un facteur 3 à 10. Le carbure de tungstène (WC), les oxydes de chrome (Cr_2O_3) et d'aluminium (Al_2O_3) sont principalement employés pour améliorer la résistance au frottement des pièces en contact. Les alliages à base de chrome, de molybdène ou de nickel servent à protéger les surfaces contre la corrosion. Les nitrures de chrome ont été introduits pour améliorer les performances des revêtements de chrome qui se distinguent par leur résistance à la corrosion, et leurs bonnes propriétés tribologiques.

I.1.1. Le Chrome

Le chrome (Tableau.I.1) a été découvert par **Louis Nicolas Vauquelin** (France) en 1797. Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24, son étymologie vient du grec « chroma » signifiant couleur, car les composés du chrome sont différemment colorés. Le chrome fait partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, de couleur gris-acier-argentée. Il résiste à la corrosion et au ternissement.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant, le chrome est utilisé en métallurgie :

- Comme constituant d'alliage (acier inoxydable),
- Dans le plaquage au chrome,
- Et dans l'aluminium anodisé.

Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre (lunetterie). Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures.

Propriétés du chrome		
Propriétés générales	Nom, Symbole, Numéro	Chrome, Cr, 24
	Série chimique	Métal de transition
	Groupe, Période, Bloc	6, 4, d
	Masse volumique	7140 kg/m ³
Propriétés atomiques	Masse atomique	51,9961 u
	Rayon atomique (calc)	140 (166) pm
	Configuration électronique	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Propriétés physiques	Température de fusion	2130 °K
	Température de vaporisation	2945 °K
	Densité	7.19g.cm ⁻³ (293 °K)
	Résistivité électrique	12,9 μΩcm
	Conductibilité thermique	93,7 Wm ⁻¹ K ⁻¹

Tableau. I.1 - Propriétés du matériau chrome [1].

I.1.2. Nitrures de chrome

Les nitrures de métaux de transition (Ti, Zr, et Hf) ont été particulièrement étudiés et extensivement utilisés. Leur domaine d'application s'étend des films de protection contre l'usure des outils de coupe et de formage jusqu'aux films optiques pour la décoration (couleur attrayante) et les cellules solaires. Ils sont également utilisés comme barrière de diffusion dans les circuits intégrés.

Les nitrures sont hautement réfractaires entre 1900 à 3000 °C, très durs et présentent une excellente résistance à l'abrasion. Leur résistivité électrique peut être comprise entre celle du nitrure de titane à celle du nitrure de bore.

Les nitrures des métaux de groupe VIA forment les nitrures de stœchiométrie M₂N et MN. Le système Cr-N (Fig.I.1) a été étudié et connu depuis plusieurs années [2,3]. Il comporte deux composés :

- Le CrN qui cristallise en un réseau cubique à faces centrées (cfc, type NaCl). Son paramètre de maille est $a = 4,149 \text{ \AA}$,
- Le Cr₂N, qui cristallise dans une structure hexagonale avec des paramètres de maille $a = 4,759 \text{ \AA}$, et $c = 4,438 \text{ \AA}$ [4].

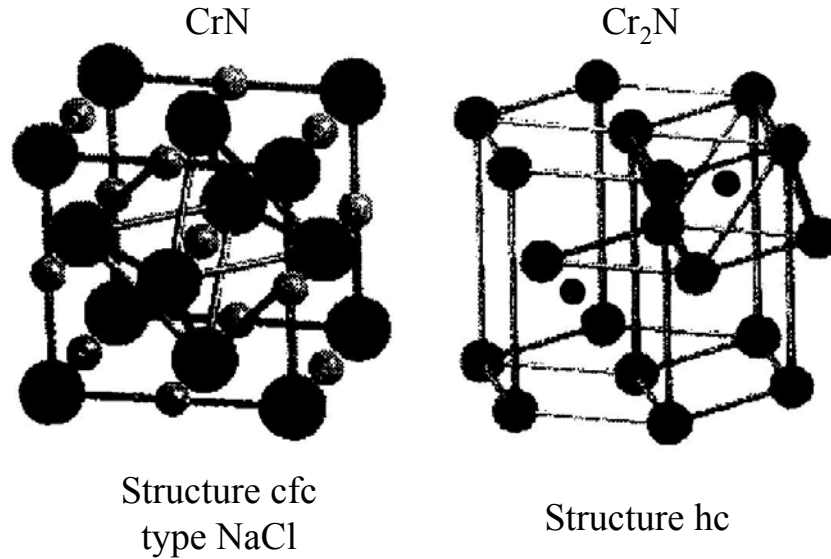


Fig. I.1 - Structure de CrN et Cr₂N.

Le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la température et du pourcentage d'azote est représenté sur la figure I.2.

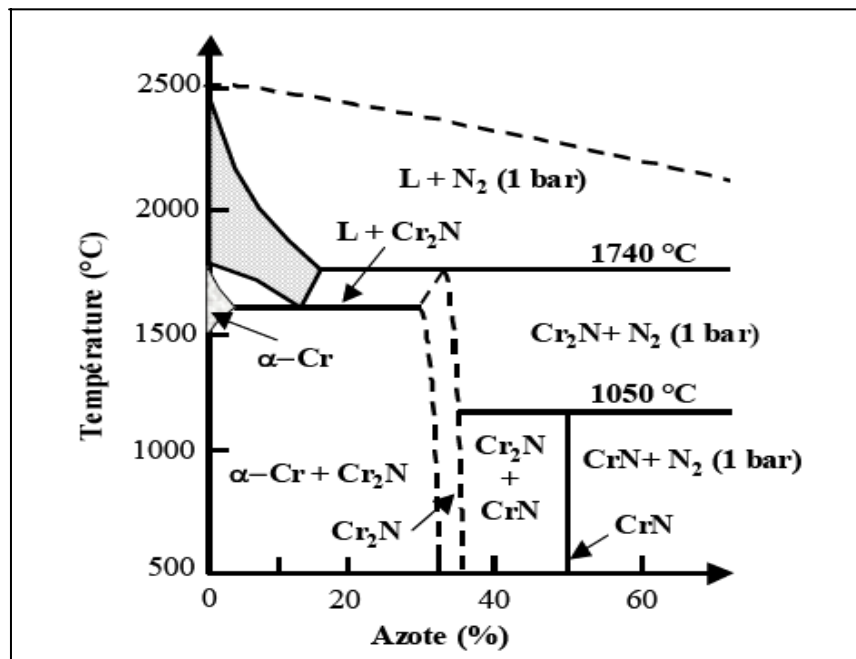


Fig. I.2 - Diagramme de phases du système Cr-N en fonction du pourcentage d'azote et de la température [5].

En consultant ce diagramme, on constate que le système Cr-N présente trois grandes zones : la première contient un mélange des phases Cr et Cr₂N. Le domaine de stabilité de Cr₂N dépend de la température et la concentration en azote varie de 30 à 33,3%. La structure hexagonale du nitrure de chrome est stable lorsque la température est supérieure à 1500 °C. Par contre le domaine d'homogénéité du CrN pur est très petit et la concentration en azote varie de 49,5 à 50%. La structure cubique CrN disparaît à 1050 °C. Chiba *et al.* [6] ont déterminé le diagramme de phase du système Cr-N en fonction de la pression partielle d'azote et de la tension appliquée au substrat.

La synthèse du CrN stoechiométrique nécessite deux à trois fois plus d'azote que celle du TiN stoechiométrique qui peut être synthétisé dans un domaine de pression partielle d'azote beaucoup plus large [7].

Le nitrure de chrome (Tableau.I.2) présente une très bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 700 °C, il présente également un coefficient de frottement plus faible que celui de TiN [8-10]. Su *et al.* [11] ont montré que le CrN était plus résistant à l'usure que TiN et TiCN. D'autre part, grâce à des contraintes internes faibles, on peut déposer des couches de CrN jusqu'à 50 µm d'épaisseur [12], ce qui n'est pas possible avec le TiN. Enfin, le taux de pulvérisation du chrome comparé à celui du titane permet d'avoir des vitesses de dépôt 2 fois plus importantes, ce qui présente un avantage technologique certain.

Les films de CrN tendent de plus en plus à remplacer les films de TiN notamment lorsqu'une très bonne résistance à la corrosion, une bonne stabilité à haute température ainsi que des couches épaisses sont nécessaires. Le dépôt de nitrure de chrome représente également une alternative au dépôt électrochimique de chrome VI qui est un produit cancérigène et dont l'utilisation est coûteuse à cause du traitement nécessaire des déchets [13]. En Europe, le chrome hexagonal sera prohibé définitivement à partir de 2007.

Propriétés		Cr ₂ N	CrN
Structure cristalline		Hexagonale	c.f.c (NaCl)
Paramètres de maille	a (nm)	0,2752 - 0,2775	0,4130 - 0,4150
	c (nm)	0,4448 - 0,4483	
Microdureté Vickers (HV _{0.05})		1570 - 2100	1100 - 1800
Température de décomposition (°C)		1500 - 1650	1083 - 1500
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)		9,41 (20 - 1100°C)	2,3 (20 – 800 °C) 7,5 (850 – 1040 °C)
Densité (g/cm ³)		6,54	6,18
Module d'Young (GPa)		–	255
Contraintes (GPa)		-1, 5/-2	+0,1/-2,5
Stabilité à l'oxydation		–	700 °C
Coefficient de frottement 100Cr ₆ , S ₄₅ C		–	0,5 - 0,57 0,9 (TiN : 1,13)
Charge critique L _{c2} (N), WC, 100CrB, acier rapide		40, 30, 40-50	27 - 40, 57, 70
couleur		–	gris - argent - brun

Tableau. I.2 - Propriétés physiques et mécaniques du Cr_xN_y cubique et hexagonale [14].

Nous observons à partir du tableau ci-dessous que les couches de Cr₂N sont plus dures que celles de CrN. En effet, vu que le domaine d'existence (Fig.I.2) de la phase Cr₂N est étroit, celle-ci coexiste avec le chrome pur se trouvant être de structure cubique, ce qui engendre des grains de petites tailles et donc des couches plus denses [15].

On peut également noter la faible température de décomposition, ainsi que la variation importante du coefficient d'expansion thermique de la phase cubique, lorsque la gamme de température passe de 20 – 800 °C à 850 – 1040 °C. Par ailleurs, les couches de nitrures de chrome ont de bonnes propriétés tribologiques et notamment un coefficient de frottement plus faible que celui du nitrure de titane et présentent aussi une bonne adhérence surtout sur acier.

I.2. Procédés de dépôt

I.2.1. Introduction

Ces dernières années ont vu un développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la micro-électronique et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations techniques. Parmi ces techniques on citera celles utilisant les produits en phase vapeur pour réaliser des films minces ; elles peuvent être classées en deux groupes.

Le premier groupe englobe les méthodes qui sont basées sur des réactions chimiques où l'on trouve les dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD). C'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité variés tels que l'électronique, l'aéronautique, la décoration, etc. L'inconvénient le plus important qui limite la diffusion des techniques CVD dans l'industrie est la température élevée ($> 800\text{ °C}$) nécessaire pour la décomposition thermique des précurseurs (par ex : halogénures gazeux) utilisés pour réaliser les dépôts. D'autre part, ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques et/ou explosifs. La croissance de films se faisant dans une atmosphère réactive, le substrat ou l'équipement peut être attaqué et subir des dommages.

Le second groupe englobe les techniques de dépôts physiques qui se basent soit sur un processus d'évaporation thermique, soit sur un processus d'éjection de matière par pulvérisation. Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) sont parmi les applications les plus utilisées [16] par rapport aux autres techniques comme les dépôts CVD qui nécessitent des températures élevées (800 °C) [17].

Parmi les techniques PVD les plus utilisées pour la fabrication des films métalliques minces, on trouve la pulvérisation cathodique.

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de

couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt. Mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout les matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatiles posent souvent des problèmes de déficience, conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

La pulvérisation cathodique connaît un grand succès dans le domaine de l'élaboration des métaux et des diélectriques. Elle a donné lieu à de nombreuses publications [18].

I.2.2. La pulvérisation cathodique

I.2.2.1. Historique

C'est en 1852 que **Grove**, et plus tard **Plucker** montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces.

I.2.2.2. Description générale

La pulvérisation est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de pulvérisation cathodique est présenté sur la figure I.3.

Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte sous vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à revêtir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas l'anode sert de porte-substrats. Elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

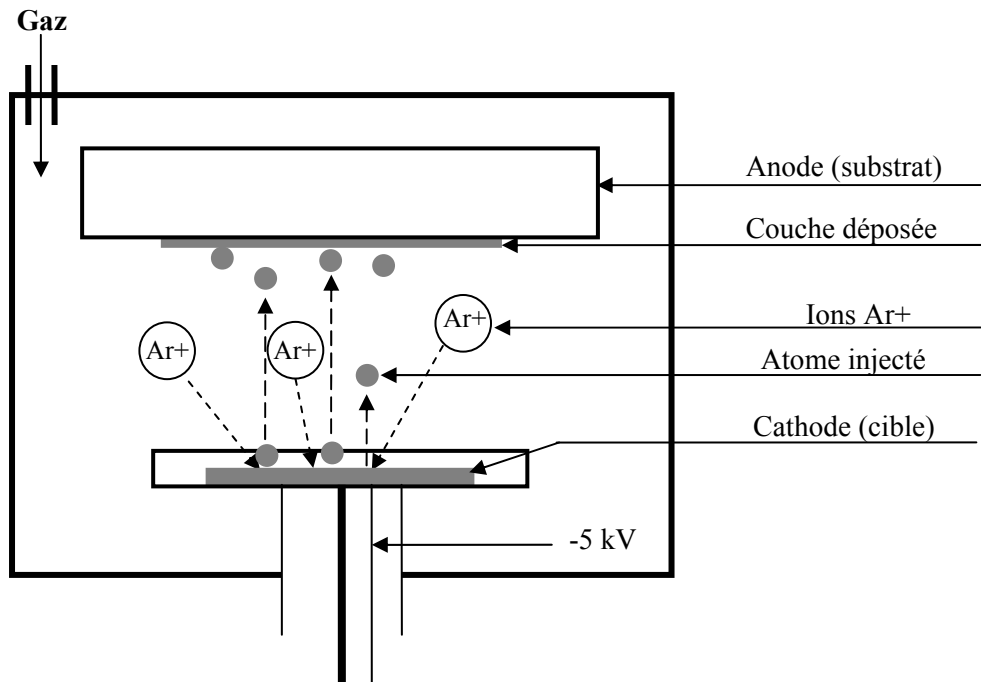


Fig. I.3 - Principe de la pulvérisation cathodique.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 et 10^2 Pa, le champ électrique crée entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel qui devient conducteur, il contient alors des :

- électrons, qui sont attirés par l'anode,
- ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible. Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

I.2.2.3. Mécanisme de la pulvérisation cathodique

a - Introduction

Plusieurs hypothèses ont été avancées quant au mécanisme de la pulvérisation cathodique. Aucune n'étant totalement acceptable, mais on peut toutefois se baser sur la théorie des moments de **Whener** pour avancer les constats suivants :

- Le taux de pulvérisation cathodique dépend de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement ;
- Il existe un seuil d'énergie au-dessous duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas ;
- Les atomes libérés par les mécanismes de pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide ;
- Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique ;
- Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin.

Le processus de pulvérisation peut donc être quantifié en terme de rendement de pulvérisation.

b - Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S est le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement va dépendre de :

- la nature de la cible (matériau, état de surface) ;
- la nature des ions incidents (gaz rares de masse plus ou moins élevée, ou gaz réactifs) ;
- l'énergie des ions incidents ;
- l'angle d'incidence.

Cette notion de rendement est extrêmement importante car elle permet de prévoir les vitesses de dépôt que l'on obtiendra pour un matériau cible donné.

c - Mécanisme physique

L'éjection d'atomes est un effet purement mécanique. Elle est due aux chocs des ions sur le matériau que l'on veut déposer. Il se produit une espèce de sablage atomique. On communique aux atomes du matériau une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement de l'ion incident attiré par la cible. Ce phénomène à l'échelle atomique, est comparable au choc entre deux boules de billard, l'une est l'ion incident bombardant le matériau, l'autre l'un des atomes du solide que l'ion va rencontrer. Cet atome va communiquer sa quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche, jusqu'à éjecter les atomes de surface.

Ce mécanisme entraîne trois caractéristiques importantes :

- Le processus étant purement mécanique. La source de dépôt reste froide, on peut donc la monter dans toutes les positions, ou lui donner une forme adaptée à celle du substrat. Dans la pratique, la cible s'échauffe du fait du bombardement ionique, ce qui nécessite son refroidissement car une forte proportion de l'énergie des ions se transforme en chaleur.
- Le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments, se pulvérise mieux qu'un corps simple.
- L'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10 eV ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieure à 10000 °C. Une quantité non négligeable d'atomes expulsés avec des énergies supérieures à 10 eV. Ils sont donc capables de pulvériser le substrat ou la couche pendant le dépôt. Cette propriété donne aux couches une meilleure adhérence au substrat que les couches vaporisées.

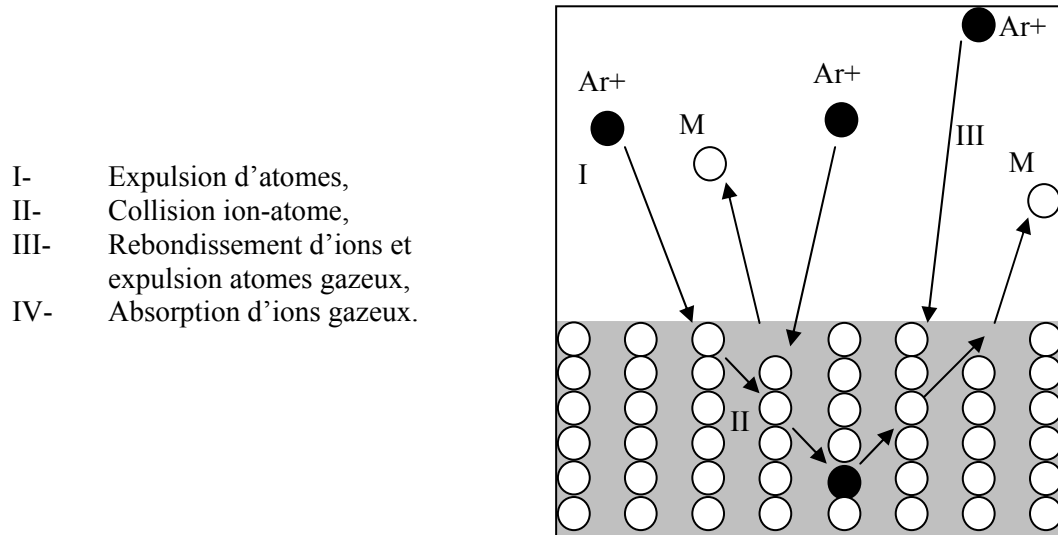


Fig. I.4 - Mécanisme de la pulvérisation.

I.2.2.4. Procédé diode

Le plasma est créé par décharge électrique dans un gaz rare tel que l'argon, maintenu à une pression pouvant aller de $1,3 \cdot 10^2$ à $0,13$ Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse. La tension appliquée est de l'ordre de -1 à -5 kV.

a - Procédé diode DC

C'est la technique (Fig.I.5) la plus simple. La cible est polarisée négativement par un courant continu direct. La chambre, reliée à la terre, joue le rôle d'anode. Ce qui génère une décharge électrique dans le gaz et des ions à forte énergie cinétique nécessaires à la pulvérisation.

Pour ce procédé DC, la tension d'attraction des ions est continue ce qui ne permet pas de pulvériser des matériaux isolants. Le procédé diode DC fonctionne entre $66,7$ et $1,3$ Pa.

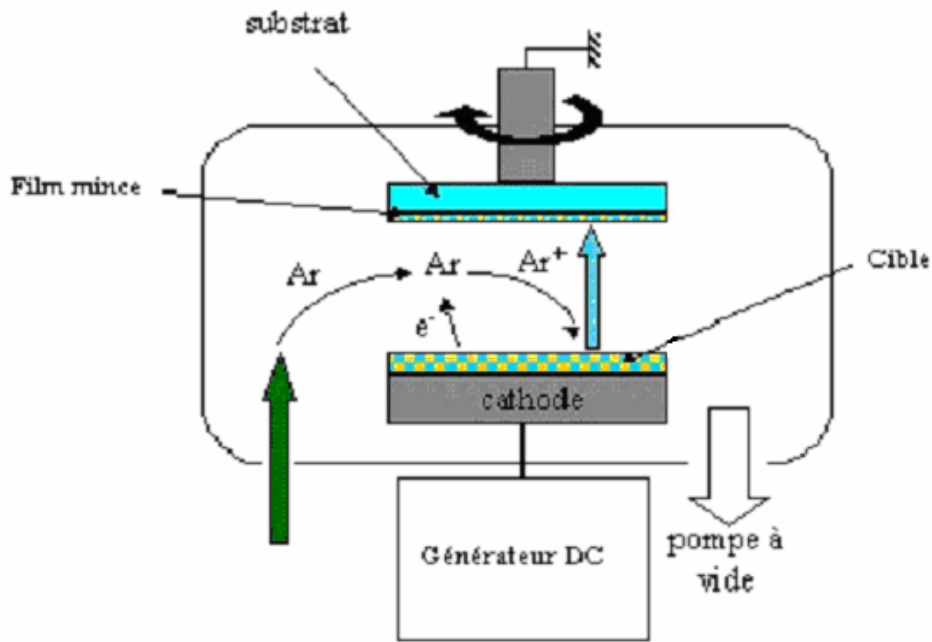


Fig. I.5 - La pulvérisation Diode DC.

b - Procédé RF

En pulvérisation DC (Fig.I.5), il est impossible de pulvériser des matériaux non conducteurs qui ne permettent pas l'écoulement des charges ioniques. Pour tourner cette difficulté, on utilise une tension de polarisation alternative. Pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulées sur la cible (Fig.I.6).

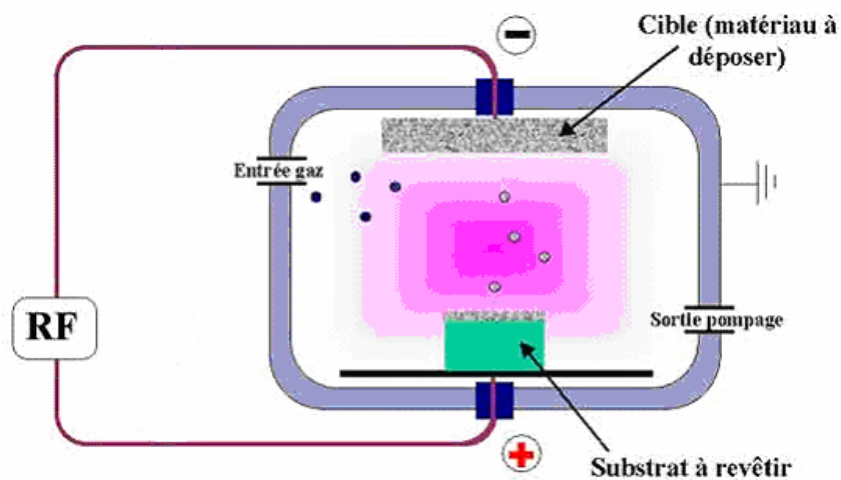


Fig. I.6 - La pulvérisation RF.

A haute fréquence (généralement 13,6 MHz), les ions qui ont une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'autopolarisation) alors que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel RF d'une électrode à l'autre. A l'application de la tension RF à la cathode, une tension d'autopolarisation négative se crée à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. Les électrons du plasma RF sont plus énergétiques et augmentent le taux d'ionisation. Ainsi, outre le fait de permettre de pulvériser des matériaux isolants, la pulvérisation RF augmente légèrement la vitesse de dépôt et permet de travailler à plus faible pression par rapport à la pulvérisation DC.

Le procédé diode RF fonctionne entre 66.7 et 0.13 Pa. La fréquence utilisée est 13.56 ou 27.12 MHz.

I.2.2.5. Procédé magnétron

La pulvérisation magnétron est la méthode la plus utilisée au niveau industriel car elle permet d'obtenir des vitesses de pulvérisation importantes, une meilleure uniformité des dépôts et une bonne reproductibilité.

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [19].

L'effet magnétron consiste en une décharge diode DC ou RF, entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement de la cathode pour être capturés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique \vec{E} un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci (Fig.I.7), les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes du champ magnétique, augmentant considérablement la probabilité d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

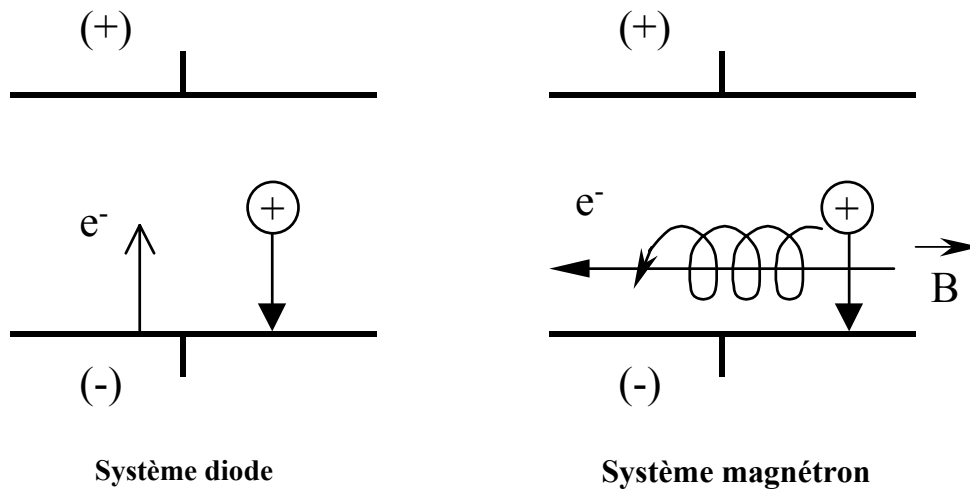


Fig. I.7 - Trajectoires électroniques dans les systèmes diode et magnétron

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode, est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte.

Il en résulte :

- Une augmentation de la vitesse de dépôt,
- Un abaissement de la pression de maintien du plasma.

Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes installées en vis-à-vis. Ainsi, un système magnétron constitué de deux cathodes (une cible de titane et de chrome, par exemple) permet de réaliser aisément des multicouches de composés biphasés (ex : TiN/CrN). Ce système est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent également la synthèse de superlattices (ou super-réseaux) nécessitant d'une part, la présence de plusieurs cathodes mais aussi une période de couches très faible (2 à 3 nm). L'emploi de composés triphasés, comme TiAlN, que l'on retrouve dans les multicouches est également facilité grâce à ces techniques.

Par exemple, contrairement à un magnétron équilibré, on a des lignes champs vers le porte-substrats d'où la formation d'ions près de celui-ci, grâce aux électrons arrivant sur celles-ci. Ceci permet d'augmenter le flux d'ions. Les magnétrons à cathode rotative cylindrique ont une durée de vie, et donc d'utilisation, supérieures à celle des cathodes planes.

Des recherches ont également été faites afin d'améliorer ces cathodes planes et d'augmenter leur durée de vie [20]. Le procédé Cyclomag a été développé afin de permettre le mouvement des aimants d'une cathode plane magnétron équilibré ou déséquilibré. Ainsi grâce à ce procédé, la durée de vie d'une cathode plane est doublée voir même triplée.

La pulvérisation magnétron permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus élevées que la pulvérisation triode. Cette vitesse dépend de plusieurs paramètres :

- le matériau pulvérisé, selon son rendement de pulvérisation,
- le gaz de décharge utilisé : plus la masse moléculaire du gaz est élevée, plus l'effet de pulvérisation est grand,
- la distance cible/substrat,
- la pression : la vitesse de dépôt décroît lorsque la pression augmente (ceci est dû au libre parcours moyen).
- la densité de puissance électrique appliquée à la cible.

Par ailleurs, pour un même volume de la chambre de pulvérisation, la pression de travail étant plus faible en pulvérisation magnétron, cela permet de consommer beaucoup moins de gaz.

DEUXIEME CHAPITRE

Procédures de dépôt, Techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Lors des dernières décennies, les revêtements durs en couches minces déposés par méthodes CVD puis un peu plus tard par méthodes PVD n'ont cessé d'être introduits dans de nombreux secteurs industriels tels que : l'outillage pour l'usinage et dans d'autres secteurs métallurgiques afin de palier aux problèmes d'usure et de dégradation de surface des composants métalliques.

Dans le début des années 1970 les premiers revêtements CVD étaient appliqués aux outils de coupe. Ces revêtements étaient tous à base de titane [21]. Mais comme l'élaboration de ces revêtements nécessite l'utilisation de hautes températures [21, 22], il s'est avéré que les techniques de dépôts physiques assistés par plasma (PVD) leur sont préférables. Surtout pour l'application de revêtements réfractaires sur aciers. Employant de faibles températures (200-400°C) lors du dépôt, ils permettent d'éviter la dégradation des propriétés mécaniques de surface et par la même, ils minimisent les problèmes dus à des contraintes thermiques d'expansion entre le substrat et le dépôt [23].

Le premier revêtement PVD a été introduit au milieu des années quatre-vingts. Depuis, des progrès ont été amenés aux méthodes de dépôts PVD qui ont permis l'obtention de nouveaux matériaux avec des propriétés propres jusque-là jamais atteintes par les méthodes CVD conventionnelles [21].

Les avantages des couches minces élaborées par ces méthodes incluent une haute résistance à l'usure, une bonne ténacité, une stabilité chimique et thermique ainsi qu'un faible coefficient de frottement [24, 25].

Les nitrures des métaux de transition tels que TiN, CrN, HfN, ZrN, NbN, etc., forment une gamme très étendue de matériaux possédant des propriétés physiques intéressantes, grâce auxquelles ils sont très utilisés dans de nombreuses applications industrielles. Ces revêtements durs présentent une haute dureté mécanique combinée à une bonne stabilité thermique et chimique.

Le TiN et CrN sont respectivement le premier et le second revêtement les plus utilisés dans les applications industrielles [26]. Le nitrure de chrome est largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles où il est nécessaire d'avoir un revêtement qui possède une bonne protection contre l'usure adhésive et la corrosion. Généralement ce matériau est employé pour revêtir les moules pour l'injection des plastiques et les matrices pour le formage des métaux [26]. De récentes études indiquent que le CrN possède une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité [27]. Bien que ce revêtement présente une dureté inférieure à la majorité des revêtements durs, Rodriguez et al [26] ont montré que le CrN comparé à TiCN, TiN, ZrN ou à AlTiN possède la vitesse d'usure la plus faible lors de tests effectués par Calowar avec une bille en acier (100Cr6).

Ces dernières années le nitrure de chrome attire de plus en plus l'attention des chercheurs pour son application contre l'usure et la corrosion des outils de coupe. On trouve aujourd'hui sur le marché des outils revêtus CrN [28].

Sur la base des composés binaires tels que le TiN et le TiC, plusieurs stratégies ont été adoptées pour améliorer et adapter les revêtements durs pour des problèmes tribologiques spécifiques. Une des approches qui a été adoptée est la synthèse de revêtements multi-composés, en ajoutant des éléments métalliques ou non aux composés binaires [25]. Les effets dominants, dans les systèmes à plusieurs composantes, sont principalement la :

- Formation d'une structure multi-phases qui induit une meilleure stabilité thermique et mécanique,
- Précipitation de phases durcissantes,
- La formation d'une couche externe, généralement de protection contre l'oxydation, qui résulte d'une réaction secondaire.

Ainsi l'augmentation du nombre de composants dans le revêtement conduit à l'obtention d'une microstructure plus fine et une taille de grains plus faible (bonne résilience et grande élasticité). Mais on assiste aussi à l'absence d'une interface discrète, à de faibles contraintes internes et à une grande résistance à la corrosion [22].

Les premiers revêtements multi-composés qui ont montré de bonnes propriétés sont le TiCN et le TiAlN, généralement utilisés en usinage grande vitesse [25,26]. Le TiCN est approprié pour réduire l'usure abrasive des arêtes de coupe des outils [26].

Des mesures de nano-indentation montrent que le CrWN et le CrNbN possèdent des valeurs de dureté, respectivement, de 27 *GPa* et 24.5 *GPa* [27].

Des tests de dureté Knoop montrent que le CrAlN est plus dur que CrN et CrVN. Cependant, le CrVN semble montrer le plus faible coefficient de frottement et le plus faible volume d'usure comparé aux autres revêtements [28].

Lors du formage de l'aluminium semi-solide, des mécanismes d'usure complexes dus essentiellement au phénomène d'accrochage de l'aluminium sur la paroi des moules ont lieu.

En utilisant la méthode de mesure de l'angle de contact, il s'avère que le CrAlN est un revêtement qui améliore la résistance à l'usure des moules. Une comparaison entre les propriétés des revêtements CrC, CrN et CrAlN montre que CrAlN qui est le plus souhaitable pour cette application [29].

M. Brzuela et al. [30] ont montré que les films de CrAlN déposés par la technique « reactive magnétron sputtering » ont une bonne adhésion, une dureté élevée (> 35 *GPa*), un coefficient de friction plus petit que celui de CrN (0.4 - 0.6). De plus le CrAlN présente une plus grande stabilité thermique que CrN.

Xing-Zhao et X. T. Zeng [31] ont étudié l'influence de pourcentage d'Al sur les propriétés tribologiques des couches de CrAlN déposées par pulvérisation magnétron. Ces chercheurs ont montré que l'addition d'Al améliore la cristallisation et la dureté des couches de CrN. La dureté et le module de Young sont respectivement égaux à 30 *GPa* et 270 *GPa*. Valeurs observées pour un rapport de Al/Cr = 0.4 - 0.5. La résistance d'usure des couches de CrAlN est six fois plus grande que celle de CrN pur, déposés dans les mêmes conditions.

II.2. Description des bâtis

II.2.1. Bâti de pulvérisation Rf

Le dispositif expérimental utilisé, pour la synthèse des couches minces de chrome est de type ALCATEL SM 601. Il est composé de quatre parties principales :

- Une chambre ou enceinte de dépôt,
- Un système de pompage connecté à la chambre de dépôt composé d'une pompe primaire à palettes permettant d'atteindre un vide de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ ($1,3 \text{ Pa}$). Elle est reliée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Cette dernière assure un vide secondaire très poussé, qui peut atteindre $1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ ($1,3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$).
- Un Générateur Rf.
- Un système de commande.

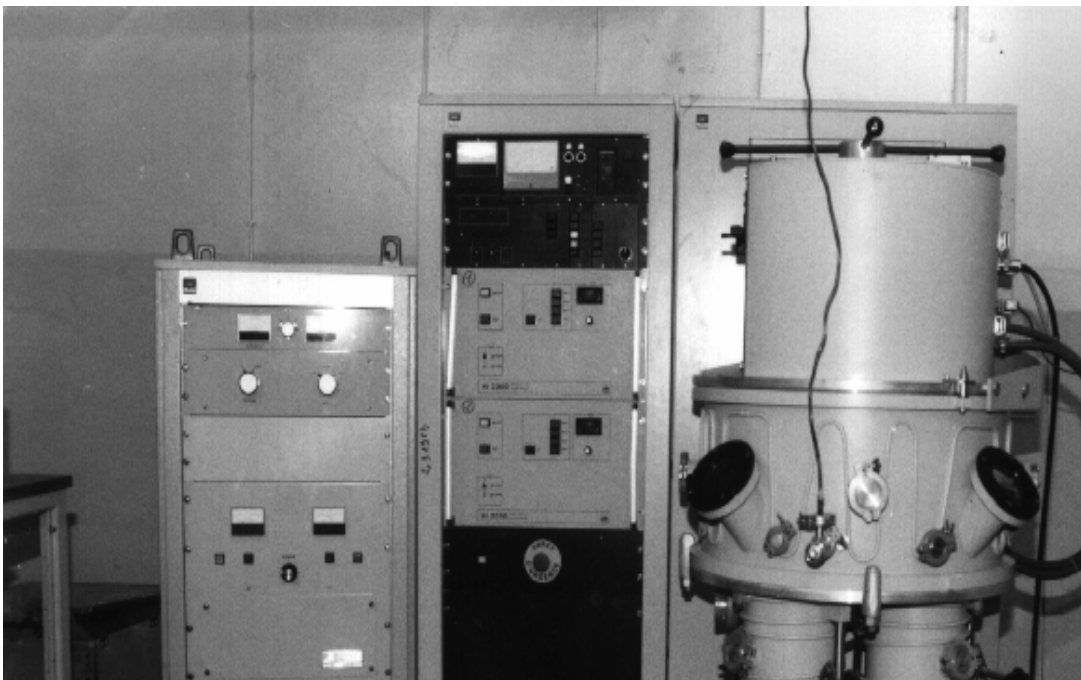


Fig. II.1 - Dispositif de pulvérisation Rf.

L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode plane circulaire munie d'une cible de chrome pure à 99,99% et de 15cm de diamètre. Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-substrats horizontal situé à une distance de 5cm de la cible. La décharge électrique est

obtenue à l'aide d'un générateur Rf 13,56MHz (0-1100W). La puissance réfléchiée par la cible et le porte-substrats lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance. De l'argon pur est utilisé pour le nettoyage des substrats et de la cible et lors de dépôt de chrome.

II.2.2. Bâti de pulvérisation Rf magnétron

Le système de pulvérisation magnétron (NORDIKO type 3500) que nous avons utilisé est représenté sur la figure suivante.

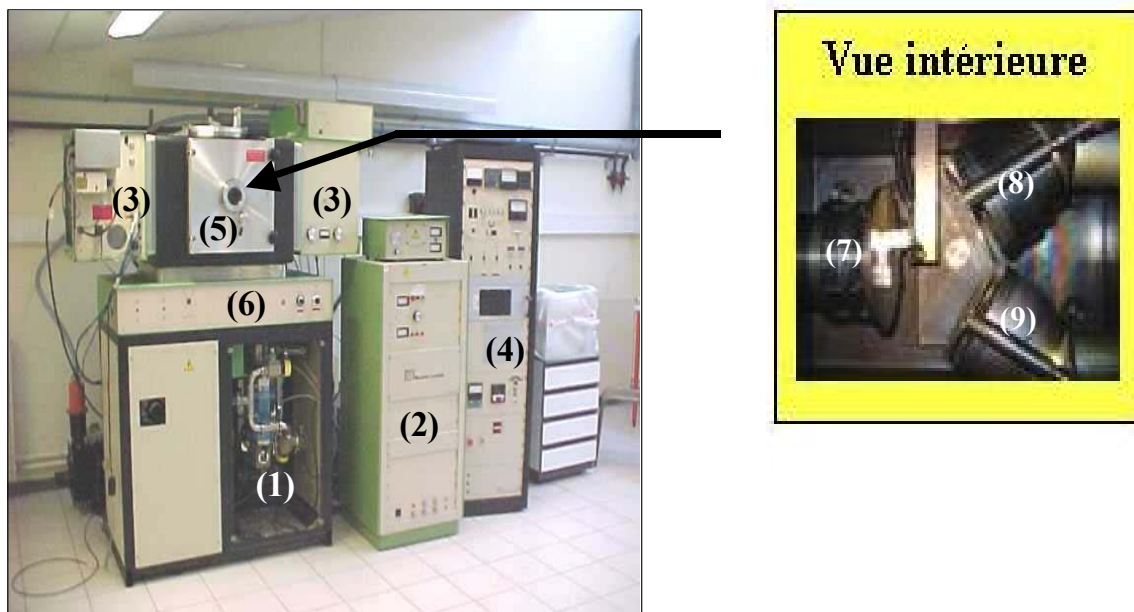


Fig. II.2 - Le dispositif de pulvérisation Rf magnétron.

Le pompage de l'enceinte est automatisé et le contrôle de la pression se fait à l'aide d'une jauge Penning. Le vide primaire $10^{-2}mbar$ (1Pa) est assuré par une pompe à palettes. Une pompe cryogénique (1) permet de réaliser un vide résiduelle de l'ordre de $10^{-7}mbar$ ($10^{-5}Pa$) : il s'agit d'une enceinte contenant des surface refroidies à des températures très basses sur lesquelles se condensent les gaz et vapeurs à pomper.

L'enceinte de dépôt (5) est constituée de deux cathodes magnétron planes circulaires munie de deux cibles l'une est l'alliage de chrome aluminium (8) et l'autre de chrome (9). Les dépôts réalisés l'ont été sur un porte-substrats vertical (7). La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur Rf. 13,6 MHz (0-1250W) (2). La puissance réfléchiée par la cible et le porte-substrats lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance (3) de sorte à

être au maximum égale à 10% de la puissance appliquée. La tension d'autopolarisation du substrat et de la cible est également déterminée lors des étapes de nettoyage et de dépôt. Un système de débitmètres massique permet de contrôler l'atmosphère gazeuse de l'enceinte (4).

II.3. Procédure de dépôt

Dans notre travail nous avons réalisé deux types de dépôts en utilisant les deux bâtis :

- Dépôts de chrome par pulvérisation Rf en utilisant le procédé ALCATEL SM 601 (Fig.II.1), du laboratoire des couches minces et interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine.
- Dépôts de nitrure de chrome par pulvérisation Rf magnétron en utilisant le procédé NORDIKO type 3500 (Fig.II.2), du laboratoire (La.Bo.Ma.P.) de l'école National Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny.

Pour notre étude nous avons utilisé des substrats de silicium monocristalin (100), de 1cm^2 d'aire et de $350\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Avant dépôt, il est nécessaire de procéder à la préparation de la surface des échantillons et ce, quelle que soit la technique utilisée. Les procédures décrites ci-dessous, consistent à nettoyer chimiquement les substrats avant leur chargement dans l'enceinte, puis à bombarder les substrats et la cible respectivement sous plasma avec les ions d'argon.

II.3.1. Préparation des échantillons

II.3.1.1. Nettoyage des substrats

Ce nettoyage se fait en deux étapes :

- *Nettoyage chimique* qui permet d'éliminer les contaminations organiques telles que les résines, les graisses, les hydrocarbures, et les oxydes qui se trouvent sur la surface du substrat,

- *Nettoyage ionique* (Etching) qui consiste à bombarder le substrat par des ions d'argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats.

II.3.1.2. Nettoyage de la cible

Le nettoyage de la cible par bombardement ionique (argon), permet d'enlever les couches nitrurées (dans le cas des dépôts de nitrures de chrome) formées lors du dernier dépôt, ainsi que les oxydes formés lors de l'ouverture de l'enceinte.

II.3.1.3. Prépulvérisation de la cible

L'opération de prépulvérisation consiste à mettre la cible sous les conditions de dépôt pendant un temps de 5 à 10mn. La cible, après nettoyage ionique, n'est pas nitrurée. Il existe donc un état transitoire pendant lequel la pulvérisation est effectuée et du chrome est déposé sans apport en azote. Comme certains des dépôts ont des durées de l'ordre de 5 à 10mn, cet état transitoire introduit une erreur qui peut être non négligeable au niveau du calcul des vitesses de dépôt. Il est donc nécessaire de nitrurer la cible avant le début du dépôt. Le tableau suivant résume les conditions de prépulvérisation de la cible.

II.3.2. Dépôt de chrome

Deux séries de dépôts de chrome ont été élaborées dans un plasma d'argon sous différentes conditions de dépôt. Dans la première, on fait varier le temps de dépôt, puis la puissance appliquée à la cible, dans la seconde.

Les substrats de silicium ont subi à un nettoyage chimique et ionique avant dépôt.

■ Nettoyage chimique

- Bain de Hf dans un bécher en téflon pendant 10mn.
- Traitement ultrasonique à l'eau distillée pendant 15mn.
- Rinçage et séchage.

■ Nettoyage ionique (Etching)

P_{Ar} (mbar)	Polarisation du substrat (V)	Puissance (W)	Puissance réfléchie (W)	Temps de nettoyage (mn)
$9 \cdot 10^{-2}$	120	160	60	10

Tableau II.1 - Les conditions de nettoyage du substrat (Etching).

■ Nettoyage de la cible

Pour effectuer le nettoyage, on fixe les conditions de nettoyage (tension, puissance, pression d'argon, etc.) et lorsque tous les paramètres sont stables, on peut enlever le cache de la cible et affiner les réglages des paramètres, car le mouvement du cache modifie l'intensité de la cible.

Les conditions de nettoyage, sont résumées dans le tableau suivant ci-après.

P_{Ar} (mbar)	Polarisation de la cible (V)	Puissance (W)	Puissance réfléchie (W)	Temps de nettoyage (mn)
10^{-2}	1200	200	0	5

Tableau II.2 - Conditions de nettoyage de la cible.

Les conditions de dépôt de deux séries qu'on a réalisées sont illustrées dans le tableau II.3.

<u>Série 1</u> [t (mn) = 2, 5, 10, 15, 30, 20, 30, 60, 90, 120]	Pression d'argon (mbar)	Puissance cible (W)	Puissance réfléchie (W)	Tension cible (V)	Température substrat (°C)
	10^{-2}	200	0	1120	25
<u>Série 2</u> [P(W) = 150, 200, 250, 300]	Pression Ar (mbar)	Temps dépôt (mn)	-	-	Température substrat (°C)
	10^{-2}	30	-	-	25

Tableau II.3 - Conditions de dépôt.

II.3.3. Dépôt de nitrure de chrome

Des films de nitrure de chrome ont été déposés sur des substrats de silicium dans différentes conditions. Ces films ont subi des recuits sous atmosphère d'azote afin d'étudier la stabilité thermique de ces couches en fonction de la température. Les substrats de silicium sont nettoyés avant dépôt selon le protocole suivant :

■ Nettoyage chimique

- Bain de trichloréthylène (99,5%) froid sous flux d'ultrasons pendant 5 mn ;
- Bain d'acétone (99,5%) sous flux d'ultrasons pendant 5 mn ;
- Bains d'éthanol industriel (95%) sous flux d'ultrasons pendant 5 mn ;
- Rinçage à l'eau désionisée.

■ Nettoyage ionique (Etching)

P_{Ar} (Torr)	Polarisation substrat (V)	Puissance (W)	Puissance réfléchie (W)	Temps nettoyage (mn)
$2 \cdot 10^{-3}$	>70	250	05	5

Tableau II.4 - Conditions de nettoyage du substrat (Etching).

■ Nettoyage de la cible

P_{Ar} (mbar)	Tension appliquée à la cible (V)	Puissance (W)	Puissance réfléchie (W)	Temps de nettoyage (mn)
$2 \cdot 10^{-3}$	2000	650	30	5

Tableau II.5 - Conditions de nettoyage de la cible.

■ Prépulvérisation de la cible

Gaz	P (mbar)	%Ar	%N ₂	Tension appliquée à la cible (V)	Puissance (W)	Temps de nettoyage (mn)
Ar + N ₂	$2.66 \cdot 10^{-3}$	80	20	2100	250	5

Tableau II.6 - Conditions de la prépulvérisation de la cible.

Deux séries de films de nitrure de chrome ont été réalisées dans les mêmes conditions, hormis le temps de dépôt. Chaque série est constituée de cinq échantillons :

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

Le tableau suivant illustre les conditions de dépôt des couches de nitrure de chrome.

Couche	Gaz	P (mbar)	%Ar	%N ₂	Tension cible (V)	Puissance (W)
CrN	Ar + N ₂	2.66 10 ⁻³	80	20	2100	250

Tableau II.7 - Conditions de dépôt du nitrure de chrome.

II.4. Méthodes de caractérisation

II.4.1. Diffraction des rayons X

II.4.1.1. Introduction

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle Max Van Laue et ces collaborateurs réussirent à obtenir le premier diagramme de diffraction par un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées un an après l'expérience de Laue, par W. H et W. L. Bragg. Des progrès considérables ont été réalisés depuis, en particulier grâce au développement des méthodes de mesures précises et grâce à l'utilisation de l'informatique.

Dans un réseau cristallin l'arrangement des atomes est régulier et périodique, la distance entre les plans atomiques d'une famille de plans (hkl) est dite distance interréticulaire. Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ sous une incidence θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Où :

n : ordre de la diffraction, λ : longueur d'onde du rayonnement
 d_{hkl} : distance interréticulaire entre les plans (hkl), θ : angle de diffraction.

Cette équation comporte deux paramètres expérimentalement variables θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des paramètres peut être fixé, le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixé, λ variable : méthode de Laue,
- λ fixé, θ variable : méthode du cristal tournant et méthodes des poudres.

La diffraction X permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. Le tableau (II.8) rassemble quelques applications de la diffraction. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et leur intensité, permet entre autres la détermination :

- des phases présentes,
- des contraintes résiduelles,
- du paramètre de maille,
- de la taille des grains.

Position des pics de diffraction (2θ).	<ul style="list-style-type: none"> - nature et structure d'un métal, d'une phase ou d'un composé intermétallique, - composition d'une solution solide, - transformation ordre-désordre.
Variation de la position d'un pic de diffraction ($\Delta 2\theta$).	<ul style="list-style-type: none"> - contraintes résiduelles.
Variation de l'intensité d'un pic de diffraction (ΔI).	<ul style="list-style-type: none"> - texture cristallographique, mesure d'épaisseur
Forme d'un pic de diffraction.	<ul style="list-style-type: none"> - taille de grain (cristalline), - microdéformation (taux d'écroutissage).

Tableau II.8 - Récapitulatif des paramètres de diffraction X utilisés pour des applications métallurgiques.

II.4.1.2. Profondeur de pénétration

En diffractométrie X, la configuration $\theta/2\theta$ (Fig.II.3a) est la plus utilisée. L'échantillon tourne autour de l'axe du goniomètre à une vitesse $\omega=d\theta/dt$ constante. Le détecteur placé sur le même cercle que la source X se déplace avec la vitesse double $\omega'=2\omega$. Le montage est dit à focalisation approchée de Bragg-Brentano. Avec cette géométrie, la technique de diffraction X est de moins en moins sensible quand l'épaisseur des couches minces devient de plus en plus faible. Et ce, à cause de la pénétration des rayons X dans la matière qui augmente avec l'angle d'incidence. Pour s'en rendre compte nous pouvons calculer la profondeur analysée dans cette configuration

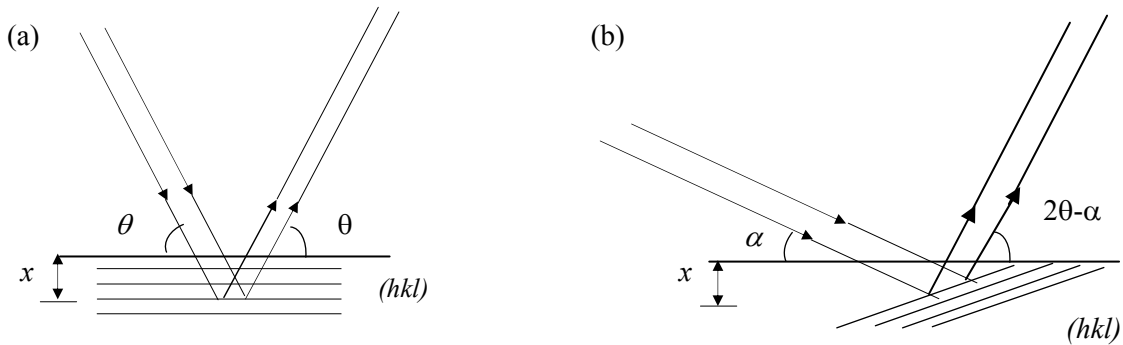


Fig.II.3 - Schémas des deux configurations de diffraction X :

(a) géométrie symétrique $\theta/2\theta$, (b) géométrie incidence rasante.

Considérons, pour un matériau donné, une raie de diffraction correspondant à un angle de Bragg 2θ . Soit I_d l'intensité du faisceau X diffractée par les plans situés dans la couche d'épaisseur x du matériau (Fig.II.3a). Avant d'atteindre le détecteur le faisceau incident est atténué par la traversée d'une distance L_{tot} du matériau. Dans l'approximation cinématique et en négligeant l'angle de réfraction, cette distance est donnée par :

$$L_{tot} = \frac{2x}{\sin \theta} \quad (2)$$

L'absorption des RX suit une loi exponentielle. L'atténuation de l'intensité est donnée par la relation (3), où μ représente le coefficient d'absorption massique du matériau de masse volumique ρ :

$$\frac{I_d}{I_0} = \exp(-\mu L_{tot}) = \exp\left(-\frac{2\mu\rho x}{\sin\theta}\right) \quad (3)$$

Si on considère G comme la fraction de l'intensité totale diffractée par l'échantillon, alors l'épaisseur contribuant au signal est donnée par la relation dérivée de l'équation :

$$x = \frac{\sin\theta}{2\mu\rho} \ln\left[\frac{1}{1-G}\right] \quad (4)$$

Matériau	Densité ($g.cm^{-3}$)	Plan (hkl)	2θ (°)		$\lambda_{K\alpha}$ (Cu) 1,54 Å	$\lambda_{K\alpha}$ (Co) 1,79 Å	$\lambda_{K\alpha}$ (Cr) 2,29 Å
Cr	7,19	110	68,33	μ/ρ (cm^2g^{-1})	252,3	375,0	85,71
				X (μm)	4,5	3,11	13,6

Tableau II.9 - Profondeur de pénétration des RX contribuant à 95% ($G=0,95$) au signal enregistré.

II.4.1.3. Diffraction rasante

Si on considère une autre configuration (Fig.II-3b) dite incidence rasante, où l'échantillon est fixe alors que le détecteur effectue une rotation autour de l'axe du goniomètre. La même analyse que précédemment, permet d'évaluer la couche contribuant au signal total :

$$x = \frac{1}{\mu\rho} \ln\left[\frac{1}{1-G}\right] \left[\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}\right]^{-1} \quad (5)$$

		Profondeur de pénétration (nm) $\lambda_{K\alpha}$ (Cu) = 1,54 Å	
		2θ (°)	
Cr Raie (110)	Montage $\theta/2\theta$		44,37
	Incidence rasante	$\alpha = 0,1^\circ$	3120
		$\alpha = 1^\circ$	28
		$\alpha = 3^\circ$	280
			800

Tableau II.10 - Comparaison des profondeurs de pénétration des RX, en montage $\theta/2\theta$ couplés et incidence rasante (contribuant à 95% au signal enregistré).

II.4.1.4. Détermination de la structure d'un matériau

En métallurgie des poudres ou des monocristaux, on a coutume d'analyser la structure des matériaux par le biais de la diffraction X traversant le dit matériau. Avec les films en égard à leur faible épaisseur, cette technique manque de sensibilité. De plus, la présence d'un substrat conduit généralement à des interférences complémentaires du type orientations préférentielles des grains, macro et microcontraintes liées au processus de préparation. Il faudra donc prendre des précautions particulières si l'on veut à l'aide des RX , obtenir des informations utiles sur la structure : choix du rayonnement, champ balayé, etc.

Les effets des contraintes internes peuvent se traduire par des changements de position et/ou l'élargissement des raies du spectre de RX . La dérive des raies est caractéristique d'un changement des paramètres du réseau, ou d'une présence de contraintes résiduelles.

L'étude de la forme des lignes de diffractions donne des indications sur la taille des cristallites mais les microcontraintes ont aussi un effet sur cette forme. En fait, on peut faire la discrimination entre ces deux causes en raison du fait que seuls les effets de taille de grains s'appliquent sur tous les ordres de diffraction.

II.4.1.5. Détermination des microdéformations

■ Largeur de pic de diffraction

L'effet des déformations à l'échelle microscopique se traduit par une modification de la forme de pic de diffraction. Le pic de diffraction est d'autant plus large que les domaines cohérents de diffraction sont de petite taille et déformés élastiquement.

La forme d'un pic de diffraction peut être due à un effet :

- de taille,
- de déformation,
- expérimental : Elargissement dû à la divergence du faisceau, à la largeur des fentes, et à la largeur spectrale.

■ Méthode de la largeur intégrale

Cette méthode est d'un emploi relativement simple car elle ne nécessite pas de calculs compliqués. L'élargissement total d'un pic de diffraction est la somme des deux contributions, la taille des domaines cohérents (D) de diffraction et les distorsions internes :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4e \sin \theta}{\lambda} \quad (6)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement X , θ est l'angle de Bragg et β la largeur du pic.

Le tracé de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ donne une droite de pente ($2e$). Cette droite intercepte l'axe des ordonnées au point M d'ordonnée $\frac{1}{D}$.

II.4.2. Mesure de l'épaisseur par profilométrie

La caractéristique essentielle d'une couche mince étant sa faible épaisseur, il paraît légitime de préciser celle-ci en premier lieu. Les propriétés physiques d'une couche mince et tout particulièrement les propriétés de transport sont fortement dépendantes de l'épaisseur, il importera de connaître celle-ci avec la plus grande précision possible.

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre DEKTAK 3030 à palpeur mécanique. L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur les substrats de silicium.

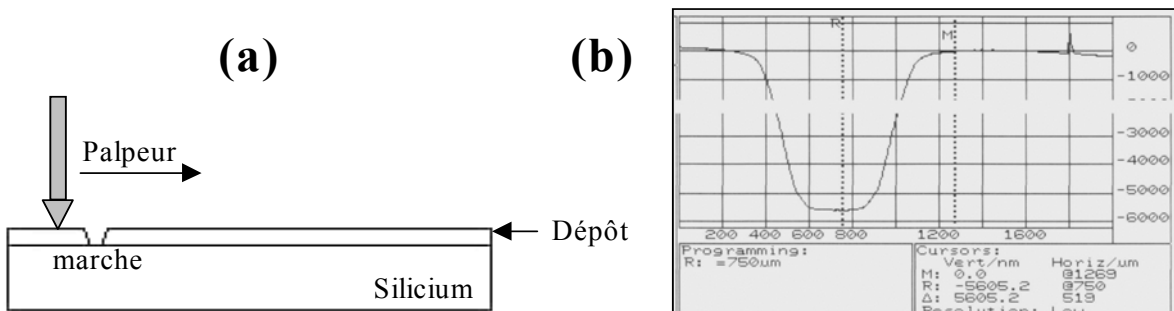


Fig. II.4 - (a) Principe de mesure de l'épaisseur des films, (b) Diagramme obtenu.

Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci, le palpeur se déplace à vitesse constante suivant une ligne définie sur la pièce. Ce palpeur, en restant en contact permanent avec la pièce a un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistrée électroniquement.

II.4.3. Détermination des contraintes résiduelles

II.4.3.1. Origine des contraintes résiduelles

La connaissance des contraintes mécaniques dans les couches minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles en tant que revêtement de protection ou bien en micro-électronique. En effet, les états de contraintes constituent des paramètres limitatifs pour l'adhérence des couches sur les substrats [32].

Les contraintes résiduelles peuvent être générées lors de l'élaboration durant la solidification, la mise en forme, l'usinage, l'assemblage ou par sollicitation mécanique, thermique ou chimique [33].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont décomposées globalement en deux parties (Fig.II.5) ; les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques. La contrainte totale est donnée par :

$$\sigma_m = \sigma_{int} + \sigma_{th} \quad (7)$$

Où : σ_m , σ_{int} , σ_{th} , sont respectivement la contrainte moyenne mesurée, la contrainte intrinsèque et la contrainte thermique.

La contrainte intrinsèque résultante de la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase. Et par conséquent on peut écrire la contrainte résiduelle sous la forme suivante [34] :

$$\sigma_m = \sigma_{th} + \sigma_c + \sigma_\varphi \quad (8)$$

Où σ_c, σ_ϕ sont respectivement la contrainte de croissance et la contrainte de changement de phase.

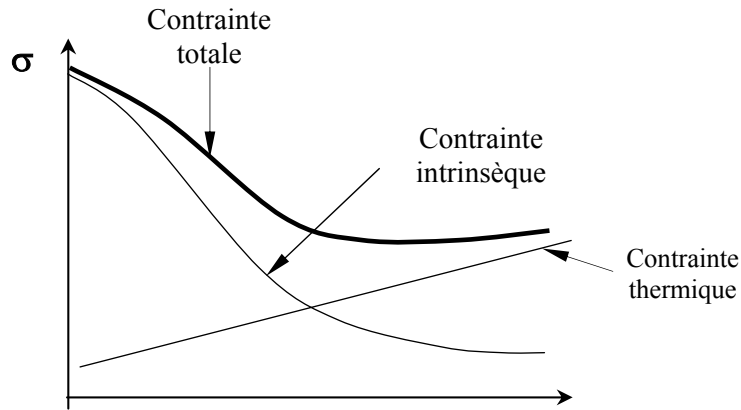


Fig. II.5 - Schéma de la contribution des contraintes thermique et intrinsèque.

- **Contrainte de croissance** : On distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoque une contrainte en tension, et la contrainte en volume où la couche en croissance est bombardée par les espèces de la pulvérisation cathodique (c'est le martèlement ionique). Les modèles de Windischman [35] et Davis [36] donnent une bonne approximation de la contrainte des couches obtenues sous bombardement.

- **Contrainte de changement de phase** : La précipitation ou le changement de phase dans un film provoque une variation de volume et une contrainte résiduelle [37].

- **Contrainte thermique** : Elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film [32].

$$\sigma_{th} = \frac{\alpha_s - \alpha_f}{T_d - T_0} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad (9)$$

Avec, α_s et α_f les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film, T_d et T_0 la température de dépôt et la température ambiante.

II.4.3.2. Mesure du rayon de courbure par interférométrie : Anneaux de Newton

■ Introduction

Dans les ouvrages d'optique actuels l'expérience des anneaux de Newton est brièvement citée en raison de son caractère historique. Un schéma, quelques lignes de texte et de calcul suffisent pour décrire l'expérience.

Isaac NEWTON (1642-1727) utilise une lentille plane convexe posée sur une lame plane. Il observe les anneaux en lumière blanche, mais également en lumière monochromatique, isolée à l'aide d'un diaphragme placé dans un faisceau de lumière solaire dispersée par un prisme. Les anneaux sont plus nombreux. Les rayons de ceux-ci croissent comme la racine carrée de leur numéro d'ordre. En lumière jaune, les anneaux sombres se situent dans des zones où l'épaisseur de lame d'air est un multiple d'une valeur donnée ($1/89000$ de pouce ou $285nm$).

Il remarque également que lorsque les anneaux sont observés par réflexion, la tache centrale est sombre. Par transmission, les anneaux sont moins contrastés et la tache centrale est claire.

■ Dispositif d'observation des anneaux de Newton :

Le dispositif des Anneaux de Newton qu'on a monté au niveau de notre laboratoire (Fig.II.6), est un simple appareil optique composé de :

- Une lampe spectrale de sodium ($\lambda = 589,3 nm$) ;
- Une lame semi-transparente ;
- Un porte échantillon,
- Des lentilles de focalisation et de projection.

L'image des anneaux est formée au niveau de la lame semi-transparente et un système de projection nous permet de l'agrandir et projeter sur un écran.

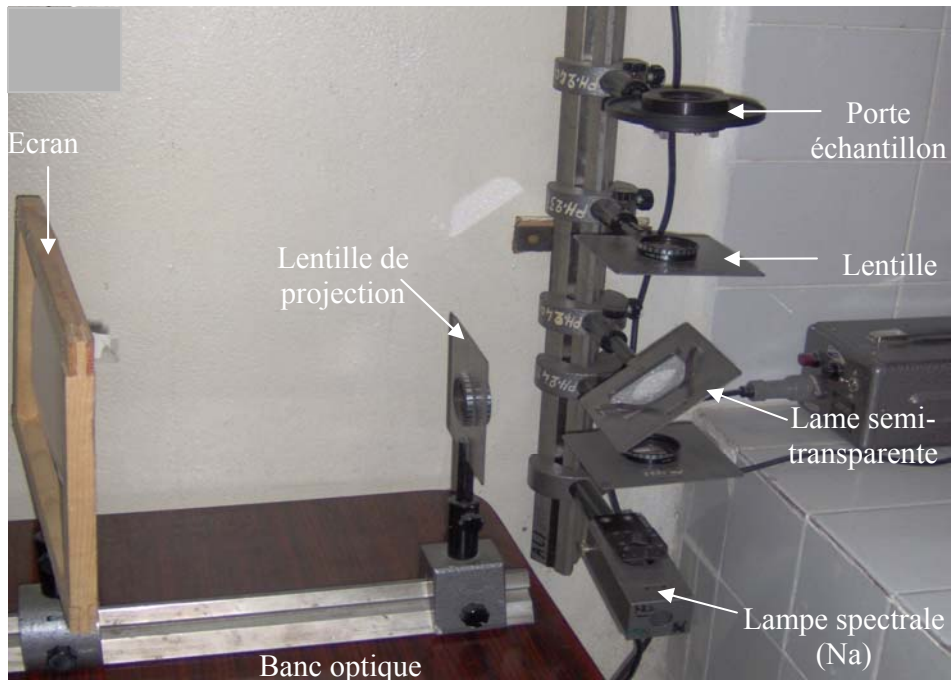


Fig. II.6. Le dispositif Anneaux de Newton.

■ Franges du coin d'air

On forme entre la surface courbe de la lentille et le miroir plan, une lame d'air dont l'épaisseur augmente du centre vers la périphérie (Fig.II.7a et b), c'est le coin d'air.

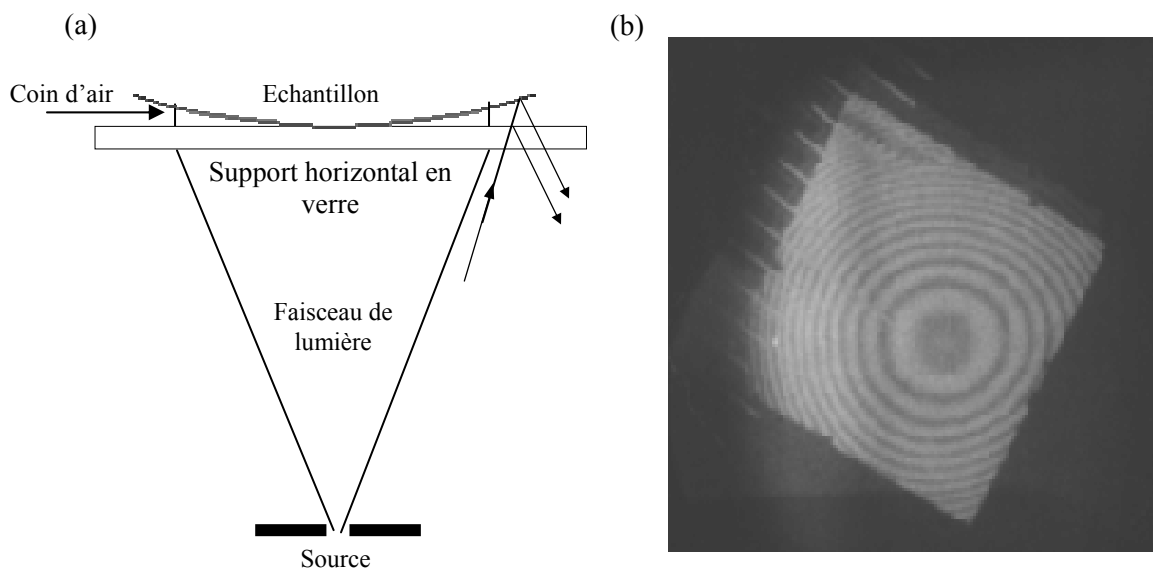


Fig. II.7- (a) Principe de mesure des anneaux de Newton, - (b) les anneaux de Newton.

La superposition de deux vibrations aboutit à un système où les franges d'interférence sont des anneaux concentriques consécutivement sombres et lumineux. L'anneau central est noir. L'observation est faite par réflexion. On notera qu'une réflexion air-verre introduit un déphasage de π .

■ **Calcul du diamètre du m^{ième} anneau** (Fig.II.8)

Soit τ l'épaisseur de la couche d'air au point B , $\tau = BD$. Une partie du rayon lumineux incident traverse la lentille L et se réfléchit en B sur le miroir M ; l'autre partie est réfléchi en D sur la paroi convexe de la lentille L . les deux rayons lumineux ont une différence de marche $\delta = 2\tau = 2BD$. Ils semblent du même point, car pour l'observateur les points B et D sont confondus.

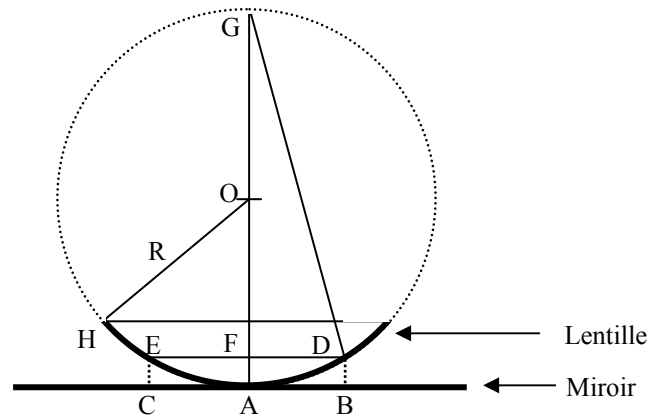


Fig. II.8 - Calcul du rayon de courbure de la lentille

Soit d le diamètre de la frange en forme d'anneau : $d = BC = DE$.

Si R ($R = OH$) est le rayon de courbure de la face convexe de L , on peut écrire :

$$AF \cdot FG = FD^2 \quad (10)$$

$$\tau(2R - \tau) = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (11)$$

Comme τ est négligeable devant R , on à :

$$\tau = \left(\frac{d^2}{8R} \right) \quad (12)$$

Pour qu'en B et C , l'observateur aperçoive une frange brillante, il faut que la différence de marche $\delta = 2\tau$, soit égale à un multiple entier de longueur d'onde, permettant ainsi un déphasage de 2π entre le rayon réfléchi en B et celui réfléchi en D :

$$2\tau = m\lambda \quad (13)$$

Des relations (12) et (13) on tire :

$$d^2 = 4Rm\lambda \quad (14)$$

Comme la longueur d'onde est connue, la mesure des diamètres des anneaux permet de calculer R , le rayon de courbure de la lentille L .

D. Mesure du rayon de courbure dans le cas des films minces

Si un film est déposé sur un substrat mince, le substrat a tendance à se courber, si la surface du film est concave (Fig. II.9a) on observe une contrainte en tension et positive, si elle est convexe (Fig. II.9b), la contrainte est en compression et elle est négative. Une des méthodes de détermination de celle-ci est basée sur la mesure de cette courbure du substrat.

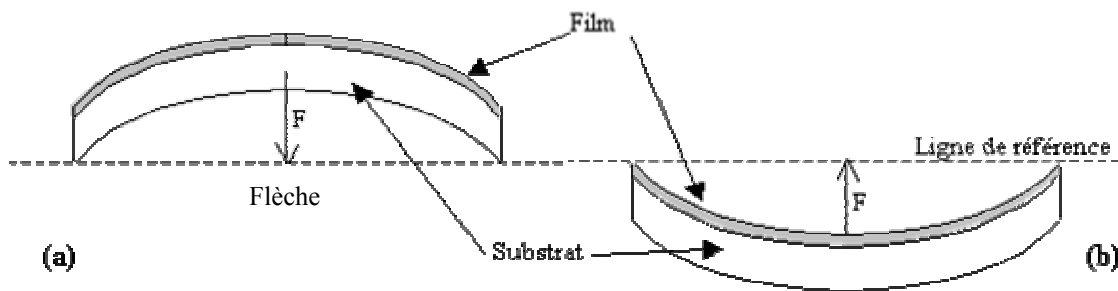


Fig. II.9 - (a) Contraintes du dépôt en compression, (b) Contraintes du dépôt en traction.

La mesure du rayon de courbure, avant et après dépôt, est effectuée à partir des anneaux de Newton produits entre l'échantillon et une lame optique plane de référence. Le montage optique correspondant est très simple (Fig.II.6). La source lumineuse est une batterie de lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3 \text{ nm}$). Lorsque l'on pose le substrat, coté film, sur une face à

lames parallèles et dont la face supérieure est de planéité $\lambda/20$, des anneaux de Newton sont produits dans l'espace existant entre le film et la lame [38].

Une frange noire, circulaire et centrée sur le point de contact est théoriquement observée, sous incidence normale, chaque fois que la distance h entre les lames à faces parallèles vérifie la relation :

$$h = m \frac{\lambda}{2}, \quad \text{avec } (m = 0, 1, 2, \dots). \quad (15)$$

La distance h est, d'autre part, reliée au rayon de courbure R de l'échantillon et au diamètre d_m de l'anneau par :

$$h = \frac{d_m^2}{8R} \quad (16)$$

Finalement le diamètre de l'anneau d_m est relié à R par : $d_m^2 = 4R\lambda m$

Les diamètres d_m des anneaux sont mesurés sur cliché de la figure d'interférence à l'aide d'un microscope muni d'un réticule. Le rayon de courbure est déterminé en traçant la droite d_m^2 en fonction de m , la pente de la régression linéaire nous donne :

$$R = \frac{\Delta d_m^2}{4\lambda \Delta m} \quad (17)$$

Avec :

R : Rayon de courbure, d_m : le diamètre de l'anneau d'ordre m ,

λ : Longueur d'onde de la lampe à vapeur de sodium ($\lambda = 589,3$ nm).

Ensuite la formule de Stoney [39] permette de déterminer la contrainte :

$$\sigma = \pm \left[\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{T_s^2}{T_f} \frac{1}{R} \right] \quad (18)$$

Avec :

$$E_s / 6(1-\nu_s) = 1,805 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2,$$

T_f : épaisseur du film,

T_s : épaisseur du substrat,

R : rayon de courbure.

La précision de la mesure va dépendre du nombre de franges. Sa sensibilité sera d'autant plus grande que le nombre de franges sera élevé. La valeur de la contrainte d'un échantillon représente la moyenne de deux mesures effectuées selon deux axes perpendiculaires x et y . l'écart entre les valeurs σ_x et σ_y est fonction de l'homogénéité de l'état de contrainte. De plus nous avons toujours sélectionné des substrats de bonne planéité de sorte que $\frac{1}{R_0}$ soit négligeable devant $\frac{1}{R}$.

II.4.4. Microscope électronique à balayage (M.E.B)

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagissent avec l'échantillon [40]. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie.

En microscope électronique à balayage (*MEB*) on travaille sous vide primaire de l'ordre de $1,3Pa$ avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 10^5 au maximum.

La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour obtenir la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenus après clivage du substrat de silicium) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des

compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux avec une grande profondeur de champ. De plus la microscopie X permet une analyse élémentaire à la fois qualitative et quantitative des éléments en présence dans l'échantillon.

Lorsqu'un faisceau d'électrons frappent l'échantillon à analyser, des électrons de niveaux de cœur sont éjectés. La désexcitation de l'atome ainsi ionisé peut alors se faire par une transition d'un électron d'un niveau plus externe vers la lacune située sur un niveau inférieur. L'énergie gagnée sert à l'émission soit d'un photon X soit d'un électron Auger.

Dans le cas de microanalyse X , ce sont les photons X qui sont récupérés et analysés car chaque atome possède une émission de photon caractéristique.

L'analyse EDS permet de déterminer la composition des films. Elle permet, en outre, de discerner la présence d'oxygène, souvent nuisible à la bonne qualité du film, et qui indique un mauvais vide ou une fuite dans le bâti.

II.4.5. Mesure de la résistivité électrique

Avant d'évoquer la caractérisation électrique des films, nous commençons par rappeler le principe de la méthode des quatre pointes, puis présenter l'appareillage et le procédé de mesure.

II.4.5.1. Rappel sur la méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est une méthode rapide et avantageuse. Valdes [41] a été l'un des premiers à la décrire en 1954. Smits [42], a ensuite évalué les facteurs de correction en considérant plusieurs géométries d'échantillons et de mesures [43].

Quatre pointes distantes d'un même espacement sont appliquées par simple pression sur l'échantillon à analyser. Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, créant ainsi une variation de potentiel. Une tension V peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. Ce dernier est choisi avec une impédance

interne grande devant celle de l'échantillon. Ceci permet de s'affranchir des contacts, tant du point de vue de leur valeur que leur nature (ohmique ou redresseur) [44]. Il n'est donc pas nécessaire de déposer des plots de contact ni de définir une géométrie précise. La mesure de la tension conduit à la valeur de la résistance.

Il est important de rappeler que l'espacement entre les pointes ou l'interligne de sonde est un paramètre très important parce qu'il influe sur la circulation du courant dans l'échantillon [45]. Les quatre pointes peuvent être disposées sur une même ligne ou aux quatre coins de l'échantillon choisi généralement de forme carrée (configuration de Van der Pauw).

La relation qui lie la résistivité à l'intensité et à la tension dépend de la géométrie du système. Dans le cas général, la résistivité peut être calculée à l'aide de l'expression suivante [46] :

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} F_1 F_2 F_3 \quad (19)$$

Où : F_1, F_2, F_3 sont les facteurs de correction dépendant de la géométrie de l'échantillon [47].

F_1 : corrige l'épaisseur de l'échantillon,

F_2 : corrige les dimensions latérales de l'échantillon,

F_3 : corrige la position des pointes par rapport aux bords de l'échantillon.

Il reste à noter que pour des épaisseurs $d \leq \frac{s}{2}$ (cas de couche mince), les facteurs F_2 et F_3 sont des unités et la résistivité sera donnée par :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{V}{I} = 4,53 \frac{V}{I} \quad (20)$$

II.4.5.2. L'appareillage

L'appareil (Fig. II.10, 11) se compose de quatre pointes équidistantes ($S = 0,62mm$) en métal de tungstène avec un rayon fini (un produit de Jandel), chaque pointe est supportée par des ressorts sur l'autre extrémité pour réduire au maximum les dommages de l'échantillon pendant le soudage.



Fig. II.10 - Dispositif de mesure de la résistivité « quatre points »

Les quatre extrémités en métal font partie d'une étape «auto mécanique » qui voyage en haut et en bas pendant le procédé de mesure.

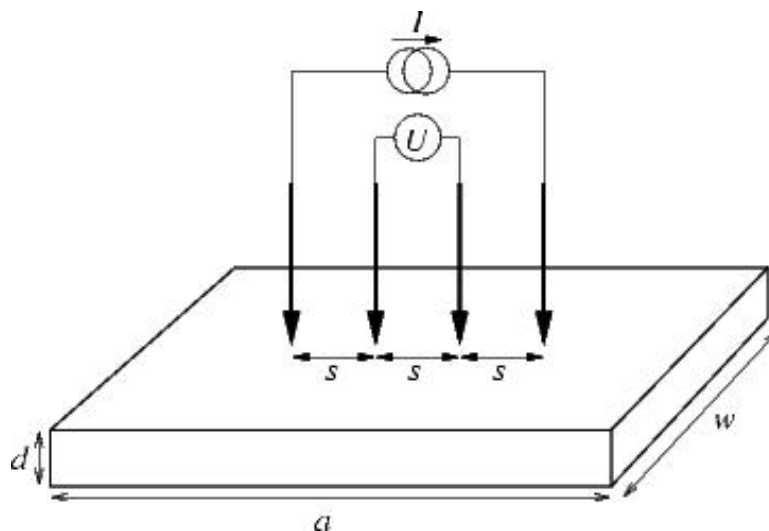


Fig. II.11 - Schéma de principe de mesure des « quatre pointes ».

Pour déterminer la résistivité d'un échantillon, on emploie une source actuelle d'impédance élevée pour fournir le courant, et un voltmètre pour mesurer la tension.

Pour mesurer la résistivité avec cet appareil, on fait, soit une mesure automatique où l'appareil se comporte comme un ohmmètre, soit une mesure manuelle en calculant le rapport V/I où V et I sont respectivement la tension mesurée et le courant injecté. Avec cette instrumentation, nous pouvons d'une façon fiable mesurer des résistances sur une gamme allant du $\mu\Omega$ jusqu'au $M\Omega$.

TROISIEME CHAPITRE

Résultats et interprétation

III.1. Couches de chrome

III.1.1. Introduction

Les revêtements de chrome sont d'un grand intérêt pour la protection des aciers grâce à leur résistance à l'usure et à la corrosion, à leur point de fusion élevé ainsi qu'à leur aspect décoratif. Ils sont également particulièrement intéressants comme sous-couches d'accrochage d'autres revêtements céramiques plus performants pour des applications métallurgiques, notamment en terme de dureté. Ils sont souvent élaborés par électrodéposition [48], procédés PVD comme par exemple les techniques d'évaporation d'arcs sous vide [49], de décharge dans une cathode creuse [50], de pulvérisation cathodique magnétron directe [51].

Les films de chrome obtenus à 345°C sur aciers faiblement alliés par MOCVD présentent une dureté élevée mesurée par nanoindentation de 13 - 21,5GPa et un module d'élasticité d'environ 305GPa proche de celui du chrome massif [52]. Ces valeurs de dureté sont nettement plus élevées que celles du chrome massif (6GPa) et aussi plus importantes que celles des couches déposées par d'autres techniques : électrodéposition (10GPa) [48], évaporation d'arcs sous vide (7,8 à 9,8GPa) [49], décharge en cathode creuse (10GPa) [50] et pulvérisation cathodique magnétron directe (7,5 - 13,5GPa) [51].

Les propriétés physiques des couches minces dépendent de nombreux paramètres : épaisseur, structure, morphologie, composition chimique, impuretés, etc. La complexité de tous ces paramètres ne permet pas de séparer facilement l'influence de chacun d'eux. Ce qui est pourtant nécessaire pour la mise au point des systèmes performants donnant des matériaux multifonctionnels. La variation ciblée des paramètres permet de trouver la liaison entre les paramètres et les propriétés.

Des couches de chrome ont été élaborées en utilisant un bâti RF. Le plasma est obtenu en utilisant de l'argon et en faisant varier le temps de dépôt et la puissance appliquée à la cible.

Le but de cette partie du travail est de déterminer et d'essayer de comprendre l'effet de ces deux paramètres sur les propriétés des couches de chrome telles que leur épaisseur, leurs contraintes résiduelles induites lors du dépôt, leur résistivité électrique et leur structure.

III.1.2. Analyses EDS

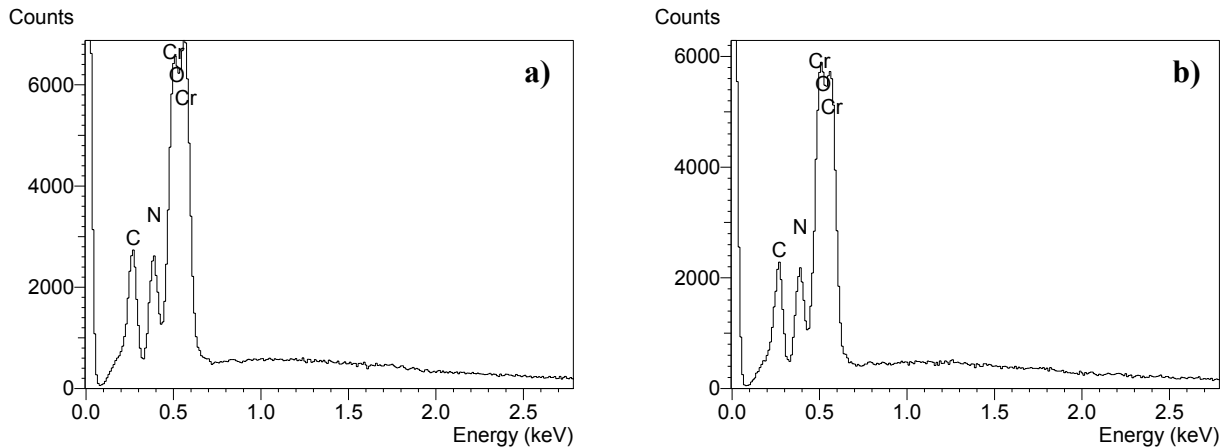


Fig. III.1 - Analyse EDS des couches de chrome : (a) 270nm d'épaisseur, (b) 640nm d'épaisseur.

Sur les spectres EDS (Fig.III.1) on constate la présence de deux pics caractéristiques du chrome à 500 et à 573eV, le pic d'oxygène, et ceux de l'azote et du carbone. L'aire des pics permet de calculer la composition chimique des films. Les quantités respectives obtenues sont reportées dans le tableau III.1.

Elément	% atomique (270nm)	% atomique (540nm)
N	12.00	11.47
O	6.16	9.10
Cr	81.84	79.43
Total	100	100

Tableau. III.1 - Composition chimique des films de chrome.

Nous remarquons la présence accrue de carbone dans nos films. Ceci est dû, probablement à la mauvaise qualité de l'huile des pompes à vide. On ne fait pas cas de cette présence du carbone, en supposant que son effet sur les propriétés des films est globalement homogène et que c'est donc la variation des paramètres expérimentaux considérés ici, à savoir l'épaisseur des films et la puissance appliquée à la cible qui sont à l'origine du changement des propriétés des films analysés.

III.1.3. Analyse par fluorescence X

Nous avons vérifié la composition de nos films en fluorescence X, dont le spectre obtenu est présenté ci-dessous (Fig.III.2).

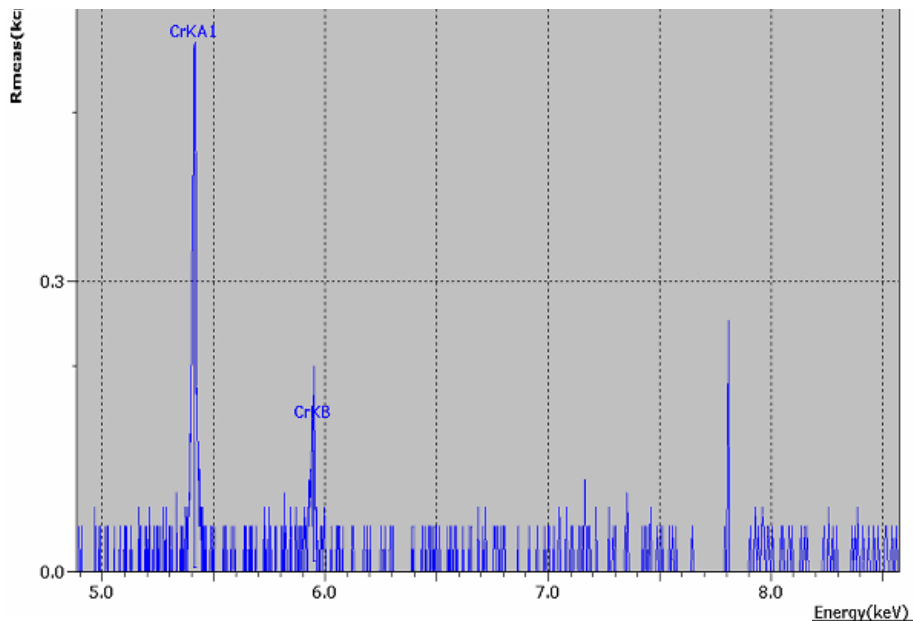


Fig. III.2 - L'analyse par fluorescence X d'un échantillon de chrome.

En effet, la présence du chrome dans nos échantillons est mise en évidence par les deux pics caractéristiques. Par contre, les éléments légers tels que le carbone, l'oxygène et l'azote ne sont détectables par cette technique.

II.1.4. Analyse par DRX des films

L'analyse des Diffractogrammes (Fig.III.3a) obtenus sur les films d'épaisseur 270nm ne révèle l'existence d'aucune raie de chrome. Les couches déposées s'avèrent non cristallisées ou pratiquement amorphes.

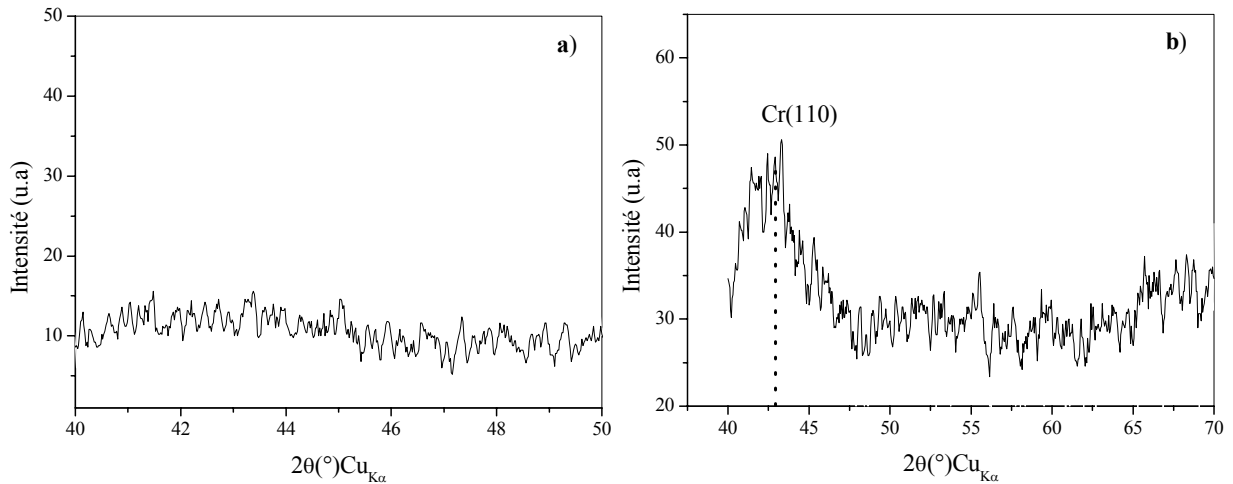


Fig. III.3 - Diffractogrammes de films de chrome de : (a) 270 et (b) 650 nm d'épaisseur.

Par contre les couches plus épaisses (650nm) sont mieux cristallisées. Le Diffractogrammes de la figure III.3b montre, en effet, l'existence de la raie (110) du chrome, quoique mal résolue, qui montre que l'augmentation de l'épaisseur favorise la cristallisation des couches.

III.1.5. Effet de l'épaisseur sur les propriétés des films de chrome

L'épaisseur des films est un paramètre important. En effet, le niveau de contrainte, la structure des films, la dureté et la résistance à l'usure [53] varient sensiblement avec l'épaisseur.

Plusieurs études ont montré l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces telles que : la résistance à l'usure [53, 11], la dureté [54, 11, 55-59], les contraintes résiduelles et orientations préférentielles [60, 61, 62].

L'influence de l'épaisseur sur les propriétés des couches a été étudiée pour plusieurs matériaux : AlN [63], BN [64], et TiN [65].

Pour analyser cet effet, des dépôts de chrome ont été élaborés par pulvérisation cathodique RF en faisant varier le temps de dépôt. L'épaisseur, les contraintes résiduelles et la résistivité électrique ont alors été déterminées.

Comme il a été observé par plusieurs auteurs [14, 66], l'épaisseur des films croît de manière linéaire avec le temps de dépôt. Dans notre cas, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 5.5nm/mn (Fig.III.4).

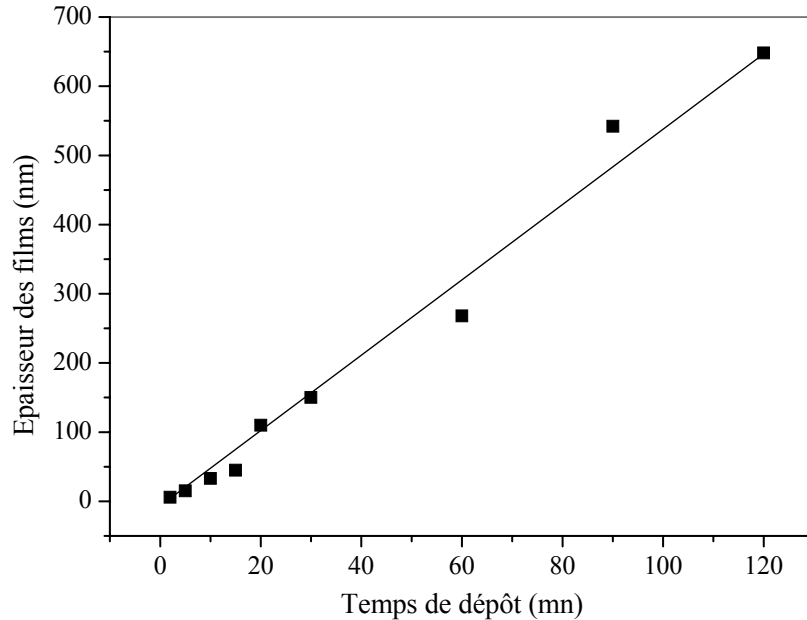


Fig. III.4 - Épaisseur des couches de chrome en fonction du temps de dépôt.

III.1.5.1. Effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles a récemment été étudié. En effet, Meng *et al.* [63] ainsi que Mckenzie *et al.* [64] ont montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur. En outre, Quaeys *et al.* [65] ont montré l'effet de l'épaisseur sur le changement de l'orientation préférentielle de couches de TiN.

Par ailleurs, Chekour *et al.* [61], Djouadi *et al.* [67, 68, 62] ont aussi montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes dans le volume des couches de CrN et Cr₂N.

Elles augmentent jusqu'à une valeur de 6,3GPa pour une épaisseur de 170nm pour les films de CrN et jusqu'à 3,6GPa pour une épaisseur de 150nm pour ceux de Cr₂N. Pour les épaisseurs supérieures à 200nm, les contraintes diminuent et deviennent stables à partir de 500nm, environ. Un changement d'orientation préférentielle a été observé pour des épaisseurs similaires : on passe de l'orientation cristalline (111) à (302) pour les films de Cr₂N et de (200) à (311) pour ceux de CrN. Le même résultat a été obtenu pour des couches de c-BN et AlN [63].

Dans le cas étudié ici, en l'occurrence les dépôts de chrome, on obtient une évolution similaire de la contrainte en fonction de l'épaisseur des films (Fig.III.5). Les contraintes ont été déterminées en utilisant le dispositif des Anneaux de Newton.

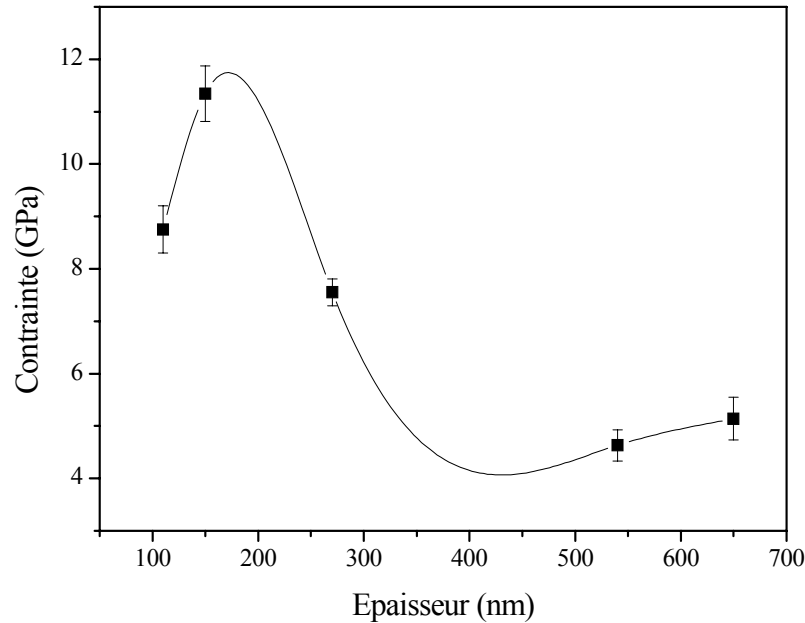


Fig. III.5 - Variation de la contrainte en fonction de l'épaisseur des couches de chrome.

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

Le pic de contrainte peut être expliqué par différents effets : la création de défauts, le changement d'orientation cristalline, la densification, et autres, en cours de croissance de la couche. [63,69]. La diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement à la manière dont se poursuit la croissance du film.

Quand débute le dépôt par l'arrivée des atomes de chrome, il y a formation d'îlots de matière ici et là par nucléation et croissance (Fig.III.6a). Une croissance selon une direction cristallographique préférentielle (200) pour le cas du nitrure de chrome [61], est amorcée pour donner naissance à la formation de colonnes verticales relativement espacées (Fig.III.6b).

Hones [15] a schématisé ce processus de dépôt comme la croissance de colonnes qui prennent la forme de cônes de différents diamètres. Pour les premières monocouches (faibles

épaisseurs du dépôt), on est en présence de colonnes relativement identiques et rapprochées, voir collées (Fig.III.6c). Ce qui provoque la densification progressive de la couche et une contrainte qui croît pour atteindre le pic à 12GPa (Fig.III.5). Nous pensons que le maximum de contrainte favorise le changement d'orientation cristallographique, comme il a été constaté dans le cas de couches de CrN (Fig.III.7a). On passe de CrN (200) à CrN (111) lorsque l'épaisseur augmente. Cette nouvelle orientation va donner une croissance évasée des têtes de colonnes qui prennent la forme de cônes. On assiste alors à la création de vides intercolonnaires (Fig.III.6d) générés par les effets d'ombre des têtes des colonnes. C'est donc la forme conique de colonnes, qui provoque la création de vide entre les colonnes et la diminution de la densité et de la contrainte.

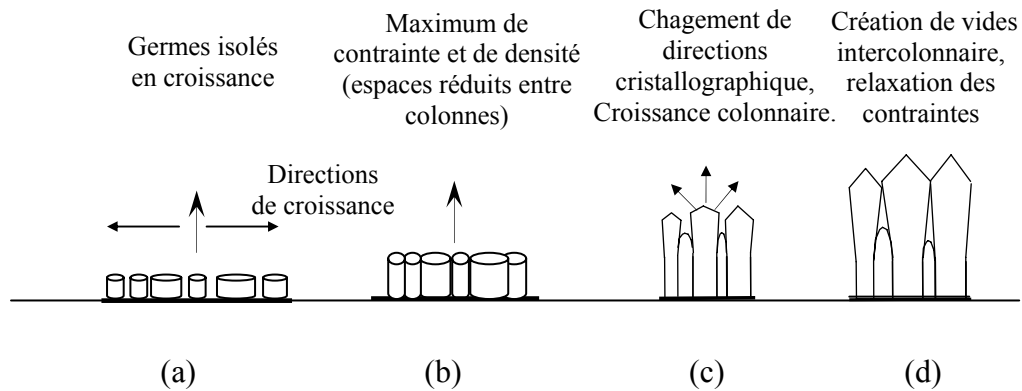


Fig.III.6 - Modèle de croissance des couches minces [61].

On notera par ailleurs que la densité des films CrN évolue de manière similaire que la contrainte (Fig.III.7b), démontrant ainsi la diminution simultanée de la densité et de la contrainte après avoir atteint leur maximum [14, 15, 66].

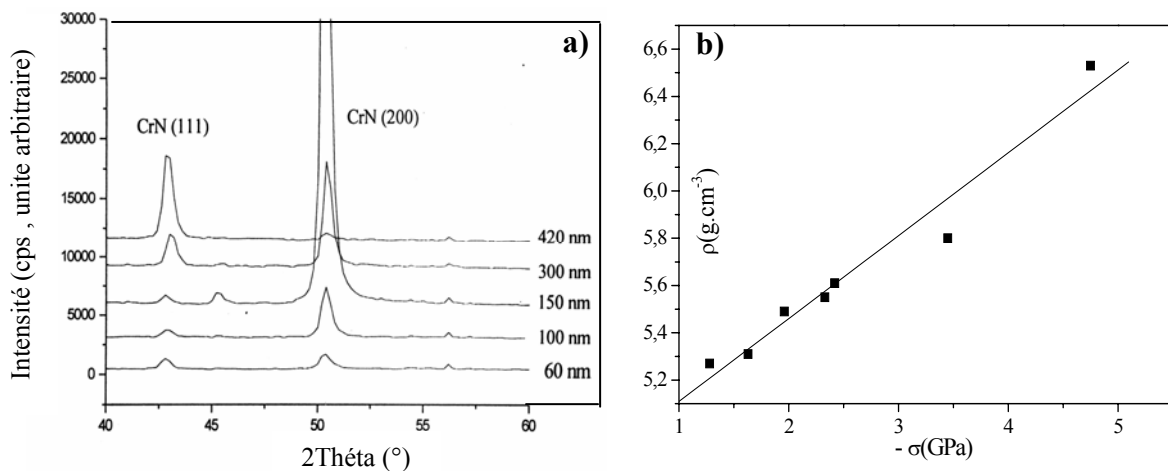


Fig.III.7 : (a) Superposition de diffractogrammes de films de CrN pour différentes épaisseurs, (b) Corrélation entre la contrainte et la densité des films CrN [61].

III.1.5.2. Effet de l'épaisseur sur la résistivité électrique

La résistivité électrique des couches de chrome déposées par MOCVD à 345°C sur des substrats de verre, est faible, elle est de l'ordre de 130 $\mu\Omega\text{cm}$ [52]. Cette valeur est plus grande que celle du chrome massif (12,6 $\mu\Omega\text{cm}$), mais elle est très proche de celles des revêtements Cr-C obtenues par pulvérisation cathodique magnétron [51], et pratiquement trois fois plus faible que celle des carbures de chrome déposés par MOCVD à la même température [70].

Dans notre travail nous avons mesuré la résistivité électrique des couches de chrome par la méthode des quatre pointes.

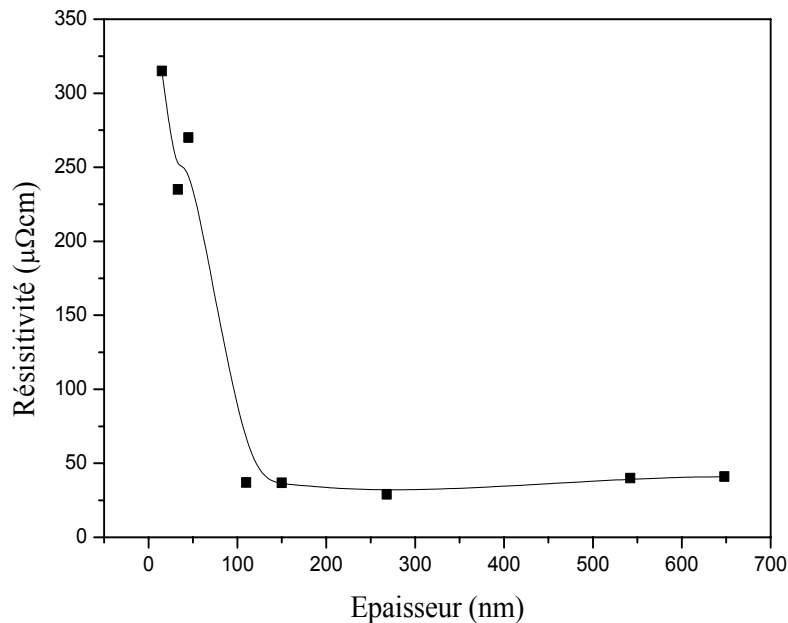


Fig. III.8 - Variation de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur des films de chrome.

La résistivité mesurée (Fig.III.8) varie entre 30 et 300 $\mu\Omega\text{cm}$. Elle est plus élevée que celle du métal massif (13 $\mu\Omega\text{cm}$) et est du même ordre de grandeur que celle rapportée dans la littérature (105-700 $\mu\Omega\text{cm}$) [71]. Elle est plus faible que celle de CrN (300-610⁴ $\mu\Omega\text{cm}$) [72].

Nous remarquons que la résistivité décroît fortement (Fig.III.8) pour les petites épaisseurs (<100nm), pour ensuite se stabiliser à une valeur moyenne de 30 $\mu\Omega\text{cm}$. C'est le comportement qui a été observé par Mostovech et Vadar [73] pour une variété de films minces métalliques.

Pour expliquer cette variation, le dépôt de chrome peut être considéré comme un empilement de couches infiniment fines dont la conductivité croît du substrat à la surface du film de chrome déposé. Par conséquent, ce dernier se comporte comme s'il était constitué de plusieurs monocouches qui correspondraient à des résistances montées en parallèle. La résistivité diminue quand le nombre de monocouches croît, ou lorsque l'épaisseur du film augmente.

On peut tenter de donner une autre explication à cette variation de la résistivité en considérant la croissance du film lors du dépôt. Au début, et avant leur coalescence, les îlots de matière déposée sont séparés par des vides qui jouent le rôle de barrières contre la mobilité des porteurs de charges. Ainsi, quand l'épaisseur tend vers zéro la résistivité tend pratiquement vers l'infini. Cependant, lors de la croissance des îlots par coalescence, les espaces vont être comblés par l'apport de matière. La couche devient alors continue et le déplacement des porteurs de charges est facilité, d'où l'augmentation de la conductivité ou la diminution de la résistivité avec l'épaisseur de la couche. Comme dans les cas du pic de contraintes (cf. § III.1.5.1), on s'attendait à une augmentation de la résistivité pour les grandes épaisseurs des couches mais la tendance n'est pas significative.

III.1.6. Effet de la puissance appliquée à la cible sur les propriétés des films de chrome

Le bombardement ionique de la couche en formation a une grande influence sur les propriétés des films minces. On citera les propriétés optiques, électriques, structurales [74-77] et mécaniques [78]. Pendant la croissance des couches, le bombardement ionique fournit de l'énergie aux atomes déposés qui se déplacent sur la surface de la couche pour trouver des sites énergétiquement favorables. L'augmentation de l'énergie des ions conduit généralement à l'élévation du niveau de contraintes résiduelles. Ceci peut être expliqué par le martèlement ionique et énergétique de la couche.

L'énergie des ions d'argon arrivant sur la cible dépend de plusieurs paramètres :

- la puissance appliquée au substrat (substrat bias) [76],
- la pression totale du gaz réactif [75],
- la distance entre la cible et le substrat [79],
- et la puissance RF appliquée à la cible [74,77].

L'effet de la puissance appliquée à la cible sur les propriétés des films a récemment été étudiée [77, 80]. Nous l'analysons ici sur des revêtements de chrome élaborés par pulvérisation RF. Nous avons fait varier la puissance de 150 à 300 W. L'épaisseur des couches, la contrainte résiduelle et la résistivité électrique ont été déterminées.

III.1.6.1. Effet de la puissance Rf sur l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches de chrome croît (Fig.III.9) avec la puissance appliquée à la cible. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de cette dernière, conduit à davantage d'espèces ionisées arrivant sur la cible et ce, avec une énergie d'autant plus grande. Ainsi la vitesse de pulvérisation est augmentée. On passe alors d'une vitesse de dépôt de l'ordre de 2,8nm/mn pour une puissance de 150 W, à 7 nm/mn pour une puissance de 250 W.

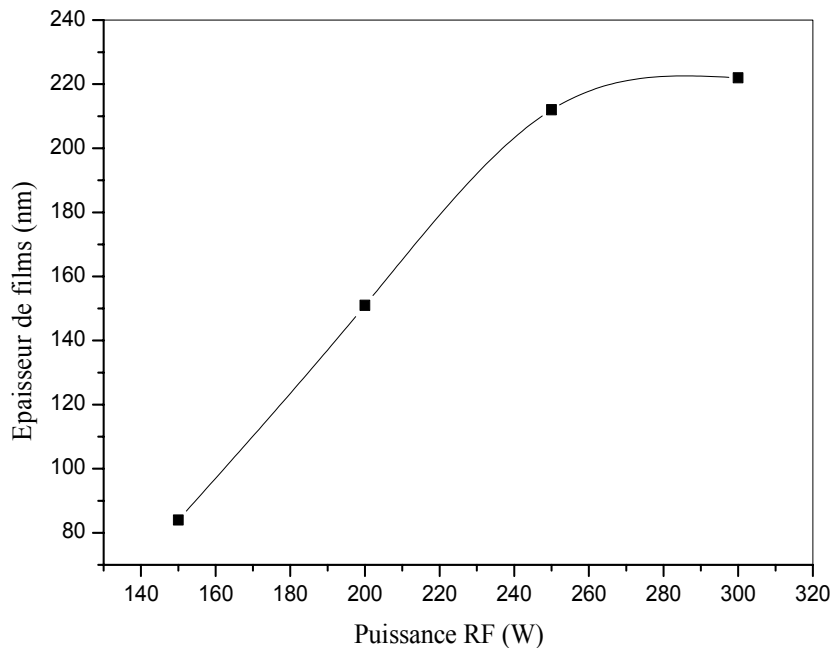


Fig. III.9 - Variation de l'épaisseur des couches de chrome en fonction de la puissance appliquée

L'épaisseur des couches augmente en fonction de la puissance Rf (Fig.III.9) car le nombre d'espèce qui se condense sur le substrat augmente. Puis, celle-ci semble se stabiliser à partir de 250 W. Vraisemblablement, à cause du phénomène de repulvérisation de la couche engendrée par les espèces arrivant sur celle-ci avec une grande énergie arrachant les atomes déposés : aussi, on considère que, globalement le nombre d'atomes qui arrivent sur le substrat est égal au nombre d'atomes arrachés à la couche.

III.1.6.2. Effet de la puissance RF sur les contraintes résiduelles

Les contraintes sont compressives, elles semblent ne pas être constantes en fonction de la puissance (Fig.III10). Elles augmentent en premier lieu jusqu'à une valeur de 11 GPa pour une puissance de 200 W. Elles diminuent ensuite jusqu'à 9 GPa pour une puissance de 300 W. Même si la variation obtenue n'est pas bien sensible à la puissance RF, il semblerait que cet effet soit lié à l'existence d'une énergie optimale de densification à partir de laquelle on crée plus de vide qu'on en comble [81], ce qui provoque naturellement la diminution du niveau de contrainte.

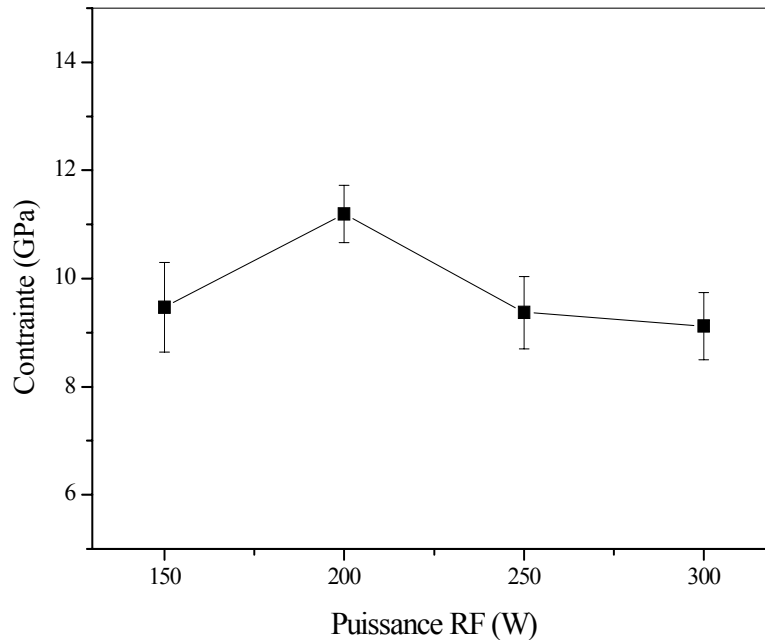


Fig. III.10 - Variation de la contrainte en fonction de la puissance appliquée à la cible.

Le niveau des contraintes résiduelles dépend de plusieurs paramètres, particulièrement de l'énergie de bombardement ionique des ions d'argon. Le bombardement ionique pendant la croissance des couches fournit de l'énergie aux atomes déposés qui se déplacent avec facilité sur la surface de la couche pour trouver des sites énergétiquement favorables. L'augmentation de l'énergie conduit, généralement, à l'augmentation des contraintes résiduelles. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des défauts induits par le bombardement ionique intense [78].

On estime que l'augmentation de la puissance RF ferait croître l'énergie d'éjection des atomes de chrome de la cible qui arriveraient avec une énergie plus grande au niveau du substrat, ce qui provoque l'augmentation des contraintes.

Selon Oden [82, 83], la taille des colonnes augmente avec le bombardement ionique jusqu'à saturation en contrainte de la couche. Nous observons dans notre cas cette saturation à 200 W, environ. La relaxation des contraintes au-delà de cette puissance s'expliquerait par les déformations plastiques induites dans la couche.

Il est à noter que l'effet de la puissance RF sur les contraintes résiduelles est moins important, que celui de la polarisation du substrat. Les travaux de Cotell [84], et Oden [82, 83] ont montré que les contraintes varient entre 3 et 12 GPa en fonction de la tension de polarisation pour des couches de DLC déposées par arc cathodique et des couches de CrN déposées par évaporation par arc, respectivement. Ceci peut être expliqué par le fait que dans le cas où nous polariserions le substrat, les ions d'argon d'énergie élevée viendraient bombarder la couche, et on assisterait au phénomène de repulvérisation si cette énergie est suffisante. Ce qui induit une augmentation des défauts cristallins, ainsi que l'incorporation des ions d'argon dans la couche. Ainsi, le niveau des contraintes résiduelles induites par le bombardement ionique est plus important que celui induit par l'accroissement de la puissance.

III.1.6.3. Effet de la puissance RF sur la résistivité électrique

Il est reconnu que le bombardement ionique des couches minces métalliques en formation provoque une augmentation sensible de la résistivité. La figure III.11 représente la résistivité en fonction de la puissance appliquée à la cible. L'augmentation de cette dernière permet l'expulsion énergétique des atomes de chrome de la cible qui viennent se déposer sur le substrat avec une grande énergie cinétique qui fait effet de bombardement de la couche en croissance. L'augmentation de la résistivité peut être expliquée par :

- la densification des joints de grains due à une diminution de la taille moyenne des cristallites
- la densification défauts cristallins (dislocations, etc.) provoquée par l'apport énergétique du bombardement.

Ces deux interprétations différentes mais non incompatibles, permettent de dire que la résistivité augmente car la mobilité des porteurs de charge se trouve diminuée par les deux effets précités.

Quand il s'agit d'élaborer des revêtements pour lutter contre la corrosion, nous estimons qu'il est indiqué d'appliquer une tension de polarisation aux substrats pour obtenir une résistivité importante qui limite l'intensité du courant de corrosion.

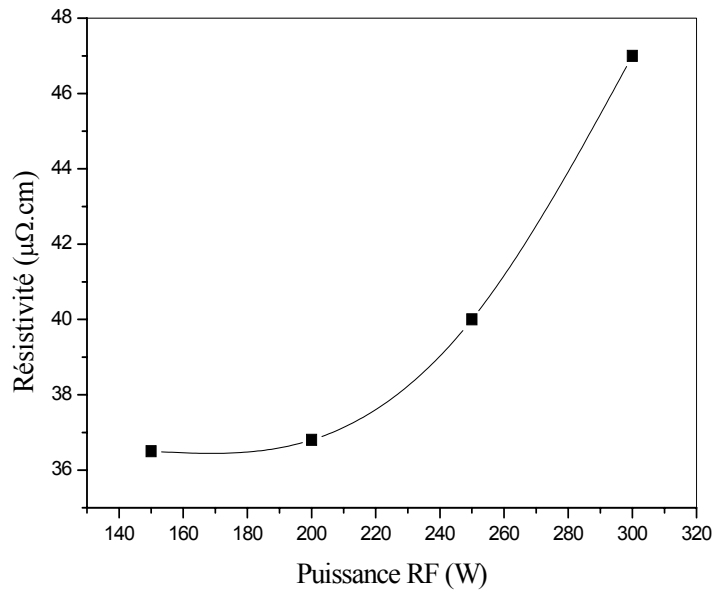


Fig. III.11 - Variation de la résistivité électrique en fonction de la puissance appliquée à la cible.

III.1.7. Conclusion

Cette partie de notre travail permet de dégager les points suivants :

- L'épaisseur des couches de chrome varie linéairement en fonction du temps de dépôt et de la puissance RF appliquée à la cible. On assiste à une stabilisation de l'épaisseur pour les grandes valeurs de la puissance à cause de phénomène de repulvérisation.
- Les contraintes sont compressives, elles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur ni de la puissance.
- Un pic de contrainte de 11 GPa obtenu pour une puissance de l'ordre de 200 W a été observé pour des épaisseurs comprises entre 150 et 200 nm.
- La résistivité électrique diminue en fonction de l'épaisseur et augmente en fonction de la puissance RF.

III.2. La stabilité thermique des films de CrN

III.2.1. Introduction

Lors du dépôt de films minces, plusieurs paramètres doivent être pris en considération. Parmi ces paramètres, on peut citer ceux relatifs aux propriétés structurales [85] et à la stabilité thermique des films élaborés [7].

Les nitrures de chrome (CrN et Cr₂N) sont utilisés comme revêtements durs pour améliorer la performance d'outils de coupe. Durant l'opération d'usinage le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de frottement. Ces types de matériaux sont devenus attrayants dans les applications techniques et industrielles, à cause de leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes et ce, à des températures élevées.

Les dépôts de CrN ne sont pas aussi sensibles aux recuits que les dépôts de TiN [7]. Les couches de CrN réalisées industriellement par Balzers, Hauzer et Multi-Arc sont stables thermiquement jusqu'à 700 °C [86]. Lee *et al.* [87] ont observé qu'au-delà de 700 °C on a apparition de Cr₂O₃ dans des couches de CrN et qu'à 900 °C, seul l'oxyde de chrome est présent.

Almer *et al.* [88] ont étudié l'évolution de la microstructure de couches de CrN déposées par évaporation par arc à une tension de polarisation de -50 et -300 V en fonction de la température. Leurs films étaient sous-stoechiométriques avec un rapport N/Cr de 0,8. Les analyses par diffraction X ont montré que les couches étaient constituées essentiellement de CrN mais également de chrome pur. Chauffer ces couches a conduit à diminuer la proportion de Cr et à former la phase hexagonale Cr₂N (apparition de Cr₂N (300)). Par ailleurs, ils ont pu observer une diminution de la largeur des pics de CrN, indiquant une diminution de la densité des défauts, et une translation du pic CrN (200) vers sa position théorique, indiquant selon eux une diminution des contraintes. La diffraction X n'a pas révélé la présence de la phase hexagonale, qui aurait pu expliquer l'augmentation significative de la dureté par l'apparition de la phase Cr₂N.

La stabilité thermique des films CrN et Cr₂N sous différentes atmosphères a été largement étudiée et reportée dans la littérature [86, 88, 89, 90] :

- Sous oxygène [86, 91, 92], sous air [2, 89, 93-97], N₂ [90], Ar [88] et sous vide [90, 98, 99].
- Sous air et à 715°C Kacsich *et al.* [94,95] ont montré que Cr₂N subit la transformation en CrN et Cr₂O₃.
- Sous Ar à 550 °C, Almer *et al.* [88] ont montré que le CrN est transformé en β-Cr₂N.
- A 800 °C et sous air, Knotek *et al.* [2] ont indiqué que Cr₂N se transforme en CrN.
- Lai *et al.* [90] ont également montré, que sous N₂ et sous vide CrN se décompose en β-Cr₂N et Cr, à 1150 °C mais le mécanisme de transformation des phases entre CrN et Cr₂N reste non étudié.

Des travaux sur la nitruration du chrome pur, sous différentes atmosphères (à base d'azote) et températures [100-103], ont montré également la formation de nitrures (Cr₂N et CrN) suite à la diffusion des atomes d'azote dans le chrome.

Dans cette partie de notre travail, nous avons élaboré deux séries de films de nitrures de chrome d'épaisseurs 530 et 140 nm, par pulvérisation magnétron RF. Ces films ont ensuite subi des recuits sous atmosphère d'azote à différentes températures (600, 700, 800 et 1000°C) pendant 1h pour être ensuite caractérisés par diffraction X.

III.2.2. Composition (EDS) et état structural des films de CrN

L'analyse EDS (Fig.III.12) de ces échantillons montre qu'ils sont constitués de 73% de chrome et 27% d'azote pour les films de 140 nm d'épaisseur (Fig.III.12a) et de 75% de chrome et 25% d'azote pour ceux de 530 nm (Fig. III.12b).

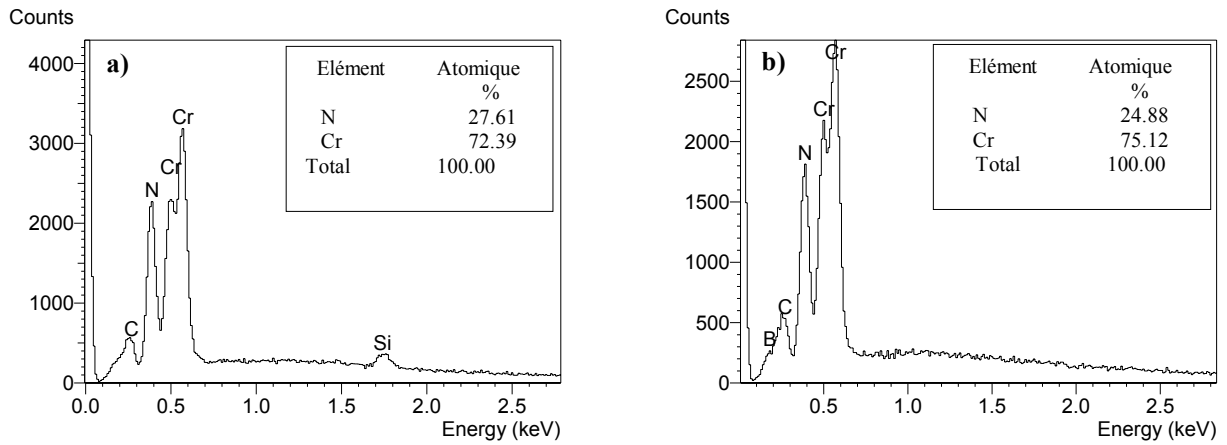


Fig. III.12 - Spectres d'analyse EDS de couches de nitruure de chrome de : a) 140 et b) 530 nm.

Fig.III.13 - Fig.III.13 – Image MEB de la coupe transversale d'un film de CrN.

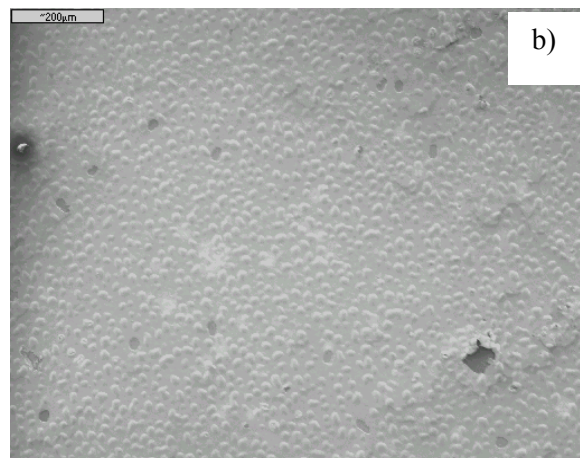
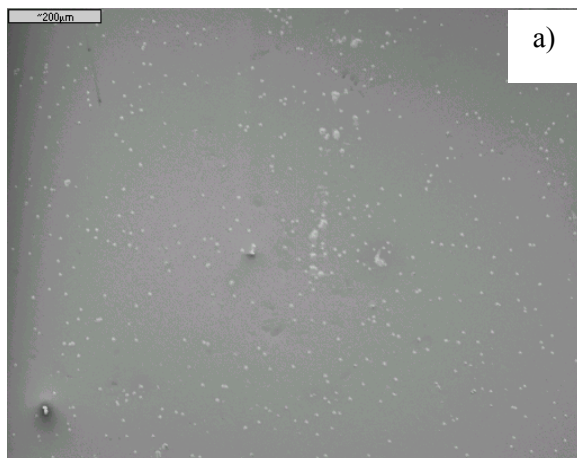
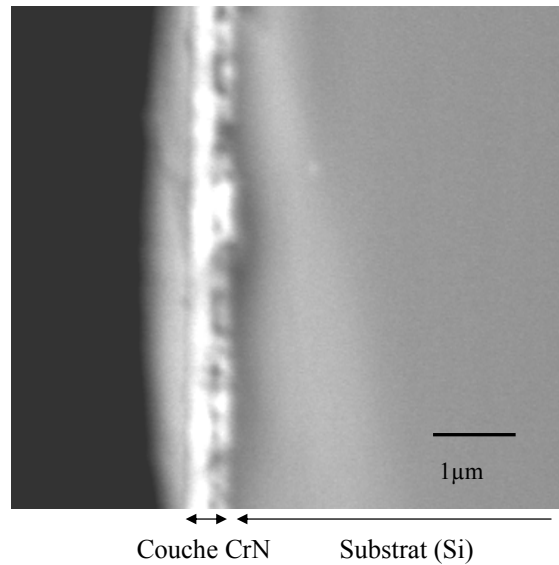


Fig.III.14 - Etat de surface des films de CrN (530 nm) recuits pendant 1 h à : (a) 600°C, (b) 1000°C

Une couche CrN est visualisée sur la figure. III.13. L'état de surface évolue en fonction de la température de recuit. A 25 et 600 °C (Fig.III.14a), les échantillons apparaissent lisses et dépourvus de tout relief. Leur adhérence semble correcte. A 1000 °C (Fig.III.14b), des cloques remplies d'air, tapissent toute la surface des films montrant ainsi le décollement localisé de la couche.

III.2.3. Analyse DRX des films de nitrures de chrome recuits

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

La formation des phases en fonction du taux d'azote présent dans le plasma s'effectue selon la figure III. 15 [14], où les domaines des phases Cr, Cr₂N et CrN sont mis en évidence.

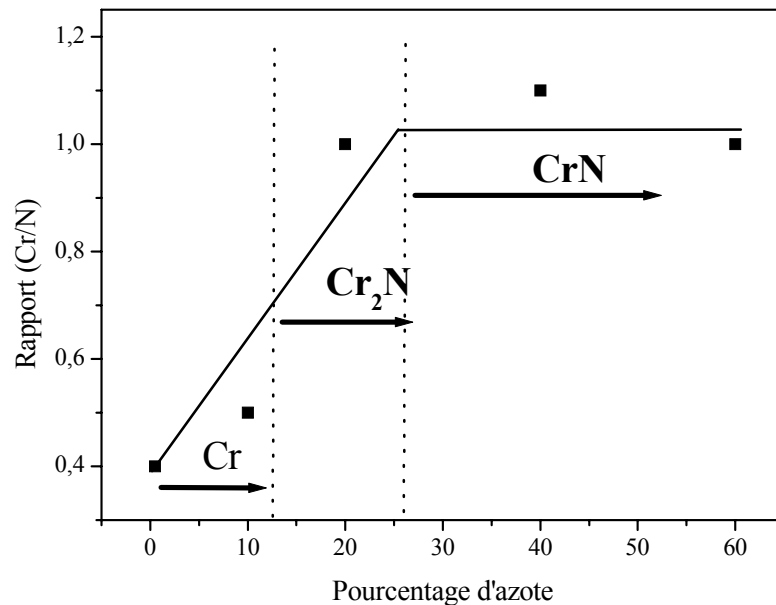


Fig.III.15 - Formation des phases Cr, Cr₂N et CrN, en fonction du taux d'azote dans le plasma [14].

Les diffractogrammes (Fig.III.16 et 17) des films bruts révèlent la présence d'un pic large montrant que la couche déposée est mal cristallisée. D'après le diagramme d'équilibre (Fig.I.2) et l'analyse EDS (Fig.III.12) qui donne un ratio N/Cr = 0,3, la raie de diffraction peut être attribuée aux deux phases coexistantes Cr et Cr₂N. La phase cubique CrN n'est obtenue qu'à partir d'un ratio de l'ordre de l'unité.

■ Films de 140 nm d'épaisseur

Après recuit à 600 °C pendant 1 h, le diffractogramme (Fig.III.16) montre la présence de deux pics nets et résolus des deux phases CrN et Cr₂N, alors que le Cr est complètement absent. Ceci indique que les phases en présence se sont bien cristallisées par l'effet de la température. On notera aussi, qu'à cette température la phase CrN est la plus dominante. A 700 °C, la phase Cr₂N disparaît complètement pour laisser place à la phase CrN. A cette température les pics de Cr₂O₃ et CrO₂ apparaissent.

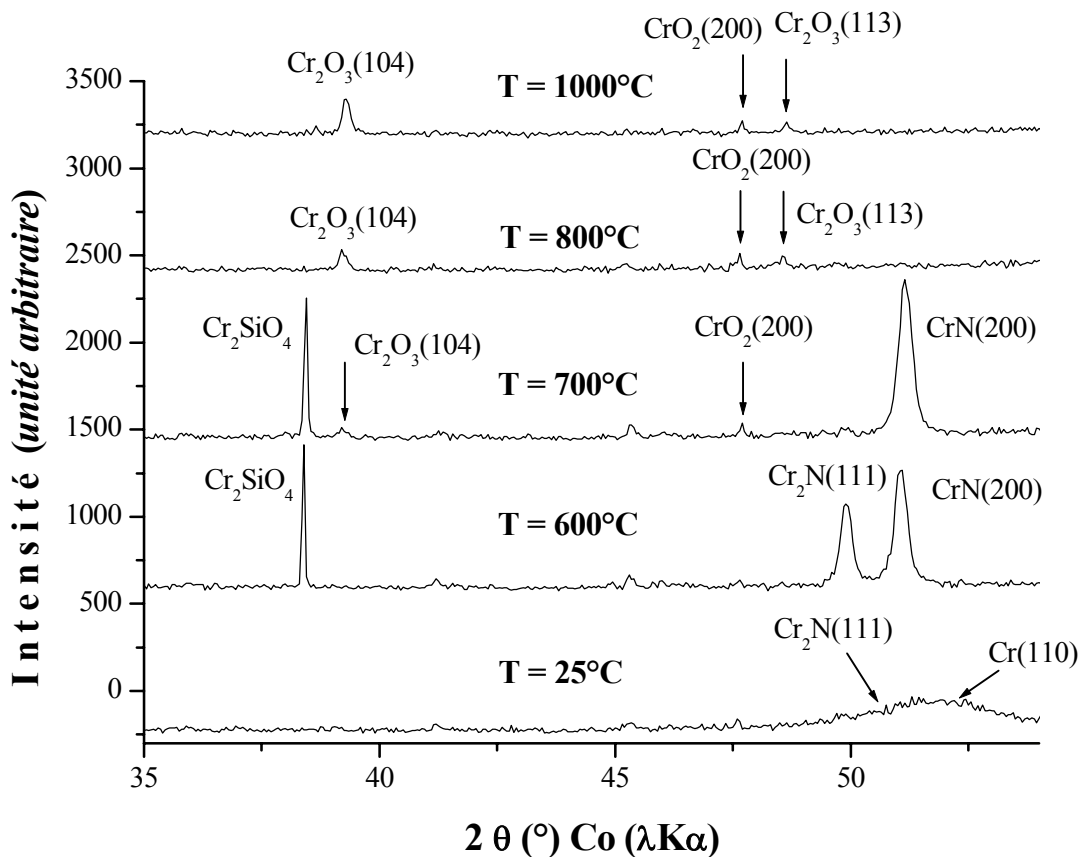


Fig. III.16 - Diffraction X des films de CrN 140nm d'épaisseur.

A 800 et à 1000 °C l'oxydation devient importante, si bien que la phase cubique CrN disparaît complètement. La faible intensité du pic Cr₂O₃ (104) (Fig.III.16) peut signifier que l'épaisseur du film d'oxyde formé est faible. On notera par ailleurs la présence d'une raie de Cr₂SiO₄ à 600 et à 700 °C.

■ Films de 530 nm d'épaisseur

Après recuit à 600 °C pendant 1 h, le diffractogramme de la figure III.17 montre la présence de deux raies nettes et résolues CrN(200) et Cr₂N(111). Mais contrairement aux résultats obtenus dans le cas de la série précédente, la phase Cr₂N est plus dominante que celle de CrN. Ainsi les deux phases coexistent à 700 °C et la phase Cr₂N reste toujours prédominante. A 800 °C on observe que la phase de CrN et aucune trace de Cr₂N. L'oxydation commence à cette température et le pic Cr₂O₃(104) a été observé. La phase CrN disparaît complètement à 1000 °C et l'oxydation devient plus importante.

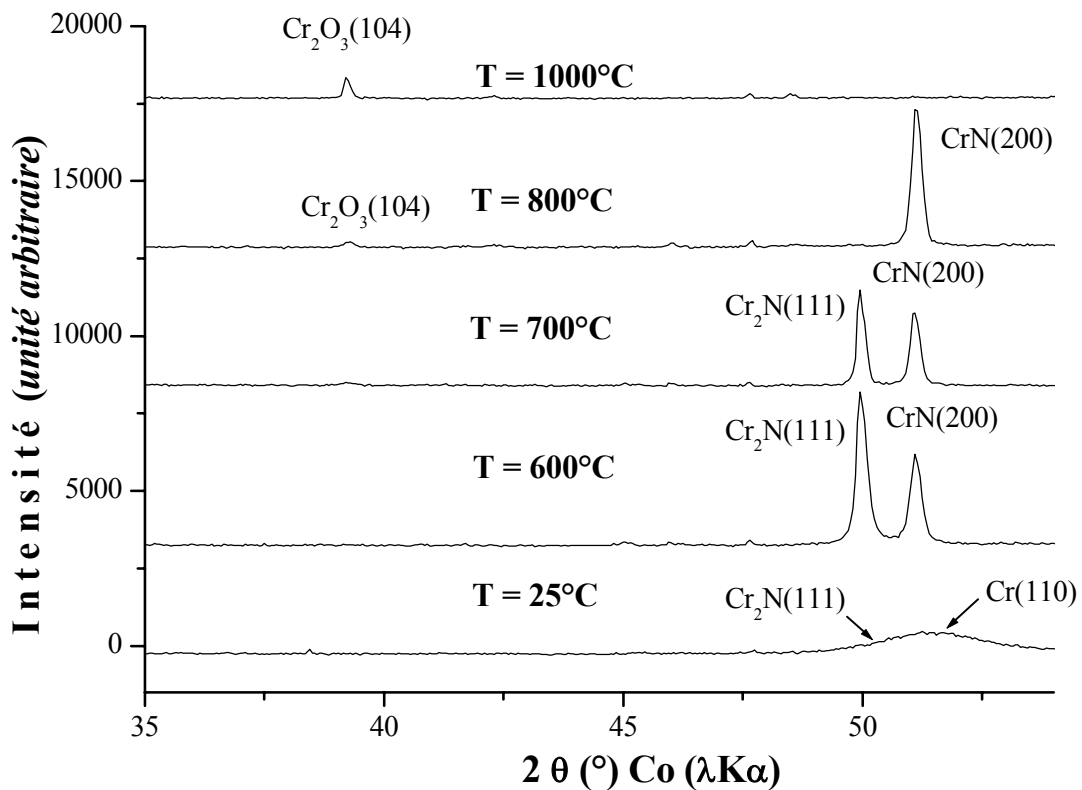


Fig. III.17 - Diffraction X des films de CrN de 530 nm d'épaisseur.

III.2.4. Variation de l'intensité relative des pics Cr(110), CrN(200), Cr₂N(111) et Cr₂O₃(104)

Les intensités relatives (Fig.III.18) des quatre pics Cr(110), CrN(200), Cr₂N(111) et Cr₂O₃(104) ont été calculées pour les différentes températures de recuit. Elles sont obtenues

en faisant le rapport entre les intensités de chaque pic et celle d'un pic du substrat (silicium) d'intensité moyenne.

Pour les deux séries, l'intensité relative du pic Cr(110) s'annule à 600 °C, indiquant ainsi la disparition de chrome à cette température.

Les intensités relatives des raies Cr₂N(111) et CrN(200) des films de 140 nm d'épaisseur (Fig.III.18a), augmentent sensiblement entre 25 et 600 °C. A cette dernière température, l'intensité de CrN(200) est plus grande que celle de Cr₂N(111). A 700 °C, l'intensité relative du pic Cr₂N(111) s'annule complètement, et celle de CrN(200) diminue pour s'annuler à 800°C. L'intensité relative du pic Cr₂O₃(104) augmente sensiblement à 800°C et à 1000°C.

Pour les films d'épaisseur 530 nm (Fig.III.18b), les intensités relatives des pics CrN(200) et Cr₂N(111) augmentent à 600 et à 700°C. Mais, contrairement au cas précédent, l'intensité relative de Cr₂N(111) est plus grande que celle du CrN(200). Ces deux intensités diminuent et s'annulent, respectivement à 800 et à 1000 °C.

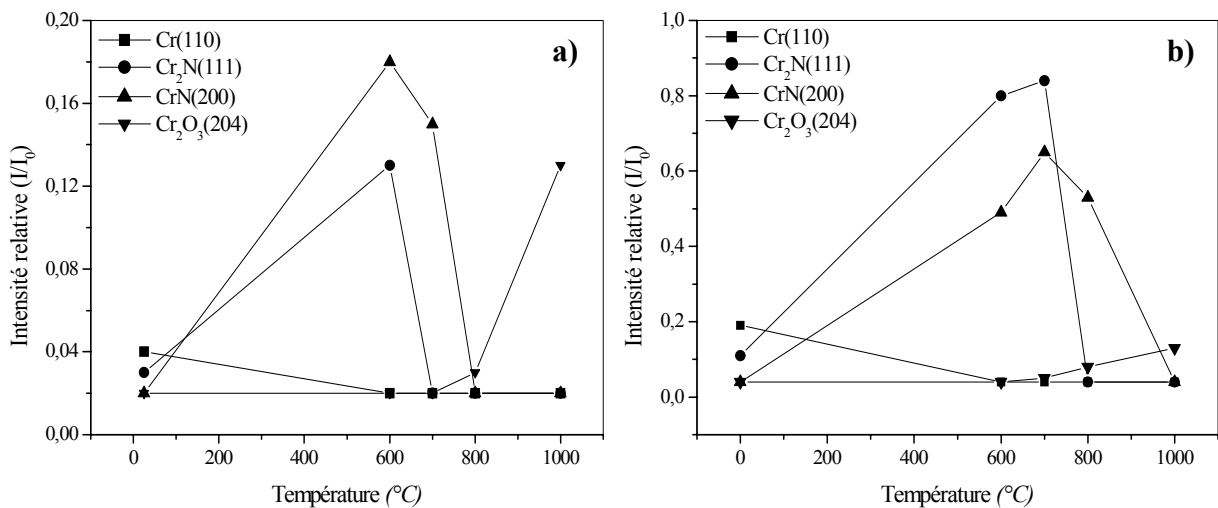


Fig. III.18 - Intensité relative des pics de diffraction X : Cr(110), CrN(200), Cr₂N(111) et Cr₂O₃(104), de couches de nitrures de chrome de (a) 140 et (b) 530 nm d'épaisseur.

Des figures (III.16, III.17 et III.18) précédentes on peut noter les points suivants :

- A partir de films constitués de Cr et Cr₂N, on peut former par recuit sous atmosphère d'azote, du CrN. En effet, lors des recuits l'incorporation de l'azote dans les films conduit à la transformation de la phase Cr en Cr₂N, et de la phase Cr₂N en CrN. Ce qui explique l'apparition à 600 °C des deux pics de Cr₂N(111) et CrN(200). Leur bonne résolution montre que ces deux phases sont bien cristallisées. En augmentant la température, on favorise la transformation de la phase Cr₂N en CrN jusqu'à ce que la transformation soit complète. Les films sont alors constitués exclusivement de CrN.

- A 700 °C, pour les films de faible épaisseur (140 nm), la quantité d'azote incorporée est suffisante (par rapport à la quantité de chrome présent) pour engendrer la formation de la phase unique CrN. Alors que pour les films d'épaisseur 530 nm, la phase Cr₂N est toujours présente à cette température avant de laisser place à la phase CrN à 800 °C.

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

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

III.2.5. Relaxation des contraintes résiduelles

La relaxation des contraintes résiduelles est un facteur qui joue un rôle important lors de la transformation de phases des nitrures de chrome recuits sous différentes températures. En effet, des études [104] ont montré que la relaxation des contraintes résiduelles favorise la transformation de CrN en Cr₂N lors d'un recuit des films de CrN à des températures inférieures à 700 °C.

La méthode des Anneaux de Newton a été utilisée pour déterminer les contraintes dans nos films de nitrures de chrome. Ceci nous a permis de montrer l'effet de la température et de l'épaisseur sur leur relaxation.

Les contraintes résiduelles diminuent (Fig.III.19) en fonction de la température dans les deux séries d'échantillons recuits à différentes températures.

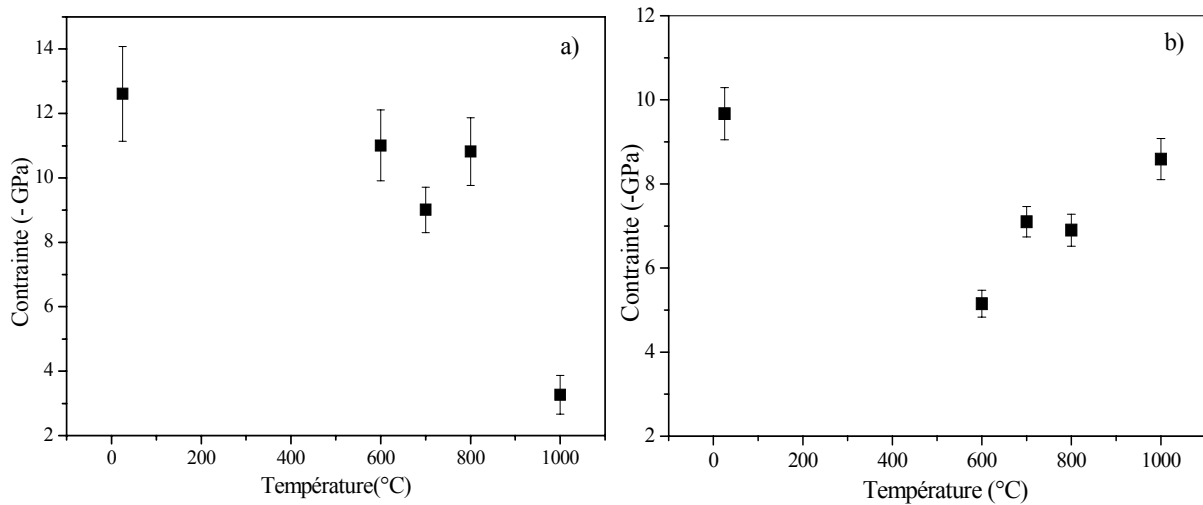


Fig. III.19 - Variation de la contrainte en fonction de la température de recuit, pour des couches de CrN de : (a) 530 et (b) 140 nm d'épaisseur.

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

La contrainte dans les films 140 nm d'épaisseur diminue de 9 GPa pour l'échantillon non recuit jusqu'à 5 GPa dans le cas de celui recuit à 600 °C. Elle augmente ensuite pour atteindre 8 GPa à 1000 °C.

En comparant la variation de la contrainte résiduelle (Fig.III.19) et des intensités relatives (Fig.III.18) des pics de diffraction on peut déduire que les contraintes résiduelles dans les échantillons non recuits sont plus grandes que celles des échantillons recuits. Ceci est dû probablement à la présence d'un plus grand nombre de défauts cristallins dans les échantillons non recuits. La relaxation des contraintes, en fonction de la température, est également vérifiée par le fait que les pics de Cr₂N (111) et CrN (200) (Fig.III.16 et 17) sont proches de leurs positions théoriques respectives de 49.93 et 51.26° en 2θ.

A 700 °C la contrainte résiduelle diminue toujours pour les films de 530 nm. Elle atteint alors une valeur de 9 GPa. Cette diminution de la contrainte peut être due à l'existence de la

phase Cr_2N qui est moins contrainte que celle de CrN [14, 66]. L'apparition de cette phase hexagonale plus dominante à 700°C est mise en évidence dans le spectre de la figure III.17. Par contre, au niveau des films de 140 nm d'épaisseur, la contrainte qui diminue de 9 à 5 GPa à 600°C , augmente jusqu'à 7 GPa à 700°C . En effet, à cette température seule la phase CrN existe. On estime que la transformation de Cr_2N en CrN est complète.

A 800°C , pour les échantillons de 530 nm d'épaisseur, la transformation de Cr_2N en CrN est importante, ce qui explique l'augmentation de la contrainte jusqu'à 10 GPa . A cette température, la contrainte dans les films de 140 nm d'épaisseur est de l'ordre de 7 GPa , et d'après les diffractogrammes de la figure III.16, les films sont totalement oxydés.

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

III.2.6. Conclusion

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

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

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de ce travail, nous pouvons dégager et noter les conclusions suivantes :

• ***Pour les couches de chrome pur :***

- L'épaisseur des couches de chrome varie linéairement en fonction du temps de dépôt et de la puissance RF appliquée à la cible. On assiste à une stabilisation de l'épaisseur pour les grandes valeurs de la puissance, et ce à cause du phénomène de repulvérisation.
- Les contraintes sont compressives et ne sont pas homogènes ni en fonction de l'épaisseur ni de la puissance RF.
- Un pic de contrainte a été observé pour une épaisseur de 200 nm environ, et la valeur maximale obtenue de 11 GPa l'a été pour une puissance de l'ordre de 200 W.
- La résistivité électrique diminue en fonction de l'épaisseur et augmente en fonction de la puissance RF.

• ***Pour les couches de nitrures de chrome :***

- Les films de nitrures de chrome sont stables jusqu'à 700°C, au-delà de cette température l'oxydation devient de plus en plus importante pour se généraliser à 1000°C.
- Après recuits sous atmosphère d'azote, on assiste à la formation de la phase CrN à partir de films composés de Cr et C₂N.
- L'épaisseur, la température et le niveau de contraintes résiduelles ont un effet important sur la cristallisation et la stabilité thermique des films de nitrures de chrome. Les films de 140 nm d'épaisseur sont stables jusqu'à 700 °C, et ceux de 530 nm sont stables jusqu'à 800 °C.
- La contrainte résiduelle dépend sensiblement de la température de recuit et des transformations de phases qui se produisent dans les couches déposées.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Wikipédia. L'encyclopédie libre, <http://www.fr.wikipedia.org/wiki/chrome>.
- [2] O. Knotek, W. Bosch, M. Atzor, W. D. Munz, D. Hoffman, J. Goebel, High Temperatures-High Pressures 18 (1986) 435-442.
- [3] G. Bertrand, C. Savall, C. Meunier, Surf. Coat. Technol 96 (1997) 323-329.
- [4] K. Kashwagi, K. Kobayashi, J. Vac. Sci. Technol. A₄ (2). Mar/Apr 1 (1986).
- [5] O. Knotek, A. Schrey, "Hard and Protective Materials" in Handbook of Thin Film Process Technology, (1995).
- [6] Y. Chiba, T. Omura, J. Mater. Res, Vol. 8, N° 5, May (1993)
- [7] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Surf. Coat. Technol 115 (1999) 9-16.
- [8] J. Vertter, R. KNaup, H. Dwuletzi, E. Schneider, S. Vogler, Surface and Coatings Technology 86-87 (1996) 739-747.
- [9] B. Navinsek, P. Panjan, J. Krusic, Surf. Coat. Technol 98 (1998) 809-815.
- [10] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jaquot, surface Engineering 14(5) (1998) 432-436.
- [11] Y. L. Su, S. H. Yao, Z. L. Leu, C. S. Wei, Wu. C. T, Wear 213 (1997) 165-174.
- [12] R. R. Aharonov, B. F. Coll, R. P. Fontana, Surf. Coat. Technol 61 (1993) 223-226.
- [13] Y. G. Chang, R. K. Warsop, N. E. Farb, R. Parsons, Surf. Coat. Technol 68-69 (1994) 157-165.
- [14] L. Chekour, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine.
- [15] P. Hones, Thèse de doctorat n°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000.
- [16] S. L. Rohde "Sputter Deposition" in ASM Handbook, Vol. 5 (1994).
- [17] O. Hugh, "Chemical Vapor Deposition" in ASM Handbook, (Surface Engineering) Vol. 5 (1994) 510-516.
- [18] Chen Zhi-yuan, Crystal for resonators (en chinois) (Editions Scientifiques du Ministère de l'Industrie de Chine, 1987)
- [19] "Cours d'Obtention des Couches Mincees", Volume 3-SFV (Société Française de Vide).
- [20] G. Beranger, G. Henry, G. Labbe, P. Soullignac, "Les aciers spéciaux", Editeurs Scientifiques. Lavoisier TEC et DOC, ISBN 2-7430-0222-0, 1997.
- [21] J. H. Winjngaard, Communication BALZER, http://www.balzers.fr/docs/Pdf/Metz_en.pf.
- [22] A. Raveh, M. Weiss, M. Pinkas, D. Z. Rosen, G. Kimmel, Surface and Coatings Technology, Volume 114, 12 May 1999, Pages 269-277
- [23] R. Manory, Surface Engineering, Volume 3, 1987, Pages 233-238
- [24] M. Okumiya, M. Griepentrog, Surface and Coatings Technology, Volume 112, February 1999, Pages 433-440
- [25] A. Hermann. Jehn, Surface and Coatings Technology, Volume 131, 1 September 2000, Pages 433-440
- [26] B.C. Schramma, H. Scheererb, H. Hocheb, E. Broszeitb, E. Abelea, C. Bergerb, Tribological properties and dry machining characteristics of PVD-coated carbide inserts, Surface & Coatings Technology 188-189 (2004) 623- 629
- [27] P.Hones, R. Sanjines, F. Levy, Thin Solid Films, Volume 332, 2 November 1998, Pages 240-246
- [28] J.E. Sundgren, Thin Solid Films 128 (1985) 21.
- [29] E. Lugscheider, K. Bobzin, S. T. Barwulf, T. H. Hornig, Surface and Coatings Technology, volumes 133-134, November 2000, Pages 540-547
- [30] M. Brizula et al, Magnetron Sputtering of CrAlN Coatings: Mechanical and tribological study, 2005
- [31] X. Zhao. Ding, X. T. Zeng, structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coating deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 1372 – 1376
- [32] R. O. E. Vijgen, J. H. Dautzenberg, Thin Solid Films 270 (1995) 264-269.

- [33] M. A. Djouadi, Thèse de Doctorat, l'Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers (ENSAM) de Cluny.
- [34] A. Bosseboeuf, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud Centre d'Orsay, 1989.
- [35] H. Windischmann, *Journal of Applied Physics* 62 (5) (1987) 1800-1807.
- [36] C. A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30-34.
- [37] M. F. Doerner, W. D. Nix. *CRC Critical Reviews in Solid State and Materials*.
- [38] L. I. Maissel and R. Glang, "Handbook of Thin Film Technology" Mac Graw Hill (1970).
- [39] G. G. Stoney, *R. Proc. Soc. (London)* A82 (1909) 172.
- [40] Pascallon. Jéôme, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d'Orsay, 1998.
- [41] L. B. Valdes *Proc. IRE.* 42 (1954) 420.
- [42] F. M. Smits. *Bell. Syst. Thec. J.* 37 (1958) 711.
- [43] T. Mooney "Four point resistivity and conductivity type measurements", Reference Internet, (1997).
- [44] K. N. Branislav, P. B. Allen, *Phys. Rev.* B63 (2000)
- [45] C. L. Petersen, F. Gray, I. Shiraki, S. Hasigawa, *App. Phys. Lett.* 77(2000) 23.
- [46] R. Besson. *Technologie des composants électroniques T₂*, édition Radi Paris, (1981).
- [47] A. Meftah "Rapport d'analyse", Ganil, Cedex, (1994).
- [48] S. Hoshino, H. A. Laitinen, G. B. Hoflund, *J. electrochem. Soc.* 133 (1986) 681.
- [49] G. Cholvy, J. L. Derep, M. Gantoi, *Thin Solid Films*, 126 (1985) 51.
- [50] K. Nakamura, K. Inagawa, K. Tsuruoka, S. Komiya, *Thin Solid Films*, 40 (1977) 155.
- [51] N. Marchal, E. Quesnel, Y. Pauleau, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1820.
- [52] F. Maury, S. Abisset, L. Pelletier, L. Lagarde, L. Gueroudji, C. Vahlas, A. Reynes, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 1998, 23, pp. 681-693.
- [53] I. Endler, K. Bartsch, A. Leonhardt, H. -J. Scheibeh, H. Ziegele, I. Raatz, *Ch. Diamand and Related Materials* 8 (1999) 834-839.
- [54] C. Nouveau, M. A. Djouadi, R. Marchal, M. Lambertin, C. Decès-Petit, P. L. Ko, *Ceramics* 61 (2000) 131-144.
- [55] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, *Wear* 232 (1999) 221-225.
- [56] D. S. Rickerby, A. M. Jones, B. A. Bellamy, *Surf. Coat. Technol.* 37 (1989) 111-137.
- [57] D. S. Rickerby, *J. Vac. Sci. Technol. A₄* (1986) 2809-2814.
- [58] S. J. Bull, *Wear* 233-235 (1999) 412-423.
- [59] Y. L. Su, S. H. Yao, *Wear* 205 (1997) 112-119.
- [60] C. Nouveau, M. A. Djouadi, O. Banakh, R. Sanjinés, F. Lévy. *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 490-495.
- [61] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala. C. Labidi, N. Rouag, M. A. Djouadi, *Surface and Coatings Technology* xx (2005) xxx-xxx.
- [62] M. A. Djouadi, C. Nouveau, O. Banakh, R. Sanjinés, F. Lévy. G. Nouet, *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 510-514.
- [63] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, L. E. Rehn, P. M. Baldo, *J. Appl. Phys.* 75 (7) (1994) 3446-3455.
- [64] D. R. Mckenzie, W. D. Mcfall, W. G. Sainty, C. A. Davis, R. E. Collins, *Diamand Relat. Mater.* 2 (1993) 970.
- [65] C. Quaeys, G. Knytt, J. D'Haen, L. M. Stals, *Thin Solid Films* 258 (1995) 170-173.
- [66] C. Nouveau, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny.
- [67] H. Holleck, *J. Vac. Sci. Technol. A₄* (1986) 2661.
- [68] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, I. Milosev, *Thin Solid Films* 282 (1996) 298.
- [69] W. J. Meng, J. A. Sell, T. A. Perry, *Journal of Applied Physics* 74 (4) (1993) 2411-2414.
- [70] N. G. Anontha, V. Y. Doo, D. K. Seto, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 163.
- [71] A. Guglya, I. Marchenko, I. Nekludov, *Surface and Coatings Technology* 173-174 (2003) 1248-1252.

- [72] D. Gall, C. -S. Shin, R. T. Haasch, I. Petrov, J. Greene, *J. Appl. Phys.* 91 (9) (2002) 5882.
- [73] L. Holland. *Vacuum deposited thin films*, Champmam et Hall, London (1966).
- [74] F.R. Jeffrey, H.R. Shanks and G.C. Danielson, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7034.
- [75] R. C. Ross, R. Messier, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 5329.
- [76] T. D. Moustakas, *Sol. Energy. Mater.* 8 (1982) 187.
- [77] M. S. Aida, S. Boudjaadar, A. Chari. L. Mahdjoubi, *Thin Solid Films* 200 (1991) 209.
- [78] C. P. Constable, D. B. Lewis, J. Yarwood, W. -D. Munz, *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 291-297.
- [79] S. Oguz, D. K. Paul, J. Blake, R. W. Collis, A. Lachter, B. G. Yaccobi, W. Paul, *J. Phys. Colloq. (Paris)* C4 42 (1981) 679.
- [80] M. S. Aida, L. Mahdjoubi, S. Sahli, *Mater Chem. Phys.* 32 (1992) 349.
- [81] K. H. Muller, *Applied Physics A40* (1986) 209-213.
- [82] M. Oden, C. Ericsson, G. Hakansson, H. Ljungcrantz, *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 39-51.
- [83] M. Oden, J. Almer, G. Hakansson, M. Olsson, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 407-412.
- [84] C. M. Cotell, J. K. Hirvonen, *Surface and Coatings Technology* 81 (1996) 118-125.
- [85] F. -H. Lu, H. -Y. Chen, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 368-373.
- [86] B. Navinsek, P. Panjan, *Surface and coatings Technology* 59 (1993) 244.
- [87] S. -C. Lee, W. -Y. Ho, F. D. Lai, *Materials Chemistry and Physics* 43 (1996) 266-273.
- [88] J. Almer, M. Oden, L. Hultman, G. Hakansson, *Journal of Vacuum Science and Technology A18* (2000) 121.
- [89] E. Huber, S. Hofman, *Surface and Coatings Technology* 68/69 (1994) 64.
- [90] F. D. Lai, J. K. Wu, *Surface and Coatings Technology* 64 (1999) 53.
- [91] S. Hofmann, H. A. Jehn, *Werks. Korros* 41 (1990) 756.
- [92] B. Navinsek, P. Panjan, *Thin Solid Films* 223 (1993) 4.
- [93] I. Milosov, J. M. Abels, H. -H. Strehblow, B. Navinsek, M. Metikos- Hukovic, *J. Vac. Sci. technol. A14* (1996) 2527.
- [94] T. Kacsich, K. -P. Lieb, *Thin Solid Films* 235 (1994) 4.
- [95] T. Kacsich, K. -P. Lieb, A. Scahper, O. Schulte, *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 10703.
- [96] H. Ichimura, A. Kawana, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 151.
- [97] F. Esaka, H. Shimada, M. Imamura, N. Matshubayashi, T. Sato, A. Nishijima, A. Kawana, H. Ichimura, T. Kikuchi, K. Furuya, *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 314.
- [98] C. Heau, R. Y. Fillit, F. Vaux, F. Pascaretti, *Surf. Coat. Technol.* 120/121 (1999) 200.
- [99] W. Herr, E. Broszeit, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 335.
- [100] J. L. Arnold, W. C. Hagel, *Met. Trans.* 3 (1972) 1471.
- [101] E. I. Bogdanov, L. N. Larikov, E. A. Maksimenko, M. E. Osinovskii, *Metallofizika* 10 (1988) 101.
- [102] S. W. Russell, A. E. Bair, M. J. Rack, D. Adams, R. L. Spreitzer, T. L. Alford, R. J. Culbertson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 337 (1994) 619.
- [103] S. W. Russell, Jian. Li, T. L. Alford, P. R. Oakey, S. C. Shatas. *Applied. Surface. Science.* 90 (1995) 455-463.
- [104] H. -Y. Chen, F. -H. Lu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21(3) (2003).

Synthesis and characterization of thin hard coatings chromium and chromium nitride deposited by PVD

Abstract

This study is reported on the elaboration and characterization of thin hard coatings chromium and chromium nitride deposited by PVD.

Chromium films were elaborated by Rf sputtering, the influence of some parameters (thickness and power applied to the target) of deposition, on the properties of films such as: residual stresses and electrical resistance was studied.

Residual stresses analysis by the device Newton's rings, for various thicknesses, shows the existence of a peak between 170 and 200 *nm*. And the maximum value of residual stress was observed for a power of about 200 *W*.

The device, four points made it possible to follow the evolution of the electrical resistance according to the thickness and power Rf applied to the target. The electrical resistance decreases quickly for thicknesses lower than 100 *nm* and after it becomes stable for those higher of this one. And it increases according to power Rf.

The thermal stability of chromium nitride films was studied. DRX analysis of CrN films annealed under nitrogen atmosphere at various temperatures shows that the samples are stable until 800°C.

Key words: *Hard coating, Cr, CrN, Rf sputtering, Residual stresses, thermal stability.*

تحضير وفحص الشرائح الرقيقة القاسية من الكروم و نترات الكروم بواسطة تقنية الرش الحراري

ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير و فحص الشرائح الرقيقة القاسية و التي تتكون أساسا من الكروم والمحضرة بواسطة

.PVD

قمنا بتحضير شرائح رقيقة من الكروم بواسطة تقنية الرش الحراري، و كذلك دراسة تأثير بعض شروط التحضير (السك و القدرة المطبقة على مادة الكروم المستعملة كهدف) على بعض خصائص هاته الشرائح مثل: الاجهادات المتبقية و كذا المقاومة الكهربائية.

دراسة الاجهادات المتبقية بواسطة جهاز حلقات نيوتن بدلالة سمك الشرائح الرقيقة تبين وجود نتوء بين 170 و 200 ن.م. و القيمة العظمى للاجهادات هي من اجل قدرة مطبقة على مادة الكروم تساوي 200 واط.

جهاز المخارز الاربعة يمكننا من متابعة تغير المقاومة الكهربائية بدلالة السمك و كذا القدرة المطبقة على الهدف. المقاومة الكهربائية تتناقص بسرعة من اجل سمك اقل من 100 ن م قبل أن تصبح ثابتة من اجل سمك أكبر من هاته الأخيرة. كما أنها تتزايد بدلالة القدرة المطبقة على المادة الهدف.

لقد تم دراسة الاستقرار الحراري لشرائح CrN. و وضحت دراسة الأشعة السينية للعينات المعالجة حراريا تحت ضغط الأزوت و عند درجات حرارة مختلفة أن هذه الشرائح مستقرة حتى درجة حرارة 800°م.

الكلمات المفتاحية: الشرائح القاسية، Cr، CrN، الرش الحراري، الجهادات المتبقية، الاستقرار الحراري.

Synthèse et caractérisation de couches minces durs de chrome et nitrures de chrome élaborée par PVD

Résumé

Cette étude porte sur des dépôts de couches minces dures de chrome et de nitrures de chrome, élaborés par PVD, et leur caractérisation

Des films de chrome ont été préparés par pulvérisation cathodique Rf. L'influence de l'épaisseur des films, de la puissance appliquée à la cible sur les contraintes résiduelles et la résistivité électrique a été étudiée.

L'analyse des contraintes résiduelles par le dispositif Anneaux de Newton, pour différentes épaisseurs montre l'existence d'un pic entre 170 et 200nm. Et la valeur maximale de la contrainte a été observée pour une puissance de l'ordre de 200W.

L'évolution de la résistivité électrique en fonction de l'épaisseur et de la puissance Rf appliquée à la cible a été aussi effectuée. Elle diminue rapidement pour des épaisseurs inférieures à 100nm pour se stabiliser pour ceux supérieures. Cette résistivité augmente en fonction de la puissance Rf.

Le suivi de recuits sous azote à différentes températures d'échantillons revêtus de films de nitrure de chrome à l'aide de la technique diffractométrique, montre que la stabilité thermique de ces films est assuré jusqu'à 800°C.

Mots clés : *Revêtements durs, Cr, CrN, Pulvérisation cathodique Rf, Contraintes résiduelles,*