

STABILITE THERMIQUE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE CHROME (Cr-N)

Reçu le 09/05/2007 – Accepté le 31/03/2008

Résumé

Cette étude porte sur la stabilité thermique de couches minces dures de nitrure de chrome Cr-N, élaborées par dépôt physique en phase vapeur PVD (Physical Vapour deposition). Nous avons suivi l'influence de la température de recuit sur la morphologie de films CrN, déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron. Nous avons procédé à des caractérisations en microscopie électronique à balayage (MEB) équipé en microanalyse X (EDX). Des recuits sous azote d'une heure, entre 600°C et 1000°C, effectués sur des revêtements CrN d'épaisseur 530 nm, ont montré la stabilité thermique de ces revêtements aux basses températures. A partir de 1000°C la phase CrN cède complètement la place à la phase Cr₂O₃. Les résultats obtenus en MEB et EDX sont comparés à ceux obtenus par DRX.

Mots clés: Films minces, CrN, Pulvérisation magnétron, MEB, EDX.

Abstract

The present study relates to thermal stability of hard thin layers of chromium nitride Cr-N, carried out physical vapour deposition (PVD). We studied the influence of the annealing temperature, on the morphology of CrN films deposited on silicon substrate using magnetron sputtering. The characterizations are examined using Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with Energy Dispersive X-ray (EDX). Annealing treatments in N₂ at (600 – 1000)°C for 1 hour are performed on CrN coating samples for 530 nm thickness. At low temperatures, the results show a thermal stability of these coatings. The Cr₂O₃ phase is completely replaced the CrN at temperatures above 1000°C. The results gives by SEM-EDX and XRD are compared.

Keywords: Thin Films, CrN, magnetron sputtering, SEM, EDX.

F.-Z. MAMMERI
L. CHEKOUR
N. ROUAG

Laboratoire des Couches Minces et Interfaces
Université Mentouri Constantine,
Algérie.

ملخص

تهتم هذه الدراسة بالمميزات التشكلية و البلورية للرقائق القاسية لنترات الكروم (Cr, N) المحضرة عن طريق الترسيب الفيزيائي للطور الغازي (PVD). أخذنا بعين الاعتبار درجة حرارة التلدين على التشكل لرقائق (Cr, N)، المتوضعة على أساس (طبقة تحتية) من السيليسيوم (Si) بواسطة الرش المغناطيسي. تمت دراسة هذه الخصائص باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) المجهز بنظام التحليل بواسطة الأشعة السينية (EDX). تثبت تجارب تلدين رقائق (Cr, N)، ذات السمك (530nm)، عند (600-1000 C°) لزمن قدره ساعة واحدة، وجود اتران حراري عند درجات حرارة منخفضة. نلاحظ عند 1000 C° يعوض الطور CrN بالطور Cr₂O₃. قورنت النتائج المحصل عليها عند استعمال الطرق التجريبية (SEM, EDX) مع نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX).

الكلمات المفتاحية: الرقائق، CrN و CrAlN، النسيج، الرش المغناطيسي، SEM، EDX.

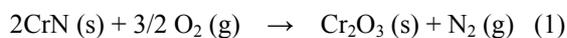
STABILITE THERMIQUE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE CHROME (Cr-N).

INTRODUCTION

Les nitrures sont connus pour avoir des applications technologiques très intéressantes, grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles, dans des domaines d'utilisation où la réduction de frottement, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion sont exigées [1]. Les nitrures de chrome CrN et Cr₂N sont utilisés comme revêtements durs, pour améliorer la performance de divers outils de coupe, et particulièrement en coupe de bois. Ils sont devenus attrayants dans les applications techniques et industrielles, pour leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Durant l'opération d'usinage, le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de friction. Durant l'utilisation, à des températures élevées, ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes.

Les couches de CrN réalisées industriellement par Balzers, Hauzer et Multi-Arc sont stables thermiquement jusqu'à 700°C [2]. Almer et al. [3] ont observé qu'au-delà de 700°C, il y a apparition de Cr₂O₃ dans des couches de CrN et qu'à partir de 900°C, seul cet oxyde reste présent.

L'oxydation des revêtements de nitrure est un mécanisme important menant à la dégradation des propriétés mécaniques aux températures élevées [4, 5]. L'oxydation thermique de CrN peut être décrite par la réaction chimique suivante:



L'oxydation thermique a été beaucoup étudiée, par exemple dans le domaine des transformations de phases [6] et celui des microstructures [7]. Pour les propriétés mécaniques des films CrN, on peut citer les travaux de Chang et al. [8] sur des revêtements oxydés aux températures élevées, dans diverses atmosphères.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des revêtements Cr-N au cours de recuits entre 600 et 1000°C. Nous avons considéré en premier lieu l'influence de la température de recuit sur la morphologie des films, par des observations en microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons également effectué des caractérisations chimiques par microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray) sur la surface des films. La première technique utilisée pour l'étude des propriétés structurales des films minces est la diffraction des rayons X (DRX). Les études de caractérisation des changements de structure, au cours de l'élaboration des films, sont encore actuellement menées, en général, sur la base de cette technique. Le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET) ont permis dans de nombreuses études l'analyse morphologique locale des surfaces des films. Equipés en microanalyse X (EDX), ces deux techniques permettent la caractérisation chimique des différentes phases pouvant constituer un film.

2. PROCEDURE EXPERIMENTALE

Nous avons utilisé des films minces Cr-N d'épaisseur 530 nm déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron. L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode magnétron plane circulaire munie d'une cible de chrome pur à 99.98 % et de 10.16cm de diamètre. La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur R.F. 13.56 MHz (0 – 1250 W). Les substrats utilisés sont des carrés de silicium monocristallin d'orientation {100}, d'épaisseur 350 µm et de surface 1 cm².

Les conditions d'élaboration des dépôts sont regroupées dans le tableau 1.

Temps de dépôt t_d (mn)	Tension (V)	Intensité (A)	Pression Ar (mTorr)	N ₂ (%)	Ar (%)	Préssion (10 ⁻⁶ Torr)
7.5	364	0.5	2.1	30	70	2.5

Tableau 1 : Conditions de dépôt.

Les traitements thermiques et les analyses effectués dans le cadre de cette étude sur les dépôts Cr-N sont regroupés dans le tableau 2.

Echantillon	Recuit			Analyse
	Température (°C)	Temps (h)	Atmosphère	
A.1	brut	-	-	MEB/ EDX
A.2	600	1	N ₂	
A.3	700			
A.4	800			
A.5	1000			

Tableau 2 : Traitements thermiques et analyses effectués sur les échantillons étudiés.

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) et les microanalyses X (EDX) montrent l'influence de la température de recuit sur la morphologie et la stabilité thermique des films minces de Cr-N.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure 1 montre les micrographies de films minces de CrN d'épaisseur 530nm (temps de dépôt $t_d = 7.5$ mn), recuits sous azote pendant 1 heure entre 600 et 1000°C (cf. tableau 2).

Les analyses EDX sont regroupées sur la figure 2. On peut noter sur l'ensemble des spectres la présence du pic d'oxygène, on observe une diminution du pic d'azote quand la température du recuit augmente, il disparaît complètement à 1000°C.

La transformation $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$ est associée à une diminution de N_2 [9] ; par conséquent, la teneur en nitrure du revêtement doit diminuer et celle de l'oxyde augmenter, quand la température d'oxydation augmente. En effet, on peut voir sur la figure 2 que le pic d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température de recuit ; par contre, le pic d'azote diminue avec la température, il disparaît complètement à 1000°C . Alors que les analyses EDX [10] sur des films CrN et CrAlN d'épaisseur $1\mu\text{m}$, déposés sur des substrats de silicium et recuits à 700°C , ont montré que les films CrAlN ont une résistance à l'oxydation plus élevée que les films CrN. Mais tous les revêtements CrN ont montré une excellente adhérence au substrat par rapport aux revêtements CrAlN.

Nos observations sont en accord avec celles obtenues à partir de spectres DRX par Lu et ses collaborateurs [6]. Ils ont effectué des analyses par diffraction de rayons X sur des films de CrN recuits entre ($400 - 1200^\circ\text{C}$) pendant 2 heures sous air, sous N_2 et sous atmosphère $\text{N}_2/\text{H}_2 = 9$. Leurs résultats indiquent que la phase Cr_2O_3 apparaît au-dessus de 700°C pour toutes les atmosphères mais, pour une température donnée, son intensité relative diminue avec l'augmentation du rapport ($P_{\text{N}_2} / P_{\text{O}_2}$). La phase CrN disparaît complètement à 1200°C et est remplacée en totalité par la phase Cr_2O_3 . Leurs observations pour les recuits sous air ont été confortées par des travaux plus récents [8].

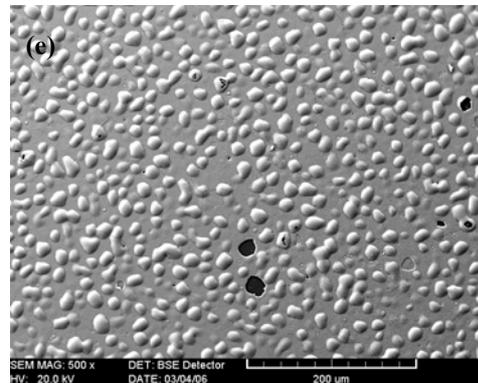
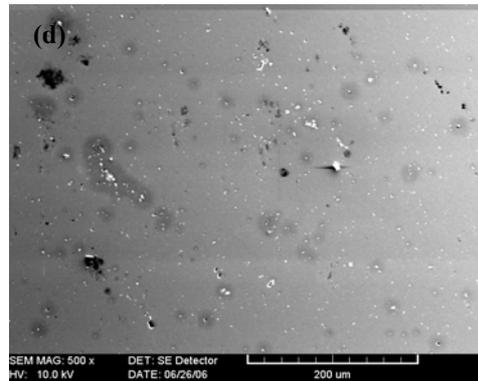
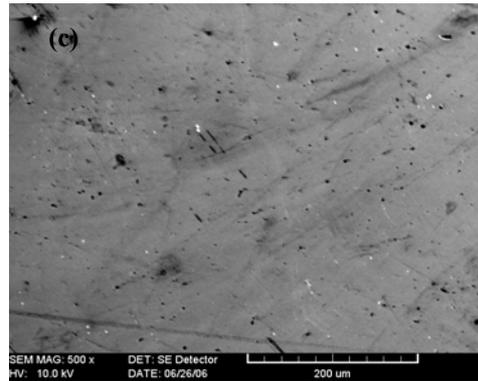
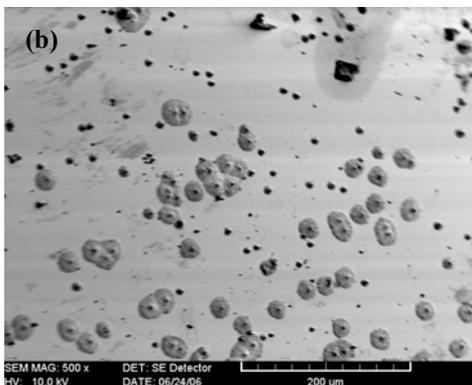
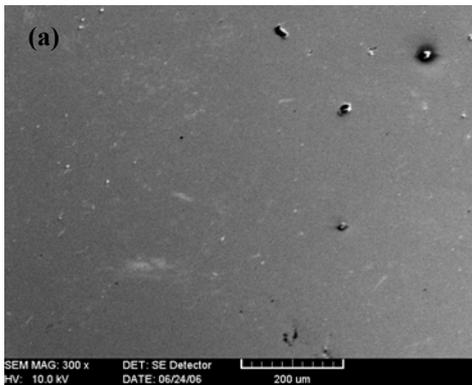


Figure 1 : Micrographies en MEB sur des films CrN à l'état brut (a) et après recuit à 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d) et 1000°C (e).

Il faut souligner que ces différentes études utilisent la diffraction des RX, les résultats sont obtenus à partir d'une caractérisation globale et supposent donc que le remplacement de la phase CrN par la phase Cr_2O_3 se fait de manière homogène sur toute la surface. Nous avons regroupé sur la figure 3 des microanalyses X effectuées en deux points différents sur le film CrN d'épaisseur 530nm ($t_d = 7.5\text{mn}$) recuit à 600°C . Nous observons le pic d'oxygène dans les deux points, mais le pic d'azote existe uniquement pour un seul point. Cette différence de réponse montre que l'oxydation ne se fait pas de façon homogène sur tout le revêtement de nitrure, ce qui n'est

STABILITE THERMIQUE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE CHROME (Cr-N).

pas détectable par la diffraction des rayons X. Cette observation permet d'étayer le fait qu'il existe donc dans la microstructure CrN des sites préférentiels pour la germination de la phase Cr₂O₃. La formation de l'oxyde démarre probablement sur les joints de la phase CrN qu'elle remplace progressivement, comme ceci a été

souligné par les travaux de Ichumira [11] qui, se base sur des observations en MET pour affirmer que l'oxydation de CrN se produit par la diffusion très rapide de l'oxygène le long des joints de grains de CrN.

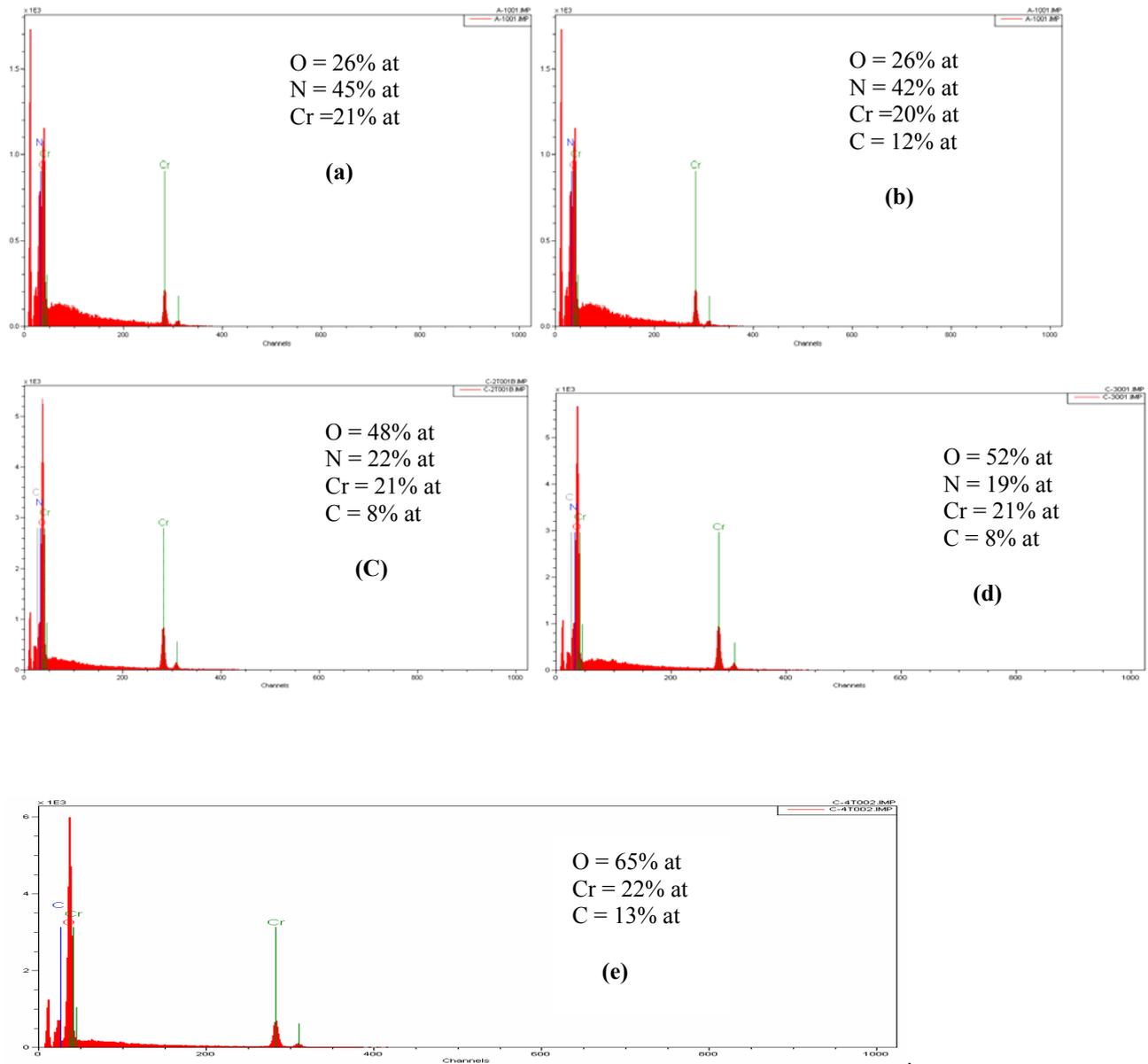


Figure 2: Microanalyses X sur des films CrN ($t_d = 7.5\text{nm}$) à l'état brut (a) et recuits pendant 1h sous N₂ à :
 600°C (b)
 700°C (c)
 800°C (d)
 1000°C (e)

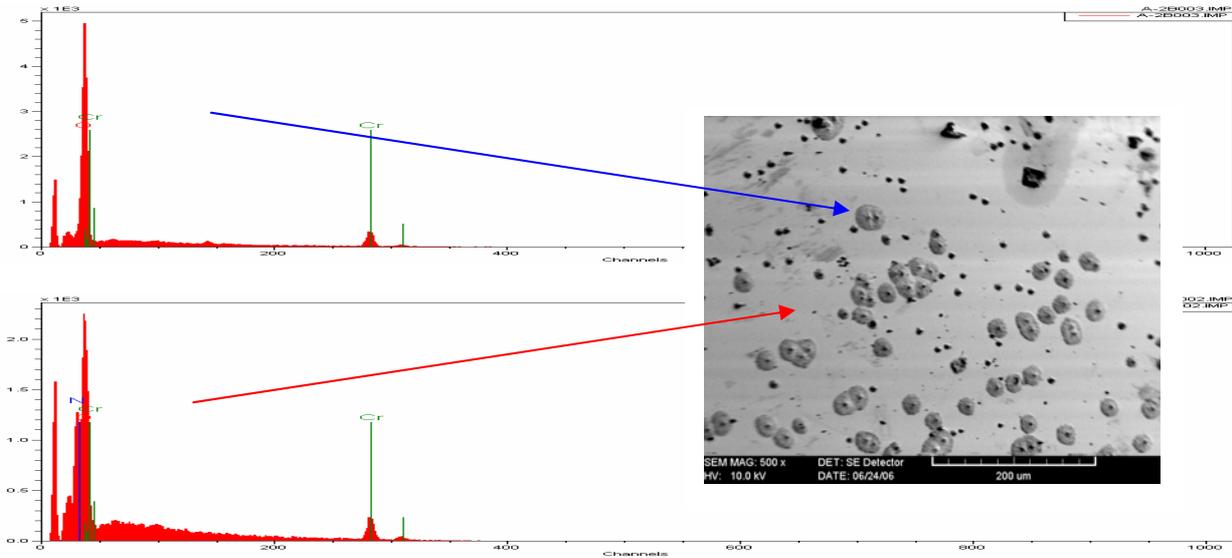


Figure 3 : Des analyses EDX combinées avec une micrographie en MEB de film CrN ($t_f=7.5\text{nm}$) recuit à 600°C pendant 1h sous N₂.

Pour compléter cette étude une analyse en DRX a été menée [12, 13] sur un diffractomètre D500 en utilisant le rayonnement $\lambda_k(\text{Co})$. Après recuit à 600°C pendant 1 h, le diffractogramme de la figure 4 montre la présence de deux raies nettes et résolues CrN (200) et Cr₂N (111). Les deux phases coexistent à 700°C et la phase Cr₂N

reste toujours prédominante. A 800°C on observe plus que la phase de CrN et aucune trace de Cr₂N. L'oxydation commence à cette température et le pic Cr₂O₃ (104) apparaît. La phase CrN disparaît complètement à 1000°C et l'oxydation devient plus importante.

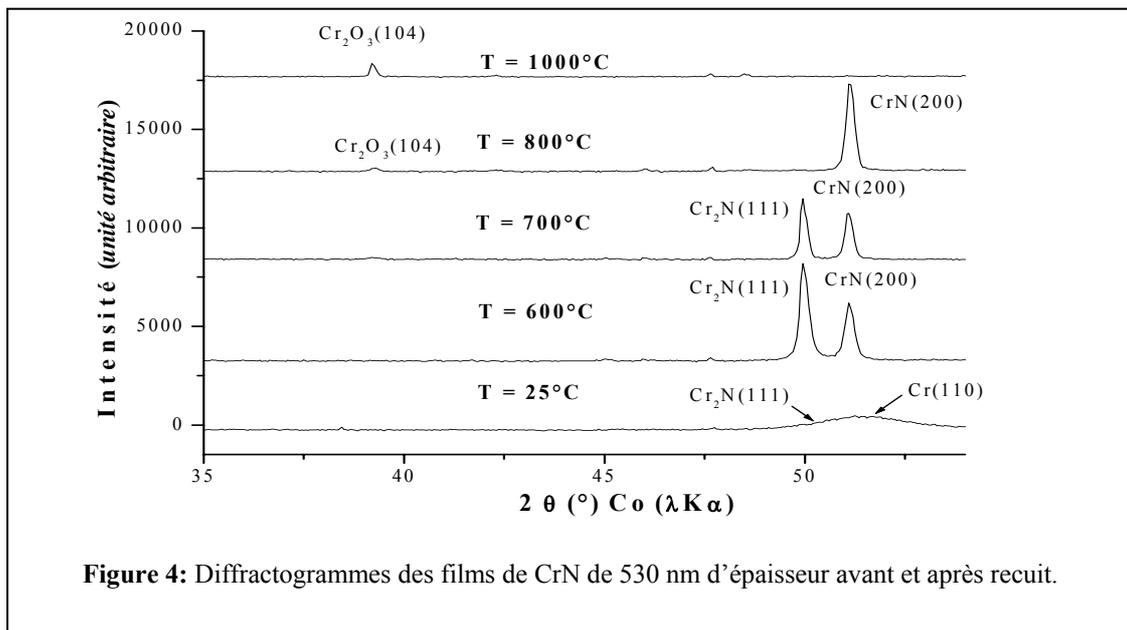


Figure 4: Diffractogrammes des films de CrN de 530 nm d'épaisseur avant et après recuit.

STABILITE THERMIQUE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE CHROME (Cr-N).

CONCLUSIONS

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la stabilité thermique de films minces de nitrures (Cr-N), déposés sur des substrats de silicium. Nous avons considéré l'influence de la température de recuit sur la caractérisation morphologique des films.

L'analyse EDX a montré que :

- A partir de 700°C, il y a apparition d'oxygène dans les films de CrN, jusqu'à 1000°C ; l'azote est remplacé par l'oxygène, la phase CrN disparaît et est transformée en phase Cr₂O₃. Les films de nitrure de chrome sont stables thermiquement jusqu'à environ 700°C.
- L'EDX a permis de montrer la distribution des phases en présence et complète ainsi la technique DRX usuellement utilisée. L'oxydation ne se fait pas de façon homogène sur tout le revêtement de nitrure, ce qui n'est pas détectable par la diffraction des rayons X. Il existe dans la microstructure CrN des sites préférentiels pour la germination de la phase Cr₂O₃.
- Enfin l'analyse DRX confirme la bonne stabilité thermique des revêtements CrN. L'oxydation ne commence à 800°C environ pour se généraliser à 1000°C.

REFERENCES

- [1] Zhao Z. B., Rek Z. U., Yallisove S. M., Bilello J. C., Thin Solid Films xx, xxx-xxx, (2004).
- [2] Balzers B., site web www.balinit.balzers.com, 21 mars (2001).
- [3] Almer J., Oden M., Hultman L., Håkansson G., Journal of Vacuum Science and Technology A 18, 121, (2000).
- [4] Huber E., Hofmann S., Surf. Coat. Technol. 68 – 69, 64 – 69, (1994).
- [5] Panjan P., Navinšek B., Cvelbar A., Zalar A., Milošev I., Surf. Coat. Technol. 281 – 282, 298 – 301, (1996).
- [6] Lu F. -H., Chen H. -Y., Thin Solid Films 398-399, 368-373, (2001).
- [7] Hsieh W. P., Wang C. C., Lin C. H., Shieu F. S., J. Electrochem. Soc. 149, 234 – 238, (2002).
- [8] Chang K.-L., Chung S.-C., Lai S.-H., Shih H.-C., Applied Surface Science 236, 406-415, (2004).
- [9] Milošev I., Strehblow H.-H., Navinšek B., Thin Solid Films 303, 246 – 254, (1997).
- [10] **Mammeri F.-Z., Chekour L., Rouag N., Conférence Internationale sur la Métallurgie & l'Environnement cime_07, Annaba 23 - 25 Avril 2007.**
- [11] Ichumira H., Kawana A., Central Research Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 18-5, 3 Chome, Nakakokubun Ichikawa-shi, Chiba, 272 Japon, (1993).
- [12] Belatrache Y., Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2006).
- [13] C. Nouveau, Y. Benlatreche, L. Chekour, C. Labidi, " Etude de la stabilité thermique et de l'influence de l'épaisseur sur les contraintes de couches de Cr et CrN obtenues par pulvérisation cathodique » MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 – Dijon, France.