

ELABORATION PAR RF MAGNETRON ET CARACTERISATIONS DES REVETEMENTS DURS Mo-Cr-N

I. RAHIL¹, L.CHEKOUR¹, S. ACHOUR², S. ZARKOUT²

- 1) Laboratoire de microstructure et défauts dans les matériaux, université Mentouri Constantine, Algérie,
2) Laboratoire Céramiques, université Mentouri Constantine, Algérie

Reçu le 01/04/2014 – Accepté le 05/01/2016

Résumé

Des couches ternaires de Mo-Cr-N ont été élaborées par PVD magnétron. L'analyse EDS des films Mo-Cr révèle l'existence du chrome et du molybdène. Ceci est en accord avec la composition de la cible (Cr 20% at. Mo 80 % at). L'épaisseur des films Mo-Cr-N augmente avec le temps de dépôt. Leur cristallinité se trouve améliorée. La présence de l'azote diminue l'épaisseur des films et augmente la largeur des colonnes. On note que la taille des grains augmente avec la température du recuit. Par contre la distance interréticulaire diminue. Au MEB, il a été montré que la structure des films Mo-Cr-N est en « têtes de chou-fleur ». Chaque « tête de chou-fleur » est elle-même constituée de nodules qui terminent des colonnes plus fines. L'effet d'ombrage, et la relaxation des contraintes peuvent être à l'origine de l'existence de la discontinuité de la matière observée. Les recuits à différentes températures augmentent la cristallinité des films. La diffraction des RX n'a pas révélé de présence de phases d'oxydes. Ce qui indique une bonne stabilité thermique des films élaborés. Mais l'apparition progressive, en fonction de la température de recuit, des fissures montre une mauvaise adhérence des ces films sur le substrat de silicium.

Mots clés : Mo-Cr-N; pulvérisation magnétron.

Abstract

Ternary layers of Mo-Cr-N were deposited using were deposited on single crystal Si(100) wafers by RF planar magnetron sputtering. Analysis EDS of the films Mo-Cr reveals the existence of chromium and molybdenum. This is in agreement with the composition of the target (Cr: 20% at.; Mo: 80% at.). The thickness of the films Mo-Cr-N increases with time of deposition. The structure crystalline is improved. The presence of nitrogen decreases the thickness of films and increases the width of the columns. The grains size increase wit annealing temperature. On the other hand, the interreticulaire distance decrease. It was showed that the Mo-Cr-N structure films are same "cauliflower heads". The effect of shade of columns and relaxation stress can be the origin of the existence of the discontinuity of the matter. Annealing temperature increase films crystallinity. The X-ray diffraction did not reveal presence of oxide phases. It indicates a good thermal stability of films. But appearance cracks show one bad adherence of films on the silicon substrate.

Keywords : Mo-Cr-N; magnetron, pulverisation, annealing.

ملخص

حضرت شرائح ثلاثية من Mo-Cr-N بواسطة الرش المغناطيسي المهبطي. تحليل البنية الكيميائية لهذه الشرائح بواسطة ال EDS بينت بأنها قريبة من البنية الكيميائية للهدف (Cr : 20%pd Mo:80%pd) يلاحظ تحسن في البنية البلورية بازدياد درجة لدرجة حرارة التسخين تبقى شرائح Mo-Cr-N مستقرة حتى درجة الحرارة 700° بينما شرائح Mo-Cr لا تتأكسد حتى الدرجة 800° يلاحظ تناقص سمك الشرائح عندما ندخل الأزوت في البلازما ، و ذلك من أجل تكوين المركب الثلاثي Mo-Cr-N يلاحظ مفعول الأزوت بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) عن طريق مقطع عرضي أين نلاحظ بأن سمك شرائح Mo-Cr-N أقل من سمك شرائح Mo-Cr كما يلاحظ أن وجود الأزوت يؤدي الى ازدياد في عرض الأعمدة

الكلمات المفتاحية : Mo-Cr-N ، الرش المغناطيسي المهبطي

Introduction :

Les films minces élaborés par PVD à base de nitrures de métaux de transition sont généralement utilisés pour la lutte contre l'usure des outils de coupe [1]. En effet, les revêtements CrN présente une bonne résistance à l'usure sous des conditions sévères [2], et une résistance à l'oxydation jusqu'à une température de 700° C [3]. Ils se montrent plus avantageux que les films TiN, à cause de leur faible coefficient de frottement [4].

Par ailleurs, les films Mo-N sont de remarquables revêtements à cause de leur dureté élevée et leur faible solubilité dans les alliages non ferreux. En plus leur adhérence est bonne sur les substrats d'acier, à cause de la solubilité du molybdène dans les alliages à base de fer [5]. En plus, les films Mo-N ont un faible comportement de frottement à cause de la formation de MoO₃, connu comme un solide lubrifiant. Récemment, plusieurs études portés sur les alliages ternaires Cr-X-N, avec X est l'un des éléments suivants : Ti, Al, Ni, Mo [6]. L'intérêt est d'améliorer les propriétés des films CrN. Les films ternaires Mo-Cr-N peuvent avoir de meilleures propriétés par la combinaison des films Cr-N et Mo-N [6,7].

Dans ce papier, des films binaires de Mo-Cr-N ont été élaborés par pulvérisation magnétron. Leur microstructure et leurs propriétés mécaniques ont été systématiquement étudiées.

2 - Expérimentation

Les films Mo-Cr et Mo-Cr-N ont été déposés sur deux type de substrats de silicium en utilisant un bâti de pulvérisation magnétron à une cible composée de 20% at., de chrome et 80 % at., de molybdène

L'Argon (pureté 99.99%) et l'azote (pureté 99.99%) ont été introduis dans l'enceinte pour augmenter la vitesse de dépôt. Les substrats (forme carré de 1cm d'arête et 280µm d'épaisseur) ont été nettoyés avec de la HF et un bain d'acétone.

Pression de base (Pa)	5×10^{-3}
Pression de travail (Pa)	2.5
Rapport N ₂ /Ar	2 :5
Puissance cible (watts)	250
Temps de dépôt (mn)	60
Epaisseur des films (µm)	3

Tab.1 Conditions de dépôt des films Mo-Cr et Mo-Cr-N par PVD.

Les films Mo-Cr et Mo-Cr-N ont été déposés à une pression de travail de 2.5Pa. Les conditions de dépôt sont détaillées dans le tab.1.

2.2. Caractérisation

L'épaisseur des films a été mesurée par profilomètre, et par microscope électronique à balayage (MEB) en coupe traverse. La composition des films a été réalisée par EDS. La cristallinité des films a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX, SIEMENS D500), en utilisant le rayonnement K α du Cobalt. Un microscope électronique à balayage (MEB, Joël JSM 5900 LV) a été employé pour déterminer la microstructure, la micrographie de surface et le cross section des films.

3 – Caractérisation

3.1 – Analyse EDS

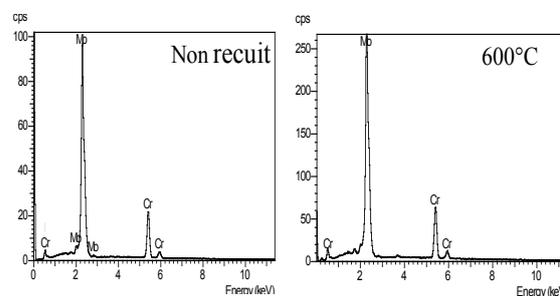


Fig. 1 : Spectres EDS, Mo-Cr-N : a) non recuit, b) recuit 600°C/1heure.

Les spectres EDS obtenus pour une tension de 20 kV (fig.1a) montrent la présence des raies L α (2.29keV et 0.57keV) qui correspondent respectivement aux phases du molybdène et du chrome.

L'analyse EDS (fig.1b) des échantillons non recuits et recuits à 600°C, montre que les taux massiques du chrome et du molybdène, sont proches de ceux de la cible (Mo : 80%, Cr: 20%).

3.2 - Mesure de l'épaisseur

La figure 2 montre que l'épaisseur des dépôts Mo-Cr-N diminue sensiblement avec le taux d'azote dans le mélange gazeux (Ar + N₂). Ceci est dû à la diminution des espèces Ar pulvérisant avec la pression partielle d'azote, suite à la diminution celle de l'argon, afin de garder la pression totale de travail constante. En plus, le phénomène de nitruration de la cible, par l'incorporation des atomes d'azote dans le matériau cible, croît avec le taux d'azote, ce qui la durcit et diminue son rendement de pulvérisation.

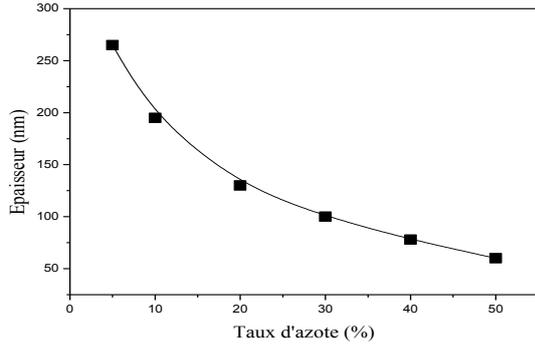


Fig. 2. Épaisseurs en fonction du taux d'azote

L'épaisseur des films est déterminée au MEB sur une coupe transversale de l'échantillon. (fig.3). La structure colonnaire [9] de la couche est bien mise en évidence. Les colonnes sont verticales et bien distinctes. L'épaisseur du film est de l'ordre de 2.24µm (vitesse de dépôt 37,34 nm/mn), alors que leur largeur est de 1.4µm.

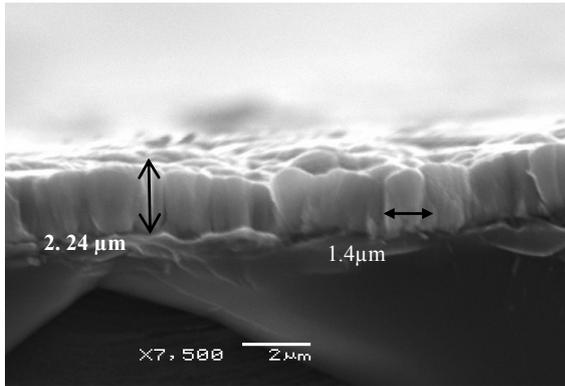


Fig. 3- Cross section (MEB): Mo-Cr-N

3.3 – Diffraction X

La figure 4 montre que les spectres DRX des films Mo-Cr-N s'améliorent en cristallisation avec la température du recuit. On note, à partir de 600°C, l'apparition de la phase γ -Mo₂N riche en molybdène d'orientation différentes : (111) et (200). Les raies correspondantes se traduisent vers les grands angles avec la température.

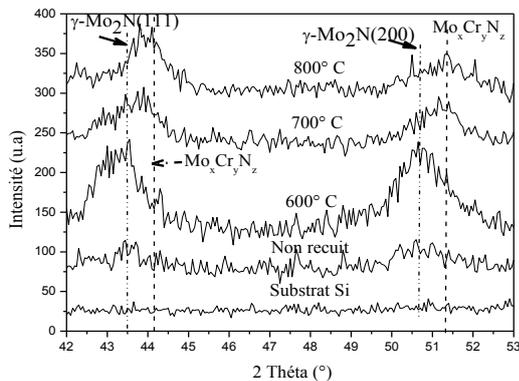


Fig. 4 - Spectres DRX des films Mo-Cr-N

3.4 – Microstructure

Sur la figure 5 on note que la taille des grains, qui est de l'ordre de quelques nanomètres, augmente avec la température du recuit. Par contre la distance interréticulaire diminue

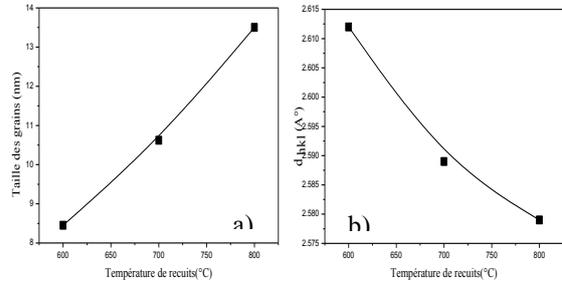


Fig. 5 : Taille des grains (a), distance interréticulaire (b) : en fonction de la température de recuit

La figure 6 montre que la structure des films Mo-Cr-N est en « têtes de chou-fleur ». Chaque « tête de chou-fleur » est elle-même constituée de nodules qui terminent des colonnes plus fines. L'effet d'ombrage, et la relaxation [10] des contraintes peuvent être responsables des vides observés.

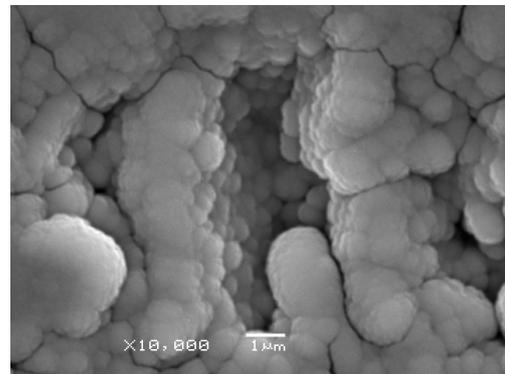


Fig.6 - Structure en « tête choux-fleurs » MEB/ Films Mo-Cr-N bruts

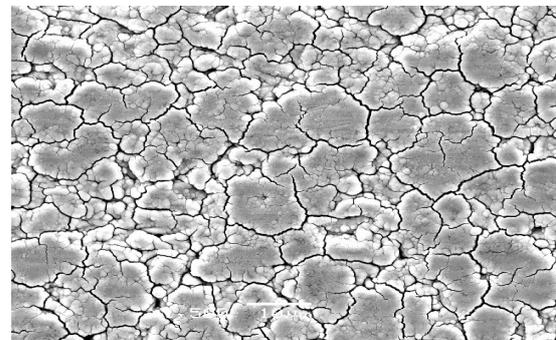


Fig. 7 - Effet du recuit à 700°C sur les films Mo-Cr-N.

La figure 7 montre que le recuit à 700°C a favorisé la présence des fissures sur la surface des films Mo-Cr-N. L'adhérence des couches déposées se trouve fragilisée après le recuit à 700°C

CONCLUSION

Les films Mo-Cr-N ont été déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation RF magnétron. L'analyse EDS révèle une composition en Mo et Cr proche de la cible, en plus de la présence de l'azote. La DRX révèle l'existence de la phase de Mo et celle du γ -Mo₂N riche en molybdène. La structure par MEB est colonnaire en « tête de chou-fleur ». Les films Mo-Cr-N ne semble pas de bons candidats pour l'application mécanique à température élevée.

REFERENCES

- [1] M. Van Stappen, M. Kerkhofs, L.M. Stals, C. Quaeys, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 629-633.
- [2] Corinne Nouveau, Thèse de doctorat N°-21 Ecole Nationale Supérieure d'Art et Métiers, 2001
- [3] A. Chala, L. Chekour, C. Nouveau, C. Saied, M.S. Aida and M.A. Djouadi "Study of the duplex treatment on 32CrMoV13 low alloy steel: Application in wood machining", *Surface and Coatings Technology*, 22 March 2000.
- [4] M. Uchida, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda K. Kubota, T. Aizawa : Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method. *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004)
- [5] In-Wook Park a, Dong Shik Kang b, John J. Moore a, Sik Chol Kwon c, Jong Joo Rha, Kwang Ho Kim: Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings *Surface & Coatings Technology* (2006).
- [7] P. Hones, R. Sanjinés, and F.Lévy: electronic, structure and mechanical properties of resistant coatings: the chromium molybdenum nitride system, American vacuum society 1999.
- [8] Eun Young Choi, Myung Chang Kang et al: Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, CrCN and CrMoN coatings, Elsevier Edition 2007.
- [9] P. Hones: Structural and Electronic properties of Transition Metal Nitrides with Emphasis on Chromium Nitride Based Thin Films. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2000.
- [10] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala, C. Labidi, N. Rouag and M.A. Djouadi "Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods" *Surface and Coatings Technology*, In Press, Corrected Proof, Available online 8 April 2005,