

## INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES DE DEPOT SUR LE NIVEAU DE CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES COUCHES MINCES DE CHROME OBTENUES PAR PVD

Reçu le 05/01/2007 – Accepté le 31/12/2007

### Résumé

Cette étude porte sur des dépôts de couches minces dures de chrome élaborées par pulvérisation cathodique (PVD) et leur caractérisation. Des films de chrome ont été préparés par pulvérisation RF. L'influence de l'épaisseur des films, de la puissance appliquée à la cible sur les contraintes résiduelles a été étudiée. L'analyse des contraintes résiduelles par le dispositif des anneaux de Newton, pour différentes épaisseurs, montre l'existence d'un pic de contraintes entre 170 et 200 nm et ce pour une puissance de l'ordre de 200 W. Ce qui vérifie d'une part les résultats obtenus lors de précédentes études sur CrN, BN, AlN ou ZrBN et d'autre part, le modèle de croissance proposé par Nouveau et al. [1].

**Mots clés:** Chrome, PVD, épaisseur, contraintes résiduelles, anneaux de Newton

### Abstract

In the present paper we look for an optimal regime of temperatures to obtain the ZnTe thin films doped with As using the vapor phase epitaxy method. The source temperature ( $T_s$ ) is fixed at 780°C and the substrate ( $T_{sub}$ ) varies between 620°C and 690°C. The apparition of an intense exciton band in the photoluminescence specter of the ZnTe films obtained under regime of  $T_s$  temperature 780°C and  $T_{subs} = 670 - 690^\circ\text{C}$  show the high quality of the obtained thin films.

**Keywords:** ZnTe ; Epitaxy, photoluminescence, régime optimale ; Exciton

Y. BENLATRECHE\*  
L. CHEKOUR\*  
I. RAHIL\*  
A. DJARRI\*\*

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

### ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير و فحص الشرائح الرقيقة القاسية و التي تتكون أساسا من بواسطة PVD. قمنا بتحضير شرائح رقيقة من الكروم بواسطة تقنية الرش الحراري، و كذلك دراسة تأثير بعض شروط التحضير (السماك 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.

الكلمات المفتاحية: الشرائح القاسية، Cr، الاجهادات المتبقية،

## **I**NTRODUCTION

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 peut entraîner une perte de production importante et des coûts de réparation non négligeables. Les pièces doivent être fabriquées avec des matériaux durs et résistants à de nombreux cycles. Mais dans un souci d'économie et d'allègement des ensembles mécaniques, les matériaux doivent souvent être aussi légers que possible.

Il est ainsi impératif, soit d'accepter des compromis et donc des reculs techniques dans certains cas, soit de rechercher une combinaison de plusieurs matériaux qui puissent répondre à l'exigence de l'industrie. Une technique en développement depuis quelques années, consiste à déposer par divers procédés une couche de quelques microns d'un matériau très dur sur un substrat dont les caractéristiques de dureté lui sont inférieures. Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces de pièces résistant à l'usure. Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les métaux de transition (Cr, Mo, Ti), les nitrures et les carbures qui en découlent par dopage à l'azote ou au carbone. Plus de 30% des outils de coupe de l'industrie automobile sont revêtus de 4 à 8  $\mu\text{m}$  de TiC. La durée de vie des pièces ainsi traitées, peut être augmentée d'un facteur de 3 à 10. Le carbure de tungstène (WC), les oxydes de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont principalement employés pour améliorer la résistance au frottement des pièces en contact. Les alliages à base de chrome, de molybdène ou de nickel servent à protéger les surfaces contre la corrosion. Les nitrures de chrome ont été introduits pour améliorer les performances des revêtements de chrome qui se distinguent par leur résistance à la corrosion et leurs bonnes propriétés tribologiques.

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

L'objectif visé dans ce travail est d'analyser les effets des conditions de dépôt, à savoir le temps de dépôt et la puissance RF appliquée à la cible, sur le niveau de contraintes résiduelles de couches de chrome.

## **2. EXPERIMENTATION**

### **2.1. Dépôts de Cr**

Le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des couches minces de chrome est de type ALCATEL SM 601 du Laboratoire des Couches Minces et Interfaces (LCMI) de l'Université Mentouri de Constantine. Un pompage primaire de 1,3 Pa est assuré par une pompe à palettes reliée à une pompe à diffusion qui assure un vide secondaire de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Pa. L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode plane circulaire munie d'une cible de chrome pure à 99,99% et de 15 cm de diamètre. Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-substrats horizontal situé à une distance de 5 cm de la cible. La décharge électrique est obtenue à l'aide d'un générateur RF-13,56 MHz dont la puissance peut varier de 0 à 1100 W. La puissance réfléchie par la cible et le porte-substrats lors du procédé est minimisée grâce à un adaptateur d'impédance.

Nous avons étudié l'influence de paramètres tels que le temps de dépôt (de 2 à 120 mn) et la puissance appliquée à la cible (de 150 à 300 W) sur les propriétés des couches de Cr (Tableau 1).

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

**Tableau 1** - Conditions de dépôt des couches de Cr.

### **2.2. Méthodes de caractérisation des couches**

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

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

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 (275µm),

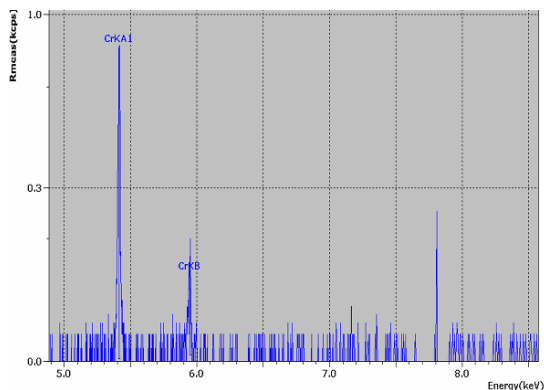
$R$  : rayon de courbure.

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

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

#### 3.1. Composition des couches par fluorescence X

Nous avons vérifié la composition de nos films en utilisant la technique « fluorescence X ».

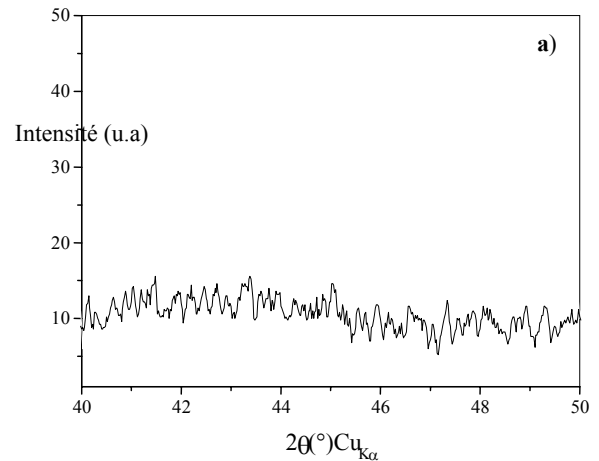


**Figure 1** - Analyse par fluorescence X d'une couche de chrome.

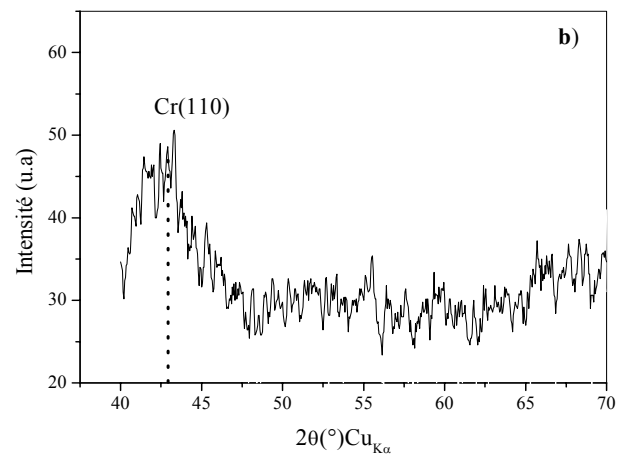
La présence du chrome dans nos échantillons est mise en évidence par les deux pics caractéristiques de celui-ci (Fig.1). Par contre, les éléments légers tels que le carbone et l'oxygène ne sont pas détectables par cette technique alors que la microanalyse X (EDS – MEB) donne en moyenne 7% at. d'oxygène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

#### 3.2. Analyses par diffraction X

L'analyse des diffractogrammes (Fig.2a) obtenus sur les films de 270 nm d'épaisseur ne révèle l'existence d'aucune raie de chrome. Les couches déposées s'avèrent pratiquement amorphes.



(a)



(b)

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

Par contre les couches plus épaisses (650nm) sont mieux cristallisées. Le diffractogramme de la figure 2b montre, en effet, l'existence de la raie (110) du chrome, quoique mal résolue, qui montre que l'augmentation de l'épaisseur favorise la cristallisation des couches [13].

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

L'épaisseur des films est un paramètre important. En effet, le niveau de contrainte, la structure des films, la dureté et la résistance à l'usure [4] varient sensiblement avec l'épaisseur.

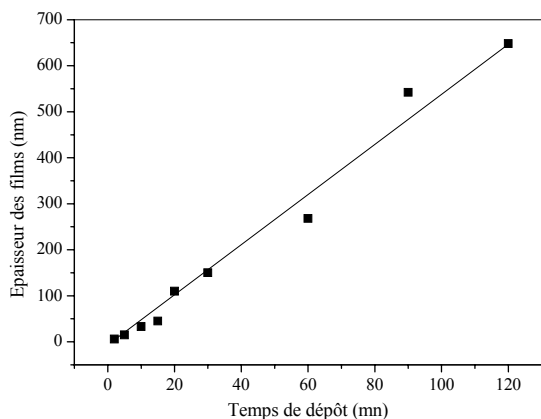
Plusieurs études ont montré l'effet de l'épaisseur sur les propriétés des couches minces telles que : la résistance à

## INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES DE DEPOT SUR LE NIVEAU DE CONTRAINTES RESIDUELLES DANS LES COUCHES MINCES DE CHROME OBTENUES PAR PVD

l'usure [4,5], la dureté [5-11], les contraintes résiduelles et les orientations préférentielles [12-14].

L'influence de l'épaisseur sur les propriétés des couches a été étudiée sur plusieurs matériaux : AlN [15], BN [16] et TiN [17].

Comme il a été observé par plusieurs auteurs [1,18], l'épaisseur des films croît de manière linéaire avec le temps de dépôt. L'épaisseur maximale obtenue (650nm) est obtenue pour le temps de 120mn. Dans notre cas, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 5.5 nm/mn (Fig.3). Vitesse de croissance obtenue avec une puissance cible (Rf) de 200W.

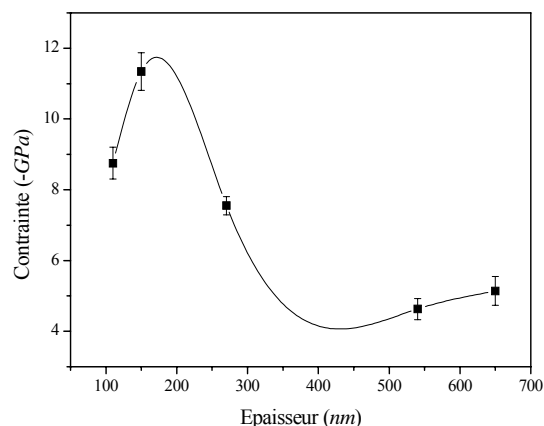


**Figure 3.** Épaisseur des couches de chrome en fonction du temps de dépôt.

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles a été étudié. Meng et *al.* [15], comme McKenzie et *al.* [16] ont montré que les contraintes résiduelles ne sont inhomogènes en fonction de l'épaisseur. En outre, Quaeys et *al.* [17] ont montré l'effet de l'épaisseur sur le changement de l'orientation préférentielle de couches de TiN.

Par ailleurs, Chekour et *al.* [13], ainsi que Holleck [19] et Panjan [20] ont aussi montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes dans le volume des couches de CrN et Cr<sub>2</sub>N. Elles augmentent jusqu'à une valeur de 6,3 GPa pour une épaisseur de 170 nm pour les films de CrN et jusqu'à 3,6 GPa pour une épaisseur de 150 nm pour ceux de Cr<sub>2</sub>N. Pour les épaisseurs supérieures à 200 nm, les contraintes diminuent et deviennent stables à partir de 500 nm, environ. Un changement d'orientation préférentielle a été observé pour des épaisseurs similaires : on passe de l'orientation cristalline (111) à (302) pour les films de Cr<sub>2</sub>N et de (200) à (311) pour ceux de CrN. Le même résultat a été obtenu pour des couches de c-BN et AlN [15].

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



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

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

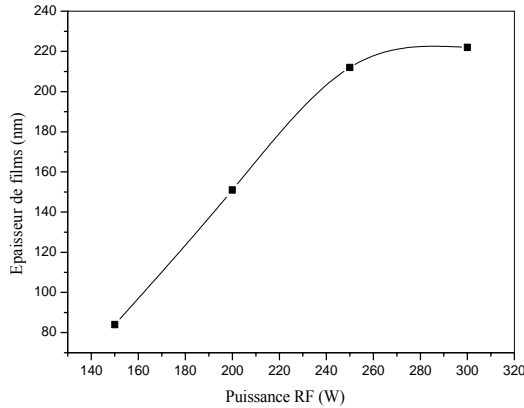
Le pic de contrainte peut être expliqué par différents effets : la création de défauts, le changement d'orientation cristalline, la densification et autres, en cours de croissance de la couche [15,21]. La diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement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

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

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

#### 3.4.1. Effet de la puissance RF sur l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches de chrome croît (Fig.5) avec la puissance appliquée à la cible. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la puissance va croître le nombre d'espèces ionisées qui arrivent sur la cible et ce, avec une énergie d'autant plus grande. Le nombre d'atomes arrachés à la cible augmente, la vitesse de pulvérisation se trouve ainsi augmentée. On passe alors d'une vitesse de dépôt de l'ordre de 2,8 nm/mn pour une puissance de 150 W à 7 nm/mn pour une puissance de 250 W. Au-delà de cette puissance l'épaisseur semble se stabiliser.

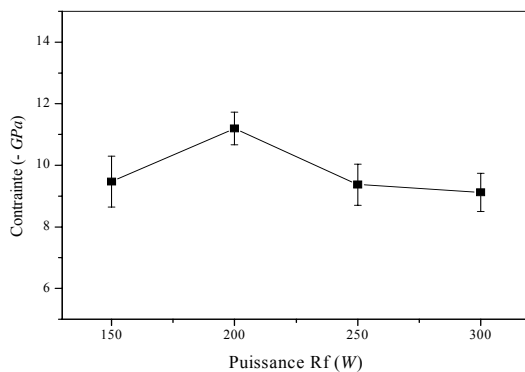


**Figure 5** - Variation de l'épaisseur des couches de chrome en fonction de la puissance appliquée.

Vraisemblablement, à cause du phénomène de repulvérisation de la couche engendrée par les espèces arrivant sur le film, en formation, avec une grande énergie arrachant les atomes déjà déposés : aussi, on considère que globalement, le nombre d'atomes qui arrivent sur le substrat est égal au nombre d'atomes arrachés par repulvérisation.

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



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

Le niveau des contraintes résiduelles dépend de plusieurs paramètres, particulièrement de l'énergie de bombardement ionique des ions d'argon. Le bombardement ionique pendant la croissance des couches fournit de l'énergie aux atomes déposés qui se déplacent avec facilité sur la surface de la couche pour trouver des sites énergétiquement favorables. L'augmentation de l'énergie conduit, généralement, à l'augmentation des contraintes résiduelles. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation de la densité des défauts induits par le bombardement ionique intense [25].

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

Selon Oden [26,27] la taille des colonnes augmente avec le bombardement ionique jusqu'à saturation en contrainte de la couche. Nous observons dans notre cas cette saturation à environ 200 W. La relaxation des contraintes, au-delà de cette puissance, s'expliquerait par les déformations plastiques induites dans la couche.

## CONCLUSION

Nous finissons cette étude par présenter les conclusions suivantes :

- 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.

## REFERENCES

- [1] Nouveau C., « Etude de revêtements durs ( $Cr_xN_y$ ) obtenus par méthodes PVD : réalisation et caractérisations, applications à l'usinage du bois », Thèse de doctorat n°21-2001, CER ENSAM Cluny, France
- [2] Maissel LI, Glang R, "Handbook of Thin Film Technology", Mac Graw Hill, 1970
- [3] Stoney G, R. Proc. Soc. A82, p 172, 1909

- [4] Endler I, Bartsch K, Leonhardt A, Scheibeh HJ, Ziegele H, Raatz I, *Diamond Relat. Mater.*, 8, p 834-839, 1999
- [5] Su YL, Yao SH, Leu ZL, Wie CS, Wu. C. T, *Wear*, 213, p 165-174, 1997
- [6] Nouveau C, Djouadi MA, Marchal R, Lambertin M, Decès-Petit C, Ko PL, *Ceramics*, 61, p 131-144, 2000
- [7] Nordin M, Larsson M, Hogmark S, *Wear*, 232, p 221-225, 1999
- [8] Rickerby DS, Jones AM, Bellamy BA, *Surf. Coat. Technol.*, 37, p 111-137, 1989
- [9] Rickerby DS, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, p 2809-2814, 1986
- [10] Bull SJ, *Wear*, 233-235, p 412-423, 1999
- [11] Su YL, Yao SH, *Wear*, 205, p 112-119, 1997
- [12] Nouveau C, Djouadi MA, Banakh O, Sanjinès R, Lévy F, *Thin Solid Films*, 398-399, p 490-495, 2001
- [13] Chekour L, Nouveau C, Chala A, Labidi C, Rouag N, Djouadi MA, *Surf. Coat. Technol.*, 200(1-4), p 241-244, 2005
- [14] Djouadi MA, Nouveau C, Banakh O, Sanjinès R, Lévy F, Nouet G, *Surf. Coat. Technol.*, 151-152, p 510-514, 2002
- [15] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, Rehn LE, Baldo PM, *J. Appl. Phys.*, 75(7), p 3446-3455, 1994
- [16] McKenzie DR, Mcfall WD, Sainty WG, Davis CA, Collins RE, *Diamond Relat. Mater.*, 2, p 970, 1993
- [17] Quaeys C, Knytt G, D'Haen J, Stals LM, *Thin Solid Films*, 258, p 170-173, 1995
- [18] Chekour L, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, 2004
- [19] Holleck H, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4, p 2661, 1986
- [20] Panjan P, Navinsek B, Cvelbar A, Milosev I, *Thin Solid Films*, 282, p 298, 1996
- [21] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, *J. Appl. Phys.*, 74(4), p 2411-2414, 1993
- [22] Aida MS, Boudjaadar S, Chari A, Mahdjoubi L, *Thin Solid Films*, 200, p 209, 1991
- [23] Aida MS, Mahdjoubi L, Sahli S, *Mater Chem. Phys.*, 32, p 349, 1992
- [24] Muller KH, *Applied Physics*, A40, p 209-213, 1986
- [25] Constable CP, Lewis DB, Yarwood J, Munz WD, *Surf. Coat. Technol.*, 184, p 291-297, 2004
- [26] Oden M, Ericsson C, Hakansson G, Ljungcrantz H, *Surf. Coat. Technol.*, 114, p 39-51, 1999
- [27] Oden M, Almer J, Hakansson G, Olsson M, *Thin Solid Films*, 377-378, p 407-412, 2000