

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX (3MPL)

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Dépôt et Caractérisation de Métaux et de Nitrures à Base de Chrome par Pulvérisation Magnétron Pulsée (HiPIMS)

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Plasmas et Couches minces

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Axel FERREC

Le 6 décembre 2013, devant le jury ci-dessous

Présidente	Mme. Christelle DUBLANCHE-TIXIER,	Professeur, Université de Limoges
Rapporteurs	M. Rosendo SANJINES, M. Laurent BARRALLIER,	Professeur, EPFL, Lausanne Professeur, ENSAM Aix en Provence
Examineurs	M. Mihăi GANCIU-PETCU, M. Frédéric SANCHETTE, M. Frédéric SCHUSTER, M. Pierre-Yves JOUAN, M. Mohamed-Abdou DJOUADI,	Professeur, INFPLR, Université de Bucarest Professeur, Université de Troyes Directeur, CEA-Saclay Professeur, Université de Nantes Professeur, Université de Nantes

*Directeur de thèse : Mohamed-Abdou DJOUADI
Co-directeurs de thèse : Pierre-Yves JOUAN et Frédéric SCHUSTER*

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE MOLECULES, MATIERES ET MATERIAUX (3MPL)

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Dépôt et Caractérisation de Métaux et de Nitrures à Base de Chrome par Pulvérisation Magnétron Pulsée (HiPIMS)

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des Matériaux
Spécialité : Plasmas et Couches minces

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Axel FERREC

Le 6 décembre 2013, devant le jury ci-dessous

Présidente	Mme. Christelle DUBLANCHE-TIXIER,	Professeur, Université de Limoges
Rapporteurs	M. Rosendo SANJINES, M. Laurent BARRALLIER,	Professeur, EPFL, Lausanne Professeur, ENSAM Aix en Provence
Examineurs	M. Mihăi GANCIU-PETCU, M. Frédéric SANCHETTE, M. Frédéric SCHUSTER, M. Pierre-Yves JOUAN, M. Mohamed-Abdou DJOUADI,	Professeur, INFPLR, Université de Bucarest Professeur, Université de Troyes Directeur, CEA-Saclay Professeur, Université de Nantes Professeur, Université de Nantes

*Directeur de thèse : Mohamed-Abdou DJOUADI
Co-directeurs de thèse : Pierre-Yves JOUAN et Frédéric SCHUSTER*

Remerciements

Mes premiers remerciements sont dédiés à mes encadrants messieurs Frédéric Schuster, Pierre-Yves Jouan et Abdou Djouadi. Tous les trois m'ont beaucoup apporté, chacun à sa manière tout au long de ces trois années. Je les remercie de m'avoir supporté, soutenu dans tous les moments et de m'avoir accordé leur confiance. J'ai évidemment beaucoup appris (scientifiquement et humainement) avec chacun d'entre eux et suis fier d'avoir pu travailler à leurs côtés.

Je remercie le CEA et en particulier Frédéric Schuster, directeur du Programme Matériaux Avancés ainsi que la région des Pays de la Loire pour avoir financé le projet dans lequel s'inscrivent ces travaux.

Après mes encadrants, les deux personnes que je souhaiterai remercier sont Franck Petitgas et Jacques Guillet, sans qui une bonne partie de ces résultats n'aurait probablement pas vu le jour, ou du moins différemment. Merci pour toutes les infos, tous les conseils, les services qu'ils ont pu me rendre et le temps qu'ils m'ont accordé.

Je remercie tous les membres du jury, madame la présidente, Christelle Dublanche-Tixier et messieurs Rosendo Sanjines, Laurent Barrallier, Mihai Ganciu et Frédéric Sanchette qui ont accepté d'en faire partie. J'ai été honoré par leur présence et les remercie pour tous leurs conseils et leurs remarques. Je m'excuse encore auprès de messieurs Laurent Barrallier et Rosendo Sanjines du peu de temps qui leur a été accordé pour rapporter ce manuscrit. Une pensée particulière pour Mihai dont j'ai pu faire la connaissance lors de ma première année de stage, il y a quelques années maintenant, et qui m'a incité à poursuivre en thèse.

Ces travaux ont principalement été menés au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, je tiens à remercier son directeur M. Guy Ouvrard pour m'avoir fait profiter d'une structure de recherche complète, compétente et très agréable au quotidien. Les essais technologiques présents dans cette étude ont été menés au sein de l'entreprise Mécachrome. Je remercie Emilie Aubert pour son accueil et s'être rendue disponible lors des différents séjours effectués. La dernière partie de ces travaux a été menée au LERMPS, laboratoire de Montbéliard. Je remercie toutes les personnes que j'ai pu rencontrer lors de mes deux séjours mais principalement le Professeur Alain Billard, responsable de la partie « dépôts PVD ». Un grand merci pour sa disponibilité, ses conseils, et pour m'avoir fait découvrir une autre vision du domaine.

Ensuite je souhaiterai exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes de l'IMN qui facilitent l'avancement de tous et contribuent activement à la bonne ambiance générale. Merci donc à Didou Hulbert, Catherine Rochas, Guylaine Nicolas, Richard

Baschera, Annie Simon, Thérèse Hizemberg, Isabelle Berthaud, Mauricette Chabot, Laurent Cournède, Didier Guillot et Julie Bonneton.

Mais aussi toutes les personnes qui se rendent disponibles pour notre formation et l'analyse des résultats, un grand merci à Nicole Langlois, Pierre Emmanuel Petit, Jonathan Hammon, Eric Gautron, Nicolas Gautier, Nicolas Stephan, Luan Nguyen, Vincent Fernandez, Yann Borjon-Piron.

Merci aux deux chefs d'équipe que j'aurai côtoyé, Pierre-Yves Tessier et Agnès Granier pour m'avoir intégré au sein de leur équipe.

Je remercie les permanents de l'équipe PCM qui m'ont aidé de près ou de loin : Pierre-Yves Tessier, Benoît Anglereau, Nicole Langlois, Christiane Leteinturier, Antoine Goulet, Marie-Paule Besland, Abdelaziz El Mel, Marie-Claude Peignon Fernandez, Agnès Granier, Laurent Le Brizoual, Michèle Carette, Ahmed Rhallabi, Christophe Cardinaux.

Il y a évidemment tous les thésards que j'ai pu croisés, qui m'ont beaucoup apporté et probablement permis de tenir jusqu'au bout et dans la bonne humeur ! Le premier que je voudrais remercier est Arek Karpinski pour sa gentillesse, sa disponibilité et qui sans le vouloir, m'a incité à poursuivre en thèse. Merci aussi à Karim Makaoui, Duc Tuong Nguyen, Abdelaziz El Mel et Akram Soussou, les premiers thésards (mes « anciens ») qui ont contribué à ma formation et m'ont montré la voie. Merci à Romain Meunier (et sa 309), Simon Jacq et Julien Keraudy qui m'ont aussi aidé dans ce travail. Enfin, merci à tous les « nouveaux » qui ont permis de faire évoluer l'ambiance de l'équipe, tant au laboratoire qu'en soirée : Nicolas Bouts, Julien Camus, Salma Bensalem, Antoine Quenardel, Romain Meunier, Julien Keraudy, Sabine Fabert et les nouveaux venus Laetitia Donnero et Sylvain Sim.

Merci encore à Mireille Richard, Luc Brohan, Marie-Paule Besland, Michèle Carette, Romain, JulienC. et JulienK. pour le coaching et le soutien lors des répétitions de soutenance

Je termine par ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé, Édouard et Marion. Tous ont largement contribué à la réussite de ce travail.

Merci encore à tous.

SOMMAIRE

Introduction	13
Chapitre 1. Procédé de dépôt par voie physique	17
1.1 Du plasma au dépôt de films minces	18
1.1.1 Du plasma aux plasmas froids.....	18
1.1.2 Plasmas froids.....	18
1.1.3 Interactions plasma surface	23
1.1.4 Dépôt de couche mince	26
1.2 Dispositifs expérimentaux :	41
1.2.1 Conception d'une enceinte de dépôt.....	41
1.2.2 Enceinte de dépôt pour essais industriels.....	42
1.2.3 Alimentations électriques	44
1.3 Technique de caractérisation du plasma	46
1.3.1 Spectromètre de masse : Principe de fonctionnement.....	46
1.3.2 Spectromètre de masse : Acquisitions intégrées en temps.....	47
1.3.3 Spectromètre de masse : Acquisitions résolues en temps	48
1.4 Techniques de caractérisation des matériaux	49
1.4.1 Diffraction de rayons X.....	49
1.4.2 Microscopie électronique à balayage	52
1.4.3 Spectrométrie photoélectronique (XPS)	53
1.4.4 Test d'oxydation	55
1.4.5 Profilométrie	55
Chapitre 2. Synthèse de films minces de Chrome	61
2.1 Généralités sur le dépôt de couches métalliques	62
2.2 Etude du plasma par spectrométrie de masse	64
2.2.1 Effet de la pression	65
2.2.2 Influence de la distance.....	70
2.2.3 Résolution temporelle précise	71
2.2.4 Influence de l'intensité du courant instantané	77
2.2.4.1 Puissance constante	77
2.2.4.2 Tension constante.....	80
2.3 Synthèse de films minces de chrome	84
2.3.1 Comparaison des procédés dcMS et HIPIMS	85
2.3.1.1 Evolution de la vitesse de dépôt	85
2.3.1.2 Cristallinité et morphologie des films minces déposés	86
2.3.1.3 Comparaison du plasma	87
2.3.2 Influence de l'intensité du courant instantané	90
2.3.2.1 Effet de la largeur d'impulsion	90

2.3.2.2	Effet de la fréquence de répétition	92
2.3.3	Influence de la tension de polarisation du substrat.....	94
2.4	Essais technologiques (Mécachrome).....	98
2.4.1	Etude de la décharge	98
2.4.2	Effet de la distance	99
2.4.3	Effet de l'intensité du courant instantané.....	103
2.5	Tests d'oxydation	104
2.6	Conclusion.....	110

Chapitre 3. Synthèse du Nitrure de Chrome 115

3.1	Généralités sur le système Cr-N	116
3.2	Etude du plasma par spectrométrie de masse.....	119
3.2.1	Influence de la pression	120
3.2.2	Influence du flux d'azote introduit dans la décharge	121
3.2.3	Résolution temporelle précise	125
3.2.4	Influence de l'intensité du courant instantané	128
3.3	Synthèse de films minces de nitrure de chrome	129
3.3.1	Dépôt de CrN par dcMS: influence du flux d'azote	129
3.3.1.1	Caractérisation de la décharge	129
3.3.1.2	Evolution de la cristallinité et de la morphologie des films.....	131
3.3.1.3	Evolution de la composition chimique	134
3.3.2	Dépôt de CrN par HiPIMS : effet de l'intensité du courant	134
3.3.3	Dépôt de CrN: Etude des contraintes résiduelles	140
3.3.3.1	Etude des contraintes résiduelles du CrN	140
3.3.3.2	Effet de la pression et de la distance	143
3.3.3.3	Etude des contraintes résiduelles de la couche d'accroche.....	144
3.3.3.4	Conclusion.....	145
3.3.4	Dépôt de CrN par HiPIMS en conditions « optimales ».....	146
3.3.5	Influence de la polarisation du substrat en HiPIMS.....	148
3.4	Essais technologiques (Mécachrome).....	150
3.4.1	Effet du flux d'azote introduit dans la décharge.....	151
3.4.1.1	Caractérisation de la décharge	151
3.4.1.2	Morphologie des films.....	151
3.4.1.3	Structure cristallographique	152
3.4.1.4	Composition chimique	155
3.5	Tests d'oxydation	158
3.6	Conclusion.....	163

Chapitre 4. Dépôt de Cr-Si-N 171

4.1	Généralités concernant le système Cr-Si-N	172
4.2	Dépôt de Cr-Si-N.....	178
4.2.1	Remarque concernant l'effet du silicium sur la décharge	178
4.2.2	Dépôts de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant 5 % de Silicium.....	179

4.2.2.1	Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge.....	179
4.2.2.1.1	Evolution de la structure et de la morphologie	179
4.2.2.1.2	Evolution des contraintes résiduelles	183
4.2.2.1.3	Composition chimique.....	184
4.2.2.2	Analyses MET.....	187
4.2.2.2.1	Dépôt métallique de CrSi.....	187
4.2.2.2.2	Dépôt de CrSiN.....	188
4.2.2.3	Tests d'oxydation.....	191
4.2.3	Dépôts de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant 15 % de Silicium	197
4.2.3.1	Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge.....	197
4.2.3.1.1	Evolution de la structure et de la morphologie	198
4.2.3.1.2	Evolution de la composition chimique.....	201
4.2.3.1.3	Evolution des contraintes résiduelles	205
4.2.3.2	Analyses MET.....	206
4.2.3.2.1	Dépôt de CrSi.....	206
4.2.3.2.2	Dépôt de CrSiN.....	208
4.2.3.3	Effet de la polarisation du substrat	209
4.2.3.3.1	Evolution de la structure et de la morphologie	210
4.2.3.3.2	Evolution des contraintes résiduelles	211
4.2.3.4	Tests d'oxydation.....	213
4.2.3.4.1	Influence du procédé d'élaboration dcMS-HiPIMS.....	213
4.2.3.4.2	Températures plus élevées.....	215
4.3	Conclusion.....	220
	Conclusion Générale	225
	Annexe. Comparaison Arc-HiPIMS.....	231
A.1	Introduction	233
A.2	Dépôts de nitrure de chrome par Arc	233
A.2.1	Dépôt par arc : généralités.....	233
A.2.2	Description du dispositif expérimental	233
A.2.3	Résultats	234
1.2.3.1	Effet de la tension de polarisation : 2.10^{-2} mbar	234
1.2.3.2	Effet de la tension de polarisation : 1.10^{-2} mbar	236
1.2.3.3	Influence de la température	238
A.3	Dépôts nitrure de chrome par HiPIMS.....	239
A.3.1	Dépôts par HiPIMS : Généralités	239
A.3.2	Description du dispositif expérimental	240
A.3.3	Résultats	241
A.3.3.1	Influence du décapage	242
A.3.3.2	Influence du flux d'azote.....	242
A.3.3.3	Effet de la tension de polarisation du substrat	245
A.4	Comparaison ARC-HiPIMS	246
A.5	Conclusion.....	248

Introduction

Depuis plusieurs années, les couches minces ont pris une place importante et sont omniprésentes dans notre environnement proche. Elles possèdent bon nombre d'avantages, nécessitent peu de matière et rendent les objets plus résistants ou leur confèrent des propriétés singulières. Nous les trouvons non seulement dans tous les appareils électroniques mais aussi dans l'automobile, l'aéronautique et bien d'autres encore...

C'est dans le domaine des revêtements fonctionnels que cette étude s'inscrit car l'objectif premier de ce travail est lié aux problématiques d'oxydation de pièces métalliques en environnement agressif. En fonction de l'application visée, un certain nombre de matériaux sont préconisés tandis que d'autres sont proscrits. Le cahier des charges de départ consiste à trouver des conditions de synthèse à partir desquelles un matériau donné résiste à l'oxydation à haute température ($>1200^{\circ}\text{C}$) en atmosphère humide.

En vue d'un futur développement industriel, la faisabilité, le respect des normes de production et la réduction des coûts, font du chrome un candidat de choix pour bon nombre d'applications. Ce type de revêtement est classiquement élaboré à partir d'une technique utilisée depuis un certain nombre d'années : le dépôt électrolytique. Le principal avantage de cette technique réside dans sa simplicité de mise en œuvre. En revanche, un inconvénient majeur demeure : elle nécessite l'utilisation de solutions toxiques proscrites par les récentes normes environnementales.

Nous nous sommes donc intéressés à une autre technique d'élaboration : le dépôt par voie physique en phase vapeur. Et plus particulièrement, le dépôt par pulvérisation magnétron. Cette technique d'élaboration est couramment utilisée dans les secteurs industriels tels que l'automobile, les outils de coupe, l'optique... Même si cette technologie a déjà fait ses preuves, elle souffre néanmoins d'un certain nombre d'inconvénients. En effet, sous sa forme la plus simple, la pulvérisation magnétron est peu créatrice d'ions et la distribution en énergie des espèces créées n'est pas réellement maîtrisée. Hors, pour pouvoir augmenter davantage les propriétés des revêtements synthétisés, une méthode consiste à piloter plus précisément la vapeur issue de la cible en l'ionisant par exemple. Ainsi, il devient possible par l'application de champs électriques, de contrôler les flux d'ions et de canaliser leur énergie. De nombreuses études se sont penchées sur l'influence du procédé magnétron sur les flux d'ions créés. Il s'est avéré que les paramètres clés tels que le flux d'ions incidents ainsi que leur énergie jouent un rôle fondamental dans l'augmentation des performances des revêtements synthétisés.

Dans cette optique, plusieurs chercheurs ont inventé il y a une dizaine d'année, un nouveau procédé pulsé de haute puissance, appelé « HiPIMS ». En appliquant de fortes puissances instantanées sur des temps très courts, il est possible de passer outre les restrictions thermiques du matériau cible à pulvériser. Ce sont quelques kilowatts par unité de surface qui sont appliqués et génèrent un nombre d'ions très important. En effet, alors que le taux d'ionisation de la pulvérisation classique est typiquement inférieur au pourcent, il peut atteindre 90 % pour certain matériaux dans le cas de l'HiPIMS.

Cette thèse a été réalisée en collaboration avec le CEA et notamment le laboratoire commun CEA-Mécachrome à Vibraye. Le but de notre étude consiste à mettre en évidence les potentialités de cette technologie récente dans le dépôt de couches minces à base de chrome, par rapport aux techniques dites conventionnelles (pulvérisation magnétron, évaporation par arc). L'équipe plasma couches minces de l'IMN a fait le choix, il y a quelques années, de se diriger en partie vers cette technique en faisant l'acquisition de générateurs HiPIMS pour la synthèse de nitrure d'aluminium mais aussi d'oxydes métalliques. Les différentes études ont permis de mettre en évidence l'intérêt de ce procédé et d'égaliser, voire d'améliorer les propriétés des films synthétisés par d'autres équipes disposant de cette technologie. Une optimisation des paramètres de décharge via des diagnostics plasma est nécessaire, voire indispensable pour obtenir des matériaux plus performants que ceux synthétisés par dcMS.

Partant de ces connaissances et du cahier des charges industriel, nous nous sommes orientés vers le dépôt de matériaux à base de chrome. Nous sommes partis du plus simple au plus complexe afin d'établir une comparaison entre les techniques HiPIMS et dcMS. Tout au long de ce travail nous nous sommes efforcés d'étudier les décharges d'un point de vue plus fondamental, en analysant le plasma généré, de façon à mettre en évidence les réels atouts et inconvénients de l'HiPIMS, à mieux maîtriser le procédé et à augmenter d'autant les propriétés des films déposés.

Cette étude est composée de quatre chapitres.

Le premier débute par les fondements de la pulvérisation magnétron, du plasma jusqu'à la croissance de films minces. Nous y détaillerons également les procédés expérimentaux conçus et mis en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse pour l'élaboration et la caractérisation des revêtements.

Les deux chapitres suivants sont articulés de la même manière. Ils débutent par une analyse du plasma par spectrométrie de masse, de façon à comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur les flux d'ions créés. Ces résultats sont ensuite mis en relation avec les

propriétés des films synthétisés. Chacun d'entre eux se poursuit par des essais technologiques réalisés sur un réacteur semi industriel, de façon à confirmer les tendances observées à l'échelle du laboratoire. Pour finir, des tests de résistance à l'oxydation pour les revêtements nous paraissant les plus pertinents concluent chaque chapitre.

Le second chapitre est dédié à l'étude du chrome. Nous nous sommes servis de ce matériau relativement simple pour la compréhension d'une décharge HiPIMS d'argon via des diagnostics plasma. L'étude fine des différents paramètres de la décharge a permis de relier les propriétés du plasma aux propriétés des matériaux déposés.

Le troisième chapitre se concentre sur l'ajout d'azote dans la décharge et l'effet engendré sur les deux types de décharge, dcMS et HiPIMS. De plus une étude fine des contraintes sera menée tant au niveau de son évolution d'un l'épaisseur du film que des moyens pour la réduire.

Le quatrième ouvre la voie vers des matériaux plus complexes offrant de nouvelles perspectives dans la résistance aux hautes températures, en introduisant un troisième élément tel que le silicium. Partant des conditions optimisées pour le CrN et d'une étude par spectrométrie de masse avec des cibles CrSi frittées avec deux pourcentages de silicium, nous avons élaborées des matériaux par dcMS et HiPIMS et les avons caractérisés. Enfin, des tests en température apportent des éléments de comparaison sur la résistance à l'oxydation de ces matériaux ternaires.

Chapitre 1.

Procédé de dépôt par voie physique

1.1	Du plasma au dépôt de films minces	18
1.1.1	Du plasma aux plasmas froids	18
1.1.2	Plasmas froids	18
1.1.3	Interactions plasma surface	23
1.1.4	Dépôt de couche mince.....	26
1.2	Dispositifs expérimentaux	41
1.2.1	Conception d'une enceinte de dépôt	41
1.2.2	Enceinte de dépôt pour essais industriels	42
1.2.3	Alimentations électriques	44
1.3	Technique de caractérisation du plasma	46
1.3.1	Spectromètre de masse : Principe de fonctionnement	46
1.3.2	Spectromètre de masse : Acquisitions intégrées en temps	47
1.3.3	Spectromètre de masse : Acquisitions résolues en temps	48
1.4	Techniques de caractérisation des matériaux	49
1.4.1	Diffraction de rayons X	49
1.4.2	Microscopie électronique à balayage	52
1.4.3	Spectrométrie photoélectronique (XPS)	53
1.4.4	Test d'oxydation	55
1.4.5	Profilométrie	55

1.1 Du plasma au dépôt de films minces

1.1.1 Du plasma aux plasmas froids

Un plasma est un gaz totalement ou partiellement ionisé. Communément désigné comme le quatrième état de la matière, le terme de « plasma » a été introduit pour la première fois en 1927 par Irvin Langmuir, faisant référence au plasma sanguin, liquide dans lequel baignent les cellules sanguines en suspension. Ils sont donc constitués d'espèces chargées (positivement ou négativement) et d'espèces neutres. Les plasmas sont classés en fonction de leur densité en particules chargées et de leur température. Afin de les créer, il faut donc suffisamment d'énergie pour arracher des électrons aux atomes et des conditions bien particulières pour que la décharge soit entretenue, que la matière soit maintenue dans cet état métastable, hors équilibre thermodynamique.

C'est parce que les pressions qui nous entourent sont relativement faibles que cet état de la matière se fait si rare dans notre environnement proche. Ils ne sont visibles sur terre et à l'état naturel qu'à très haute température et sur de courtes durées, dans les éclairs et les aurores boréales par exemple. Les trois états (solide, liquide, gazeux) avec lesquels nous sommes les plus familiers, ne représentent en réalité qu'une infime partie de la matière puisque 99% de l'univers existe sous forme de plasma.

Malgré cela, il est possible de recréer artificiellement cet état de la matière et de profiter de ses propriétés/atouts si particuliers (émission de lumière principalement mais aussi maîtrise de la matière à l'échelle atomique en pilotant un par un les ions créés). Ces plasmas artificiels ne peuvent pas atteindre des densités aussi importantes que celles trouvées au sein des étoiles, c'est pour cette raison que nous les qualifions de plasmas froids.

1.1.2 Plasmas froids

Pour ne pas surcharger et perdre les informations principales, cette partie se veut non exhaustive. Elle a pour but d'introduire quelques notions fondamentales concernant les plasmas froids et leur utilisation, pour faciliter la compréhension des phénomènes analysés dans cette étude.

1.1.2.1 Répartition des espèces

Comme nous l'avons vu, un plasma est constitué d'ions (positifs ou négatifs), d'électrons et d'atomes neutres mais reste globalement neutre. On a ainsi l'égalité suivante pour les espèces chargées :

$$n_{e^-} + n_{i^-} = n_{i^+} \quad (1)$$

Toutes ces espèces sont en constante interaction si bien que chacune d'entre elles possède sa propre vitesse (énergie) en fonction de sa masse et des collisions qu'elle aura subies. Pour un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique (dont les particules n'interagissent pas entre elles), la distribution de Maxwell Boltzmann traduit la fonction de densité de probabilité pour que la quantité dN d'une espèce, ait une énergie comprise entre E et $E+dE$ (Figure 1).

$$f(E) = \frac{dN}{N} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sqrt{E} dE \quad (2)$$

Elle permet de représenter en première approximation, la fonction de répartition des espèces présentes au sein du plasma. Un maximum d'espèces aura une énergie relativement faible tandis que quelques-unes d'entre elles auront une énergie très élevée.

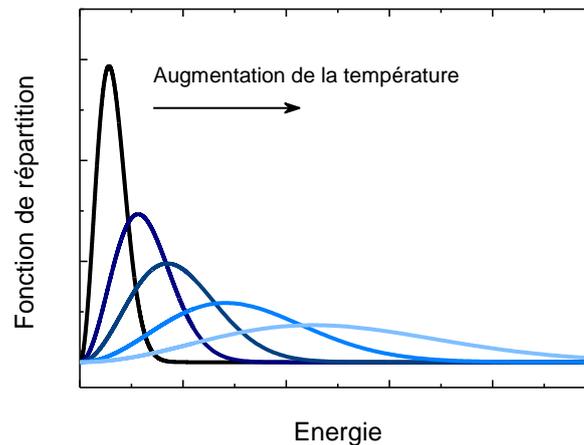


Figure 1, Fonction de répartition des espèces en fonction de leur énergie et de leur température.

Température

De cette distribution découle une vitesse et une énergie moyenne. La température du gaz ou de chaque espèce, se calcule à partir de cette valeur moyenne. Elle représente donc une énergie et s'exprime en électronvolt via un facteur multiplicatif k/e .

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} M \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (3)$$

Densité

Outre la température *électronique*, le deuxième paramètre important permettant de caractériser un plasma est sa densité électronique. C'est elle qui détermine le nombre de particules chargées par unité de volume. Ainsi, un plasma utilisé pour la pulvérisation

cathodique classique possède une densité de quelques 10^{16} m^{-3} et peut atteindre 10^{19} m^{-3} pour les procédés fortement énergétiques.

Longueur de Debye

La longueur de Debye définit une zone d'espace à l'intérieur de laquelle la charge d'un ion aura un impact sur son environnement proche. Au-delà, l'effet d'écrantage se fait ressentir et la neutralité commence à être effective.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2}} \quad (4)$$

1.1.2.2 Collisions élastiques/inélastiques

Les espèces du plasma interagissent entre elles de différentes manières. Deux cas sont à envisager. Le cas où les deux particules entrent en collision sans perdre d'énergie est dit élastique. Seule leur quantité de mouvement (leur trajectoire) est affectée. Dans le second cas, il y a échange ou perte d'énergie, la collision est inélastique. C'est celui-ci qui permet d'obtenir des particules chargées ou excitées, voire de les dissocier. Leur taille, leur vitesse influence donc directement la façon dont vont réagir ces particules.

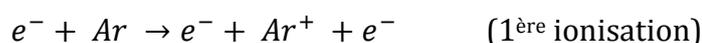
Collisions par impacts électroniques

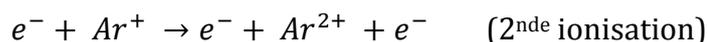
Pour les plasmas faiblement ionisés, la part d'électrons de haute énergie nécessaire pour ioniser les neutres est complètement perdue. Alors que pour les plasmas denses ou fortement ionisés, les collisions électron-électron sont suffisamment importantes et réalimentent le plasma en électrons énergétiques. Les distributions électroniques sont maxwelliennes dans ce cas. Comme nous le verrons par la suite, les plasmas créés par les procédés de cette étude sont suffisamment denses et énergétiques pour pouvoir considérer que les collisions par impact électronique au sein du plasma sont majoritaires.

Ionisation

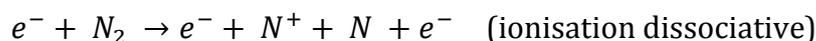
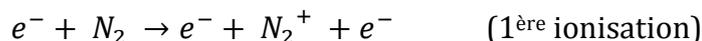
Dans ce type de collision, un électron arrache un électron (faiblement lié) à un autre élément (atome, ion ou molécule). Elle est prépondérante et a une importance considérable dans le maintien du plasma. On a par exemple :

pour un atome :





pour une molécule :



Pour parvenir à ioniser un élément, l'électron incident (il en est de même pour un ion) doit posséder une certaine quantité d'énergie au moins égale au seuil d'ionisation de cet élément. Chaque collision possède sa probabilité d'avoir lieu, sa propre section efficace, son taux de réaction. Les seuils d'ionisation des atomes et des molécules que nous étudieront par la suite, sont répertoriés dans le Tableau 1.

Elément	Symbole	Energie de 1 ^{ère} ionisation (eV)	Energie de 2 ^{ème} ionisation (eV)	Energie de dissociation (eV)
Argon	Ar	15,759	27,629	-
Chrome	Cr	6,766	16,485	-
Azote	N	14,534	29,601	-
Azote mol.	N ₂	15,576	-	6,72
Silicium	Si	8,151	16,345	-

Tableau 1, Récapitulatif des seuils d'ionisation et de dissociation de quelques atomes/molécules(« Periodic Table of the Elements by WebElements » 2013; De Hemptinne et Savard 1935; « Ion and Ionization - Ionization Energy » 2013)

Excitation

L'augmentation de l'énergie interne d'une particule sous l'effet d'un rayonnement ou d'une autre particule, peut être telle, que l'atome se trouve dans un état instable, il est excité. Il retrouvera un état stable ou fondamental après avoir émis spontanément un photon d'une énergie égale à la différence d'énergie entre ces deux états. La courte durée de vie de ces atomes métastables est variable mais peut atteindre quelques millisecondes.

Dissociation

Une molécule peut sous l'effet d'une particule énergétique être scindée en plusieurs parties. Par exemple l'azote moléculaire N₂, se dissocie en deux atomes d'azote N lorsqu'une particule incidente possède au moins 6,7 eV. La dissociation peut aussi être ionisante, dans ce cas, un ou plusieurs ions sont créés en même temps que la molécule est dissociée.

Section efficace

Elle représente la probabilité que la collision ait lieu et s'exprime par unité de surface (en cm^{-2} généralement). Géométriquement, nous pouvons simplifier le problème en considérant deux particules de rayon r_1 et r_2 . La probabilité pour que ces deux particules entrent en collision sur une épaisseur dx de gaz ayant une densité n , s'exprime ainsi :

$$P = n \cdot S \cdot dx \text{ où } S = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \quad (5)$$

Elle est donc fonction de la taille des particules qui entrent en collision mais aussi de leur énergie et ce, de façon non linéaire. Chaque collision possède sa propre section efficace.

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est défini comme étant la distance moyenne parcourue entre deux collisions. Elle s'exprime donc en unité de longueur et dépend de la densité de particules par unité de volume et de la probabilité qu'elles interagissent entre elles. Ainsi,

$$\lambda = \frac{1}{\sigma \cdot n} \quad (6)$$

où σ est la section efficace et n la densité de particules. Le libre parcours moyen dépend donc du type de particules en présence mais aussi de la pression car pour un gaz parfait, $P=nkT$. Il est représenté sur la figure 2 en fonction de la pression suivant l'équation suivante :

$$\lambda = 8,34 \cdot 10^{14} \cdot p \cdot \frac{(\Phi_a + \Phi_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_a}{M_g}} \quad (7)$$

où Φ_a , Φ_g , M_a et M_g sont respectivement les diamètres et masses atomiques des atomes du matériau/gaz et p la pression de travail.

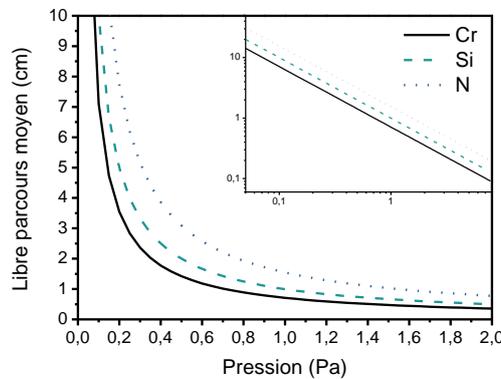


Figure 2, Libre parcours moyen des atomes de Cr, Si et N en fonction de la pression (l'insert est en échelle logarithmique).

1.1.3 Interactions plasma surface

Tout plasma mis au contact d'une surface va réagir différemment avec celle-ci en fonction de sa nature et du potentiel qui lui est appliqué. Dans ce paragraphe, sont présentées deux réactions principales résultant de l'impact d'une particule (ion, électron) sur une surface ainsi que les potentiels électriques induits par ces mouvements de charges.

En fonction de l'énergie cinétique de la particule incidente différentes réactions sont possibles. Parmi elles, nous pouvons citer l'émission d'électrons secondaires, la pulvérisation, l'implantation ou la rétrodiffusion de l'ion incident. L'énergie cinétique de celui-ci peut également être transférée sous forme de chaleur.

1.1.3.1 Emission d'électrons secondaires

En impactant une surface, un ion ou un électron (primaire) accéléré va pouvoir, s'il est suffisamment énergétique, éjecter un électron dit secondaire. Avec le coefficient de première ionisation, le phénomène d'émission secondaire est l'un des deux processus fondamentaux d'une décharge il permet notamment de l'entretenir. Sa valeur représente le nombre d'électrons éjectés pour un ion incident. Il dépend de la nature de l'espèce incidente, de son énergie (en moindre mesure) et du matériau constituant la cible. Ainsi comme nous le verrons plus loin, l'état de surface, son degré d'oxydation ou de nitruration affectent l'émission d'électrons secondaires. Le taux d'émission secondaire γ vaut environ :

$$\gamma = 0,016(E_i - 2\phi) \quad (8)$$

où E_i est l'énergie d'ionisation et Φ l'énergie d'extraction électronique du matériau cible.

1.1.3.2 Pulvérisation

Ce phénomène est à la base de la technique utilisée dans cette étude. Sous l'effet d'une particule massive et énergétique, un atome de la cible peut en être éjecté par transfert d'impulsion. L'énergie de la particule incidente doit donc être suffisamment importante pour pouvoir rompre les liaisons du matériau composant la cible.

La pulvérisation peut se faire par l'intermédiaire de collisions plus ou moins nombreuses au sein du matériau massif. Si l'énergie augmente, les réactions en cascades sont plus probables et se font plus profondément. Ainsi, un ou plusieurs atomes se

retrouvent éjectés de la cible. Ils vont pouvoir ensuite se condenser sur un substrat directement ou après avoir été ionisés au sein du plasma.

Le rendement de pulvérisation est défini comme étant le nombre d'atomes arrachés de la surface par ion incident. Il varie en fonction de l'énergie et de la taille de ce dernier, tout comme celle des atomes cibles et de leur énergie de liaison.

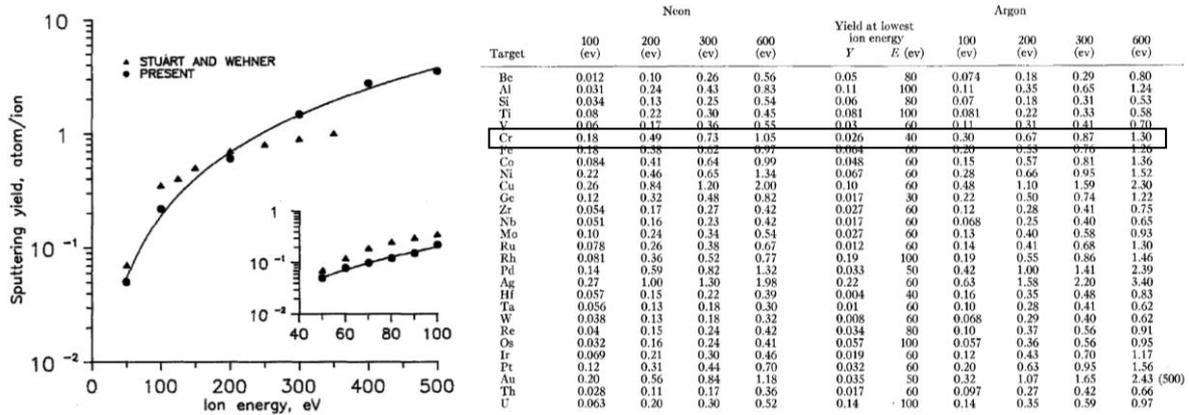


Figure 3, Taux de pulvérisation d'une cible de chrome en fonction de l'énergie des ions argons incidents (A. K. Handoo 1991; Laegreid et Wehner 1961).

Pour une énergie relativement faible inférieure à 1 keV, le rendement de pulvérisation augmente rapidement. Au-delà, il stagne car l'ion pénètre plus profondément, le volume d'interaction étant plus important, il est plus difficile d'en extraire un ou plusieurs atomes. La pulvérisation peut se produire également au niveau du substrat s'il est polarisé négativement. On parle alors de repulvérisation de la couche en formation.

Auto pulvérisation

Lorsque les atomes éjectés sont ionisés et qu'ils n'ont pas suffisamment d'énergie, ils peuvent alors être ré-attirés vers la cathode fortement polarisée négativement et pulvériser à nouveau la cible, c'est l'« auto pulvérisation » (self sputtering)(Anders 2011). Poussé à l'extrême, ce phénomène pourrait selon certains auteurs, permettre de supprimer complètement le gaz servant à la pulvérisation(Andersson 2008). Mais comme nous le verrons par la suite, ce phénomène peut se révéler être un inconvénient, notamment sur la réduction de la vitesse de dépôt.

1.1.3.3 Gaine, potentiels plasma et flottant

Malgré le fait que le plasma soit électriquement neutre, les différences de masse des éléments présents et les potentiels électriques appliqués, induisent des mouvements qui engendrent des perturbations locales, notamment auprès de toute surface isolée ou

non de la masse du système. Outre les recombinaisons et les neutralisations au niveau des surfaces (équivalent à des pertes nettes de charges), d'autres phénomènes se produisent en réaction du plasma sur la surface. Ainsi une fine zone de transition est créée entre le plasma et la surface et permet de réguler les flux électroniques et ioniques.

Gaine cathodique/anodique

Un élément porté à un potentiel négatif aura tendance à attirer les ions les plus proches et à repousser les électrons ayant une énergie trop faible. A mesure que l'on s'éloigne de la surface cet effet diminue. Il est écranté sur une épaisseur de l'ordre de la longueur de Debye. La zone de transition entre la surface polarisée et le plasma, est appelée gaine cathodique. Cette région dans laquelle la neutralité n'est pas respectée, régule les flux de particules chargées. Dans le cas inverse, où la tension est positive ou reliée à la masse, elle est appelée gaine anodique.

Surface isolée de la masse : potentiel flottant

Les électrons qui sont les éléments chargés les plus légers, sont les plus rapides. Ce sont eux qui arrivent en premier sur la surface d'un objet isolé de la masse et plongé dans un plasma. Cette surface se charge alors négativement et va ensuite attirer les ions positifs environnants tout en repoussant les électrons, une gaine apparaît. Un équilibre va s'établir et le potentiel flottant est atteint lorsque les flux d'ions et d'électrons se compensent.

Potentiel plasma

En s'éloignant du volume du plasma, les électrons laissent derrière eux des lacunes en charges négatives. Le plasma devient déficitaire en électrons et acquiert ainsi un potentiel positif par la présence d'ions peu mobiles. Ce potentiel plasma peu élevé, est de quelques électronvolts pour un plasma alimenté en courant continu.

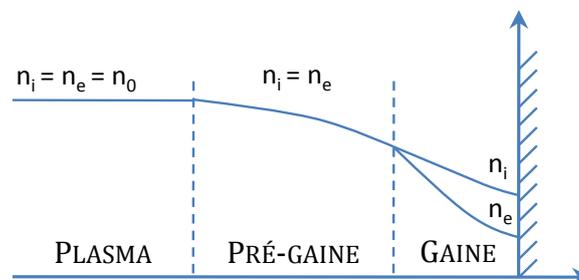


Figure 4, évolution des densités ionique et électronique d'un plasma au contact d'une surface.

En réalité, il existe une autre zone entre la gaine et le plasma, dite « pré-gaine ». En effet, la différence de potentiel entre ces deux zones induit des mouvements de particules chargées. Dans cette « pré-gaine », elles y sont moins nombreuses par rapport au volume du plasma mais la neutralité y est conservée ($n_e=n_i$). C'est ici que les ions vont acquérir l'énergie nécessaire pour entrer à l'intérieur de la gaine car les ions doivent avoir une énergie minimale, c'est le critère de Böhm.

1.1.4 Dépôt de couche mince

Le dépôt de couches minces par voie physique sous forme de vapeur, peut se faire à travers deux principaux procédés : l'évaporation et la pulvérisation.

1.1.4.1 Pulvérisation magnétron

La pulvérisation cathodique permet donc d'éjecter les atomes d'une cible pour les condenser sur un substrat. Ce procédé existe sous deux formes : diode, le plus couramment utilisé ou triode. Dans ce dernier cas (non traité dans cette étude), le principe est identique mais la pulvérisation est assistée d'un faisceau d'électrons créé à partir d'un filament en tungstène.

Procédé diode

Dans cette étude, ne sera utilisé que le procédé diode. Celui-ci consiste à créer une décharge lumineuse anormale entre deux électrodes : la cible ou cathode (composée du matériau à pulvériser) portée à un potentiel négatif et les parois de l'enceinte/porte substrat (anode) reliés à la masse du système. Le schéma électrique équivalent simplifié d'une telle décharge est représenté sur la Figure 5.

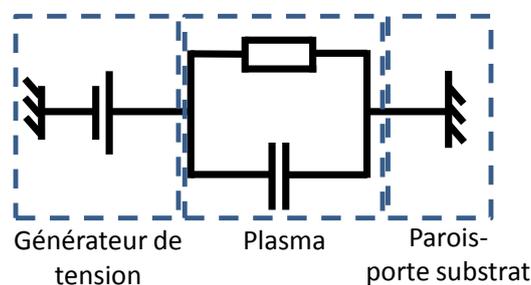


Figure 5, Schéma électrique simplifié d'une décharge diode continue.

Cette décharge s'établit en introduisant un gaz rare (typiquement de l'argon) à une pression de quelques Pascals et en appliquant une tension de polarisation fortement négative (1 à 5 kV) sur la cible. Nous créons ainsi un plasma dont les ions (Ar^+) vont

venir éjecter les atomes de la cible polarisée négativement et se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis. Comme nous l'avons vu précédemment, ce plasma est auto entretenu par les électrons secondaires issus de la cible.

L'existence de cette décharge luminescente présuppose le « claquage » du gaz introduit. Pour obtenir ce claquage, un premier électron doit être créé afin d'engendrer une cascade électronique au niveau de la cathode et créer de nouveaux électrons secondaires. Ceci dépend bien sûr de la tension appliquée à la cathode et diffère selon les éléments composants la cible. Elle est inversement proportionnelle à leur énergie d'extraction électronique.

L'amorçage de la décharge dépend du coefficient de Townsend, dit de première ionisation. Il est élevé pour les gaz rares comme l'argon puisqu'il est facile d'en extraire un électron. Puis l'entretien de celle-ci dépend en grande partie du coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cible.

La distance inter-électrodes est également un paramètre important. La tension critique de claquage (U_{crit}) varie selon la loi de Paschen en fonction du produit $p \times d$. Nous voyons sur la Figure 6, qu'il existe une tension minimale en dessous de laquelle le claquage du gaz ne peut se produire et dépend du gaz introduit dans l'enceinte.

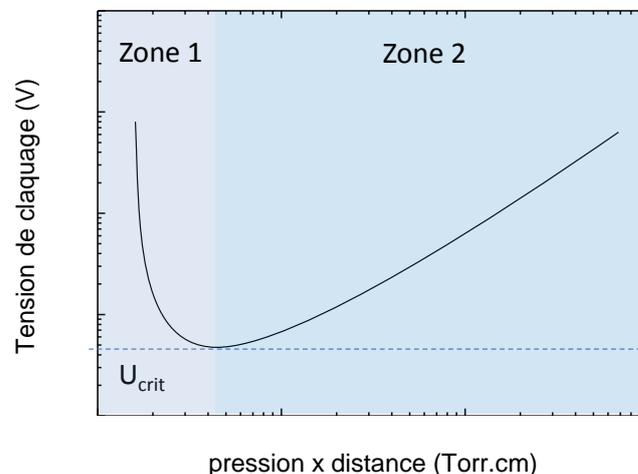


Figure 6, Evolution de la tension de décharge en fonction du produit pression x distance (Loi de Paschen).

A faible pression, (zone 1), la densité du gaz diminue et la conductivité du plasma est donc plus faible. La tension nécessaire à l'amorçage la décharge augmente. En revanche, lorsque la pression augmente (zone 2), deux processus entrent en jeu. D'un côté, la densité du gaz augmentant, la probabilité d'ionisation est plus grande mais en même temps, le

libre parcours moyen des électrons diminue, le processus d'ionisation se fait plus rare et la tension de claquage augmente à nouveau.

Les électrons jouent un rôle prépondérant dans une telle décharge. Ce sont eux les plus mobiles et sont donc les plus rapidement impactés par la puissance électrique fournie au système. Pour cette raison, leur température est généralement plus importante que celle des ions. Dans le procédé diode en courant continu ainsi que dans le procédé diode pulsé à haute puissance (dit « HiPIMS », dont fait l'objet le prochain paragraphe), la tension appliquée est dans les deux cas constamment négative, l'utilisation de matériaux isolants n'est donc pas permise.

Pulvérisation réactive

Pour déposer des films minces de nitrures ou d'oxydes, deux solutions sont possibles. La première consiste à utiliser une cible composée directement du matériau souhaité. Dans ce cas la composition n'est donc pas contrôlable mais fixée initialement. La seconde solution permet de piloter la stœchiométrie en introduisant un gaz réactif (diazote, oxygène) qui va réagir avec la surface du film en croissance mais aussi avec celle de la cible. La pulvérisation dite « réactive », est plus flexible car partant d'un matériau pur, il est possible de déposer une multitude de matériaux différents. L'inconvénient majeur de cette technique est l'empoisonnement de la cible à mesure que l'on introduit le gaz réactif.

La tension de décharge permet d'imager cet effet en considérant qu'elle dépend principalement de la composition de la cible^(Berg 2005). Après avoir injecté une certaine quantité de ce gaz, la tension évolue de façon non linéaire (Figure 7.a). Elle n'est donc pas dans un état constant et une nitruration rémanente de la cible subsiste lorsque l'introduction du gaz est réduite. Cet effet d'hystérésis entraîne une perte de la reproductibilité car au niveau de la zone de transition métal/nitride, une même tension peut correspondre à deux états différents. Pour contrôler le procédé il est donc primordial de maîtriser ce phénomène et de préparer la cible avant toute expérience pour revenir dans un état de surface initial « connu ».

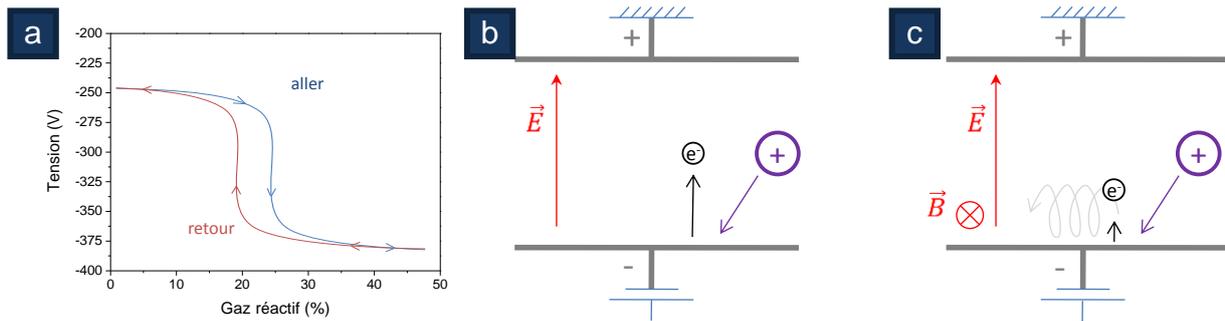


Figure 7, Effet d'hystérèse sur la tension de décharge en fonction du pourcentage de gaz réactif introduit/retiré (a). Trajectoire d'un électron éjecté d'une surface pour un système diode (b) et magnétron (c).

Procédé magnétron

Pour améliorer les performances de ce procédé, une idée développée par Penning dans les années 30 puis reprise et appliquée par Thornton, a été de placer des aimants permanents de polarité inverse derrière la cible pour canaliser les électrons secondaires et confiner le plasma auprès de la cible. La création d'un tel champ magnétique, superposé au champ électrique appliqué sur la cathode va permettre aux électrons de s'enrouler autour des lignes de champ induites. Par cet effet giratoire, la distance qu'ils peuvent parcourir est plus importante près de la cible et le phénomène d'ionisation d'autant plus probable (Figure 7.b et c). En temps normal, le substrat se situe à plusieurs centimètres de la cathode. Le plasma étant confiné, peu d'espèces chargées parviennent à atteindre le substrat. La configuration magnétique peut être adaptée et déséquilibrée pour permettre la création de lignes de champ dirigées vers le substrat et empêcher certaines d'entre elles de se refermer comme c'est le cas dans la configuration équilibrée. Le déséquilibre des aimants peut se faire de deux manières. Dans la première configuration, le champ magnétique créé par l'aimant central est plus intense que celui de l'aimant extérieur. Les lignes de champ s'orientent vers les parois du réacteur. Dans la deuxième configuration, c'est le cas inverse, le champ magnétique engendré par l'aimant extérieur est plus intense. Les lignes de champ se dirigent vers le porte substrat et celui-ci reçoit un flux de particules plus important.

Le courant de décharge est composé du courant électronique (partant de la cathode) et du courant ionique (arrivant sur la cathode). Il dépend de l'efficacité du piégeage magnétique, représenté par le paramètre n dans la formule suivante^(Rossnagel 1988) :

$$I_d = k \cdot U_d^n \quad (9)$$

Ici I_d est le courant de décharge, U_d la tension de décharge au niveau de la cathode, le coefficient k est constant, il dépend du matériau composant la cible et d'autres paramètres de décharge (géométrie, pression, gaz). Ainsi plus le piégeage est efficace, plus le coefficient n est élevé. Autrement dit, pour une faible tension appliquée, il est possible d'extraire un fort courant.

Les avantages sont multiples, tout d'abord, il est possible de travailler à des pressions plus basses puisque les électrons sont plus efficaces et ne sont pas immédiatement perdus. Les films déposés contiennent donc moins d'espèces contaminatrices. Ensuite, les vitesses de dépôt sont plus importantes car le procédé est globalement plus efficace et les pressions de travail moins élevées (donc moins de collisions). Enfin les tensions de polarisation nécessaires au niveau de la cathode sont plus faibles (utilisation de générateurs moins puissants).

Le principal inconvénient concerne l'érosion de la cible. Elle se fait préférentiellement là où les champs magnétique et électrique sont orthogonaux car c'est à cet endroit que les électrons (et donc les ions du gaz) sont les plus énergétiques.

Le phénomène de raréfaction du gaz mis en évidence par Rossnagel est également une conséquence de l'effet magnétron engendrant une diminution de la densité du plasma^(Rossnagel 1988). En augmentant l'énergie fournie, les atomes pulvérisés de la cible entraînent avec eux les atomes du gaz. Il y a donc une diminution localisée de la densité du gaz et l'impédance du plasma est accrue. Pour cette raison, la tension appliquée à la cathode a tendance à augmenter.

1.1.4.2 De l'I-PVD à l'HiPIMS

Pour augmenter davantage les propriétés des films déposés, il peut être souhaitable voire nécessaire d'augmenter le nombre d'ions au sein du plasma, notamment la part d'ions métalliques. De cette façon l'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat (flottante, négative ou nulle) permet de piloter un certain nombre de propriétés des films minces. On parle d'I-PVD (Ionized-PVD) lorsque le nombre d'ions devient significatif par rapport aux atomes neutres. Cette technique a été mise en évidence par Rossnagel il y a une vingtaine d'années mais depuis, différents procédés issus de l'I-PVD ont été développés. Parmi lesquels, la décharge micro-ondes (ECR-MS), l'ajout d'un plasma secondaire grâce à une spire polarisée en radio fréquence (ICP-MS), l'évaporation par arc (présentée dans le dernier chapitre) et enfin

l'HiPIMS, pour High Power Impulse Magnetron Sputtering, faisant pleinement l'objet de cette étude.

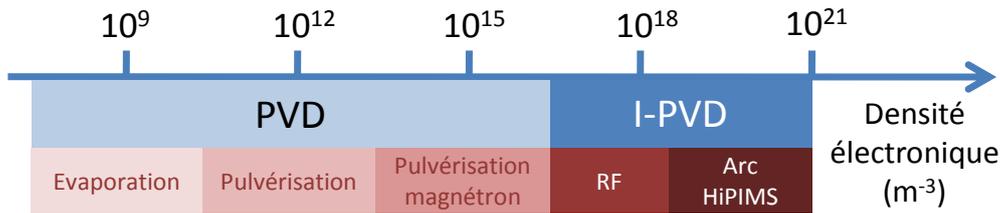


Figure 8, Classement des techniques d'élaboration par voie physique en fonction de la densité électronique associée (approximative).

HiPIMS : Principe de fonctionnement

L'énergie des ions impactant la cible est plus ou moins directement transférée sous forme de chaleur au matériau à pulvériser. C'est la raison pour laquelle la puissance appliquée en pulvérisation conventionnelle est limitée par les propriétés de dissipation thermique de celui-ci. L'HiPIMS permet de contourner cette limitation en appliquant une puissance très importante sur la cible et sur un temps très court de quelques dizaines de microsecondes^(Kouznetsov 1999). D'autre part, le rapport cyclique γ est faible puisque les fréquences dépassent rarement 1 à 2 kHz. La puissance ainsi développée peut atteindre instantanément quelques kilowatts par unité de surface, tout en gardant une puissance moyenne comparable à celle appliquée par pulvérisation magnétron classique afin de n'endommager ni le matériau cible ni les aimants.

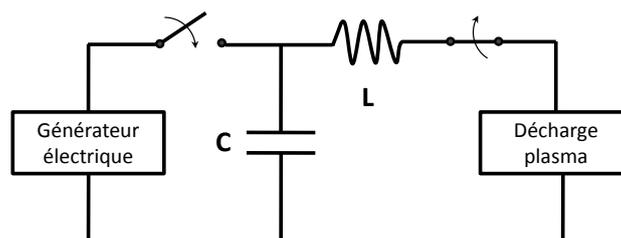


Figure 9, Schéma électrique équivalent simplifié du dispositif HiPIMS.

Composition de l'alimentation, forme de l'impulsion

Un tel dispositif est constitué d'un générateur de tension continue alimentant un condensateur. Deux interrupteurs assurent la permutation charge-décharge de celui-ci. Ce sont eux qui définissent la durée d'impulsion et la fréquence de répétition. La forme du pic de courant engendré et le temps d'établissement de la décharge dépendent de

l'impédance du plasma (i.e. des conditions de travail/paramètres expérimentaux) et des éléments composants l'alimentation HiPIMS utilisée.

Si la plupart des générateurs ont une gamme d'utilisation allant de 50 à 500 μs , certains d'entre eux sont équipés d'une pré-ionisation par laquelle une tension d'environ 300 à 400 V est appliquée en continu au magnétron. Un plasma de faible intensité est entretenu, y compris pendant la post-décharge et alimente en électrons la décharge pulsée. L'ionisation des espèces, le développement de la décharge est ainsi plus rapide. Il est donc possible d'appliquer des impulsions très courtes (de 1 à 50 μs) car la montée de courant se fait quasiment instantanément (Vašina 2005). De cette façon, les arcs électriques, souvent rencontrés dans les décharges réactives pulsées, sont diminués. L'auto pulvérisation des espèces est aussi réduite et la vitesse de dépôt peut être augmentée en diminuant la largeur d'impulsion (Konstantinidis 2006). Pour une durée d'impulsion de 5 et 20 μs , Konstantinidis *et al.* atteignent respectivement 70 % et 20 % de la vitesse de dépôt obtenue par dcMS. En contrepartie, le taux d'ionisation γ est moins élevé.

La caractérisation de la décharge HiPIMS par la courbe $I=f(V)$ montre la présence de différents régimes de pulvérisation. Alami *et al.* ont relevé cette caractéristique pour différents rapports cycliques (Figure 10). Il apparaît que tous les courants de décharge suivent la même tendance (Alami 2006).

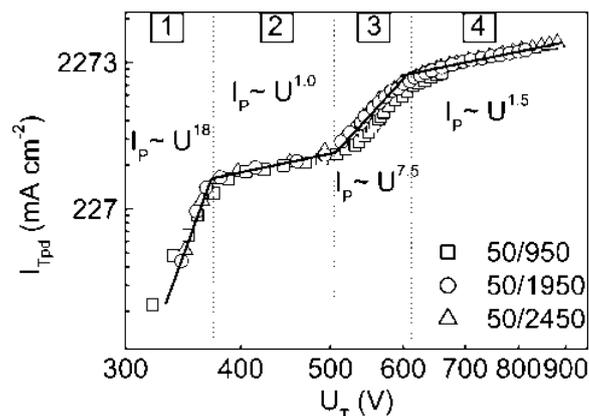


Figure 10, Courbe $I=f(V)$ d'une décharge HiPIMS en fonction du rapport cyclique selon Alami *et al.* (Alami 2006).

A faible tension, la décharge s'approche de la pulvérisation magnétron classique, car le paramètre n vu précédemment est relativement important (compris entre 5 et 15). En augmentant la tension, il y a une raréfaction du gaz près de la cible qui engendre une augmentation de l'impédance du plasma et n diminue. Ce dernier augmente à nouveau

car l'ionisation et l'auto pulvérisation rendent le plasma plus conducteur. Lorsque la tension augmente encore, une perte du piégeage magnétique entraîne une nouvelle diminution de n .

HiPIMS : Propriétés du plasma généré

Densité/distribution électronique

Cette forte densité de puissance engendre une augmentation globale de la densité électronique. Des densités allant jusqu'à 10^{19} m^{-3} ont pu être mesurées par certains auteurs^(Gudmundsson 2002). La température électronique est difficilement mesurable près de la cathode mais elle est probablement très importante. Le concept de température n'a de sens que si la distribution en énergie est de type Maxwellienne, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas à cette distance. En revanche à quelques centimètres, les électrons ont subi suffisamment de collisions pour le devenir. Ainsi, dans cette même étude, Gudmundsson *et al.* ont montré que la distribution en énergie de ces électrons évolue dans le temps. Elle passe d'une large distribution (type Druyde) à une double maxwellienne en fin d'impulsion, pour terminer en une seule distribution maxwellienne dans le temps off. Quant à la température électronique, elle évolue peu dans le temps et dans l'espace et est comprise entre 1,4 et 0,8 eV.

Par une analyse plus fine, Bradley *et al.* ont révélé que ces électrons ne sont pas créés de façon continue et uniforme^(Poolcharuansin 2010). Il s'avère en effet que dès les premiers instants (quelques microsecondes) une population très énergétique est créée et peu atteindre quelques centaines d'eV alors que d'autres « cold electrons » sont faiblement énergétiques. Les électrons énergétiques, dits « super-chauds » vont être amorces de la décharge. Ensuite, ces différentes populations électroniques observées au démarrage ne font plus qu'une et entretiennent la décharge.

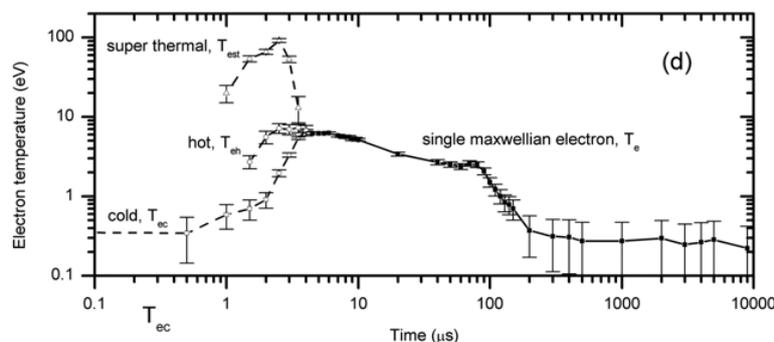


Figure 11, évolution de la température électronique en fonction du temps selon Poolcharuansin^(Poolcharuansin 2010),

Cette création importante d'électrons dans les tous premiers instants de la décharge induit une modification instantanée du potentiel plasma et du potentiel flottant. Au cours de l'impulsion, tous deux atteignent une tension négative de plusieurs dizaines de volts au sein du volume du plasma et jusqu'à 50 mm de la cible comme l'ont remarqué Mishra *et al.* (Mishra 2010). L'évolution de ces potentiels se fait en trois temps en fonction de l'arrivée et du type d'électrons créés. Ce n'est qu'après l'impulsion que le potentiel plasma redevient légèrement positif.

Il a été montré que l'arrivée en deux temps des électrons vient de leur réflexion au niveau des parois (Alami 2005). En modifiant des paramètres expérimentaux tels que les dimensions de l'enceinte, un décalage dans le temps de cette deuxième contribution apparaît et provient du temps nécessaire pour atteindre la surface des parois et revenir vers le détecteur.

Dans les premières microsecondes, la température électronique est de quelques 1-2 eV et décroît ensuite tout au long de l'impulsion. Ceci est confirmé par la présence d'ions argon en début de décharge alors qu'ensuite, les ions métalliques dominent. Comme la section efficace d'ionisation de l'argon est plus importante que celle des ions métalliques (d'un facteur deux approximativement), l'énergie des électrons diminue puisqu'il y a davantage de collisions ionisantes.

Taux d'ionisation

Tous ces électrons sont à l'origine du fort taux d'ionisation du plasma. Des taux allant jusqu'à 90 % ont pu être mesurés pour la pulvérisation du titane, 70 % et 30 % pour le cuivre et le chrome (Kouznetsov 1999; Ehiasarian 2002; Bohlmark 2005).

De nombreuses études traitent de l'énergie de ces ions. Les fonctions de distributions en énergie sont toutes composées de deux contributions et tous s'accordent à l'expliquer de la façon suivante. La population de haute énergie est constituée d'ions arrivant directement (sans avoir subi de collision) de la cible après avoir été ionisées près de la gaine cathodique. La part d'ions faiblement énergétiques est formée d'ions créés de la même manière mais thermalisés suite à une ou plusieurs collisions, et d'ions créés au sein même du plasma. La distribution de faible énergie est pour tous les auteurs de type maxwellienne. La seconde distribution est de type Thompson lorsqu'elle est composée d'ions pulvérisés provenant directement de la cible (Greczynski 2010), mais elle peut aussi être maxwellienne pour certains auteurs lorsque ces mêmes ions ont été partiellement thermalisés (Hecimovic 2008).

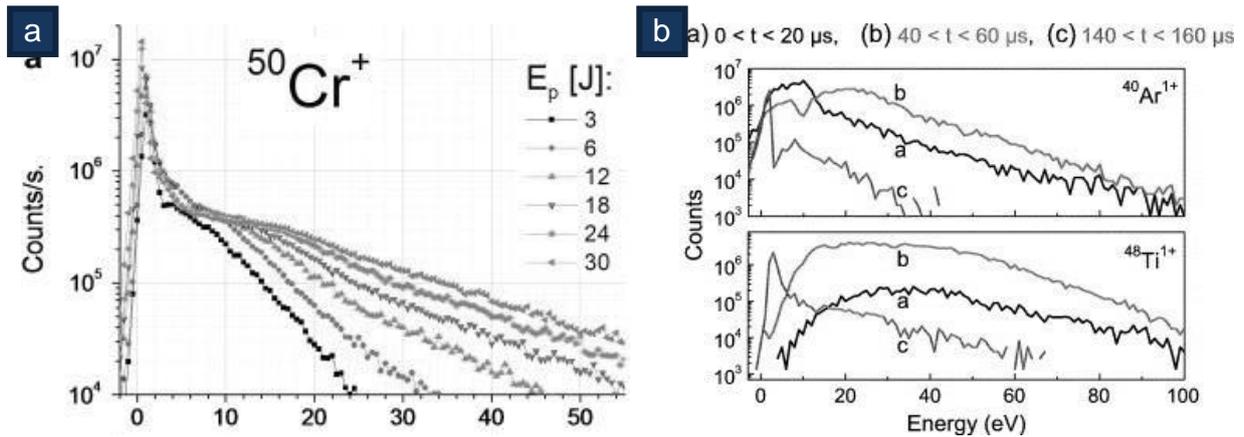


Figure 12, (a) Fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ en fonction de l'énergie de l'impulsion selon Greczynski et al. et (b) FDEI des ions Ar^+ et Ti^+ résolues en temps selon Bohlmark et al. (Greczynski 2010;Bohlmark 2006).

Bohlmark *et al.* ont été les premiers auteurs à distinguer dans le temps ces deux populations d'ions (Bohlmark 2006). Ils ont notamment mis en évidence que les ions énergétiques arrivent dans les premiers instants tandis que les ions thermalisés arrivent plus tard dans la post décharge. Dans ces travaux portant sur le dépôt de titane plus de 50 % des ions Ti^+ possèdent une énergie supérieure à 40 eV, là où un maximum de 20 eV est à peine atteint dans la pulvérisation classique. Le pic de courant a également son importance, car comme l'ont démontré Vlcek *et al.* pour la pulvérisation du cuivre, à faible courant pic, la décharge HiPIMS se comporte comme une décharge continue (dcMS). Dans ce cas, la part d'ions gazeux est majoritaire (70% du flux) alors qu'en augmentant ce pic de courant, les ions métalliques deviennent dominants à 80%.

Ainsi, les ions peuvent être créés en plus ou moins grande quantité, à différents instants de la décharge HiPIMS. Cependant, il a déjà été modélisé que les processus de création d'ions métalliques varient dans le temps (figure 13a) (Gudmundsson 2008). Pendant le temps « ON » d'une décharge d'aluminium de 150 μs , les ions sont majoritairement créés par impacts électroniques. Alors que dans la post décharge, ce sont les transferts de charge qui prévalent.

Avantages et inconvénients

L'ionisation importante de la vapeur métallique apporte plusieurs avantages. En appliquant une certaine tension au niveau du substrat il est possible de contrôler l'énergie de ces ions.

Nettoyage/Préparation de substrat in-situ

A partir d'un certain flux d'ions, une tension de polarisation de l'ordre de 1 kV permet de décaper voire d'implanter des ions. Lattemann *et al.*, ont fait varier cette tension de polarisation de -600 à -1200 V pour en étudier les effets sur l'adhérence et les propriétés des films minces de chrome(Lattemann 2006). Il s'avère que les ions s'implantent sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres pour des substrats en acier. L'interface ainsi améliorée permet de d'augmenter les performances mécaniques et anticorrosives des revêtements.

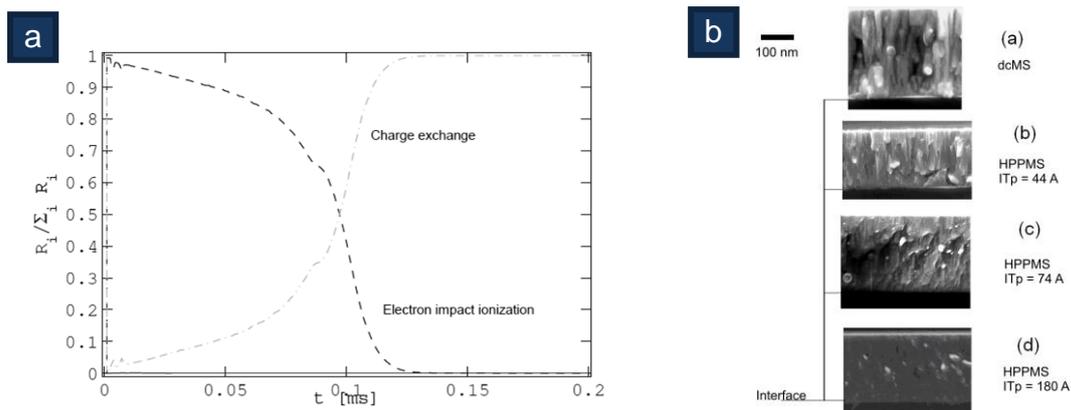


Figure 13, Processus d'ionisation lors d'une décharge HiPIMS d'aluminium selon Gudmundsson *et al.*(Gudmundsson 2008). Evolution de la densité des films selon Alami *et al.*(Alami 2009).

Densité :

Un autre avantage concerne l'augmentation de la densité des films déposés. Plusieurs auteurs montrent que la puissance développée en HiPIMS augmente considérablement la densité par rapport à la pulvérisation classique dcMS(DeKoven 2003;Alami 2009;Samuelsson 2010). L'intensité du maximum de courant est capable d'augmenter fortement la densité des films synthétisés. De plus, le nombre d'ions étant important, l'application d'une tension de polarisation permet d'accroître l'énergie des espèces impactant le substrat et d'augmenter le nombre d' « atomic-peening ions », principaux responsables de l'augmentation de la densité des films.

Remplissage :

Le dépôt de revêtement conforme sur des surfaces complexes par IPVD avait déjà été réalisé, mais une certaine limitation du rapport d'aspect intervenait à cause de la gaine nécessaire à l'accélération des ions ainsi qu'un taux d'ionisation incomplet d'environ 40 %. Dans le cas de l'HiPIMS, les motifs peuvent être de taille inférieure

comme l'ont déjà démontré Kouznetsov *et al.* pour le remplissage de tranchées de façon conforme par du cuivre^(Kouznetsov 1999).

Alami *et al.* ont comparé les dépôts de tantale obtenus par dcMS et par HiPIMS sur des substrats inclinés à 90°. Dans cette étude, les dépôts sont plus denses, ont un aspect moins colonnaires en HiPIMS, et les colonnes sont orientées perpendiculairement au substrat contrairement au film réalisé par dcMS où la densité est moins importante due à des effets d'ombrage par les colonnes inclinées. Le transport des espèces est balistique par cette technique.

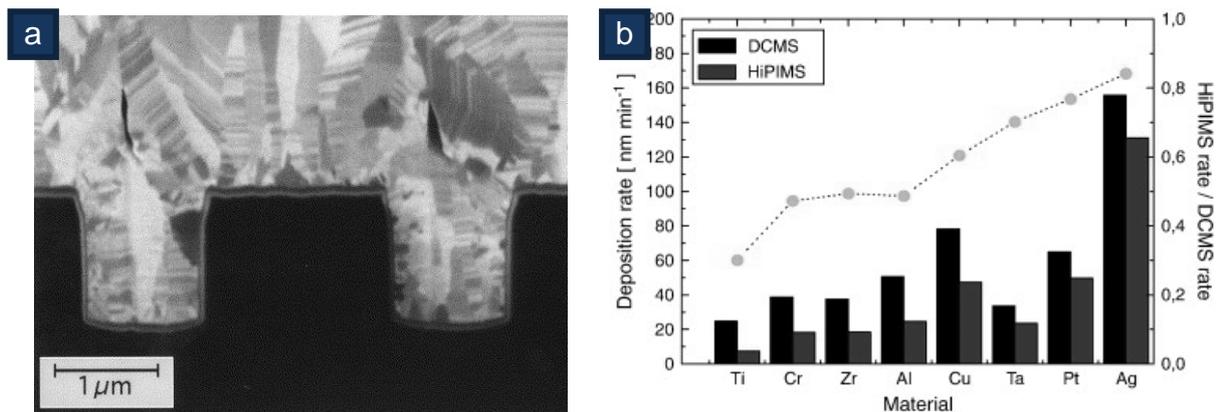


Figure 14, Image MEB d'un remplissage de tranchée par un dépôt de cuivre selon Kouznetsov *et al.* (Kouznetsov 1999) (a) et Vitesses de dépôt obtenues par dcMS-HiPIMS pour différents matériaux et vitesse de dépôt de l'HiPIMS relative à celle obtenue en dcMS selon Samuelsson *et al.* (Samuelsson 2010) (b).

Vitesse de dépôt

Comme ont pu le modéliser Christie *et al.*, la principale raison pour laquelle la vitesse de dépôt diminue provient du taux d'ionisation important de la vapeur métallique^(Christie 2005). Les ions ainsi créés retournent vers la cathode fortement polarisée négativement. A puissance moyenne équivalente, les vitesses de dépôt sont réduites de 30 à 80% par rapport au dcMS en fonction du type de matériau (Figure 14)^(Samuelsson 2010; Alami 2006). La puissance moyenne est un paramètre qui peut être remis en question pour comparer ces deux techniques. En effet, en HiPIMS, le principe repose sur l'imposition d'une forte tension pouvant atteindre 1 kV. A puissance moyenne équivalente, le courant est donc moins important qu'en dcMS alors qu'il représente en partie, le flux d'espèce ioniques, l'autre partie correspondant au flux d'électrons. C'est ainsi que certains auteurs proposent de comparer les vitesses de dépôt à courant moyen équivalent^(Alami 2006). D'autant que la vitesse de dépôt ne dépend pas de la tension de cible de façon linéaire^(Emmerlich 2008).

Pour terminer, nous pouvons rappeler que plusieurs « reviews » importantes ont été publiées démontrant les propriétés ainsi que les avantages de la technologie HiPIMS^(Helmersson2006;Sarakinos2010;Gudmundsson2012).

1.1.4.3 Croissance d'un film mince

Les conditions de dépôt conditionnent pleinement, et dès son origine, la croissance d'un film mince. La pression et la puissance ont un impact direct sur l'énergie des espèces qui vont se condenser sur le substrat. Ces paramètres régissent donc la façon dont vont se mouvoir les atomes, ions ou molécules en atteignant la surface.

Nucléation : Modes de croissance

Trois principaux types de croissance existent et régissent la morphologie des films déposés. Ils sont principalement classés en fonction de l'attachement des adatoms arrivant à la surface. Ainsi en fonction de l'énergie de surface du substrat, du revêtement et de l'interface, il est possible de prédire un type de croissance.

Le premier mode dit de « Volmer-Weber » est un mode de croissance à trois dimensions. Les adatoms se lient plus facilement entre eux qu'avec la surface du substrat et la croissance du film mince se fait d'abord par îlots. Une fois que ces îlots ont une taille suffisamment importante, ils vont coalescer et ainsi former une couche continue.



Figure 15, Principaux modes de croissance d'une couche mince.

Le deuxième mode dit de « Frank-van der Merve » se produit lorsque les atomes ont une forte attirance pour les atomes du substrat. En minimisant l'énergie de surface, ils vont donc directement former un film continu et la croissance du film mince se fait à deux dimensions, couche par couche. Le troisième et dernier mode de croissance de « Stranski-Krastanov » est dit mixte car il rassemble les deux précédents. En effet, dans ce cas la croissance commence à deux dimensions et une fois que le substrat est

recouvert d'une ou plusieurs couches atomiques, des îlots vont se former et le développement du film se fait ensuite à trois dimensions.

Dans cette étude, la réalité est légèrement différente car les films réalisés par pulvérisation magnétron croissent selon des orientations préférentielles à partir de sites de nucléation tels que des défauts de surface ou d'îlots. Il faut aussi prendre en compte que le type de croissance dépend également de la nature du substrat, de son orientation et de son paramètre de maille.

Formation du film : Diagrammes de Zones

A partir des conditions de synthèse et des types de croissance qui en découlent, un premier diagramme de structure de zone a été établi pour la croissance de films par évaporation thermique^(Movchan 1969). Plus tard, avec l'apparition de la pulvérisation magnétron permettant de diminuer la pression de travail, Thornton a repris ce diagramme et l'a adapté à cette technique de dépôt^(Thornton 1974). Dans ce papier, les différentes structures obtenues y sont dessinées en prenant en compte deux paramètres principaux régissant la croissance d'un film mince : la pression et la température réduite. Une nouvelle zone, appelée « zone T » (pour « Thornton ») y est explicitée entre la première et la seconde zone (Figure 16a). Dans ces conditions de température modérée, les films sont denses, fibreux et la rugosité est faible. Mais une compétition entre la croissance de grains d'orientations différentes intervient. Certains deviennent majoritaires, s'élargissent et la croissance est en « forme de V » par les effets d'ombrage. Ensuite, des auteurs y ont apporté quelques précisions notamment sur l'influence de l'énergie des espèces incidentes^(Messier 1984).

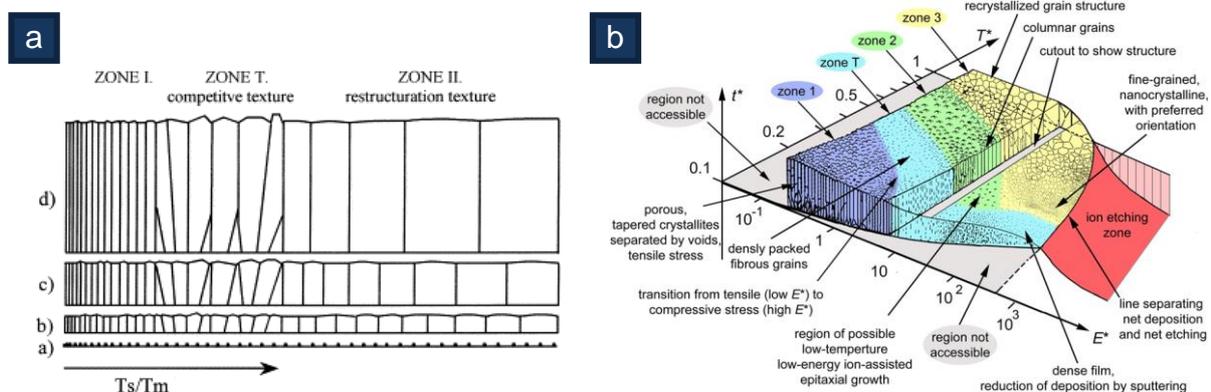


Figure 16, diagrammes de zones de structure proposés par Barna (a) et Anders (b)^(Barna 1998, Anders 2010),

Dans la version d'Anders, complétée spécifiquement pour les procédés fortement énergétiques et créateurs d'ions (tels que l'évaporation par arc ou l'HiPIMS) sont pris en compte, la température, l'épaisseur du dépôt, l'énergie des ions et leur influence sur la structure des films créés^(Anders 2010). Dans ces procédés, l'énergie des espèces incidentes est tellement importante qu'il a fallu repenser le diagramme et introduire de nouvelles zones où les films sont plus denses, granulaires ainsi qu'une zone où les dépôts sont gravés sous l'impact des ions.

1.2 Dispositifs expérimentaux

1.2.1 Conception d'une enceinte de dépôt

Sur la Figure 17, est représenté un schéma ainsi qu'une photographie de l'enceinte de dépôt utilisée pour les premiers dépôts de cette étude. Il s'agit d'un bâti cylindrique doté d'une chambre d'introduction, permettant d'atteindre un vide résiduel d'environ 3.10^{-4} Pa grâce à une pompe turbo moléculaire. Une jauge à ionisation permet la lecture du vide tandis qu'une jauge à capacitance celle de la pression de travail.

Ce réacteur est pourvu d'une cathode magnétron de deux pouces (NEYCO®). Son système d'aimants est particulier puisqu'il est interchangeable et directement immergé dans l'eau pour assurer le refroidissement de la cathode. Pour éviter toute détérioration liée à la corrosion, les aimants sont encapsulés dans un polymère. La configuration magnétique utilisée pour cette étude est non équilibrée de type II (champ magnétique plus intense sur l'extérieur). En fonction, des matériaux étudiés (Cr-N, Cr-Si-N), les cibles sont donc soit composées de chrome pur (99.99%), soit frittées avec 5 ou 15 % en masse de silicium.

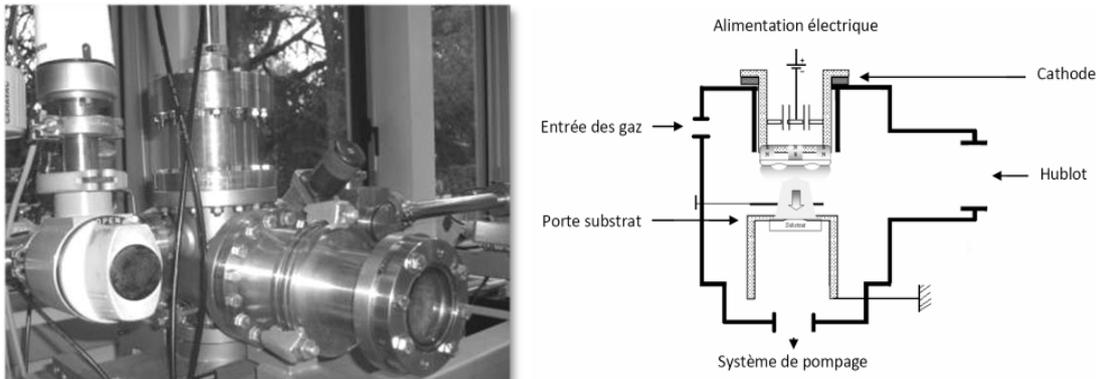


Figure 17, Photographie et schéma de l'enceinte de dépôt initiale.

Par la suite nous avons souhaité faire évoluer le réacteur pour accroître nos possibilités expérimentales. En premier lieu, l'application initiale étant de déposer les revêtements sur des substrats de zirconium, il nous fallait pouvoir introduire des échantillons d'une dimension de $15 \times 40 \text{ mm}^2$. Ensuite, pour analyser la décharge d'un point de vue plus fondamental, des brides supplémentaires étaient nécessaires pour connecter le spectromètre de masse, sondes électrostatiques...

Pour toutes ces raisons, notre choix s'est porté sur une enceinte cylindrique ($h = 300 \text{ mm}$, $d = 200 \text{ mm}$). Nous avons dû concevoir un porte échantillon adapté, une

chambre d'introduction ainsi que des pièces d'adaptation permettant de connecter les différents éléments (cathode, spectromètre de masse). Nous avons également installé un hublot transparent aux rayons UV pour analyser les espèces métalliques et gazeuses par spectroscopie d'émission optique. Enfin, un passage électrique a dû être installé pour pouvoir polariser le porte substrat et ainsi étudier l'effet engendré sur la préparation de substrat et les films déposés.

Le pompage s'effectue en continu grâce au sas d'introduction, qui permet d'atteindre un vide résiduel dans l'enceinte de dépôt d'environ 3.10^{-5} Pa. De cette façon nous minimisons les contaminations de l'enceinte (donc des dépôts). Ainsi, les effets sur les couches minces déposées ne sont pas (ou peu) liés à la présence d'oxygène mais bien aux conditions expérimentales étudiées.

L'introduction des gaz se fait via des débitmètres de masse (Brooks®) pilotés par une interface informatique. Les gaz arrivent au centre et latéralement par rapport à l'axe magnétron/porte substrat. La vitesse de rotation de la pompe turbo moléculaire étant constante, le contrôle de la pression de travail s'effectue à l'aide d'une vanne manuelle placée entre la chambre de dépôt et la pompe turbo moléculaire.

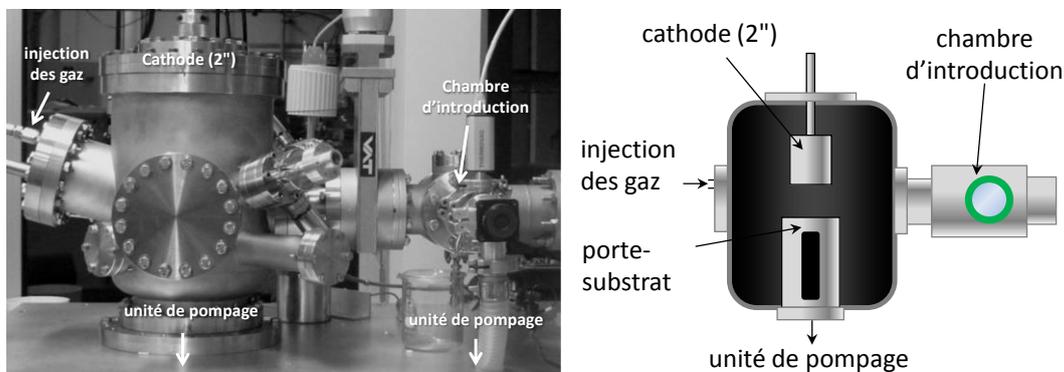


Figure 18, Photographie et schéma de l'enceinte de dépôt « après évolution »

1.2.2 Enceinte de dépôt pour essais industriels

Au cours de cette étude, les deux procédés DC et HiPIMS développés en laboratoire ont été utilisés pour réaliser des essais sur un réacteur aux dimensions plus conséquentes et appartenant au laboratoire commun CEA-Mécachrome, situé à Vibraye dans la Sarthe.

Cette enceinte de dépôts semi-industrielle est un prototype développé par l'entreprise « Plassys ». Le bâti est constitué de trois éléments principaux présents sur la photographie de gauche (Figure 19.a): l'enceinte de dépôts (1), de la cathode (2) et l'unité de contrôle (3).

L'enceinte de dépôt possède un porte substrat cylindrique rotatif et pouvant être relié à un générateur DC ou rf. Un filament placé sur la paroi de droite permet de chauffer le porte substrat par rayonnement radiatif. Une plaque en inox est placée entre le porte substrat et la cathode pour le nettoyage ou la nitruration de la cible avant dépôt. Les dimensions de cette enceinte permettent l'introduction de pièces relativement importantes mais elle n'est pas munie d'une chambre secondaire. Pour diminuer les temps de pompage et la contamination de la cible à chaque remise à l'air, ce réacteur est pourvu d'une enceinte indépendante (possédant son propre groupe de pompage primaire/secondaire) pour isoler la cathode par une vanne pneumatique. Le temps de redescende en pression est ainsi réduit et la reproductibilité due à l'état de surface de la cible améliorée. La cathode se déplace de son point de stockage vers le lieu de dépôt par un système comprenant une vis sans fin et un moteur pas à pas. Grâce à celui-ci, il est donc possible de faire varier la distance inter électrodes de 200 à 50 mm.

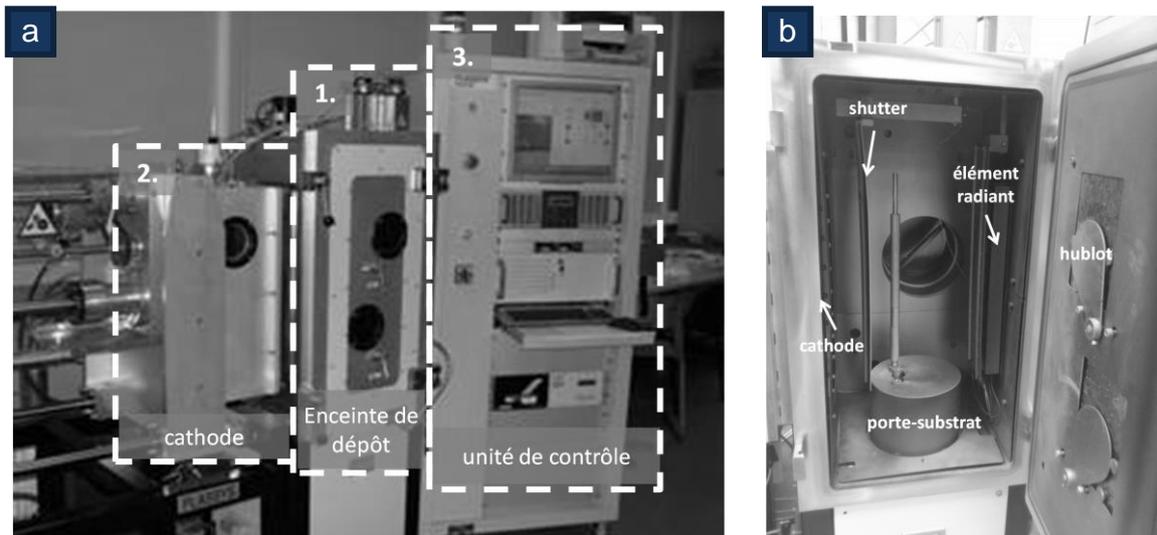


Figure 19, Photographies du réacteur utilisé à Mécachrome (a) et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt (b).

1.2.3 Alimentations électriques

Au cours de cette étude, deux alimentations ont été utilisées. Lorsque cela ne sera pas précisé, il s'agira alors de l'alimentation « HiP3 ».

- « Fast-HiPIMS » (M. GANCIU)

Ce générateur d'impulsions est basé sur un brevet développé par trois équipes de chercheurs datant de 2007^(Ganciu-Petcu 2007). Il est couplé à un générateur de tension continue classique. Ce prototype est le premier à avoir été équipé d'un système de pré-ionisation. De cette façon, une tension d'environ 300 V est appliquée en continu et permet de maintenir un plasma de faible intensité (3 mA) tout au long de la post-décharge. Il est possible d'appliquer des impulsions courtes de 5 à 60 μs pour une fréquence de répétition de 50 à 2 kHz.

- « HiP3 » (Solvix)

Le générateur d'impulsions développé par Pr Mihaï GANCIU est un prototype limité à une puissance moyenne de 500 W. Il est apparu plus pertinent pour la suite de l'étude de passer à un générateur capable de fournir une puissance plus importante afin de transférer le procédé vers un réacteur de type semi industriel. Nous avons opté pour un générateur développé par l'entreprise SOLVIX qui peut délivrer une puissance moyenne comprise entre 50 et 5000 W. Cette large gamme de puissance nous a donc permis d'utiliser le même appareil aussi bien sur le magnétron de deux pouces de l'IMN que celui de 400 cm^2 de Mécachrome. Une fois nos conditions optimisées en laboratoire, des paramètres d'impulsions ont été recherchés pour obtenir un compromis entre bonne cristallinité/densité et vitesse de dépôt suffisamment importante pour que le procédé soit intéressant industriellement.

Les paramètres d'impulsion régissent la décharge et notamment la tension, qui lorsque nous imposons une puissance moyenne constante, s'adapte en fonction de l'impédance du plasma tout en étant limitée à -1 kV pour ce générateur. Lorsque la durée de temps « ON » diminue, la tension va augmenter puisque, d'une part le nombre d'ions présents dans la décharge a tendance à diminuer et d'autre part la durée du temps « OFF » augmente. L'amorçage de l'impulsion suivante se fait donc plus difficilement et la tension de cible augmente.

Aussi, pour garder une certaine flexibilité autour de ce point de fonctionnement (30 μs – 1 kHz), nous nous sommes limités à une puissance moyenne de 7 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

	« Fast-HiPIMS »	« HiP3 » (Solvix)
Puissance moyenne maximale (W)	500	5000
Tension maximale (V)	1000	1000
Courant moyen maximum (A)	0,2	12
Régulation	I (A)	P (W), U (V), I (A)
Largeur d'impulsion (μs)	5 à 60	10 à 500
Fréquence de répétition (Hz)	10 à 2000	50 à 1000
Pré-ionisation	OUI	NON

Tableau 2, Caractéristiques techniques des deux types d'alimentation HiPIMS

Une comparaison des procédés est proposée sur la Figure 20. Ces spectres réalisés par émission optique permettent de comparer qualitativement les trois différents procédés (dcMS, Fast-HiPIMS et HiP3).

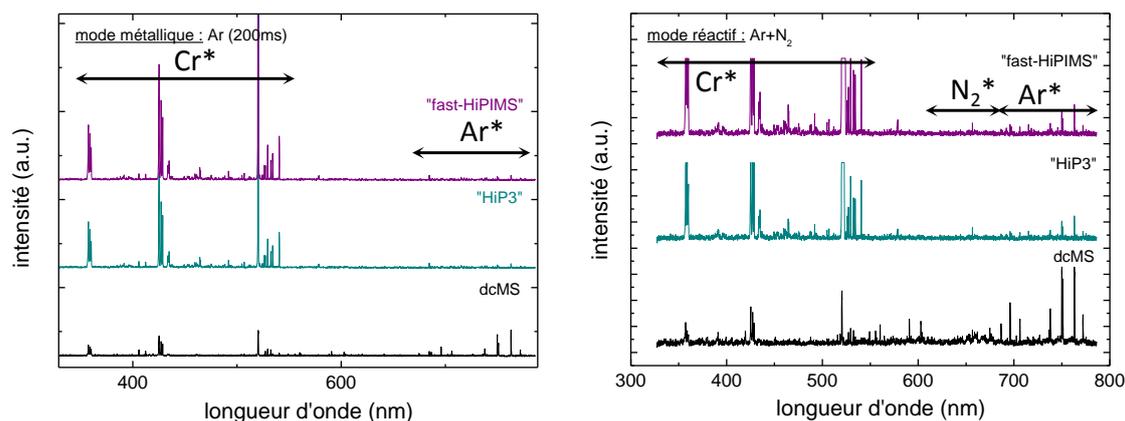


Figure 20, Etude qualitative par émission optique comparant les trois procédés (dcMS, « HiP3 » et « fast-HiPIMS ») en modes métallique et réactif (30% d'azote).

En mode métallique, la majorité des raies présentes en dcMS sont celles des atomes excités et des ions d'argon contrairement à l'HiPIMS où les espèces de chrome sont majoritaires. Peu de différences sont à noter entre les procédés « HiP3 » et « Fast-HiPIMS » hormis l'intensité des raies de chrome qui est légèrement plus importante pour ce dernier. En mode réactif, le comportement est similaire, les espèces gazeuses Ar et N₂ sont majoritaires en dcMS, même si les Ar*, Ar⁺ et Cr* sont plus présents qu'en mode métallique, signe d'un plasma plus énergétique par l'introduction de l'azote. De même, une légère augmentation de l'intensité des raies induites par « Fast-HiPIMS ». Cependant, les raies correspondant à l'azote moléculaire sont fortement atténuées par HiPIMS, la dissociation des molécules est donc plus importante qu'en dcMS.

1.3 Technique de caractérisation du plasma

1.3.1 Spectromètre de masse : Principe de fonctionnement

La spectrométrie de masse est un outil largement utilisé dans les procédés PVD car elle permet d'analyser les espèces présentes au sein du plasma en les différenciant par leur masse mais elle permet également de connaître leur énergie lorsqu'elle est pourvue d'un analyseur en masse. L'HiPIMS est une technologie engendrant un nombre d'ions conséquent, il nous est donc apparu intéressant de mettre en œuvre ce diagnostic plasma pour comprendre plus précisément les effets observés sur les films déposés. Pour cela, il s'agit de connecter le spectromètre de masse à l'enceinte de dépôt. Les espèces ioniques entrent par un orifice (de 300 μm de diamètre dans notre cas) soit naturellement, soit en étant attirées via l'application d'une tension de polarisation sur l'électrode située tout près de l'orifice (lui-même étant relié à la masse). Vu le positionnement du spectromètre choisi pour cette étude (perpendiculaire à l'axe cathode-substrat), une tension de -30 V a été appliquée de façon à minimiser les pertes lors de la collecte des ions et obtenir un signal suffisamment important. Cette énergie d'accélération est automatiquement retranchée sur l'énergie finale des ions dans les fonctions de distribution en énergie des ions (FDEI).

Sur la Figure 21 est représenté le spectromètre de masse que nous avons utilisé (Hiden). Un pompage différentiel entre l'enceinte et le spectromètre est assuré par une pompe turbo-moléculaire ainsi qu'une pompe à palette. Il permet d'atteindre une pression résiduelle de quelques 1.10^{-5} Pa et la lecture de la pression se fait via une jauge à ionisation placée au niveau du détecteur. Le filtre en masse est l'élément principal de cet appareil. Il est constitué d'un quadripôle permettant la séparation des ions en fonction de leur rapport masse sur charge sous l'effet de l'application de champs électriques entre les différentes électrodes. Le spectromètre est également équipé d'un filtre en énergie permettant un balayage des énergies de 0 à 100 eV avec une résolution de 0,3 eV. Enfin le détecteur, constitué d'un photomultiplicateur d'électrons secondaires permettant l'amplification du signal après avoir converti le courant d'ions en courant électronique.

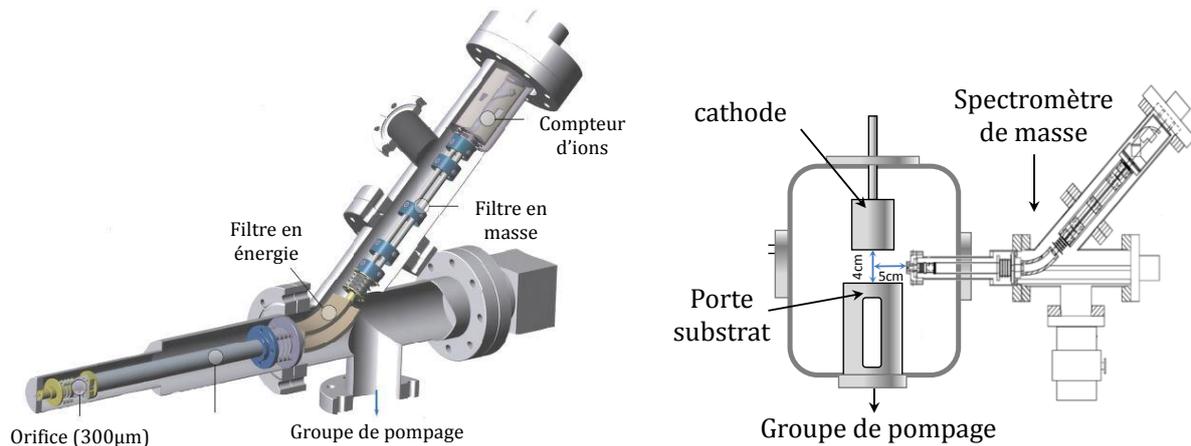


Figure 21, Représentation du spectromètre de masse utilisé (Hiden) pour l'étude du plasma (Aranda Gonzalvo2012) **et son positionnement par rapport à l'enceinte de dépôt.**

1.3.2 Spectromètre de masse :

Acquisitions intégrées en temps (FDEI)

Le nombre d'ions métalliques créés par la technologie HiPIMS est très important. Pour être certain de ne pas saturer le détecteur (sa réponse n'étant plus linéaire au-delà de 10^7 coups), nous avons fait le choix de diminuer la tension de la première dynode du détecteur à -1000 V pour l'acquisition des ions Cr^+ (contre -2000 V pour les autres espèces). Ainsi, le nombre d'ions Cr^+ n'est pas une valeur absolue mais une valeur relative. Par rapport aux autres espèces, il faudrait la multiplier par un facteur d'environ 2 voire 3 pour avoir leur nombre réel.

Les fonctions de distribution en énergie des ions sont corrigées par rapport à la tension appliquée à l'orifice. Des énergies négatives peuvent être mesurées et s'expliquent par un ralentissement des ions de faible énergie au sein même du spectromètre entre l'orifice et le détecteur. Même si les pressions sont telles que l'intérieur du spectromètre de masse est censé être non collisionnel, si leur énergie était inférieure à celle qu'ils ont perdue, l'énergie détectée devient négative. De plus, de nombreux travaux portant sur l'analyse d'ions créés par une décharge magnétron, montrent également des énergies négatives. Il a déjà été montré qu'à partir de ces acquisitions intégrées en temps, un nombre d'informations important peut en être extrait indirectement.

La plus immédiate concerne le **potentiel plasma**. La population d'ions créés au sein même du plasma acquiert une énergie de quelques électronvolts, celle du potentiel plasma. Ainsi, ces ions de faible énergie vont être attirés par l'orifice du spectromètre,

lui-même relié à masse du système. L'énergie mesurée ne sera donc en réalité que la valeur du potentiel plasma. De cette façon, le maximum d'ions de basse énergie détectés permet d'avoir, si ce n'est la valeur, une image du potentiel plasma.

Le **flux ionique** est calculé en intégrant chaque distribution en énergie :

$$\Phi = \int_0^{E_{max}} f(E) dE$$

et l'**énergie moyenne** des espèces est calculée à partir de l'équation suivante :

$$E_{moy} = \frac{\int_0^{E_{max}} E \cdot f(E) dE}{\int_0^{E_{max}} f(E) dE}$$

Nous verrons ensuite qu'il est possible d'estimer le libre parcours moyen et la section efficace associée à partir de mesures faites à différentes pressions.

1.3.3 Spectromètre de masse :

Acquisitions résolues en temps

Un compteur multi canal de la marque Ortec® a été utilisé pour les mesures résolues en temps. Ce dispositif permet, de diviser chaque impulsion en un certain nombre d'intervalles (de 2 μ s dans notre cas) et ainsi d'enregistrer précisément la totalité (temps « ON » et « OFF ») de chaque impulsion. Il n'est donc pas nécessaire d'acquérir chaque instant de l'impulsion pendant plusieurs impulsions. La somme est ensuite faite sur 50 000 périodes pour un meilleur taux de comptage et une bonne reproductibilité. Ainsi la résolution dépend principalement du pas en énergie choisi.



Figure 22, Compteur multicanal Ortec®.

Le dispositif nécessite un signal porte de 2,5 V en entrée. L'alimentation HiP3 ne possédant pas de sortie de synchronisation, il a fallu créer un dispositif électrique permettant de créer un signal carré à partir du potentiel flottant (mesuré sur le porte substrat) pour déclencher le compteur multicanal. Le spectromètre de masse est donc centré sur une masse et une énergie et envoie ensuite le nombre de coups reçus vers le

compteur multi canal qui se charge de diviser chaque seconde en intervalles de temps réguliers. Les résultats résolus en temps de cette étude sont présents sous deux formes. Pour une condition donnée en mode métallique et en mode réactif, une acquisition précise a été enregistrée (d'une résolution de 0,5 eV de -5 à 10 eV, de 1 eV de 10 à 20 eV puis de 5 eV de 20 à 80 eV). Pour l'étude de paramètres particuliers, deux énergies ont été choisies (une faible énergie représentant les ions thermalisées et une autre de relativement haute énergie pour les ions venant directement de la cible).

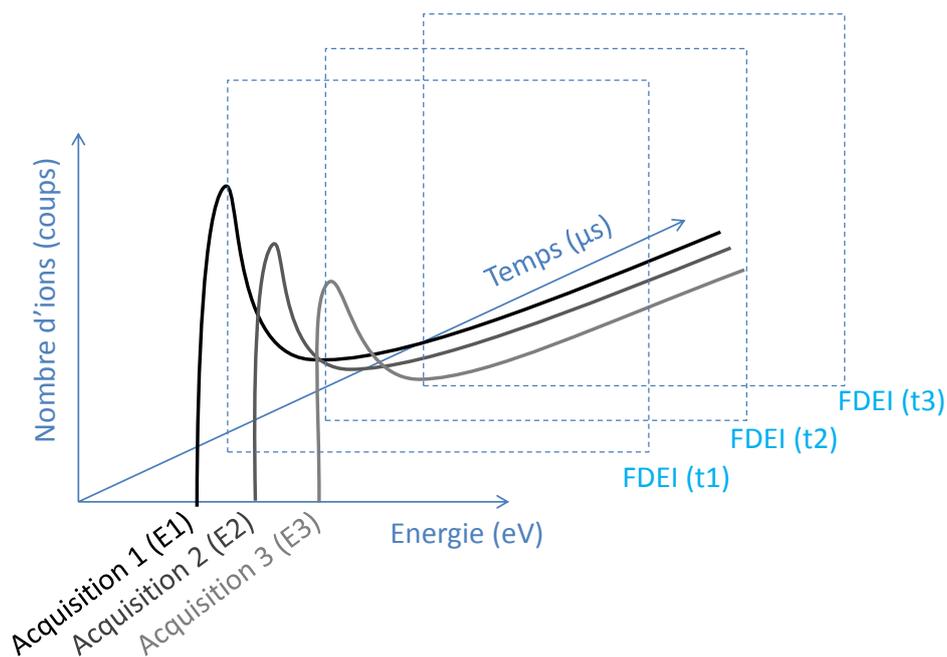


Figure 23, Schéma explicatif de l'acquisition résolue en temps et de la reconstruction des FDEI.

1.4 Techniques de caractérisation des matériaux

1.4.1 Diffraction de rayons X

Cette technique de caractérisation permet de mettre en évidence le type de structure cristallographique en présence. Elle consiste à émettre des rayons X sur un échantillon et à les récupérer une fois qu'ils ont traversé la matière. En fonction de l'intensité et de l'orientation spatiale du rayonnement réfléchi, ceux-ci vont interagir entre eux et pouvoir diffracter. Il est alors possible de remonter à la structure cristallographique en fonction des maxima relevés. L'émission du faisceau de rayons X monochromatique se fait à partir d'une source en cuivre à l'intérieur de laquelle une

haute tension négative de -40 kV est appliquée sur un filament de tungstène. Un faisceau d'électrons hautement énergétique va alors exciter l'anode de cuivre qui émet à son tour des rayons X d'une longueur d'onde de 1,54 Å. La configuration peut varier selon les appareils utilisés mais le principe reste le même. La seule différence réside dans le fait que l'échantillon est soit fixe comme c'est le cas du diffractomètre D5000 (Bruker®), soit en mouvement pour le D8 (Bruker®, la source ayant le comportement inverse).

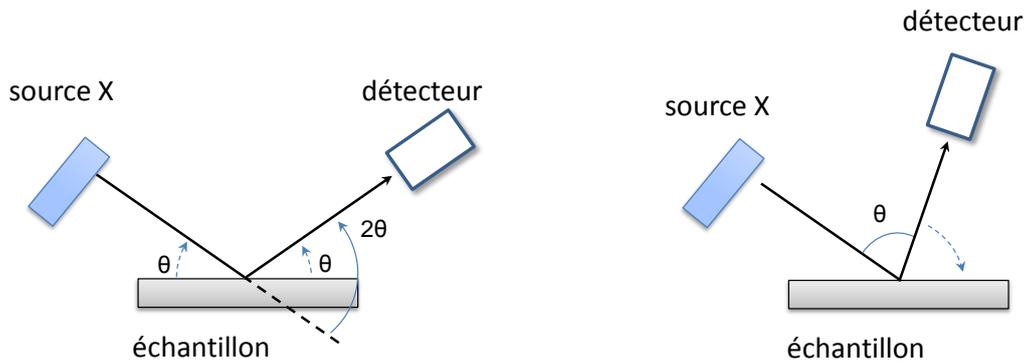


Figure 24, Schématisation du dispositif de diffraction en mode Bragg-Brentano (a) et en mode rocking-curve (b).

Mode « Bragg Brentano » (θ - 2θ) :

Dans cette configuration (Figure 24.a), les angles source-échantillon et détecteur-échantillon varient symétriquement d'une valeur θ . Pour le cas où l'échantillon est immobile, il y a ainsi un angle deux fois plus grand entre l'axe de la source et le détecteur, d'où l'appellation « θ - 2θ ». Ce mode permet de sonder les plans cristallographiques parallèles à la surface. En effet, comme le montre la figure, lorsqu'ils sont parallèles, ils obéissent à la loi de Bragg et le phénomène de diffraction opère/a lieu. Les rayons X émergents interfèrent entre eux et ces interférences sont constructives lorsque les plans cristallographiques rendent la loi de Bragg effective.

Loi de Bragg : $\lambda = 2d\sin(\theta)$

Ainsi, à chaque distance inter réticulaire d correspond à un angle de diffraction. Nous obtenons un diagramme de diffraction X (ou figure d'interférence) en fonction des plans cristallographiques présents dans la matière, en balayant l'angle θ de la source incidente et du détecteur par rapport à la surface de l'échantillon. Les diagrammes obtenus sont alors représentés par une intensité en fonction de l'angle d'incidence 2θ (Figure 25). Mais avec la loi précédente, il est aussi possible de la transcrire en fonction de la distance d .

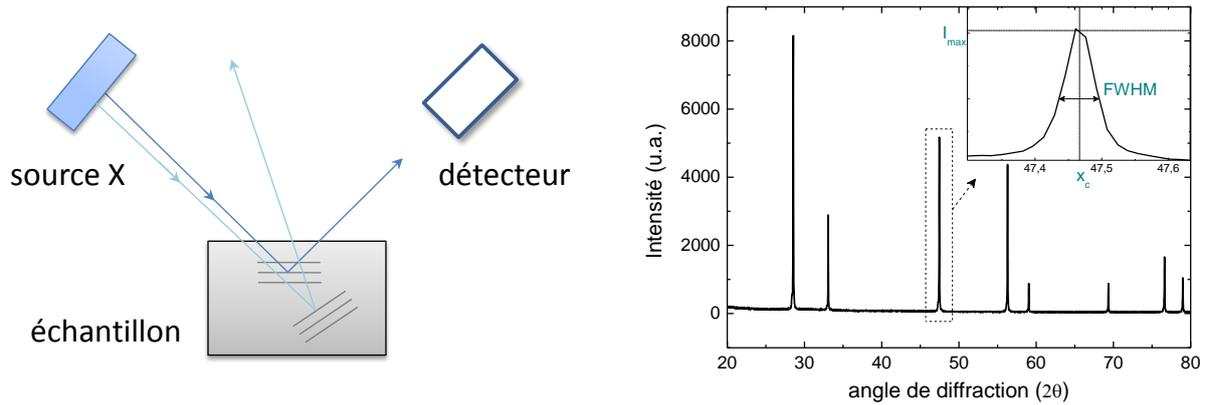


Figure 25, Schématisation de plans cristallographiques diffractant (a) et diagramme de poudre de diffraction X (b).

Afin d'extraire de ces diagrammes différents paramètres importants, nous modéliserons chaque pic par une fonction « pseudo voigt »^(de Keijser 1982). Cette fonction mathématique s'approche au mieux de la réalité et se caractérise par un mélange de distributions Gaussienne et Lorentzienne.

Informations extraites des diagrammes de diffraction X

- ➔ Position des pics, x_c (contraintes résiduelles)
- ➔ Largeur à mi-hauteur, FWHM (taille cristallites, micro contraintes)

Outre la fonction de transmission de l'appareillage, l'élargissement des pics de diffraction provient d'une certaine désorientation des plans et de la taille des grains analysés plus faible. Les volumes diffractants sont importants, lorsque la largeur à mi-hauteur des pics diminue.

- ➔ Intensité, I_{max} (surface analysée, nombre de domaines cristallisés)

Mode « rocking curve » (Θ - Θ)

Lorsqu'un échantillon possède une orientation préférentielle (comme c'est souvent le cas pour les techniques d'élaboration telles que la pulvérisation cathodique), il est possible de scanner l'échantillon en gardant constant l'angle entre la source X et le détecteur (Figure 24). De cette façon le pic de diffraction engendré est représentatif de la dispersion dans l'espace d'une famille de plans cristallographiques. Ce mode est appelé « rocking curve » et cette dispersion se quantifie à partir de la largeur à mi-hauteur du pic obtenu. Un film fortement texturé ou monocristallin sera représenté par un pic très étroit (distribution de Dirac idéalement) tandis qu'une poudre ou un film dont les orientations sont distribuées aléatoirement, présentera une distribution plate, dont la largeur tend vers l'infini.

1.4.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse permettant de faire de l'imagerie mais aussi de l'analyse chimique (EDX et WDS). Comme son nom l'indique, cette technique utilise un faisceau électronique qui balaye la surface de l'échantillon. Des électrons secondaires provenant de l'échantillon sont alors éjectés de la surface et sont récupérés par différents détecteurs. Ces derniers permettent non seulement de reconstruire une image de la surface mais aussi d'analyser qualitativement et quantitativement les éléments présents dans la zone analysée. Un microscope JEOL 7600 a été utilisé dans cette étude pour l'imagerie et l'analyse chimique cartographiée. Un MEB est essentiellement composé :

- d'un canon à électrons et d'une colonne électronique dont la fonction est de produire un faisceau électronique fin sur l'échantillon,
- d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions
- du détecteur permettant d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon sous vide.

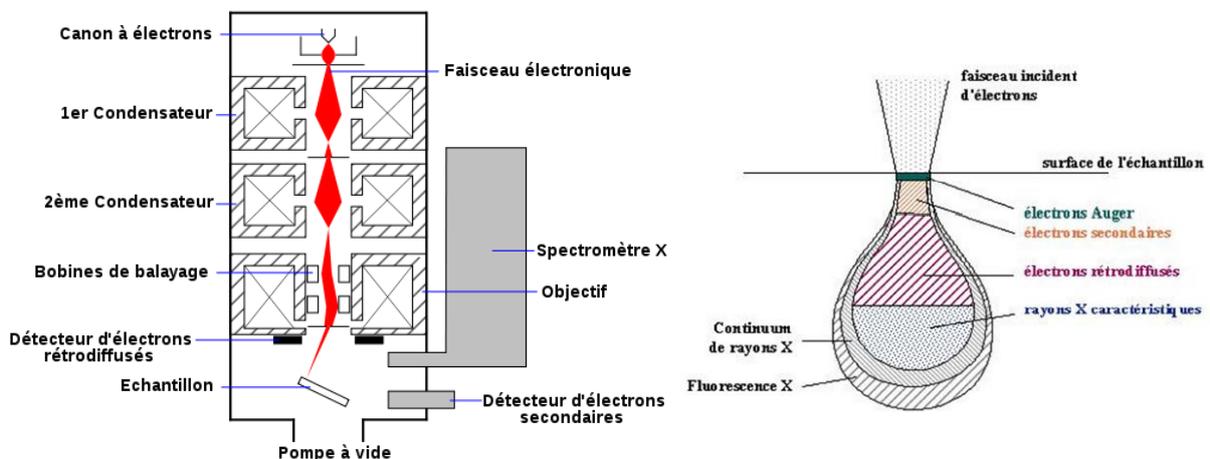


Figure 26, représentation schématique des différents éléments constituant un microscope électronique à balayage et poire d'interaction engendrée par le faisceau d'électrons incident.

L'interaction entre faisceau d'électrons et le matériau à analyser se fait sous forme de poire (Figure 26). Les électrons secondaires émis sont des électrons de basse énergie, ils ont été éjectés de l'orbite-K d'un atome de l'échantillon par une dispersion inélastique du faisceau d'électron. Ils proviennent d'une profondeur limitée d'environ 100 \AA et ils donnent des informations sur la topographie de surface et permettent de faire de l'imagerie.

Les électrons rétrodiffusés ont une plus haute énergie, proche de celle du faisceau d'électrons primaires. Ce sont des électrons du faisceau qui ont réagi élastiquement avec les atomes de l'échantillon. Ils proviennent d'une profondeur plus importante de la cible. Les rayons X sont émis lorsque le faisceau d'électrons éjecte un électron des couches profondes, ainsi un électron des couches supérieures vient remplir cette lacune et perd donc de l'énergie. La désexcitation se produit avec émission de rayons X. Ces rayons X sont utilisés pour identifier la composition chimique et l'abondance des éléments dans l'échantillon. Il est possible d'obtenir une cartographie d'un élément dans une couche superficielle d'environ 1 μm d'épaisseur.

1.4.3 Spectrométrie photoélectronique (XPS)

Cette technique d'analyse de surface est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et les électrons du matériau à analyser. Elle ne permet qu'une analyse de surface de l'échantillon car même si la poire d'interaction entre le faisceau X et le film atteint 100 nm de profondeur, les photoélectrons qui parviennent à s'extraire du film ne peuvent provenir que d'une profondeur maximale de 10 nm.

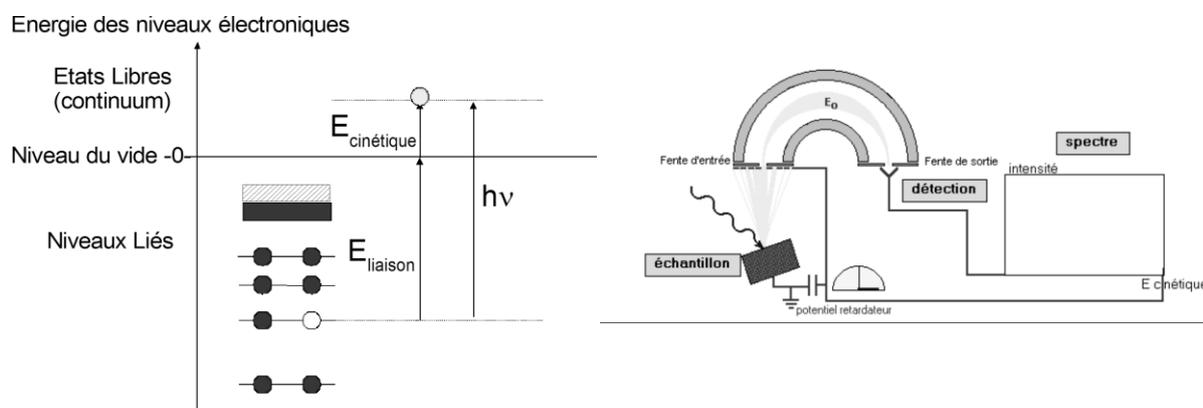


Figure 27, Représentation schématique des niveaux d'énergie et du dispositif de spectrométrie photoélectronique.

L'absorption d'un photon incident, d'énergie donnée $h\nu$, provoque l'éjection d'un électron issu de l'un des niveaux électroniques. La mesure de l'énergie cinétique de cet électron (photoélectron) permet d'obtenir son énergie d'ionisation ou énergie de liaison par la relation de conservation de l'énergie :

$$h\nu = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

Afin d'enregistrer le spectre avec une résolution ΔE constante quelle que soit l'énergie cinétique, on fixe l'énergie d'analyse E_0 que l'on appelle "pass energy" (i.e. le potentiel V_0

entre les hémisphères). On balaie la gamme souhaitée d'énergie cinétique en appliquant un potentiel retardateur variable entre l'échantillon et l'entrée du spectromètre (Figure 27).

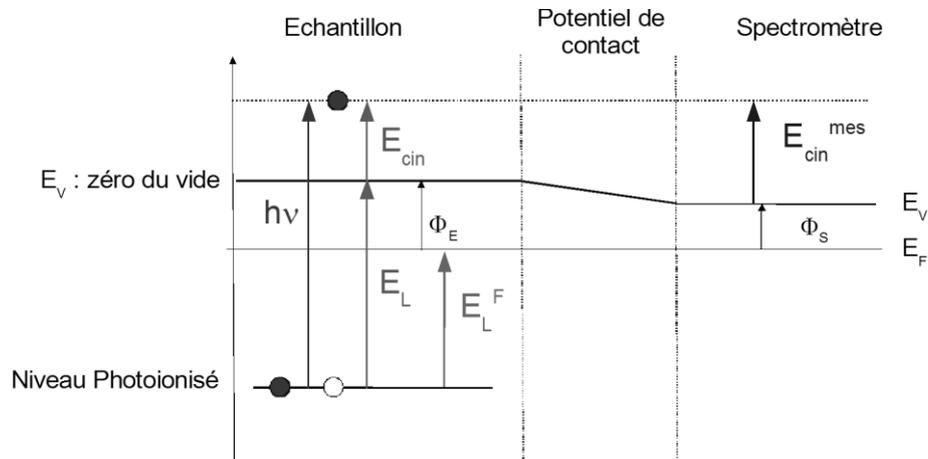


Figure 28, Représentation schématique des niveaux d'énergie de la surface analysée au spectromètre.

Un bon contact est nécessaire entre l'échantillon et son support afin de fixer le potentiel de l'échantillon par rapport à l'ensemble de l'appareillage. L'équilibre thermodynamique se traduit par l'alignement des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre.

La différence entre les niveaux du vide de l'échantillon et du spectromètre représente la différence de potentiel de contact. Nous en déduisons l'énergie du photoélectron :

$$h\nu = E_L^F + \phi_s + E_{cin}^{mes}$$

La mesure du déplacement chimique (écart par rapport à l'énergie de liaison de référence pour l'atome considéré) fournit des informations concernant les groupements chimiques présents dans le film (premiers voisins des atomes émetteurs). Ainsi la décomposition d'un pic XPS permet de calculer les concentrations des différents groupements chimiques.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Kratos Axis Nova avec une source monochromatique Al K α (1486,6 eV). Pour les études de compositions des matériaux, la mesure n'est que qualitative, il n'est possible que de comparer un échantillon à un autre du fait de la faible épaisseur d'analyse. En effet, la mesure, d'une part, ne reflète pas la structure globale de l'échantillon et d'autre part, les espèces absorbées en surface comme le carbone, l'oxygène etc. prennent une part non négligeable à la quantification des éléments.

1.4.4 Test d'oxydation

1.4.4.1 Fours tubulaires

Les recuits réalisés dans ces fours tubulaires sont sous air. Ils nous permettront d'obtenir des images d'un dépôt recuit à une température donnée. Leur température maximale est de 1000°C pour un temps de montée de 10°C par minute. Le refroidissement se faisant par convection naturelle, la descente en température n'est donc pas contrôlée.

1.4.4.2 Diffraction X in-situ

Des tests d'oxydation ont aussi été réalisés grâce à un diffractomètre muni d'une chambre en température. La température maximale de cet appareil est de 1200°C et celui-ci est refroidi via une circulation d'eau. Il permet ainsi un contrôle précis de la température, d'être reproductible et de faire les analyses DRX in-situ. Les temps de montée et descente en température sont fixés à 12°C par minute. Notons que la réflexion du faisceau sur les parois, le tube de W ou le porte-substrat de la chambre, peut engendrer l'apparition de fond continu (aux faibles angles) ou de pics de diffraction « parasites ».

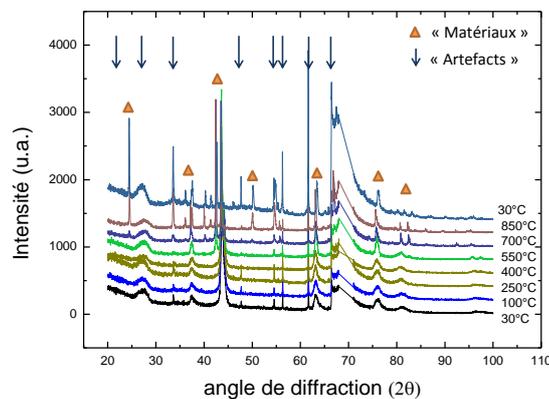


Figure 29, exemple de diagrammes de diffraction réalisés "in-situ" en fonction de la température.

1.4.5 Profilométrie

1.4.5.1 Mesure de l'épaisseur

Un profilomètre (Veeco Dektak 8) a été utilisé pour mesurer les épaisseurs des films obtenus à partir de marches réalisées au préalable par un masquage d'une partie de

l'échantillon. Il se fait soit à l'aide d'un morceau de silicium soit d'un trait de crayon suivi d'un nettoyage à l'alcool pour l'éliminer. Une partie du dépôt est alors retirée et la lecture peut se faire. Cet appareil possède une pointe piézoélectrique de quelques micromètres. On balaye ensuite la surface perpendiculairement à la zone non revêtue. La résolution est de quelques dizaines de nanomètres en hauteur (axe z).

1.4.5.2 Mesure des contraintes résiduelles

Le profilomètre a aussi permis de calculer les contraintes résiduelles bi-axiales présentes dans les films minces déposés par la méthode dite du rayon de courbure. Pour cela, le matériau à analyser est déposé sur un substrat parfaitement plan et relativement fin de façon à se déformer un maximum sous l'effet des contraintes internes du film déposé. Cette méthode repose sur l'équation de Stoney qui permet par la mesure du rayon de courbure du substrat avant et après dépôt, de calculer les contraintes résiduelles bi axiales engendrées. En supposant l'épaisseur du film négligeable devant celle du substrat, l'équation ne dépend plus que des constantes physiques de celui-ci.

$$\sigma = \pm \frac{Y_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

Où Y_s , ν_s et e_s sont respectivement, le module d'Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat. Pour réaliser ses analyses nous utiliserons un substrat de silicium (100) et donc les valeurs suivantes : $Y_s = 130$ GPa $\nu_s = 0,28$ et $e_s = 2,50 \cdot 10^{-4} \cdot e_f$, représente l'épaisseur du film déposé, R et R_0 sont les rayons de courbure du substrat revêtu et initial. Le signe de la contrainte bi-axiale dépend de sa nature. Un signe négatif indique des contraintes résiduelles compressives alors que les contraintes en tension sont positives.

Références

- A. K. Handoo, P. K. Ray. 1991. « Sputtering yield of chromium by argon and xenon ions with energies from 50 to 500 eV » 54 (1): 92-94. doi:10.1007/BF00348137.
- Alami, J., J. T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch, et U. Helmersson. 2005. « Plasma Dynamics in a Highly Ionized Pulsed Magnetron Discharge ». *Plasma Sources Science and Technology* 14 (3) (août 1): 525. doi:10.1088/0963-0252/14/3/015.
- Alami, J., K. Sarakinos, G. Mark, et M. Wuttig. 2006. « On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge ». *Applied Physics Letters* 89 (15) (octobre 13): 154104-154104-3. doi:doi:10.1063/1.2362575.
- Alami, J., K. Sarakinos, F. Uslu, et M. Wuttig. 2009. « On the Relationship Between the Peak Target Current and the Morphology of Chromium Nitride Thin Films Deposited by Reactive High Power Pulsed Magnetron Sputtering ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (1) (janvier 7): 015304. doi:10.1088/0022-3727/42/1/015304.
- Anders, André. 2010. « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching ». *Thin Solid Films* 518 (15) (mai 31): 4087-4090. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- . 2011. « Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 2 (juillet 25): S1-S9. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.081.
- Andersson, Joakim, et André Anders. 2008. « Gasless sputtering: Opportunities for ultraclean metallization, coatings in space, and propulsion ». *Applied Physics Letters* 92 (22) (juin 2): 221503. doi:10.1063/1.2938414.
- Aranda Gonzalvo, Y. 2012. « Plasma diagnostics in high power impulse magnetron sputtering discharges » présenté à TIRI JSFS, Tokyo. http://www.hiddenanalytical.com/index.php/fr/downloads/doc_download/671-plasma-diagnostics-in-high-power-impulse-magnetron-sputtering-discharges-tiri-jsfs-2012-tokyo-yag.
- B. M. DeKoven, P. R. Ward. 2003. « Carbon thin film deposition using high power pulsed magnetron sputtering ».
- Barna, P.B, et M Adamik. 1998. « Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models ». *Thin Solid Films* 317 (1-2) (avril 1): 27-33. doi:10.1016/S0040-6090(97)00503-8.
- Berg, S., et T. Nyberg. 2005. « Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes ». *Thin Solid Films* 476 (2) (avril 8): 215-230. doi:10.1016/j.tsf.2004.10.051.
- Bohlmark, J., M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, et U. Helmersson. 2006. « The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge ». *Thin Solid Films* 515 (4) (décembre 5): 1522-1526. doi:10.1016/j.tsf.2006.04.051.
- Bohlmark, Johan, Jones Alami, Chris Christou, Arutiun P. Ehiasarian, et Ulf Helmersson. 2005. « Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23 (1): 18-22. doi:10.1116/1.1818135.
- Christie, D. J. 2005. « Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 23 (2): 330-335. doi:10.1116/1.1865133.

- De Hemptinne, Marc, et J. Savard. 1935. « Potentiel d'ionisation et énergie de dissociation de la molécule d'azote ». *Journal de Physique et le Radium* 6 (12): 499-506. doi:10.1051/jphysrad:01935006012049900.
- De Keijser, Th. H., J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, et A. B. P. Vogels. 1982. « Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening ». *Journal of Applied Crystallography* 15 (3) (juin 1): 308-314. doi:10.1107/S0021889882012035.
- Ehiasarian, A.P., R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, et V. Kouznetsov. 2002. « Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas ». *Vacuum* 65 (2) (avril 19): 147-154. doi:10.1016/S0042-207X(01)00475-4.
- Emmerlich, Jens, Stanislav Mráz, Rony Snyders, Kaiyun Jiang, et Jochen M. Schneider. 2008. « The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering ». *Vacuum* 82 (8) (avril 14): 867-870. doi:10.1016/j.vacuum.2007.10.011.
- Ganciu-Petcu, Mihai, Michel Hecq, Jean-Pierre Dauchot, Stephanos Konstantinidis, Jean Bretagne, Poucques Ludovic De, et Michel Touzeau. 2007. « Pulsed magnetron sputtering deposition with preionization ».
- Greczynski, G., et L. Hultman. 2010. « Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N₂ atmospheres ». *Vacuum* 84 (9) (avril 19): 1159-1170. doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.
- Gudmundsson, J. T. 2008. « Ionization Mechanism in the High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) Discharge ». *Journal of Physics: Conference Series* 100 (8) (mars 1): 082013. doi:10.1088/1742-6596/100/8/082013.
- Gudmundsson, J. T., N. Brenning, D. Lundin, et U. Helmersson. 2012. « High power impulse magnetron sputtering discharge ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (3): 030801. doi:10.1116/1.3691832.
- Gudmundsson, J.T., J. Alami, et U. Helmersson. 2002. « Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge ». *Surface and Coatings Technology* 161 (2-3) (décembre 2): 249-256. doi:10.1016/S0257-8972(02)00518-2.
- Hecimovic, A, K Burcalova, et A P Ehiasarian. 2008. « Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (9) (mai 7): 095203. doi:10.1088/0022-3727/41/9/095203.
- Helmersson, Ulf, Martina Lattemann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, et Jon Tomas Gudmundsson. 2006. « Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications ». *Thin Solid Films* 513 (1-2) (août 14): 1-24. doi:10.1016/j.tsf.2006.03.033.
- « Ion and Ionization - Ionization Energy ». 2013. Consulté le août 8. <http://science.jrank.org/pages/3677/Ion-Ionization-Ionization-energy.html>.
- Konstantinidis, S., J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, et M. Hecq. 2006. « Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges ». *Journal of Applied Physics* 99 (1) (janvier 13): 013307-013307-5. doi:doi:10.1063/1.2159555.

- Kouznetsov, Vladimir, Karol Macák, Jochen M. Schneider, Ulf Helmersson, et Ivan Petrov. 1999. « A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities ». *Surface and Coatings Technology* 122 (2-3) (décembre 15): 290-293. doi:10.1016/S0257-8972(99)00292-3.
- Laegreid, Nils, et G. K. Wehner. 1961. « Sputtering Yields of Metals for Ar⁺ and Ne⁺ Ions with Energies from 50 to 600 ev ». *Journal of Applied Physics* 32 (3) (mars 1): 365-369. doi:doi:10.1063/1.1736012.
- Lattemann, M., A.P. Ehiasarian, J. Bohlmark, P.Å.O. Persson, et U. Helmersson. 2006. « Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancement of hard coatings on steel ». *Surface and Coatings Technology* 200 (22-23) (juin 20): 6495-6499. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.11.082.
- Messier, R., A. P. Giri, et R. A. Roy. 1984. « Revised structure zone model for thin film physical structure ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2 (2): 500-503. doi:10.1116/1.572604.
- Mishra, Anurag, P. J. Kelly, et J. W. Bradley. 2010. « The Evolution of the Plasma Potential in a HiPIMS Discharge and Its Relationship to Deposition Rate ». *Plasma Sources Science and Technology* 19 (4) (août 1): 045014. doi:10.1088/0963-0252/19/4/045014.
- Movchan, B.A., et A.V. Demchishin. 1969. « Obtaining depositions during vacuum condensation of metals and alloys ». *Fiz. Met. Metalloved. (USSR), (Phys. Met. Metallogr.)* 28: 653.
- « Periodic Table of the Elements by WebElements ». 2013. Consulté le août 8. <http://www.webelements.com/>.
- Poolcharuansin, P., et J. W. Bradley. 2010. « Short- and Long-term Plasma Phenomena in a HiPIMS Discharge ». *Plasma Sources Science and Technology* 19 (2) (avril 1): 025010. doi:10.1088/0963-0252/19/2/025010.
- Rossnagel, S. M. 1988. « Gas density reduction effects in magnetrons ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6 (1): 19-24. doi:10.1116/1.574988.
- Rossnagel, S. M., et H. R. Kaufman. 1988. « Current-voltage relations in magnetrons ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6 (2): 223-229. doi:10.1116/1.574985.
- Samuelsson, Mattias, Daniel Lundin, Jens Jensen, Michael A. Raadu, Jon Tomas Gudmundsson, et Ulf Helmersson. 2010. « On the film density using high power impulse magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 205 (2) (octobre 15): 591-596. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.07.041.
- Sarakinos, K., J. Alami, et S. Konstantinidis. 2010. « High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art ». *Surface and Coatings Technology* 204 (11) (février 25): 1661-1684. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.11.013.
- Thornton, John A. 1974. « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (4): 666-670. doi:10.1116/1.1312732.
- Vašina, P., M. Meško, M. Ganciu, J. Bretagne, C. Boisse-Laporte, L. de Poucques, et M. Touzeau. 2005. « Reduction of Transient Regime in Fast Preionized High-power Pulsed-magnetron Discharge ». *EPL (Europhysics Letters)* 72 (3) (novembre 1): 390. doi:10.1209/epl/i2005-10243-7.

Chapitre 2.

Synthèse de films minces de Chrome

2.1	Généralités sur le dépôt de couches métalliques	62
2.2	Etude du plasma par spectrométrie de masse	64
2.2.1	Effet de la pression	65
2.2.2	Influence de la distance	70
2.2.3	Résolution temporelle précise	71
2.2.4	Influence de l'intensité du courant instantanée	77
2.2.4.1	Puissance constante	77
2.2.4.2	Tension constante	80
2.3	Synthèse de films minces de chrome	84
2.3.1	Comparaison des procédés dcMS et HIPIMS	85
2.3.1.1	Evolution de la vitesse de dépôt	85
2.3.1.2	Cristallinité et morphologie des films minces déposés	86
2.3.1.3	Comparaison du plasma	87
2.3.2	Influence de l'intensité du courant instantané	90
2.3.2.1	Effet de la largeur d'impulsion	90
2.3.2.2	Effet de la fréquence de répétition	92
2.3.3	Influence de la tension de polarisation du substrat	94
2.4	Essais technologiques (Mécachrome)	98
2.4.1	Etude de la décharge	98
2.4.2	Effet de la distance	99
2.4.3	Effet de l'intensité du courant instantané	103
2.5	Tests d'oxydation	104
2.6	Conclusion	110

2.1 Généralités sur le dépôt de couches métalliques

Les couches minces métalliques sont utilisées depuis plusieurs années dans la mécanique, l'automobile, la microélectronique, l'optique, la décoration et bien d'autres domaines^(Silman 1979). Le peu de matière qu'elles nécessitent, les rendent particulièrement intéressantes. Il est ainsi possible d'accroître les propriétés ou la durée de vie de pièces métalliques, de réaliser des capteurs, des contacts ou encore donner à des objets un aspect plus séduisant.

Les métaux de transition entrent dans de multiples domaines d'application. Notamment pour leur qualité de métaux réfractaires, ayant une haute température de fusion, une dureté importante, une résistance à l'usure, un faible coefficient de frottement et une certaine résistance à l'oxydation.

L'objectif de ce travail porte sur l'élaboration de barrières de diffusion à haute température. Le chrome est le matériau retenu et sera le fil conducteur de toute cette étude. Il a été choisi pour ses propriétés physico-chimiques en termes de dureté et de résistance à l'oxydation, car in-fine, les revêtements synthétisés doivent être déposés sur des pièces métalliques soumises à des efforts intenses et sur une gamme de température importante.

Classiquement déposé par voie chimique, les nouvelles normes environnementales conduisent à faire évoluer sa synthèse vers des techniques dites « plus propres ». Le chromage ou la chromatation sont des procédés utilisés depuis plusieurs décennies pour le revêtement de pièces de l'industrie automobile, l'aéronautique ou la décoration^(Silman 1979; Tyler 1995; Lausmann 1996). Cependant, ils nécessitent l'utilisation de solutions contenant du chrome hexavalent (Cr IV), dangereux pour la santé. Le traitement de ces déchets est très coûteux pour l'industrie et leur utilisation est rendue interdite au-delà de 0,1% par une directive européenne (RoHS, visant à « limiter l'utilisation de six substances dangereuses », métalliques pour la plupart). La pulvérisation magnétron du chrome massif présente un avantage majeur puisqu'elle ne conduit pas à la formation de chrome hexavalent.^(Legg et al. 1996; Keith O. Legg 2002; M. Bielewski)

Le chrome est pulvérisé et étudié sous forme de couches minces depuis plusieurs dizaines d'années^(Patten 1972; Patten 1979; Janda 1984). Il possède une structure cubique centrée typique des métaux de transition. Ses principales propriétés physico-chimiques sont indexées dans le Tableau 1. D'après Darbeïda *et al.*, il semble que le chrome pulvérisé possède une dureté moindre (7 GPa) que celle du chrome électro-déposé qui permet

d'atteindre une dureté équivalente à celle du chrome massif (8 voire 9 GPa) pour une même épaisseur de 15 μm . Ainsi, le chrome possède des propriétés intrinsèques intéressantes. Couplé à sa facilité de mise en œuvre ainsi que son coût de revient relativement bas, il fait un candidat de choix pour les applications contre l'oxydation.

Chrome	
	Cubique centrée
Structure	
Paramètres de maille	$a = 0,298 \text{ nm}$
Densité	$7,15 \text{ g.cm}^{-3}$
Contraintes	
Température de fusion	1907°C
Module d'Young	279 GPa
Coefficient de Poisson	$0,21$
Dureté	8 GPa
Coefficient de frottement	

Tableau 1, Résumé des principales propriétés physico-chimique du chrome.

2.2 Etude du plasma par spectrométrie de masse

Comme nous l'avons déjà explicité dans le premier chapitre, le procédé HiPIMS est fortement créateur d'ions. La spectrométrie de masse est donc un outil de choix pour l'étude du plasma et permet d'obtenir des informations essentielles sur ces espèces ioniques créées pendant la décharge. Dans le cadre de notre étude, ce diagnostic a permis d'accéder à des paramètres tels que l'énergie des ions, d'estimer leur nombre et enfin de savoir à quel moment ils apparaissent. D'autres informations indirectes telles que le libre parcours moyen ou les sections efficaces seront également estimées et présentées dans cette partie.

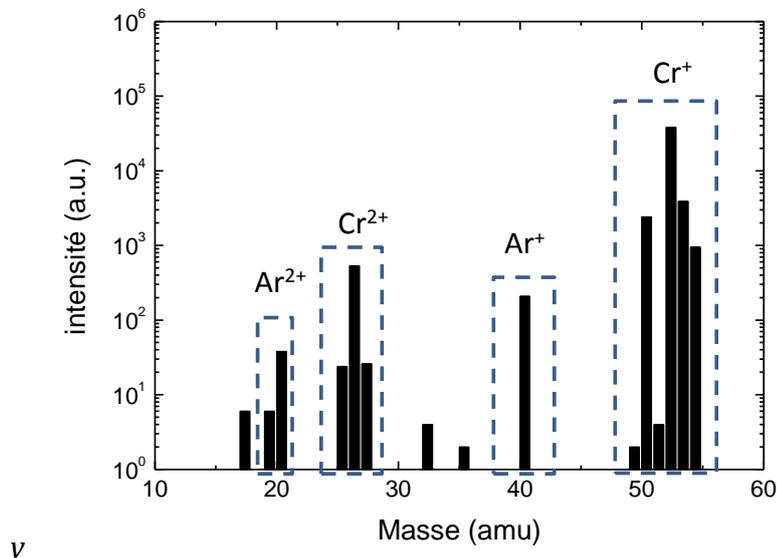


Figure 1, Spectre résolu en masse d'une décharge HiPIMS en mode métallique (150W, 0,67 Pa).

Les conditions expérimentales données dans la littérature, concernant le dépôt de métaux ou de nitrures tant par dcMS que par HiPIMS, impliquent une relativement faible pression de l'ordre de 0,5 Pa ainsi que les densités de puissance moyenne avoisinant les 5/8 W.cm⁻². Afin de nous approcher le plus possible de ces conditions et en fonction des limitations de nos bâtis expérimentaux, nous avons fixé une puissance moyenne comparable 7 W.cm⁻² et une pression de travail la plus basse possible (0,67 Pa). En ce qui concerne la distance cible-substrat, deux valeurs ont été choisies : 40 et 90 mm. En HiPIMS, la Figure 1 représente un spectre résolu en masse acquis dans ces conditions. Nous pouvons immédiatement constater un des avantages conféré par cette technique, le nombre d'ions métalliques est très important. Nous avons également des ions

doublement ionisés (majoritairement des Cr^{2+}) en proportion non négligeable qui témoignent des énergies mises en jeu par l'HiPIMS. Ces paramètres expérimentaux (pression, puissance, distance) concernent tant le dcMS que le HiPIMS. Néanmoins dans le cas de cette dernière technique, il est nécessaire de tenir compte d'autres paramètres tels que : la largeur de pulse, la fréquence, l'intensité du courant instantané...

Les alimentations HiPIMS développées initialement par Kousnetsov et par la suite, par différents industriels, appliquaient des impulsions relativement importantes (50 à 200 μs). L'originalité de cette étude réside dans l'utilisation de nouveaux générateurs pouvant délivrer une puissance sur des temps plus courts, à savoir 10 à 50 μs . Car comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, pour de faibles largeurs d'impulsions il est nécessaire soit d'appliquer une tension de pré-ionisation, soit d'adapter le temps de réponse des composants. Nous nous sommes fixé un point intermédiaire définissant des conditions que nous qualifierons de « standards » (0,67 Pa, 30 μs et 1 kHz) autour desquels varieront les paramètres expérimentaux tels que la pression, la largeur d'impulsion...

2.2.1 Effet de la pression

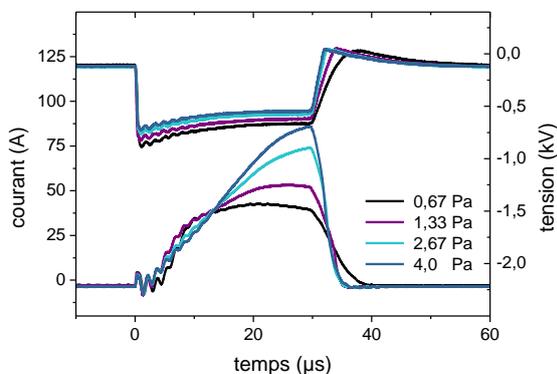


Figure 2, Evolution de la tension et du courant de décharge instantané en fonction de la pression de travail (150W, 30 μs et 1kHz).

Pour une puissance constante de 150 W, nous avons fait varier la pression de 0,67 Pa à 4 Pa. Le courant et la tension de décharge sont représentés sur la Figure 2. Lorsque la pression augmente, la tension de décharge diminue car les collisions au sein du plasma sont importantes et les espèces ioniques sont donc plus nombreuses. L'impédance du plasma et le courant de décharge diminuent. Ce dernier affiche également un

temps de montée légèrement moins rapide car la tension de cathode est plus faible, mais il augmente cette fois de façon continue. A haute pression (2,67 et 4,0 Pa), le phénomène de « gas filling » (remplissage en gaz) intervient, le plasma est alimenté en gaz d'argon et le courant ne sature plus.

La Figure 3 montre les distributions résolues en énergie des ions dans ces mêmes conditions. Toutes les espèces ioniques enregistrées (Cr^+ , Cr^{2+} , Ar^+ et Ar^{2+}) sont composées de deux contributions à basse pression. Celle composée d'ions de faible énergie est centrée à environ 3 eV pour chacune des espèces. La deuxième partie constitue la queue de la distribution qui peut aller jusqu'à des énergies aussi élevées que 80 eV. L'existence d'espèces aussi énergétiques sera explicitée dans ce qui suit.

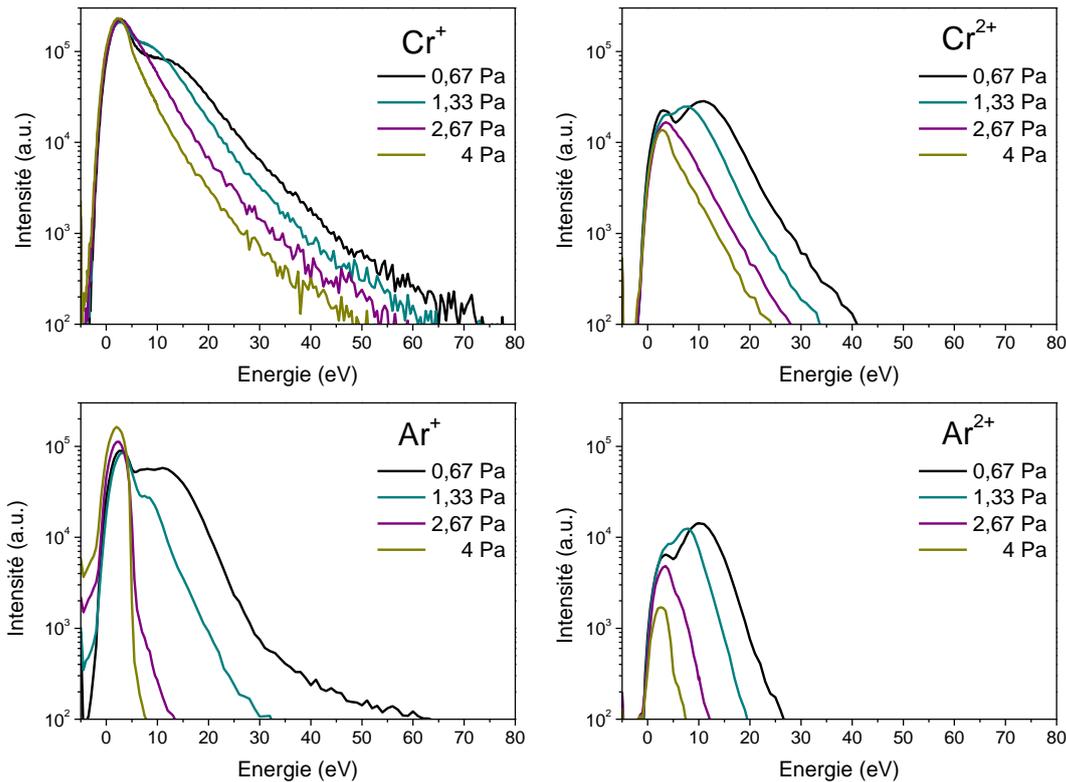


Figure 3, Fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ , Cr^{2+} , Ar^+ et Ar^{2+} en fonction de la pression de travail.

Globalement, les ions de chrome Cr^+ sont les ions majoritaires quelle que soit la pression régnant dans l'enceinte et leur énergie maximale peut atteindre 80 eV à 0,67 Pa. Les ions doublement chargés (Cr^{2+} et Ar^{2+}) sont bien présents et représentent une part non négligeable de la totalité des ions.

A 1,33 Pa, la pression est multipliée par deux et le libre parcours moyen des espèces diminue. Le nombre de collisions au sein du plasma augmente de façon significative. Les ions venant directement de la cible sont donc nettement moins nombreux et leur énergie décroît fortement. L'épaule séparant les deux distributions semble s'atténuer. Tout en perdant en intensité, les distributions s'homogénéisent. Les ions d'argon sont plus fortement impactés par l'élévation de la pression car leur diminution est plus

importante (l'énergie maximale est divisée par deux). Puis à 2,67 Pa, la quasi-totalité de la partie de haute énergie a disparu notamment pour les ions du gaz. A 4 Pa, cette tendance est accentuée car les ions provenant du gaz ne montrent plus qu'une contribution alors que le chrome continue à exhiber deux populations et à montrer une large queue de distribution pouvant aller jusqu'à 50 eV.

Discussion

A partir de ces fonctions de distribution, nous voyons bien que même si le spectromètre de masse est orienté perpendiculairement à la cible, les ions métalliques et gazeux sont fortement présents. La vapeur métallique provenant de la cible est majoritaire par rapport aux ions d'argon et les ions qui la composent sont très énergétiques. Chaque fonction de distribution contient deux populations d'ions différentes.

Ions faiblement énergétiques

Les ions de faible énergie sont des espèces qui ont une énergie moyenne de quelques électronvolts. Il peut s'agir soit d'ions créés dans le volume du plasma, près de l'orifice du spectromètre soit d'ions énergétiques créés au niveau de la cathode ayant subi une ou plusieurs collisions au sein du plasma. Ils perdent donc tout ou partie de leur énergie et sont thermalisés. Leur distribution est de type maxwellienne et est centrée sur le potentiel plasma.

Ions énergétiques

Les ions les plus énergétiques sont ceux qui parviennent à atteindre le spectromètre sans perdre leur énergie après avoir été ionisé. Les distributions ne sont pas nécessairement maxwelliennes. Dans le cas du chrome elles s'apparentent plutôt à des distributions de Sigmund-Thompson^(Sigmund 1980; Thompson 1981) et sont représentatives des ions métalliques (voire d'argon) qui reviennent directement de la cible.

Ions simplement chargés

Nous devons donc faire ici une distinction entre les ions de chrome et les ions d'argon. En effet, d'après les résultats obtenus à basse pression, les ions d'argon simplement chargés sont composés de trois, voire quatre distributions maxwelliennes. Tandis qu'à haute pression les ions Ar^+ sont formés d'une seule population de faible énergie. Ces

résultats sont en accord avec les travaux d'Hecimovic *et al.* portant sur l'étude d'une décharge de chrome en HiPIMS^(Hecimovic 2008). En effet, ils montrent qu'à faible pression, les fonctions de distribution des ions d'argon sont composées de deux (voire trois) distributions maxwelliennes alors qu'en augmentant la pression, les Ar⁺ ne possèdent plus qu'un pic de faible énergie. En ce qui concerne l'origine de ces populations d'ions argon, Hecimovic évoque plusieurs causes :

- La partie de haute énergie provient de la rencontre entre un atome d'argon et un ion métallique fortement énergétique suivie d'une ionisation. Il est aussi possible qu'il s'agisse d'atomes réfléchis sur la cible (« back reflected »).
- La partie d'énergie intermédiaire ou faible est liée d'après eux à la thermalisation des espèces suite à diverses collisions. Comme nous le verrons plus tard, nos propres résultats de spectrométrie de masse résolus en temps confirment ces hypothèses.

Ions doublement chargés

A basse pression, nous constatons une différence majeure entre les ions simplement chargés (Ar⁺ et Cr⁺) et les ions doublement chargés. En effet, pour ces derniers la partie de haute énergie est plus intense que la partie de basse énergie, contrairement aux ions Cr²⁺ et Ar²⁺. Les potentiels de seconde ionisation du chrome et de l'argon étant respectivement de 16,5 et 27,6 eV, ces ions ne peuvent être créés que dans une région fortement énergétique : près de la cathode. Ceci est corrélé au fait que les Cr²⁺ et Ar²⁺ ont des populations de forte énergie plus importante que celle de faible énergie. La partie de la distribution de faible énergie provient des ions de haute énergie thermalisés lors du parcours de la cible vers l'orifice du spectromètre de masse.

Exploitation

A partir de mesures faites à différentes pressions, il est possible de remonter au libre parcours moyen des espèces ainsi qu'à leur section efficace. En effet, la queue énergétique de la fonction de distribution en énergie des ions chrome et argon, dépend fortement de la pression. Sa pente est constante mais son intégrale décroît de façon exponentielle avec le produit pression*distance, selon:

$$\exp(-\alpha \cdot pd)$$

où p représente la pression (en Pa) et d la distance (en m) entre la cathode et l'orifice du spectromètre. Pour une distance inter-électrode de 40 mm, la distance entre la cible et le spectromètre de masse est estimée à 64 mm.

Pression (Pa)	Distance (m)	$p \cdot d$ (Pa.m)	Intégrale FDEI (10-100 eV)	Intégrale FDEI (20-100 eV)	Intégrale FDEI (30-100 eV)
0,67	6,4	0,043	823540	204975	52927,5
1,33	6,4	0,085	614105	108282,5	27212,5
2,67	6,4	0,171	271425	46622,5	13720
4,00	6,4	0,256	118172,5	21920	6855

Table 1, Valeurs des intégrales calculées pour différentes plages d'énergie (10-100eV, 20-100eV et 30-100eV) en fonction du produit $p \cdot d$ pour l'ion Cr^+ .

On considère que la probabilité P qu'un ion ne subisse aucune collision sur la distance d existant entre la cible et l'orifice du spectromètre, à une pression p est :

$$P = \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{\sqrt{2}\sigma}{kT}pd\right)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température du gaz. Le terme α (en $\text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) est donc proportionnel à la section efficace et inversement proportionnel au libre parcours moyen. Le terme α est déduit des graphes de la figure 4, il permet de remonter au libre parcours moyen compris entre 12 et 17 cm à 0,67 Pa en fonction de la portion intégrée de la FDEI. La section efficace est quant à elle estimée à partir des valeurs de α et est comprise entre 2,5 et 3,6 cm^{-2} .

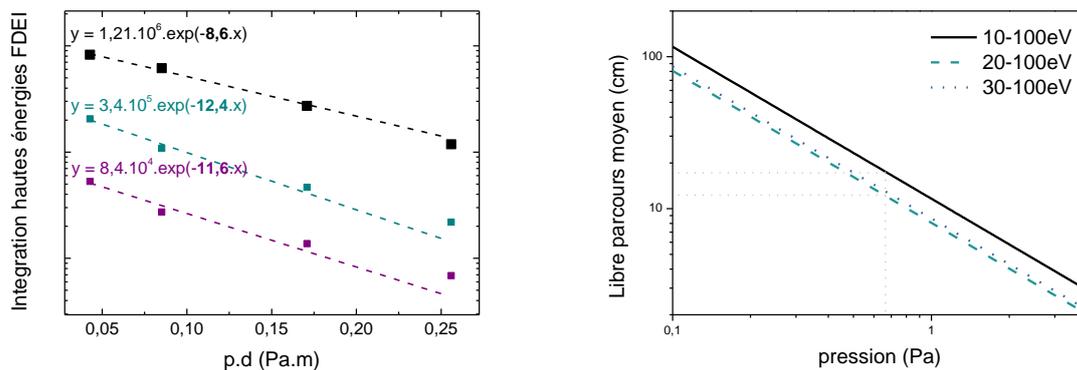


Figure 4, Représentation de l'intégration des queues énergétiques des FDEI en fonction du produit $p \cdot d$ (a) et évolution du libre parcours moyen correspondant en fonction de la pression (b) pour les ions Cr^+ et une distance inter-électrodes de 40 mm.

Cette méthode de calcul, déjà utilisée par Kadlec et al.^(Kadlec 1997), a permis de retrouver des valeurs de section efficace du cuivre, dans le cas de pulvérisation magnétron classique, proches de celles prédites par la modélisation. Dans notre cas, il s'agit bien entendu d'une approximation faisant l'hypothèse que les ions parviennent au spectromètre de masse en ligne droite, ce qui n'est pas forcément le cas dans notre configuration expérimentale.

2.2.2 Influence de la distance

Les acquisitions faites avec une distance inter-électrodes de 90 mm sont présentées sur la figure 5 avec celles faites à 40 mm. Nous voyons clairement que les distributions ne sont plus formées que d'une seule contribution de faible énergie. L'énergie maximale relevée pour les ions de Cr^+ n'est plus que de 20 eV contre 70 eV à 40 mm. Il en est de même pour les ions Cr^{2+} et Ar^+ pour lesquels l'énergie maximale vaut respectivement 13 et 16 eV. Globalement, l'énergie maximale est divisée par trois. Nous pouvons considérer que la position du pic de faible énergie ne varie pas car elle est liée au potentiel plasma qui semble identique à ces deux distances. Par contre le nombre d'ions augmente significativement (+54 %) lorsque la distance augmente de 50 mm. Cet effet est imputable à l'augmentation de l'angle d'acceptance avec la distance inter-électrode.

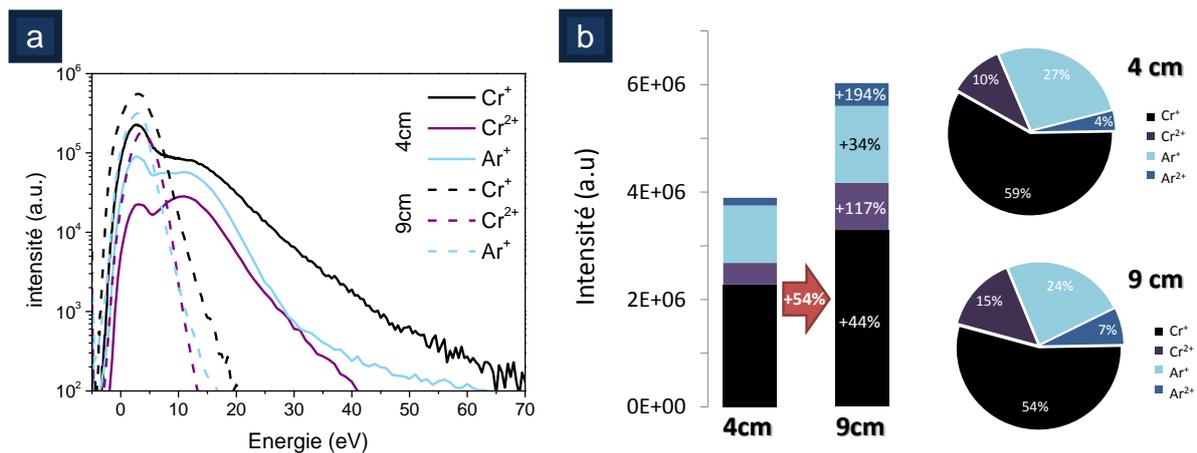


Figure 5, Fonctions de distribution des ions Cr^+ , Cr^{2+} et Ar^+ (a) et composition/intensité du flux d'ions intégré (b) à 40 et 90 mm de distance inter-électrodes.

2.2.3 Résolution temporelle précise

Au cours de cette étude, de légers décalages dans le temps peuvent apparaître car la synchronisation exacte pour chaque élément n'est pas parfaite (1 voire 2 microsecondes près).

En fixant arbitrairement une distance inter électrode de 30 mm, nous avons établi un point de fonctionnement conciliant énergie des espèces ioniques et vitesse de dépôt. Nous avons retenu une largeur d'impulsion de 30 μs et une fréquence de répétition de 1 kHz. La pression utilisée (0,67 Pa) est la plus basse possible en mode métallique de sorte à minimiser les contaminations au niveau des films.

Dans ces conditions, nous avons enregistré la distribution temporelle de chaque ion pour plusieurs énergies. Nous obtenons ainsi simultanément une résolution en énergie et en temps. L'origine temporelle est corrigée du temps de parcours des espèces au sein du spectromètre de masse et représente donc l'initiation de la décharge. Pour ces acquisitions, nous avons choisi un pas de 0,5 eV pour la partie de basse énergie (0-5 eV), un pas 2 eV pour l'intervalle 5-15 eV et un pas de 10 eV pour les plus hautes énergies.

Sur la Figure 6, les fonctions de distribution en énergie sont présentées sur un intervalle de temps de 0 à 60 μs .

Les distributions étant complexes et les informations qu'elles comportent étant nombreuses, nous allons dans un premier temps relever le comportement des différentes espèces pour ensuite proposer un séquençement de la décharge.

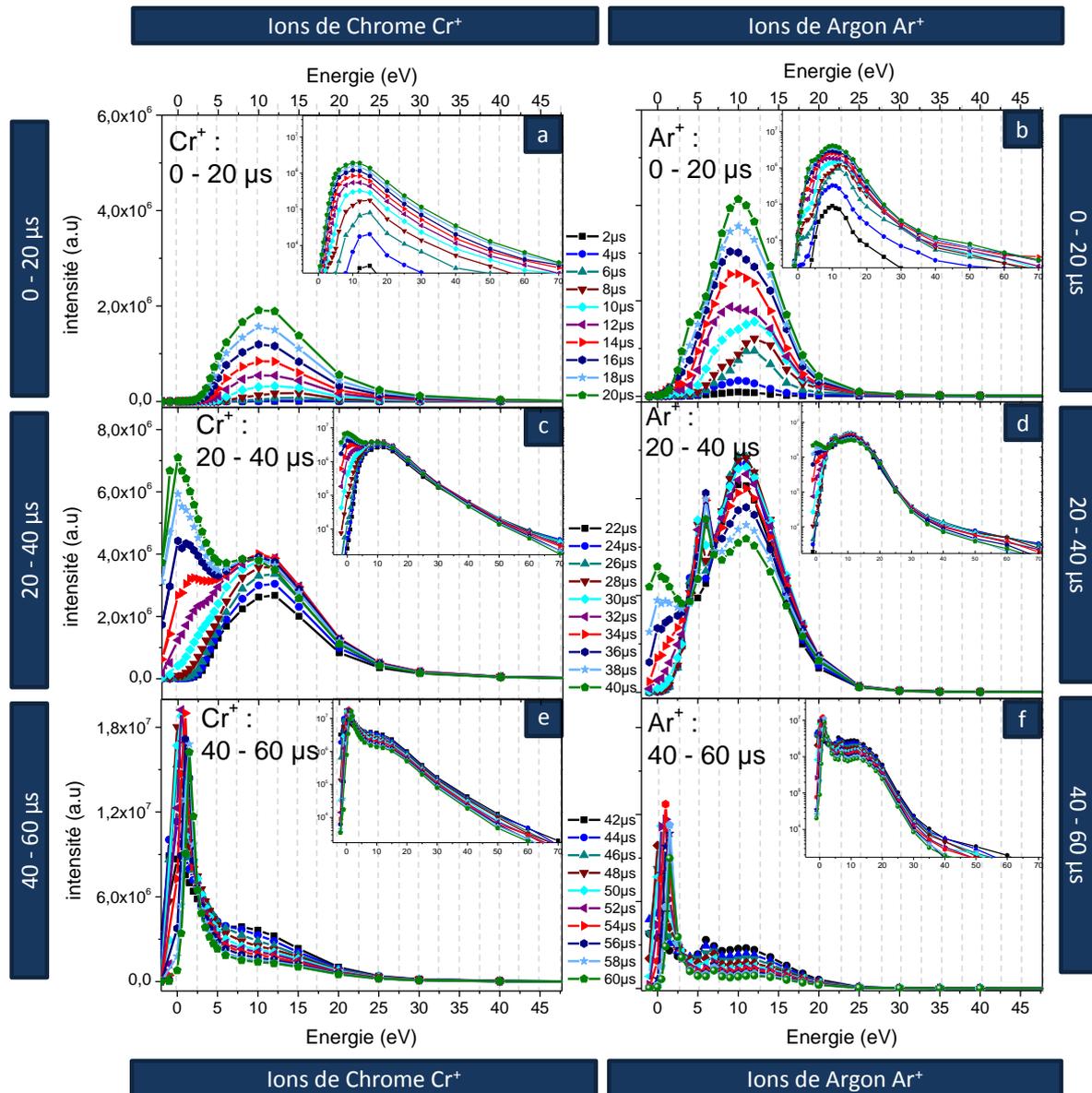


Figure 6, Evolution temporelle des FDEI des ions Cr^+ et Ar^+ (Pour une meilleure comparaison, les échelles sont identiques pour les ions Cr^+ et Ar^+ et les inserts sont en échelle logarithmique).

Ions Argon (Ar^+) :

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe 2.2.1 concernant l'effet de la pression, la distribution en énergie de ces ions comporte trois contributions. A première vue, nous pouvons constater ici qu'elles sont bel et bien formées à des instants distincts de la décharge. Dans les premières microsecondes, une distribution relativement large centrée à 10 eV émerge qui atteint son maximum à 26 μs . Une partie de très haute énergie (allant de 50 eV jusqu'à 70 eV) est la première à décroître à partir de 14 μs . Ensuite, nous voyons apparaître à 20 μs un épaulement à 4 eV qui augmente en intensité jusqu'à 36 μs tout en se décalant vers 8-10 eV. En ce qui concerne la troisième

population, elle est de plus faible énergie (centrée à 0 eV) et augmente franchement à partir de la fin de l'impulsion (34 μ s). Elle atteint un maximum dans la post décharge à 54 μ s puis se décale aussi vers les énergies plus élevées (potentiel plasma, 2 à 3 eV).

Ions Chrome (Cr^+) :

La FDEI des ions Cr^+ est plus large que celle des ions Ar^+ . Elle est « construite » en trois temps. Tout d'abord, les ions les plus fortement énergétiques commencent à arriver dans les 20 premières microsecondes. Leur nombre est au plus haut à 36 μ s juste après la fin de l'impulsion. Dans un second temps un épaulement situé à 2,5 eV apparaît à 34 μ s, il pourrait correspondre en partie aux ions thermalisés. A la différence de l'argon, les espèces de faible énergie deviennent majoritaires à 36-38 μ s et atteignent leur maximum à 52 μ s. Cette population décroît ensuite lentement tout en se décalant (très légèrement) vers les énergies plus élevées de 0,5 à 2 eV en fonction du potentiel plasma (troisième temps).

Ions doublement chargés :

Les ions Cr^{2+} et Ar^{2+} ne sont pas présentés ici mais se comportent comme la partie de haute énergie des ions Cr^+ et Ar^+ respectivement. Ils arrivent dès les premiers instants et atteignent leur maximum à la fin de l'impulsion.

Séquencement :

Après avoir fait ces constatations, nous pouvons établir quelques relations entre les différents temps de création et d'arrivée des espèces et tirer quelques conclusions.

- **Entre 0 et 4 μ s** (Figure 6a et 6b) : nous observons que des populations d'ions fortement énergétiques Cr^+ et Ar^+ sont créés aux tous premiers instants de l'impulsion, probablement sous l'effet des électrons chauds présents à l'initiation de la décharge^(Poolcharuansin 2010). Il est important de noter que les Ar^+ apparaissent plus tôt et en plus grande quantité que les Cr^+ .
- **A 6 μ s** (Figure 6b) : des ions d'argon de basse énergie commencent à apparaître, ils sont créés dans la phase gazeuse, d'où leur faible énergie. Leur intensité augmente drastiquement jusqu'à 20 μ s puis plus graduellement jusqu'à un maximum à 36 μ s. En ce qui concerne leur énergie, elle augmente jusqu'à 5 eV (pic observé sur la Figure 6d). Ces espèces proviennent probablement de collisions d'argon peu énergétiques avec des espèces plus énergétiques. Sur cette même figure, il y a des espèces encore moins énergétiques qui apparaissent à la fin de l'impulsion (32 μ s).

- En ce qui concerne le chrome, nous observons (Figure 6c) que la population de haute énergie atteint son maximum à 36 μs soit, au temps de transit près, à la fin de l'impulsion. A partir de ce moment nous commençons à voir apparaître une population de basse énergie provenant probablement de la thermalisation des Cr^+ énergétiques.

La population énergétique de chrome continue à diminuer alors que celle de faible énergie devient majoritaire.

- Les Figure 6e et 6f montrent l'évolution **entre 40 et 60 μs** de toutes ces espèces. Nous constatons que pour le chrome, la population de haute énergie est thermalisée. Pour l'argon, le même comportement est observé puisque les trois populations perdurent mais les espèces de basse énergie sont majoritaires.

Ces résultats résolus en temps confirment donc l'hypothèse faite en première partie concernant l'origine des deux populations d'ions venant de la cible ou du plasma et concordent bien avec les résultats de Greczynski et al.^(Greczynski 2010). Les ions d'argon peuvent avoir une énergie très importante qui s'explique par la collision entre des atomes/ions d'argon et des ions de chrome fortement énergétiques. Cette hypothèse est basée sur les résultats d'Hecimovic *et al.* résolus en temps dans lesquels deux populations d'argon de basse et de haute énergie sont détectées dès les 20 premières microsecondes^(Hecimovic 2008). La partie de haute énergie coïncide avec l'apparition du maximum d'ions Cr^+ . Cette énergie viendrait donc de collisions entre atomes d'argon et atomes/ions métalliques fortement énergétiques ou bien d'atomes d'argon réfléchis sur la cathode puis ionisés avant d'être détectés. Par ailleurs, il est démontré dans cet article que les ions simplement et doublement chargés peuvent avoir des durées de vie importantes pouvant aller de 1 à 5 ms. Ces résultats sont donc en bon accord avec les ions que nous détectons dans la post-décharge.

Après avoir reconstitué toutes les FDEI en fonction du temps, il est désormais possible d'avoir l'évolution des espèces en énergie et en temps en calculant l'énergie moyenne des espèces dans le temps (Figure 7).

Dès les premières microsecondes, les ions ont une énergie moyenne très importante. Elle est encore plus élevée pour les ions métalliques qui atteignent 16 eV alors que les ions gazeux ont quant à eux 13 eV au maximum. Ensuite l'énergie moyenne décroît tout

au long de l'impulsion mais de façon plus prononcée pour les Cr^+ de 0 à 11 μs et atteint 10 eV à cet instant. Après l'extinction de la décharge, l'énergie chute brutalement à 2 eV en 20 μs environ et finit par augmenter tout au long de la post décharge.

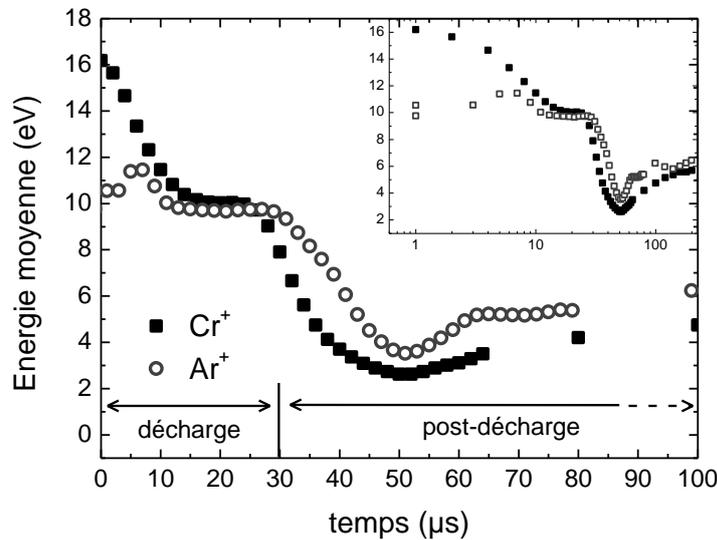


Figure 7, Evolution de l'énergie moyenne des espèces au cours d'une impulsion et de la post-décharge.

Cette évolution (oscillations) de l'énergie moyenne peut s'expliquer avec l'évolution de la densité électronique. En effet, il a été démontré qu'en tout début de décharge (sur une durée de une ou deux microsecondes), les électrons créés sont très énergétiques (« super energetic »), ils sont donc potentiellement capables d'ioniser et de transmettre une partie de leur énergie aux atomes de chrome et d'argon^(Poolcharuansin 2010). Les ions créés dans les premières microsecondes de la décharge sont donc fortement énergétiques. Les ions chrome ont une énergie moyenne plus importante puisqu'ils reviennent dans un premier temps de la cible. A mesure que le nombre d'ions augmente, ils sont refroidis par collisions et leur énergie évolue peu jusqu'à la fin de l'impulsion. A ce moment, l'énergie chute brutalement mais un léger regain d'énergie apparaît environ 50 μs après l'initiation de la décharge. Les ions sont alors peu nombreux et leur énergie peut venir de celle d'électrons/d'ions revenant après s'être réfléchi sur les parois. Plusieurs auteurs ont mesuré la température électronique au cours de l'impulsion et son évolution suit la même tendance que celle des ions que nous relevons dans notre étude^(Gudmundsson 2001; Vetushka 2008).

L'intégration de toutes les énergies permet d'obtenir l'évolution temporelle du flux ionique (Figure 8).

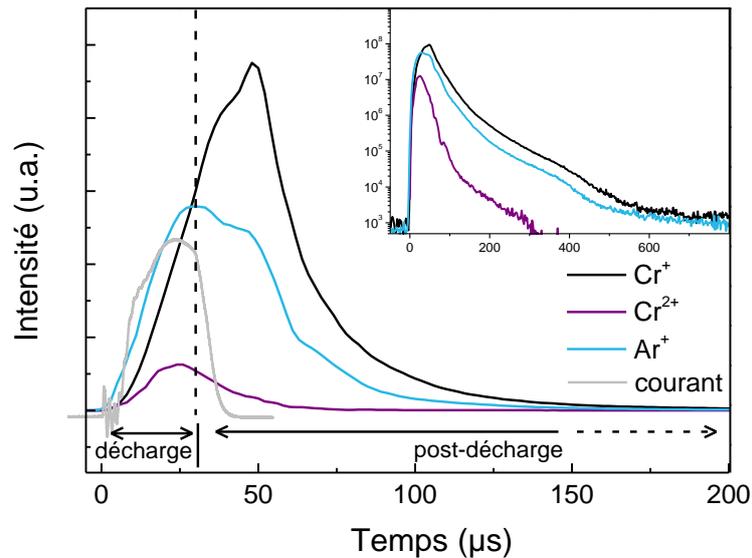


Figure 8, Evolution du flux d'ions Cr^+ , Cr^{2+} , Ar^+ et de l'intensité du courant instantané en fonctions du temps (l'insert est en échelle semi logarithmique).

Nous pouvons constater que les ions Cr^{2+} sont parmi les premiers à être créés, ils arrivent rapidement et atteignent leur maximum au niveau du point d'inflexion de la courbe du courant instantané. Les ions Ar^+ croissent en même temps mais leur maximum correspond avec la fin de l'impulsion. A ce moment, les ions de chrome augmentent davantage et chassent une partie des ions gazeux (phénomène de raréfaction), d'où la diminution des ions Ar^+ qui coïncide avec la deuxième montée des ions Cr^+ . Ce n'est qu'après la fin du temps « ON » que le maximum d'ions métalliques est atteint. Il apparaît donc que l'énergie de l'impulsion est délivrée en majorité aux ions chrome et hormis les tous premiers instants, ces ions de chrome dominent la décharge et la post décharge.

Nous remarquons également que les distributions d' Ar^+ et de Cr^+ se rassemblent mais ne tombent jamais à zéro, contrairement aux ions doublement chargés. Il existe donc un plasma rémanent dont les électrons permettent probablement ensuite de réamorcer la décharge sans pour autant appliquer de pré-ionisation. Gudmundsson *et al* ont mesuré une densité électronique relativement importante tout au long de la post décharge, ce qui permettrait d'expliquer le fait qu'un nombre d'ions relativement peu important réside dans le temps « OFF ». Nos résultats sont en bon accord avec ceux d'Hecimovic *et al*. car dans cette étude un flux d'ions métalliques faiblement énergétique est décelé dans cette même période (voire plusieurs ms après la fin du temps « ON ») (Hecimovic 2009; Hecimovic 2011). Nous nous apercevons alors que les flux d'espèces sont tellement importants en HiPIMS que l'extinction du plasma n'est jamais vraiment complète.

2.2.4 Influence de l'intensité du courant instantané

L'intensité du courant instantané est fondamentale dans la représentation et la compréhension d'une décharge HiPIMS. Grâce à elle, nous obtenons une image de la décharge et du flux des espèces chargées.

Dans la première partie de ce paragraphe, nous étudierons l'effet de l'intensité du courant à puissance moyenne constante. En effet, la puissance est un paramètre important pour le dépôt de film mince car d'un point de vue purement industriel, il est bon de savoir quel matériau sera obtenu à partir d'une puissance donnée (i.e. d'un certain coût). Il est donc utile pour effectuer la comparaison des procédés, surtout s'ils ne fonctionnent pas de la même manière (en continu ou pulsé). En revanche, pour le procédé HiPIMS, la tension et le courant variant en sens inverse, il peut être difficile de découpler tel ou tel effet puisqu'ils risquent de se compenser. Pour cette raison la deuxième partie de ce paragraphe sera dédiée à l'étude de la décharge à tension constante.

2.2.4.1 Puissance constante

La variation de la largeur d'impulsion induit une répartition de la puissance appliquée différente. En effet, le comportement du plasma, son impédance, changent au cours du temps et les espèces produites sont plus ou moins nombreuses. Nous faisons ici varier la durée de temps « ON » par unité de temps (fréquence constante) tout en gardant la puissance constante.

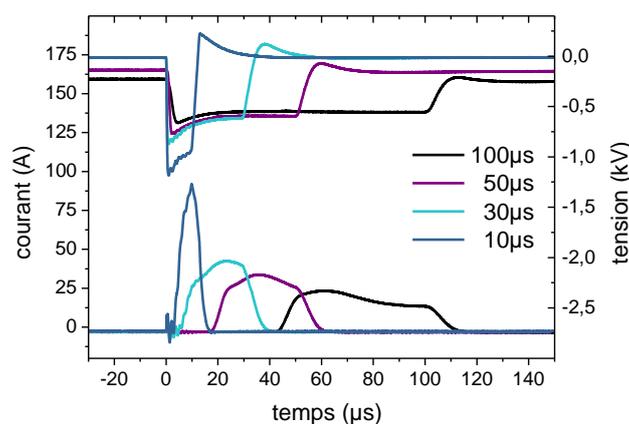


Figure 9, Evolution de la tension et du courant de décharge avec la largeur d'impulsion (150W, 0.67 Pa et 1kHz).

Comme le montre la Figure 9, les variations de tension et de courant, engendrées par la largeur d'impulsion, impactent fortement le pic de courant. Nous constatons un délai d'établissement de la décharge plus important à 50 et 100 μs , il est de 18 et 43 μs respectivement soit près de 40% du temps « ON ». En ce qui concerne l'intensité nous observons une brutale augmentation du courant à 10 μs alors qu'elle est plus faible à partir de 30 μs . De plus, à partir de cette largeur d'impulsion, nous observons une diminution du courant après avoir atteint un maximum lié à la raréfaction de l'argon et l'établissement d'un régime d'auto pulvérisation^(Anders 2007). A 100 μs , nous pouvons aussi observer le passage à un régime de type dcMS puisque un plateau de courant plus faible (autour de 10 A) apparaît^(Lundin et al. 2009).

Pour ce qui est du nombre d'ions créés (figure 10), nous voyons ici que plus la largeur d'impulsion augmente, plus les ions sont nombreux. Pour les ions Cr^+ et Ar^+ , le comportement des ions de faible énergie est similaire. La diminution de la largeur d'impulsion entraîne une diminution du nombre d'ions. A 10 μs le pic d'ions de faible énergie augmente à nouveau même si la population intermédiaire de 15 eV continue de diminuer fortement. En revanche, les ions de la queue énergétique évoluent de façon différente. Pour les ions argons, la queue de la distribution n'est pas affectée par la largeur d'impulsion. Il n'y a que les ions métalliques Cr^+ qui voient leur nombre augmenter avec la diminution de la largeur d'impulsion.

En fait, lorsque la largeur d'impulsion diminue, l'impédance du plasma a tendance à augmenter. Ainsi, pour maintenir une puissance constante, le générateur est contraint d'augmenter la tension au niveau de la cible entraînant donc une diminution du courant (composé du flux ionique et électronique). Dans le même temps, l'élévation de la tension de cathode induit un retour des espèces plus important, mais le rendement de pulvérisation augmente avec la tension et nous sommes censés diminuer l'autopulvérisation avec une faible largeur d'impulsion.

La puissance moyenne est un paramètre qui, à priori, permet de comparer rapidement différentes conditions. Mais dans ce cas, la tension de cible (et donc le courant) s'adapte automatiquement de façon non contrôlée. Il y a donc plusieurs effets qui peuvent se compenser plus ou moins et complexifient la compréhension.

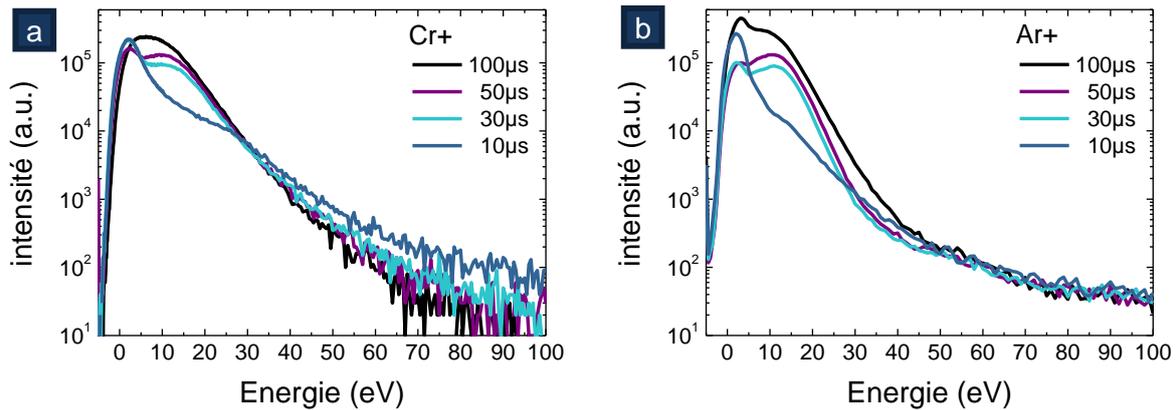


Figure 10, Evolution de la fonction de distribution en énergie des ions Cr⁺ (a) et Ar⁺ (b) en fonction de la largeur d'impulsion (150W, 0,67 Pa)

L'intégration de ces distributions permet de quantifier les flux des espèces chrome et argon ainsi que les rapports entre ces différentes espèces (Figure 11a). Nous avons aussi tenté de corréliser ces flux d'espèces et leur énergie en fonction de la largeur du pulse. (Figure 11b) Pour le rapport Cr²⁺/Cr⁺, le nombre d'ions doublement chargés augmente de façon linéaire avec la durée d'impulsion, cette augmentation coïncide avec celle de l'énergie moyenne des ions Cr⁺ (Figure 11b). Le nombre d'ions métalliques par rapport aux ions d'argon diminue de 30 à 100 μs et est lié au fait que l'on se rapproche du régime dcMS notamment après 50 μs. La mesure faite à 10 μs montre que le rapport Cr⁺/Ar⁺ diminue ce qui confirme l'hypothèse faite en début de paragraphe, les ions métalliques s'échappent difficilement de la tension élevée appliquée sur la cathode. Nous constatons également que le rapport Cr⁺/Ar⁺ dépasse l'unité pour une largeur d'impulsion de 80 μs et atteint 1,7 à 30 μs. Nous sommes bien dans un régime type HiPIMS ou la pulvérisation est dominée par les espèces métalliques. Ce rapport Cr⁺/Ar⁺ est supérieur à celui trouvé dans l'étude d'Hecimovic *et al.* qui obtiennent un rapport Cr⁺/Ar⁺ de 1 pour une densité de puissance similaire à la nôtre mais avec une distance inter-électrode plus importante^(Hecimovic 2008). Il est vraisemblable que la proximité de la cible soit à l'origine de la déficience en ions Ar⁺ constatée dans notre cas.

L'énergie moyenne augmente avec la largeur d'impulsion pour les Cr⁺ et a tendance à rester constante pour les autres espèces surtout entre 30 et 100 μs. Par contre, nous constatons une diminution de cette énergie à 10 et 100 μs, liée au fait qu'à ces largeurs d'impulsion nous créons moins d'espèces ayant une énergie intermédiaire (10-20 eV).

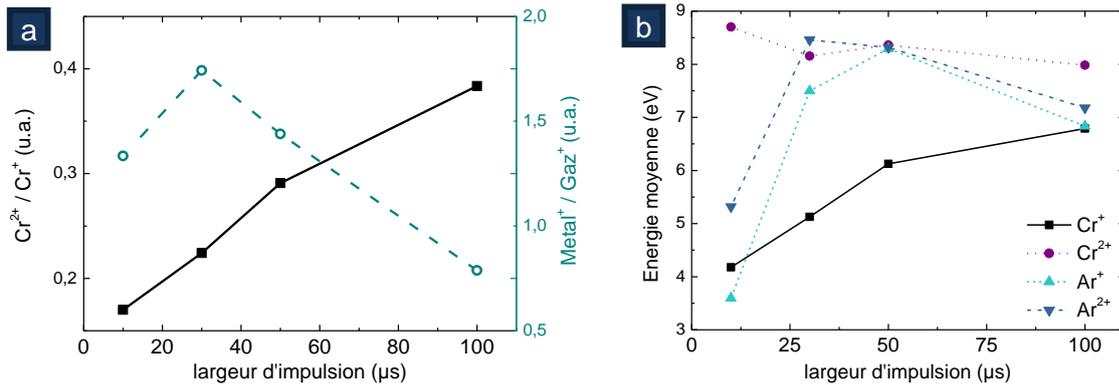


Figure 11, Evolution des rapports de flux ioniques $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^+$ et ions métalliques/ions gazeux (a) et de l'énergie moyenne des ions (b) en fonction de la largeur d'impulsion à 150 W et 0.67 Pa.

2.2.4.2 Tension constante

Si la puissance constante permet de comparer facilement deux procédés, nous voyons bien que les nombreux phénomènes engendrés rendent l'interprétation complexe. Il est néanmoins important de garder la tension constante car ce paramètre intervient non seulement pour la pulvérisation de la cible (et donc le nombre d'espèces éjectées) mais aussi pour les espèces piégées au niveau de la cathode et qui ne sont donc pas mesurées par le spectromètre. Nous avons ici fait varier la largeur d'impulsion alors que la tension et la puissance moyenne sont gardées constantes en modifiant la fréquence de répétition (rapport cyclique). Lors de cette comparaison, deux impulsions de 30 et 100 μs ont été choisies et l'énergie transmise (tension de cathode) aux espèces est identiques. Ainsi à 30 μs la fréquence est de 1 kHz et à 100 μs , elle est de 500 Hz.

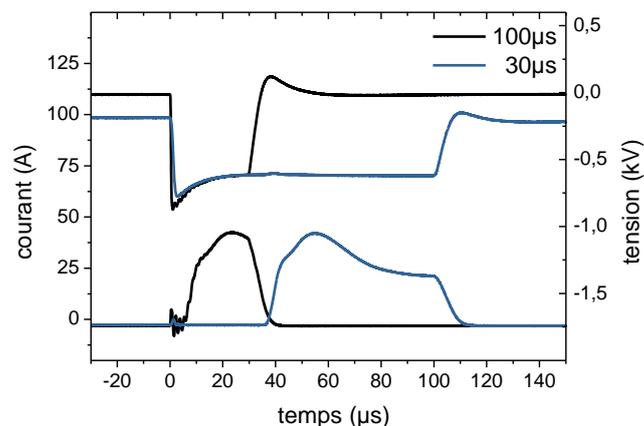


Figure 12, Evolution de la tension et du courant de décharge avec la largeur d'impulsion (150 W, 0.67 Pa et $U_c = -600$ V).

Il est intéressant de constater que les courants instantanés de décharge ont une allure semblable (Figure 12) pour les deux largeurs d'impulsion. La courbe de l'intensité du

courant obtenue à 30 μs peut se superposer à celle obtenue à 100 μs . En revanche, le délai d'établissement du courant est important à 100 μs et son origine n'est pas clairement élucidée. Ce délai vient probablement de l'alimentation électrique car à 30 μs , la tension appliquée est identique et l'initiation de la décharge se fait en 5 μs environ alors que l'impédance du plasma est sensiblement la même (voire inférieure). Il est donc fort probable que le retard soit dû à la conception de l'alimentation et à son temps de réponse plutôt qu'à des considérations liées au plasma.

L'acquisition des FDEI de la Figure 13 est effectuée sur une même durée (50 s pour l'ion Cr^+ , 180 s pour les autres). Le nombre d'impulsions analysées est donc deux fois moins important à 100 μs mais puisque la puissance moyenne (énergie injectée par unité de temps) est conservée, les distributions sont bien comparables. L'énergie transmise par microseconde de temps « ON » est identique.

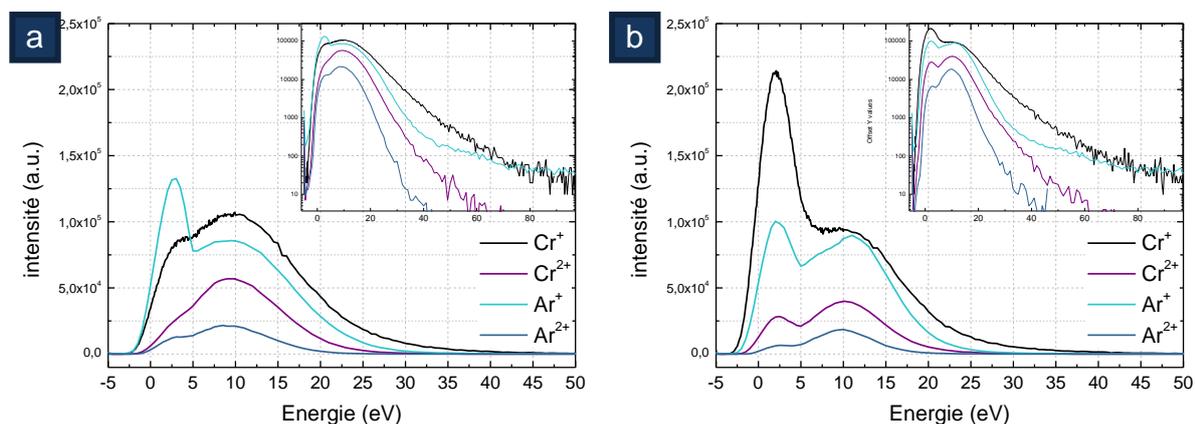


Figure 13, fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ , Cr^{2+} , Ar^+ et Ar^{2+} pour une largeur d'impulsion de 100 μs (a) et de 30 μs (b) à -600 V et 150 W (les inserts ont une échelle semi logarithmique).

La répartition des ions est complètement différente dans les deux cas. A 100 μs , seuls les ions d'argon sont nettement constitués de deux populations significatives (basse et haute énergie). La population de faible énergie des ions Ar^+ est majoritaire et est d'ailleurs plus importante qu'à 30 μs . Par contre, les autres espèces sont majoritairement constituées d'ions de forte énergie.

Pour une largeur d'impulsion de 30 μs , le comportement est différent puisque la part d'ions métalliques de faible énergie est plus importante, notamment pour les ions Cr^+ qui sont jusqu'à deux fois plus nombreux.

Globalement, le fait de garder la tension de cible (l'énergie transmise) constante, et de modifier la durée de temps « ON » par unité de temps, conserve les quantités d'ions (le

nombre total d'ions n'augmente que de 2,2% entre 30 et 100 μs (Tableau 2) et l'énergie maximale des espèces. Par contre le taux d'ions métalliques diminue de 7.1% quand la largeur d'impulsion passe de 30 à 100 μs alors que les espèces gazeuses augmentent de presque 20%. A 30 μs , la décharge est plus riche en espèces métalliques qu'en espèces gazeuses.

	30 μs	100 μs	Ecart
Ions métalliques (a.u.)	2,93E+06	2,72E+06	-7,1 %
Ions gazeux (a.u.)	1,68E+06	1,99E+06	+18,3 %
Flux total (a.u.)	4,61E+06	4,71E+06	+2,2 %

Tableau 2, Evolution des flux ioniques à 30 et 100 μs .

Les rapports de populations ioniques hautes et basses énergie sont inversés, les espèces de basses énergies sont plus nombreuses à 30 μs . Pour une même tension de cathode, l'augmentation de la largeur d'impulsion à 100 μs , induit certainement un retour vers la cible plus important des espèces métalliques Cr^+ et Cr^{2+} faiblement énergétiques ce qui explique leur réduction. Par contre la population d'ions énergétiques (d'environ 10 eV) est légèrement supérieure à 100 μs qu'à 30 μs .

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Konstantinidis *et al.* portant sur l'influence de la durée de pulvérisation^(Konstantinidis 2006). En effet, les auteurs y indiquent une modification du taux d'ionisation des ions métalliques et de la vitesse de dépôt du titane. Le passage de 20 à 5 μs puis à la pulvérisation classique continue, diminue le taux d'ionisation mesuré par émission optique et augmente la vitesse de dépôt. La diminution des effets d'autopulvérisation est invoquée pour expliquer ces phénomènes.

Dans notre cas, le comportement est différent car nous faisons varier la largeur d'impulsion de 30 à 100 μs et semble ajouter un mode dcMS de quelques 40/60 μs à un mode HiPIMS d'une durée de 20/40 μs pendant notre impulsion de 100 μs . Dans les travaux de S. Konstantinidis, les auteurs sont uniquement en mode HiPIMS puisqu'ils comparent des décharges allant de 20 à 5 μs .

Analysons plus en détail cette idée de superposition. Lors de la décharge de 30 μs , nous créons des espèces métalliques en grand nombre avec des énergies importantes. C'est ce qui est montré sur la Figure 13-b. Maintenant, regardons les différences réelles ou

apparentes si nous ajoutons à ces distributions, des distributions obtenues pour une décharge type dcMS de 70 μs . Nous constatons que :

- les espèces métalliques énergétiques sont identiques (nombre et énergie maximale)
- les ions argon augmentent significativement car en dcMS, elles sont prépondérantes. Les Ar^+ de hautes énergies sont inchangés par contre, ceux de basses énergies augmentent de manière significative. Ces derniers sont naturellement plus créés en dcMS qu'en HiPIMS.
- Les ions Cr^{2+} de haute énergie sont plus importants à 100 μs

Mis à part les ions Cr^{2+} qui sont plus nombreux à 100 μs , tous les points invoqués confortent l'idée de la superposition des deux régimes. Nous allons donc tenter d'expliquer cette contradiction apparente liée au Cr^{2+} à travers des mesures résolues en temps.

Ces dernières ont été effectuées dans les mêmes conditions, en choisissant deux énergies pour l'argon et le chrome, correspondant au maximum des deux contributions (basses et hautes énergies). L'énergie basse est prise au niveau du pic de la distribution à 2,5 eV et la seconde à 10 eV pour représenter les hautes énergies (figure 14).

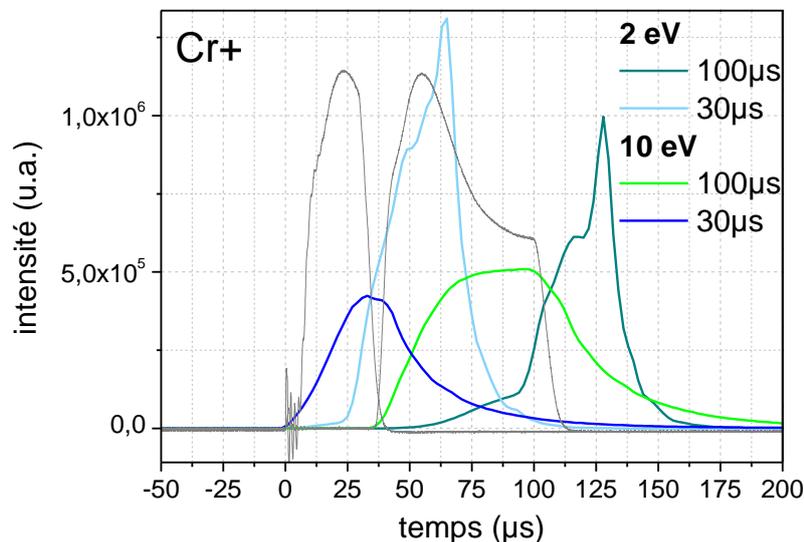


Figure 14, Evolution temporelle des ions de chrome de 2 et 10 eV pour une largeur d'impulsion de 30 et 100 μs .

Comme nous l'avons vu précédemment, lors d'une impulsion de 30 μs :

- Les ions de haute énergie sont les premiers à arriver
- Ceux de faible énergie commencent à arriver quelques microsecondes plus tard mais sont peu nombreux.

- Les ions de haute énergie augmentent et atteignent un maximum une fois que l'intensité du courant est maximale. Autrement dit à la fin de l'impulsion.
- C'est à partir de cet instant que les ions faiblement énergétiques augmentent brutalement.

Pour une impulsion de 100 μ s :

- Les ions énergétiques sont aussi les premiers à être créés et selon une pente identique aux ions de 10 eV créés à 30 μ s.
- De la même manière les ions faiblement énergétiques augmentent en faible nombre mais passent par des pentes différentes avant de retrouver une augmentation significative identique à celle observée à 30 μ s. Il y a donc une durée de 50 μ s (entre 60 et 110 μ s environ) pendant laquelle le nombre d'ions est peu augmenté.
- Dans la mesure où les 30 premières microsecondes sont identiques (courant et flux d'ions) nous pourrions nous attendre à ce que le nombre d'ions de 2 eV ait une distribution plus large. Hors, nous observons le contraire : l'augmentation de ces ions est plus lente. C'est pour cette raison que la population de faible énergie est peu nombreuse dans la distribution FDEI du chrome à 100 μ s (Figure 14). Nous pouvons faire l'hypothèse que ce sont ces ions non observées sur la Figure 14 qui sont à l'origine de l'augmentation des ions Cr^{2+} . En ce qui concerne l'énergie nécessaire pour l'ionisation des atomes de chrome, elle proviendrait d'après nous du nombre plus important d'ions argon observée à 100 μ s et qui sont susceptibles de fournir leur énergie.

Par cette première partie, nous avons pu constater que les paramètres expérimentaux modifient pleinement les flux ioniques. En HiPIMS, la vapeur est fortement ionisée et majoritairement constituée d'espèces métalliques de haute énergie. La résolution temporelle nous a appris que les flux sont constitués de plusieurs populations, formées à des instants différents. Dans la seconde partie, nous allons maintenant pouvoir mesurer l'effet de ces flux sur la formation de films minces de chrome.

2.3 Synthèse de films minces de chrome

Cette partie se concentre sur le dépôt d'un matériau relativement simple mettant en jeu principalement deux espèces non réactives (argon et chrome). Elle permet donc d'établir une comparaison objective entre l'HiPIMS et la technologie faisant référence en

la matière, la pulvérisation continue (dcMS) tant du point de vue du matériau que du plasma généré.

2.3.1 Comparaison des procédés dcMS et HiPIMS

2.3.1.1 Evolution de la vitesse de dépôt

L'évolution de la vitesse de dépôt obtenue en dcMS et en HiPIMS est représentée sur la

Figure 15. Nous pouvons voir que la vitesse de dépôt augmente de façon linéaire avec la puissance. Elle passe de 220 à 360 nm/min en dcMS et de 70 à 100 nm/min en HiPIMS lorsque la puissance augmente de 90 à 160 W. Autrement dit, à puissance équivalente, la vitesse de dépôt du chrome est divisée par trois en HiPIMS. Cette réduction est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature^(Helmersson 2006).

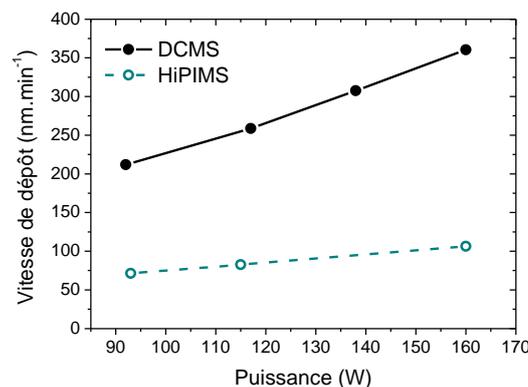


Figure 15, Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance moyenne en DCMS et HiPIMS à 0,4 Pa.

Le taux d'ionisation important des espèces et la haute tension appliquée à la cible induisent un retour des espèces vers la cathode. Ce phénomène conduit à la raréfaction de l'argon et à un effet d'autopulvérisation par les ions chrome (« self sputtering ») (cf. ; Partie 1 du chapitre). Ceci a pour conséquence la réduction du flux d'espèces métalliques au niveau du substrat.

La figure indique également que l'augmentation de la vitesse de dépôt en HiPIMS n'est pas aussi rapide qu'en dcMS. Toutefois, elle est ici calculée à partir de l'épaisseur du film mince et du temps de dépôt. Elle n'inclut donc pas la quantité de matière réellement déposée. Comme les densités des films en HiPIMS sont souvent plus importantes qu'en pulvérisation classique^(Alami 2009) et qu'elle a tendance à augmenter avec la puissance, la diminution de la vitesse de dépôt est relative. Elle doit être pondérée par la densité du film.

2.3.1.2 Cristallinité et morphologie des films minces déposés

A puissance moyenne équivalente (5 W.cm^{-2}), en dcMS et en HiPIMS, les films sont cristallisés (Figure 16a). Ils s'orientent préférentiellement selon l'orientation (110) du chrome située à $44,5^\circ$ tandis qu'aucune autre orientation n'apparaît. Cependant, les revêtements étant de la même épaisseur (environ $1 \mu\text{m}$), il est clair qu'ils sont mieux cristallisés en HiPIMS vu la différence d'intensité des pics de diffraction. Le décalage de ce pic par rapport à la position de référence pour le film réalisé par HiPIMS indique que des contraintes résiduelles en compression sont présentes contrairement au film déposé par dcMS où elles sont de plus faible intensité et en tension.

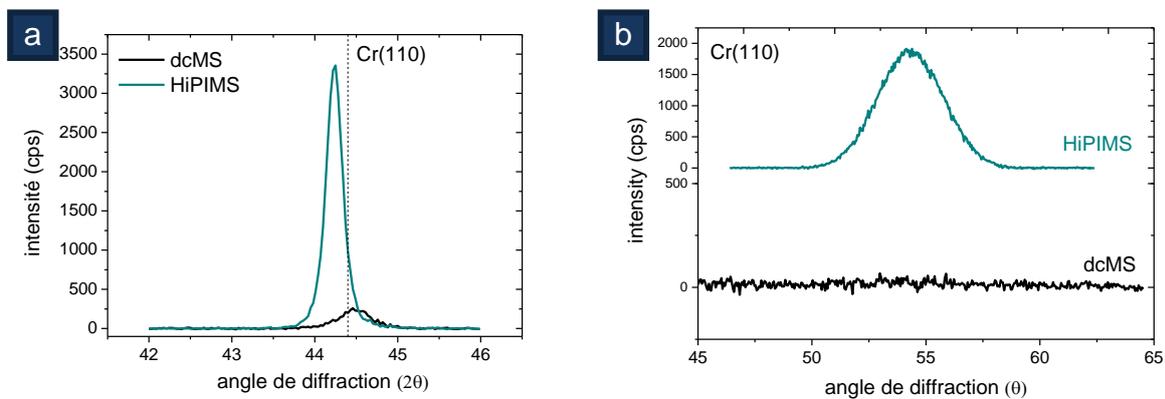


Figure 16, Diagrammes de diffraction X des films mince de chrome déposés à 100 W en dcMS et en HiPIMS, en mode Bragg Brentano (a) et en mode Rocking-Curve (b).

Ceci est lié à une augmentation de l'énergie apportée par le procédé^(Wang 2011). Le mode « rocking-curve », permet de quantifier la dispersion spatiale d'une orientation préférentielle donnée. Sur la Figure 16b, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction correspondant à l'orientation cristallographique (110) du chrome déposé par HiPIMS, est d'environ $4,5^\circ$ alors qu'aucune distribution n'est identifiable en dcMS, ce qui signifie que les films sont non seulement mieux cristallisés en HiPIMS, mais ils sont également mieux orientés dans la direction de croissance.

Les clichés MEB des sections transverses des revêtements (Figure 17) indiquent une densité plus importante et un aspect colonnaire moins marqué en HiPIMS. Les espaces inter-colonnaires sont plus nombreux et le bord des colonnes accidenté en dcMS. La surface est également plus rugueuse et nous distinguons bien le haut des colonnes de forme pyramidale dont la hauteur peut parfois atteindre 25 nm. La surface est plus lisse et homogène en HiPIMS. Les feuilletés superficiels/stries (« *the laminated feature of the grain* ») déjà observés par l'équipe de Sproul, trouvent leur origine dans le

bombardement ionique important, induit par l'HiPIMS^(Lin 2009). En corrélant ces résultats aux mesures de plasma faites au cours de la première partie, nous nous apercevons que cette explication est valable tant les énergies et les flux d'ions sont importants.

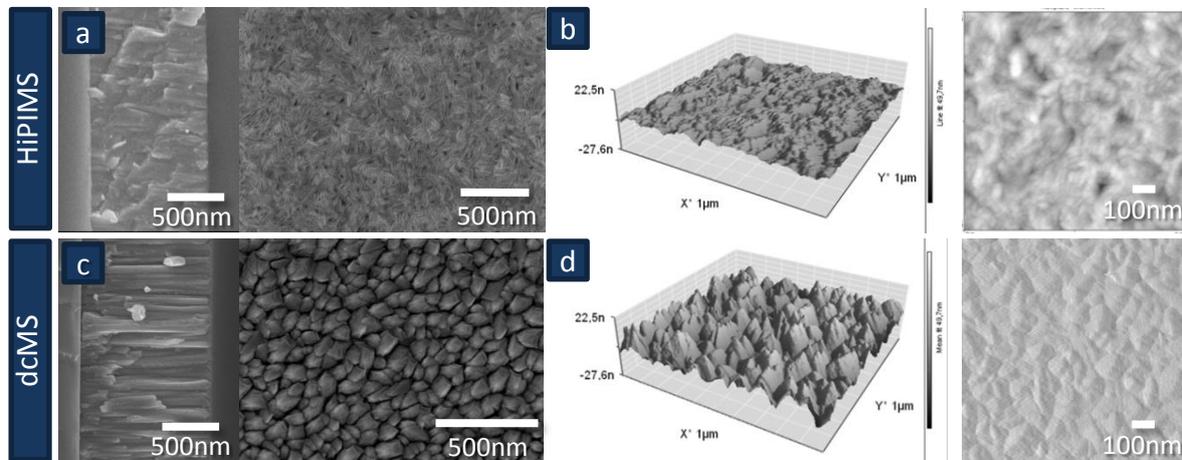


Figure 17, Images MEB en section transverse et de la surface (a) et (b) et topographie relevée par AFM (c) et (d) de dépôts réalisés à 100 W et 0,4 Pa par HiPIMS et par dcMS.

Grâce à ce bombardement ionique, les mesures de topographie relevée par AFM révèlent une diminution de la rugosité moyenne de 5 nm en DCMS à 1 nm en HiPIMS. Cet effet a également été remarqué par Bagcivan *et al.* sur des dépôts de CrAlN où l'utilisation de l'HiPIMS permet d'augmenter la densité, de diminuer l'aspect colonnaire et de réduire la rugosité de surface^(Bagcivan 2013; Lin 2010).

Afin de mieux comprendre la différence entre les dépôts élaborés par HiPIMS et par dcMS, nous allons tenter d'apporter quelques informations supplémentaires concernant l'évolution du plasma généré par ces deux procédés.

2.3.1.3 Comparaison du plasma

La première observation que nous pouvons faire sur les fonctions de distribution en énergie des ions représentées sur la Figure 18, est que ces distributions sont formées d'un pic de basse énergie et d'une queue énergétique. L'énergie maximale des ions Cr^+ est environ deux fois plus importantes dans le cas de l'HiPIMS et atteint 60 eV. Les FDEI réalisées par dcMS contiennent principalement une contribution, celle provenant des espèces faiblement énergétiques qui est d'ailleurs légèrement décalée vers les énergies plus élevées. La queue de la distribution composée des ions énergétiques venant de la

cible est peu importante contrairement à ce qui est observé en HiPIMS. Dans le cas présent, nous pouvons noter que le flux d'ions métalliques est majoritaire et représente 80% de la totalité des ions.

En revanche, en dcMS le flux d'ions Cr^+ et Ar^+ est d'intensité égale (environ de 45%), tandis que le flux d'ions doublement ionisés (Cr^{2+} et Ar^{2+}) est moins important, ils ne représentent que 4 et 1% du flux total (contre 9 et 3% en HiPIMS).

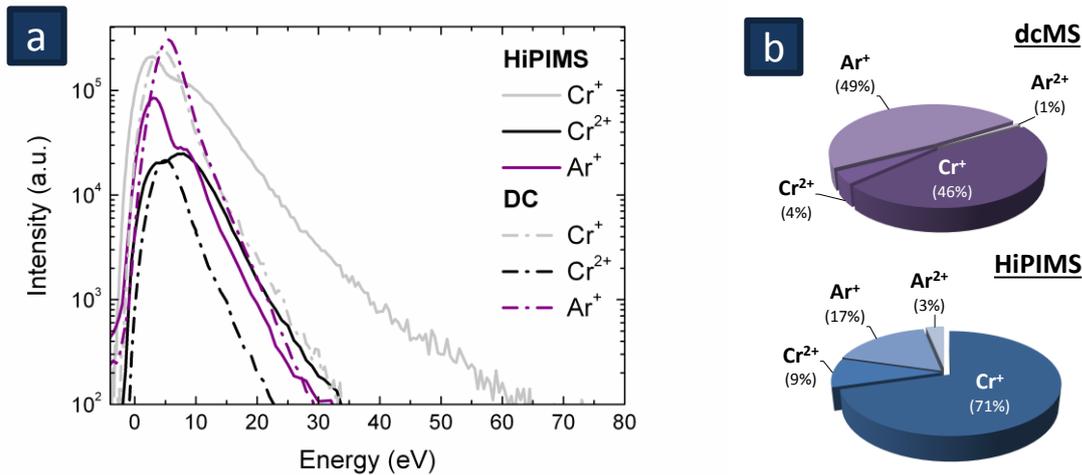


Figure 18, FDEI réalisées à 150 W et 1,33 Pa en DCMS (*traits discontinus*) et en HiPIMS (*traits pleins*) (a) et composition du flux ionique intégrée correspondante (b).

Le décalage du pic de basse énergie des courbes acquises en dcMS vers les hautes énergies indique que le potentiel plasma y est plus élevé. Ce phénomène vient du fait que la densité ionique est tellement importante dans le cas de l'HiPIMS qu'elle a tendance à refroidir le plasma et diminuer sa température électronique.

En pulvérisation magnétron classique (dcMS), il n'est pas rare de rencontrer de telles énergies mais dans ce cas, le plasma est majoritairement composé d'ions d'argon.

Ainsi, Misina *et al.* mesurent des énergies importantes pouvant aller jusqu'à 100 eV pour des ions gazeux dont le nombre diminue avec l'augmentation de la pression^(Misina 2001). Dans ce cas, les ions métalliques sont faiblement énergétiques et beaucoup moins nombreux. Plusieurs effets peuvent expliquer le fait que les ions métalliques dominent la décharge HiPIMS.

Premièrement, la tension de polarisation est plus importante en HiPIMS qu'en dcMS (environ deux fois plus) et le taux de pulvérisation de la cible est proportionnel à cette tension (cf. premier chapitre). Il y a aussi la température électronique qui est moins importante en HiPIMS, la différence de taux d'ionisation entre le chrome (6,7 eV) et

l'argon (15,8 eV) fait que l'ionisation des atomes de chrome est plus probable que ceux d'argon. Ensuite les atomes de chrome éjectés de la cible sont tellement nombreux, qu'ils ont tendance à expulser ceux d'argon, c'est le phénomène de raréfaction^(Rossnagel 1988) bien connu de la pulvérisation magnétron qui est amplifié dans le cas de l'HiPIMS.

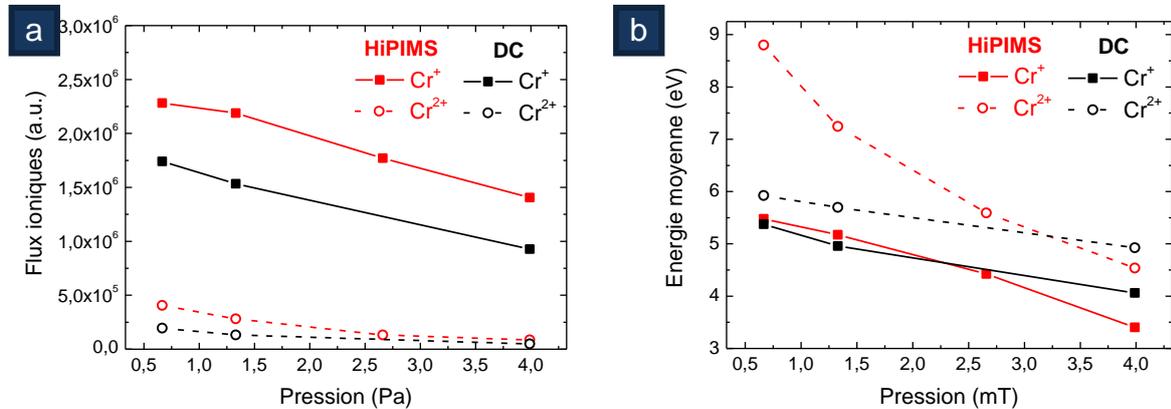


Figure 19, Influence de la pression sur les flux métalliques et sur leur énergie moyenne en dcMS et en HiPIMS (150 W).

Les ions métalliques ont été intégrés en dcMS et en HiPIMS pour une pression variant de 0,67 à 4 Pa, nous obtenons ainsi l'évolution des flux d'ions et de l'énergie moyenne de ceux-ci (Figure 19a).

Le flux d'ions Cr⁺ est impacté de la même manière par l'augmentation de la pression de travail en dcMS et en HiPIMS. Il décroît de façon linéaire et est divisé par deux quand la pression passe de 0,67 à 4 Pa. Alors que les ions doublement chargés sont d'abord plus nombreux en HiPIMS, mais ils finissent par diminuer de façon plus importante qu'en dcMS et atteignent des valeurs équivalentes.

L'évolution de l'énergie moyenne des espèces métalliques représentée sur la Figure 19b, indique une diminution générale de l'énergie des ions simplement et doublement chargés. A basse pression (0,67 et 1,33 Pa), les ions Cr²⁺ sont fortement énergétiques dans le cas de l'HiPIMS. Ils atteignent près de 9 eV. Alors que les ions Cr⁺ ont des énergies similaires (d'environ 5,5 eV). L'écart d'énergie entre les ions simplement et doublement chargés produits par HiPIMS est important alors qu'il est presque nul pour les ions créés en dcMS. En revanche, à pression plus élevée, l'écart d'énergie des ions diminue et l'énergie moyenne des ions Cr⁺ et Cr²⁺ devient plus élevée en dcMS à partir de 2,67 Pa.

La spectrométrie de masse nous a permis de quantifier les flux et les énergies des espèces arrivant sur le substrat. Il apparaît clairement qu'en HiPIMS, nous produisons

plus d'espèces métalliques très énergétiques et qu'en dcMS nous avons plutôt des espèces gazeuses de moyenne énergie. Ceci explique la différence considérable des propriétés des films obtenus par les deux procédés.

2.3.2 Influence de l'intensité du courant instantané

Le pic de courant peut être modifié de diverses manières. A puissance constante, la diminution de la largeur d'impulsion ou de la fréquence de répétition permet d'augmenter le courant instantané puisqu'il se concentre alors sur une durée plus courte par unité de temps.

2.3.2.1 Effet de la largeur d'impulsion

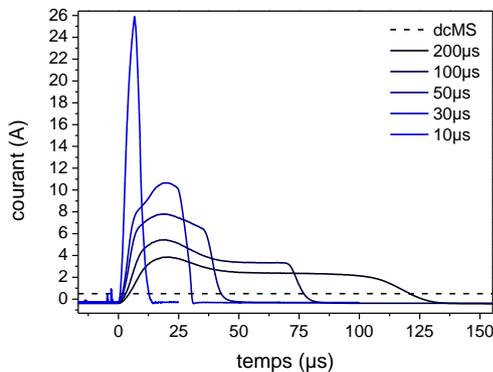


Figure 20, Intensité du courant instantané en fonction de la largeur d'impulsion (150 W, 0.67 Pa).

Nous avons fait varier ici la largeur d'impulsion de 200 à 10 μs , tout en gardant une puissance moyenne de 150 W et une fréquence de répétition de 1 kHz. L'évolution de l'intensité du courant instantané généré est représentée sur la Figure 20. Comme nous l'avons vu dans la première partie traitant de l'analyse du plasma, nous voyons clairement une modification de la forme du courant mais aussi de l'intensité maximale qui passe

alors de 4 à 25 ampères. Comme nous l'avons déjà vu, les impulsions longues démarrent avec un retard qui peut atteindre 100 μs par rapport aux impulsions courtes. Sur la figure 20 nous avons donc décalé les impulsions en les corrigeant de leur temps de retard respectif de façon à mieux comparer les pentes aux tous premiers instants. En premier lieu, nous observons que la diminution de la durée de l'impulsion engendre une montée du courant plus rapide. A 10 μs , le régime de pulvérisation est semble-t-il particulier car le temps « ON » est tellement court qu'il est constitué d'une simple montée brutale provoquée par une augmentation de la tension de cible. Tandis qu'à plus grande largeur, la montée du courant est suivie d'une décroissance puis d'une période au cours de laquelle le courant est constant jusqu'à la fin du temps « ON ». Cette partie de l'impulsion est caractérisée par un courant de décharge de quelques ampères et peut

être assimilé à un régime « classique » (dcMS, cf. §2.2.4.2)^(Lundin 2009). Sur la Figure 20, est ajouté le courant de décharge obtenu en mode continu à titre de comparaison. Il est évident que ce courant est plus faible que les plateaux obtenus à 100 et 200 μs mais il apparaît que le courant tend vers cette valeur quand la largeur d'impulsion augmente.

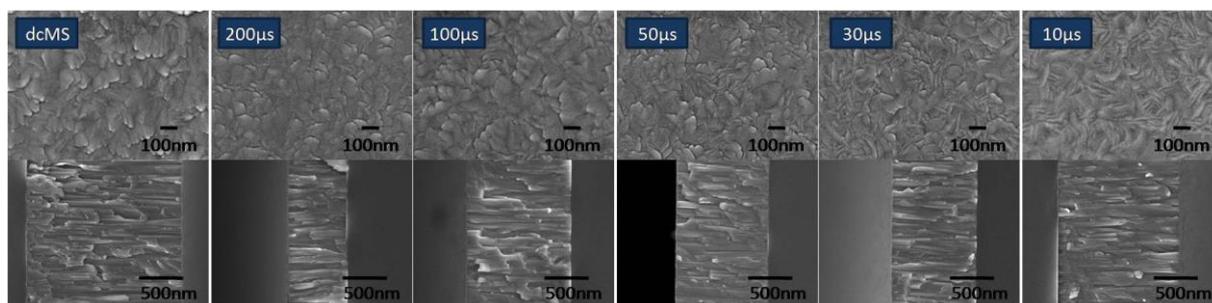


Figure 21, Images MEB de la surface et en coupe des dépôts de chrome par dcMS et par HiPIMS en fonction de la largeur d'impulsion (150 W, 0.67 Pa).

Les films déposés dans ces conditions sont tous de type colonnaire (Figure 21). Quelle que soit la largeur d'impulsion, la modification de la morphologie au vu des images en section transverse n'est pas flagrante. Il semble malgré tout que les colonnes soient plus larges et plus espacées à 200 μs qu'à 10 μs .

En outre, la répartition des grains en surface est différente. Le dépôt réalisé par dcMS, présente une rugosité relativement importante au vu des contrastes affichés. Alors que par HiPIMS, la taille des grains diminue avec la durée de temps « ON ». Les films minces déposés à 200 et 100 μs se rapprochent de ceux obtenus par dcMS. A 50 μs , un aspect lamellaire apparaît en surface, il est encore plus prononcé à 30 et 10 μs .

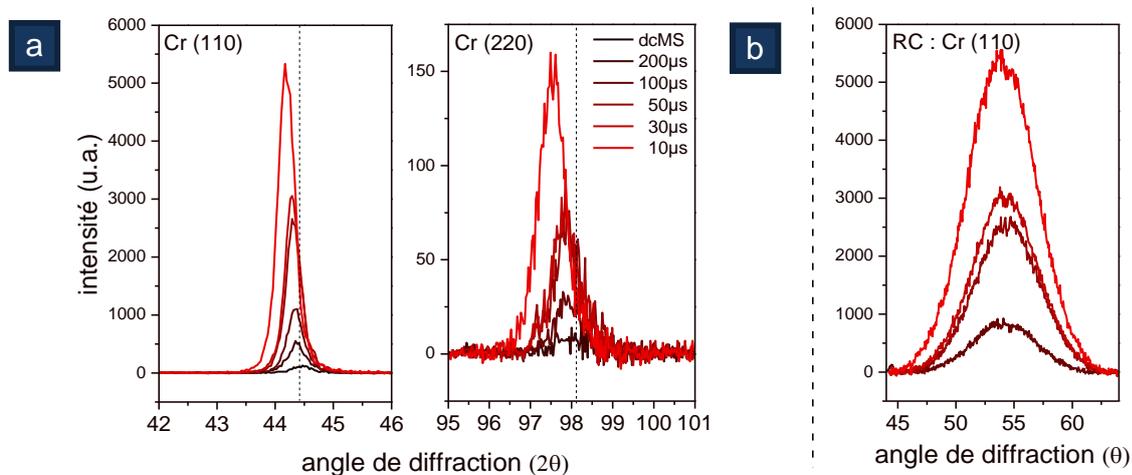


Figure 22, Diagrammes de diffraction X en mode Bragg Brentano (a) et en mode rocking curve (b) des films minces de chrome synthétisés à 150 W en fonction de la largeur d'impulsion.

Des analyses DRX en configuration Bragg Brentano ont été faites sur ces films. Les diagrammes de diffraction obtenus sont rassemblés sur la Figure 22. Nous constatons que les films minces sont cristallisés et orientés selon une seule orientation (110) du chrome. Le chrome ayant une structure cubique centrée typique des métaux de transition, cette orientation correspond aux plans les plus denses pour lesquels l'énergie de surface est la plus faible. Nous pouvons remarquer que les films sont de mieux en mieux cristallisés à mesure que l'on diminue la largeur d'impulsion. Le décalage des pics de diffractions indique que les contraintes résiduelles au sein de ces dépôts augmentent quand la largeur d'impulsion diminue. Par ailleurs, cette dernière n'a que peu d'influence sur la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, ce qui indique que la taille des grains est relativement constante (Figure 23b). La quantification du degré de texturation de ces films est évaluée en mode rocking-curve (Figure 22b). En dcMS et à 200 μs , il n'est pas possible de quantifier cette texturation tant les films sont peu cristallisés. Pour les plus faibles largeurs d'impulsion, la largeur à mi-hauteur est relativement constante autour de 6,5 voire 7° mais l'intensité augmente lorsque la largeur d'impulsion diminue. Ceci signifie que la distribution des grains est identique mais que leur nombre est accru.

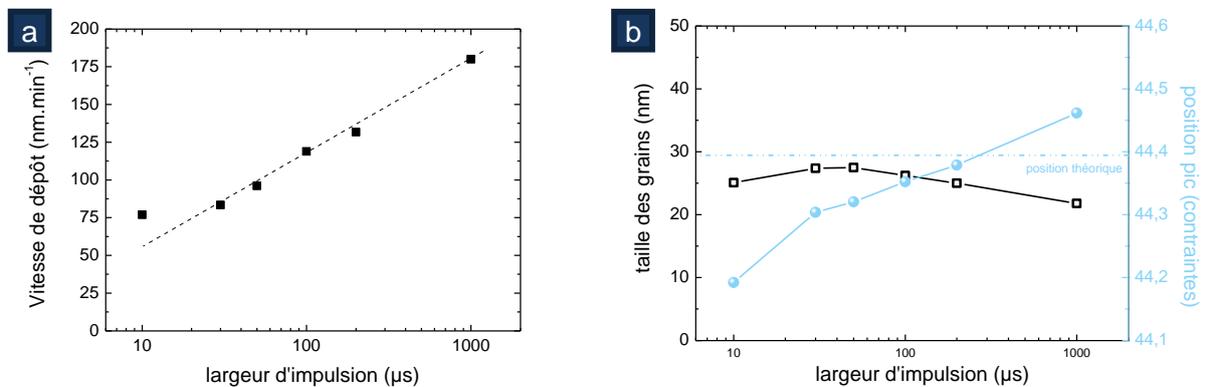


Figure 23, Evolution de la vitesse de dépôt (a), de la taille des grains et de la position du pic de diffraction (b) en fonction de la largeur d'impulsion.

2.3.2.2 Effet de la fréquence de répétition

Le courant de cathode instantané peut aussi être modifié par la fréquence de répétition. Dans ce cas, en gardant une puissance moyenne et une largeur d'impulsion constante (30 μs), la diminution de la fréquence permet d'augmenter la puissance instantanée car elle se concentre sur un nombre de période par unité de temps moins important. Ce paramètre va nous permettre de faire varier le temps "OFF" entre deux impulsions, temps pendant lequel le film pourra se réorganiser (la diminution de la fréquence de

1 kHz à 200 Hz correspond à une augmentation de la post-décharge de 970 μs à 4970 μs).

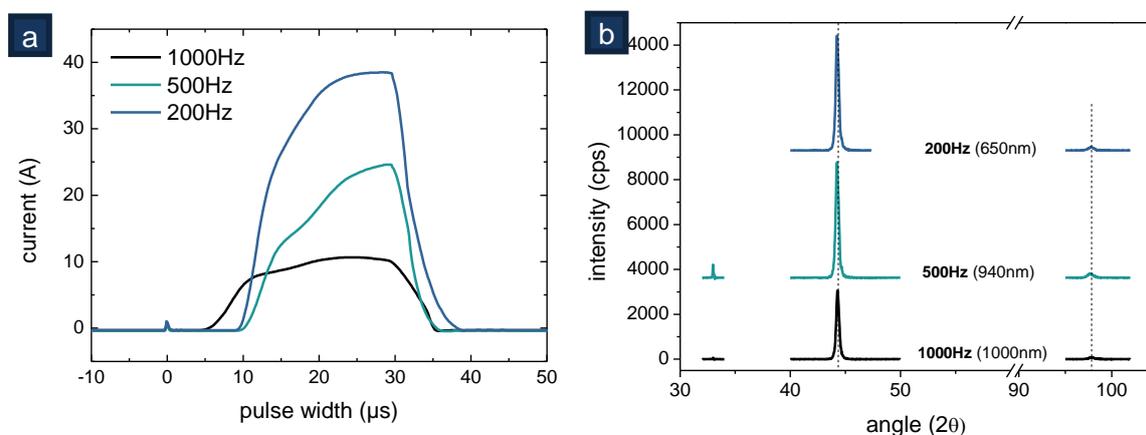


Figure 24, Effet de la fréquence de répétition sur le pic de courant (a) et la cristallinité (b) des films de chrome.

Le courant de décharge est directement impacté par ce changement de fréquence, il augmente de 10 à 40 A environ (Figure 24a). Il en est de même pour la vitesse de dépôt qui passe de 80 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (1000 Hz) à 20 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (200 Hz). Dans ce changement se cachent différentes contributions expliquant l'écart à la proportionnalité. Il y a en effet la durée de temps "ON" plus faible, le retour des ions plus important vers la cathode (car augmentation de la tension) et l'augmentation de la puissance par impulsion.

Alors que l'épaisseur est moindre, nous voyons clairement sur la Figure 24b, une augmentation de la cristallinité avec la diminution de la fréquence (les particules incidentes ont une plus grande énergie). Les images provenant de la surface révèlent un aspect semblable à celui observé pour la largeur d'impulsion. Même si les trois films ont une structure colonnaire, nous remarquons une augmentation de la compacité avec la diminution de la fréquence (le clivage est plus ou moins précis). Toutefois, l'aspect colonnaire est moins marqué à faible fréquence de répétition.

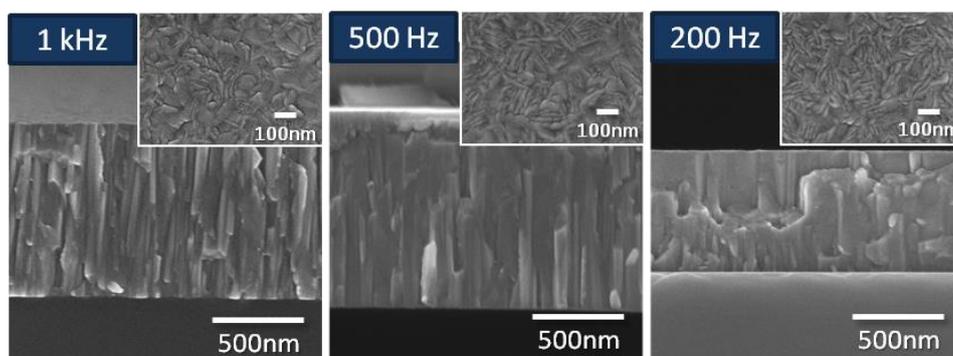


Figure 25, Clichés MEB des dépôts de chrome synthétisés à 1000, 500 et 200 Hz.

Des tests mécaniques ont pu être réalisés sur ces dépôts. Les contraintes résiduelles analysées par la méthode du rayon de courbure révèlent une augmentation des contraintes bi-axiales compressives avec la diminution de la fréquence de répétition (0 à -500 MPa). Ces mesures de contrainte sont en bon accord avec les duretés mesurées par micro indentation puisqu'elles suivent la même tendance et passent de 5 à 19 GPa pour une fréquence de répétition de 200 Hz. Classiquement, le chrome déposé par pulvérisation possède une dureté relativement faible d'environ 7 GPa. A fréquence plus faible, l'HiPIMS permet donc de l'accroître de plusieurs GPa.

Cette élévation de la dureté ne s'explique donc pas uniquement par l'augmentation des contraintes résiduelles. Elle est sûrement due à une modification du matériau et une augmentation de la densité des films déposés.

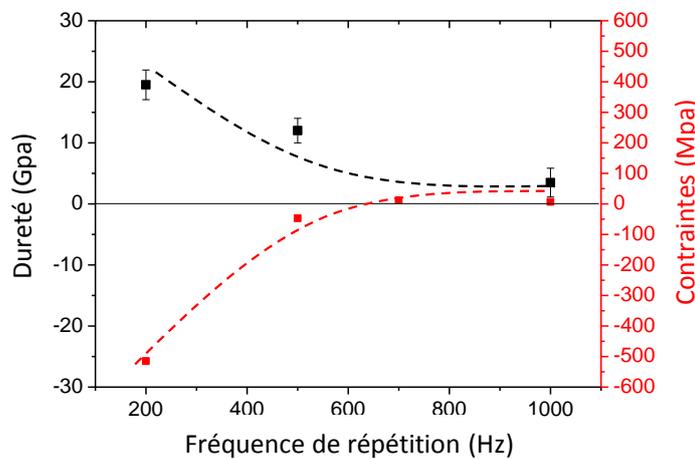


Figure 26, évolution des contraintes résiduelles et de la dureté des dépôts de chrome en fonction de la fréquence de répétition.

2.3.3 Influence de la tension de polarisation du substrat

Le nombre d'ions créés en HiPIMS est si important qu'il peut être intéressant de polariser négativement le substrat pour mieux contrôler leur arrivée, surtout si celui-ci possède une géométrie particulière. Les ions incidents sont accélérés sous l'effet de la différence de potentiel entre le plasma et la surface de l'échantillon. Ils acquièrent alors une quantité d'énergie à peu près égale au potentiel appliqué (le potentiel plasma n'est que de quelques volts).

Nous avons donc fait varier la tension de polarisation au niveau du substrat de 0 à -200 V. Nous voyons sur Figure 27a qu'elle impacte directement et de façon linéaire la vitesse de dépôt. Elle passe de 64 à 42 nm.min⁻¹ lorsque la tension de polarisation augmente de 0 à -200 V. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre,

les ions positifs métalliques sont très nombreux en HiPIMS. En les accélérant vers la surface, les phénomènes de repulvérisation du film mince en croissance deviennent importants et ce sont eux qui sont principalement à l'origine de cette diminution de la vitesse de dépôt.

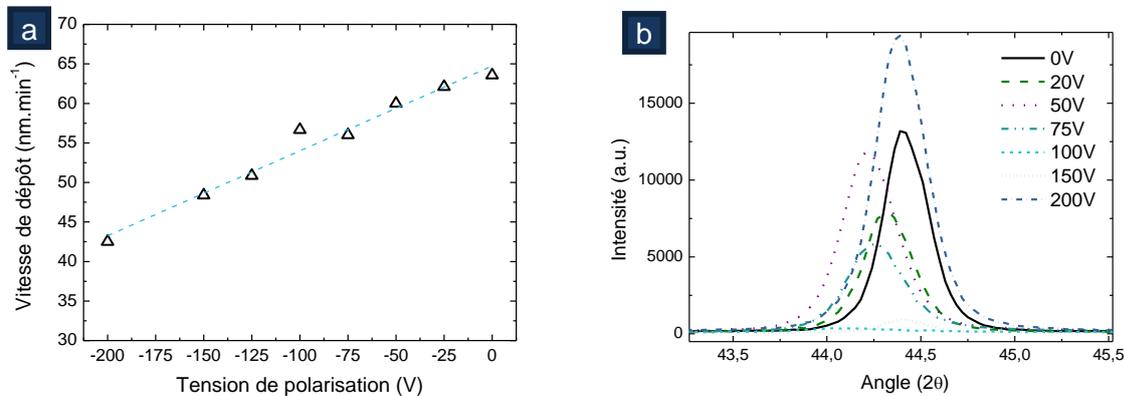


Figure 27, Evolution de la vitesse de dépôt (a) et diagrammes de diffraction X (b) en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

Les diagrammes de diffraction X des dépôts de chrome élaborés dans ces conditions sont représentés sur la Figure 27b. Les films sont fortement texturés et possèdent une seule orientation cristallographique selon la direction (110). L'application d'une tension de polarisation entraîne une diminution de la cristallinité ainsi qu'un décalage des pics de diffraction vers les faibles angles. Nous constatons ensuite un effondrement de la cristallinité à -100 V où les dépôts sont amorphisés par le bombardement ionique puis une amélioration très marquée à -200 V, où nous observons un phénomène de recristallisation. En effet, l'intensité du pic augmente drastiquement à -200 V et sa position revient vers celle du chrome peu contraint. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction indique tout d'abord une diminution de la taille des grains jusqu'à -100 V puis une augmentation de celle-ci lorsque nous augmentons encore la tension de polarisation.

Les analyses de contraintes bi-axiales coïncident bien avec l'évolution de la position du pic de diffraction X (représentée par le paramètre de maille sur la Figure 28a). Un maximum de contraintes est obtenu à -100 V et s'explique par l'évolution de la structure des films. Pour une énergie ionique comprise entre 0 et 100 eV, l'augmentation de la densité des films ainsi que celle du nombre de défauts créés plus importants engendrent une déformation de la maille cristalline (augmentation du paramètre de maille). Les contraintes bi-axiales augmentent alors mais passée une certaine énergie, le nombre de

pointes thermiques (« thermal spikes ») devient important et permet non seulement de recristalliser les films mais aussi de relaxer les contraintes qui à -150 V tendent vers 0 (Figure 28b).

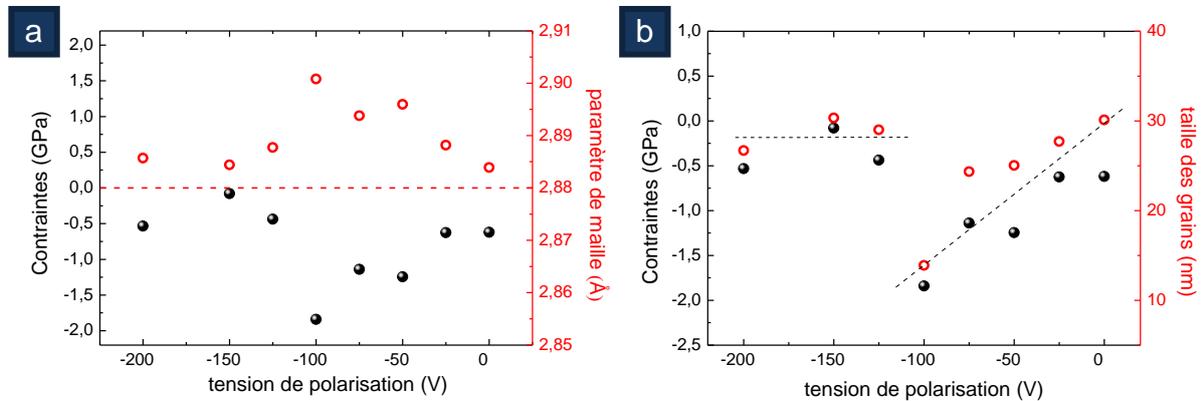


Figure 28, Evolution du paramètre de maille (a), de la taille des grains (b) et des contraintes résiduelles au sein des films minces de chrome en fonction de la tension polarisation appliquée au substrat.

Davis *et al.* ont proposé un modèle permettant de décrire le comportement de la contrainte avec l'énergie des ions incidents ou dans notre cas la tension de polarisation.

En effet, dans ce dernier la contrainte est donnée par :
$$\sigma \propto \frac{Y}{(1-\nu)} \frac{E^{1/2}}{\phi_i + k.E^{5/3}}$$

Lorsque le terme $k.E^{5/3}$ est négligeable (de 0 à -100 V dans notre cas) le modèle de Windischmann permet de décrire les phénomènes entrant en jeu. Par contre, au-delà de -100 V ce modèle n'est plus valable et c'est celui de Davis qui décrit au mieux la situation car le second terme prend alors plus d'importance.

Cheng *et al.* ont montré que le dépôt de TiN par arc engendrait une augmentation des contraintes intrinsèques avec la polarisation jusqu'à -100 V dues aux « atomic peening effect »(Cheng 2002). Au-delà, l'augmentation de l'énergie des espèces incidentes conduit à la création de « thermal spikes ». Ils deviennent prédominants et permettent de relaxer les contraintes internes. Au sein de ces « thermal spikes » l'échauffement localisé fournit suffisamment d'énergie aux atomes pour se réorganiser à des positions énergétiquement favorables.

Il est intéressant de noter que contrairement à certaines études(Feng 1994;Daniel 2009), ces films de chrome ne présentent pas de changement d'orientation préférentielle avec l'augmentation de la tension de polarisation. Ceci peut venir du fait que dans le cas du chrome, l'orientation (110) la plus dense et la plus stable énergétiquement est formée dès les premiers instants de la croissance du film quelle que soit l'énergie apportée. Le

film n'a donc pas à s'organiser différemment et les plans de la direction (110) restent majoritaires.

Polarisation (V)	Epaisseur (nm)	Paramètre de maille (Å)	Taille des grains (nm)	Contraintes (GPa)
0	1780	2,039	30,1	-0.62
-25	1925	2,042	27,7	-0.63
-50	1200	2,048	25,0	-1,24
-75	1680	2,046	24,3	-1,14
-100	1700	2,051	13,9	-1,84
-125	1780	2,042	29,0	-0.44
-150	1995	2,040	30,3	-0.08
-200	1700	2,040	26,7	-0.53

Tableau 3, liste des dépôts effectués à différentes tension de polarisation de substrat en HiPIMS (0.67 Pa, 150 W, 30 µs/1 kHz)

Discussion

Nous venons de voir que l'utilisation de la techniques HiPIMS permet d'obtenir des films de chrome mieux cristallisés, voire texturés. Nous avons aussi montré que plus nous nous éloignons du mode dcMS, en changeant la fréquence ou la largeur d'impulsion, mieux les films sont cristallisés.

En dcMS, la décharge est pauvre en ions métalliques qui de surcroît sont peu énergétiques. Le bombardement se fait majoritairement par les ions d'argon qui lors de cascades de collisions cèdent leur énergie aux atomes de chrome, augmentant ainsi leur mobilité. De plus, le flux de neutres est important et leur énergie est relativement mal connue. En effet, il existe des atomes d'argon rétrodiffusés de la cible qui ont des énergies de l'ordre de la centaine d'eV, des neutres de Cr qui reviennent de cible avec des énergies d'une dizaine d'eV et des neutres avec de très basses énergies.

Le passage en HiPIMS permet de produire plus d'ions que de neutres et donc de s'affranchir de l'influence de ces derniers notamment les neutres rétrodiffusés. Ce passage dcMS vers HiPIMS permet aussi d'avoir plus d'ions métalliques que d'argon (Figure 11). En ce qui concerne les énergies de ces espèces ioniques, les distributions résolues en énergie obtenues par spectrométrie de masse montrent des queues de distributions importantes avec des ions pouvant atteindre 100 eV. Le passage à l'HiPIMS permet donc d'augmenter non seulement l'implantation du chrome par le biais de ces espèces de 50 à 100 eV, mais aussi la mobilité de surface des atomes de chrome grâce aux espèces d'une dizaine d'électronvolts. Il est probable que nous passions d'un modèle de croissance en surface en dcMS à un modèle de « subsurface »^(Möller 1988; Sené 1996) qui se

rapprocherait plus des procédés sous assistance ionique dans le cas de l'HiPIMS. L'avantage étant qu'avec l'HiPIMS, nous avons des énergies d'assistance de 50 à 100 eV difficiles à obtenir dans le cas d'un canon à ions où le minimum est plutôt de 300 eV. Cela est d'autant plus vrai qu'en polarisant le substrat nous pouvons fixer cette énergie à une valeur optimisée pour avoir la propriété recherchée pour le matériau synthétisé.

Les résultats obtenus en fonction de la largeur d'impulsion et de la fréquence montrent une augmentation de l'intensité du courant qui conduit à un bombardement ionique plus important de la cathode mais sur un temps plus court. Cet effet conjugué à celui des ions Ar^+ qui sont moins énergétiques et moins nombreux donne lieu à une augmentation du bombardement par des espèces métalliques de forte énergie. Ces conditions plus énergétiques dans le cas de l'HiPIMS, contribuent à une meilleure cristallisation des films qui sont plus texturés et dont les grains sont plus gros.

En ce qui concerne la tension de polarisation, nous avons vu qu'elle ne réduisait pas de manière significative la vitesse de dépôt. Il est possible que les ions de chrome soient implantés dans le film alors qu'en dcMS, le bombardement par les ions d'argon génère une repulvérisation d'une partie des espèces métalliques. De plus cette polarisation exalte l'effet du bombardement ionique puisque nous pouvons aller jusqu'à l'amorphisation du film voire même plus loin car nous avons constaté une recristallisation des films de chrome à partir de -150 V. Cette polarisation est donc plus efficace en HiPIMS car nous avons des flux d'espèces ioniques plus importants.

2.4 Essais technologiques (Mécachrome)

2.4.1 Etude de la décharge

Sur la Figure 29, nous avons fait varier la puissance moyenne et relevé le courant moyen pour le tracer en fonction de la tension de décharge pour différentes largeurs d'impulsion. A première vue, l'allure des courbes est similaire mais les tensions augmentent lorsque la largeur d'impulsion décroît. Dans un premier temps, elles augmentent linéairement puis nous pouvons constater un décrochement traduisant la perte de confinement magnétique ($I = k.V^n$).

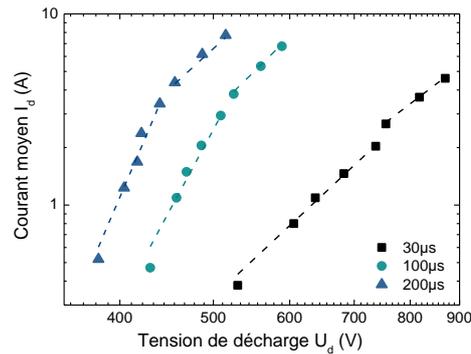


Figure 29, Caractérisation de la décharge par l'évolution du courant moyen en fonction de la tension de décharge.

2.4.2 Effet de la distance

Comme nous avons pu le constater au cours de la première partie (cf. 2.2.2), la distance cible-substrat influence grandement l'énergie des ions incidents. Le réacteur « Prod 400 » étant muni d'un moteur au niveau de la cathode, il est possible de l'éloigner de façon contrôlée. Nous avons ici fait varier la distance inter-électrodes de 130 à 55 mm (distance la plus proche) en utilisant les deux procédés dcMS et HiPIMS.

En HiPIMS, la vitesse de dépôt décroît en suivant une loi de puissance ($Y=aX^{-0.8}$) elle passe de 55 à 25 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ lorsque la distance augmente de 55 à 130 mm (Figure 30.a).

Sur la Figure 30.b, sont résumées les différentes vitesses de dépôt obtenues par HiPIMS et par dcMS pour une distance cible-substrat de 55 et 130 mm.

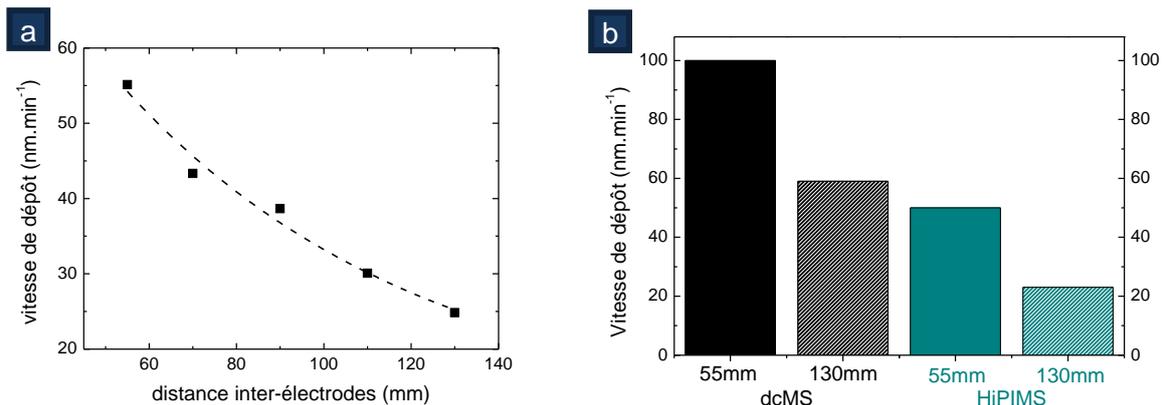


Figure 30, Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance inter-électrode en HiPIMS (a) et de la technique d'élaboration (dcMS et HiPIMS) pour une distance de 55 et 130 mm (b).

Le résultat était attendu, la vitesse de dépôt en HiPIMS est environ deux fois moins importante à distance égale à cause du retour des espèces métalliques vers la cathode

polarisée négativement et de la densification des films. L'éloignement de la cathode de 80 mm provoque une diminution de la vitesse de dépôt de près de 40% en dcMS et 60% en HiPIMS. Ainsi, même à 130 mm en dcMS, la vitesse de dépôt est légèrement plus importante qu'en HiPIMS à 55 mm.

La morphologie des films déposés dans ces conditions est présentée sur la Figure 31. Nous observons une structure colonnaire, similaire à ce que nous avons pu observer pour les dépôts faits à l'IMN quel que soit le procédé d'élaboration. La structure obtenue en dcMS évolue avec la distance inter-électrode car à 55 mm, les colonnes sont cylindriques avec le haut de forme pyramidale et des espaces entre chacune d'entre elles sont visibles. A 130 mm, les colonnes sont nombreuses et espacées aux premiers instants de la croissance. Certaines sont favorisées, elles s'élargissent alors fortement et deviennent clairement coniques (plus d'aspérités sur les flancs).

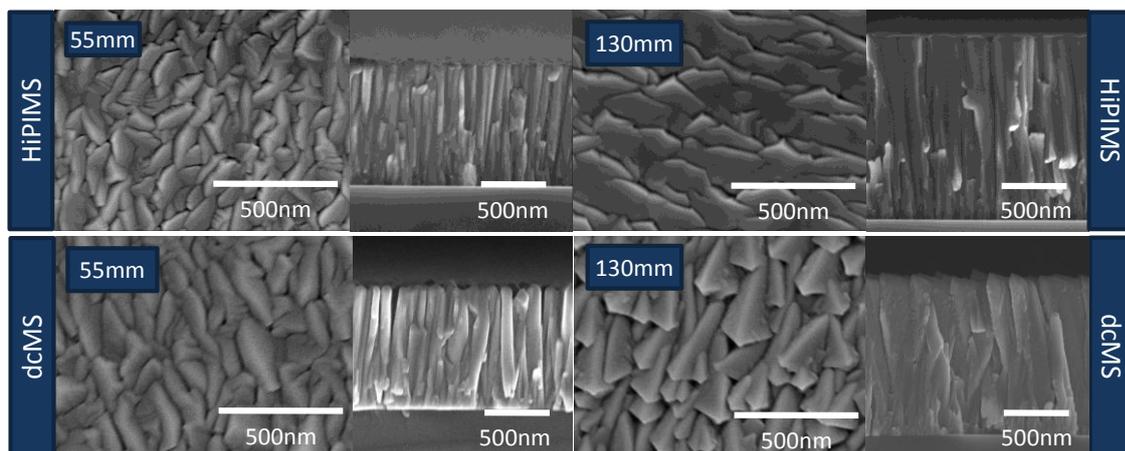


Figure 31, Images MEB de la surface et en coupe des films minces de chrome déposés par HiPIMS et par dcMS à une distance inter-électrodes de 55 et 130 mm.

En revanche en HiPIMS, si l'élargissement des colonnes est atténué à 130 mm, il n'en demeure pas moins qu'elles restent cylindriques tout au long de la croissance. La rugosité de surface évolue peu mais les détails plus fins que nous observions en HiPIMS pour les dépôts faits à l'IMN, apparaissent à 55 mm sur le haut de certaines colonnes.

En HiPIMS, sous l'effet du bombardement ionique, la croissance est directionnelle et maintenue tout au long de l'épaisseur, même lorsque la distance inter-électrode augmente. Il y a aussi la vitesse de dépôt qui, comme nous l'avons vu, est plus grande en dcMS. Les atomes arrivent plus rapidement sur la surface, ils sont moins énergétiques et

« s'empilent comme ils peuvent ». Pour cette raison, les films sont moins denses et orientés aléatoirement.

Les diagrammes de diffraction des films de chrome déposés par HiPIMS et de même épaisseur (1 μm environ) sont présentés sur les Figure 32a et 32b. Lorsque la distance inter électrode est de 55 mm, les dépôts sont cristallisés et texturés selon l'orientation (110) du chrome. Jusqu'à 90 mm, la distance n'a que peu d'influence sur la cristallinité. Par contre si nous nous éloignons d'avantage du substrat (jusqu'à 130 mm) l'intensité des pics de diffraction diminuent, les films sont moins bien cristallisés et l'orientation (211) devient majoritaire.

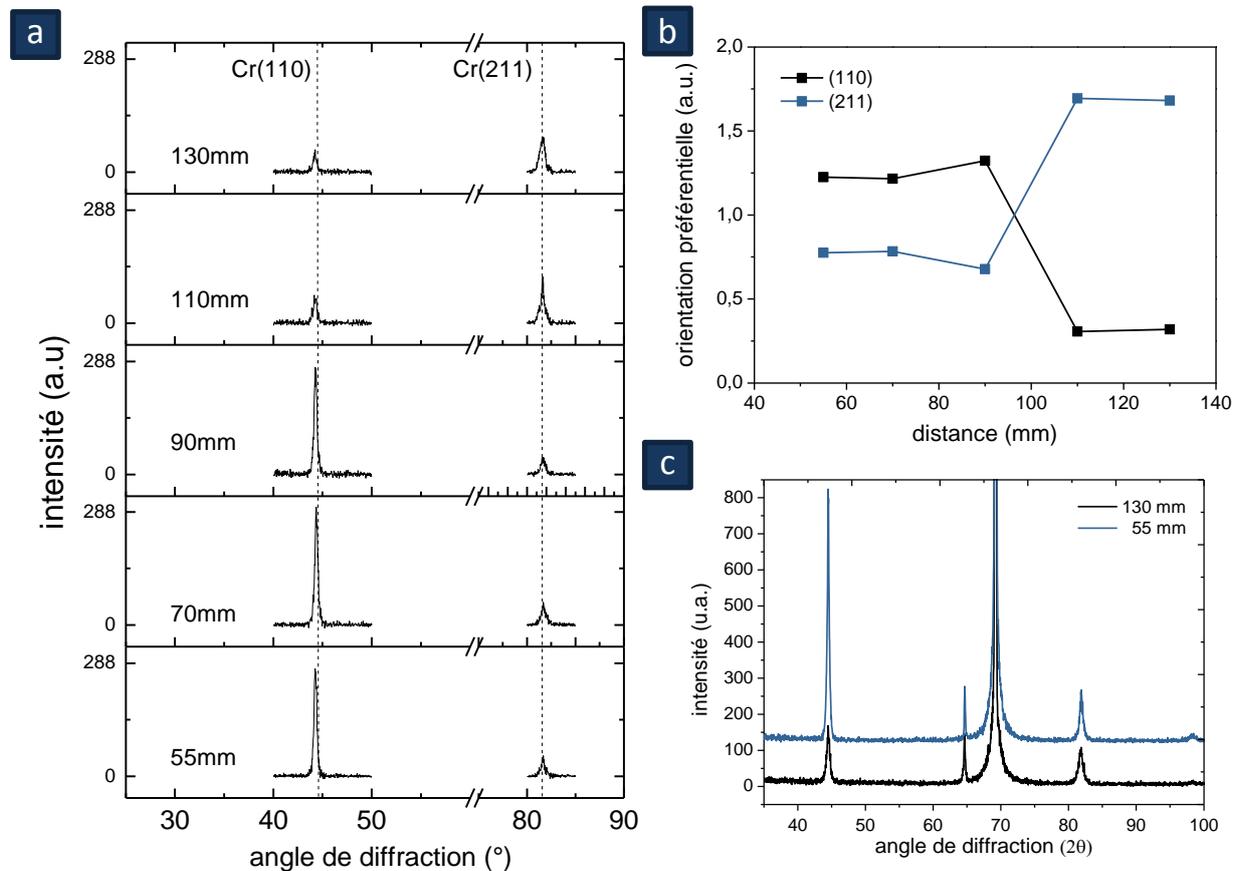


Figure 32, Effet de la distance sur la cristallinité des films déposés par HiPIMS (a et b) et par dcMS (c).

Nous observons le même phénomène sur les dépôts de chrome par dcMS. Les films sont cristallisés et texturés selon la direction (110) lorsque la distance cible-substrat est de 55 mm. En augmentant la distance à 130 mm, les dépôts deviennent polycristallins.

Nous pouvons alors relier ces propriétés cristallines avec les morphologies car lorsque la distance inter-électrodes est faible les colonnes sont cylindriques, bien cristallisées et composées d'un seul type de grain (110). Alors qu'en éloignant le substrat de 80 mm, le flux d'ion est moins intense les films sont moins cristallisés et orientés aléatoirement. En diminuant encore le flux d'ion (dcMS à 130 mm) les films sont complètement polycristallins et possèdent des colonnes coniques espacées de vide du aux effets d'ombrage.

La composition des films mesurée par XPS (Figure 33) et après érosion, indique une concentration importante en oxygène liée en grande partie à la pression résiduelle atteinte avant chaque dépôt (quelques 10^{-5} mbar car l'enceinte est remise à l'air après chaque dépôt). Cependant, les dépôts réalisés par dcMS contiennent une part importante d'oxygène (près de 23 %). Ceci s'explique par le fait que les ions sont moins énergétiques et moins nombreux dans ce cas, l'oxygène n'est donc pas éliminé au fur et à mesure. De plus, ces films sont moins denses, il est donc d'autant plus facile à l'oxygène de s'y introduire.

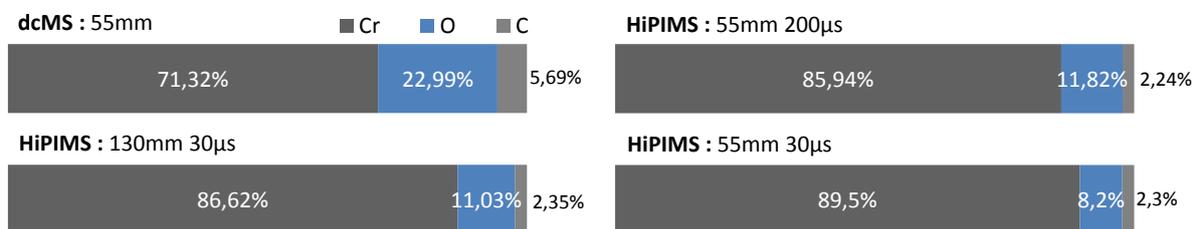


Figure 33, Composition des films minces de chrome déposés par dcMS et par HiPIMS à 55 et 130 mm de distance inter-électrodes et une largeur d'impulsion de 30 et 200 µs.

La distance inter-électrode a moins d'influence sur la teneur en oxygène des couches minces déposées par HiPIMS. Le bombardement ionique est suffisamment important pour éliminer l'oxygène pendant le dépôt même à des distances plus importantes.

2.4.3 Effet de l'intensité du courant instantané

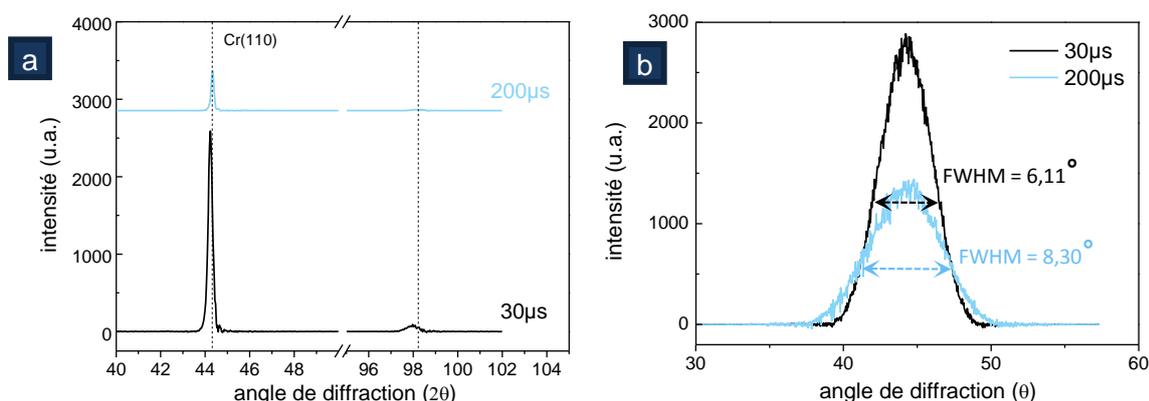


Figure 34, Diagrammes de diffraction X en mode Bragg-Brentano (a) et rocking-curve (b) des films minces de chrome déposés à 200 et 30 μ s.

De la même manière qu'au laboratoire, nous avons synthétisé des films minces de chrome à 200 et 30 μ s, de façon à confirmer la nécessité de travailler avec des largeurs d'impulsion plus faible dans ce type de réacteur. Nous voyons sur les diagrammes de diffraction X de la Figure 34a, que les films sont plus cristallisés et texturés à 30 μ s. La largeur à mi-hauteur de la « rocking curve » associée à ces deux dépôts (Figure 34b) diminue fortement et passe de 8,3° à 200 μ s à 6,11° à 30 μ s. Les films sont donc mieux orientés, les grains plus ordonnés lorsque l'intensité du pic de courant est importante. Par contre, contrairement aux résultats obtenus avec une cible de 2", la taille des grains calculée à partir des diagrammes de diffraction est de 61 nm à 200 μ s contre 37 nm à 30 μ s. Cette différence est sûrement liée à la distance et à la configuration des champs magnétiques qui sont différents dans les deux cas.

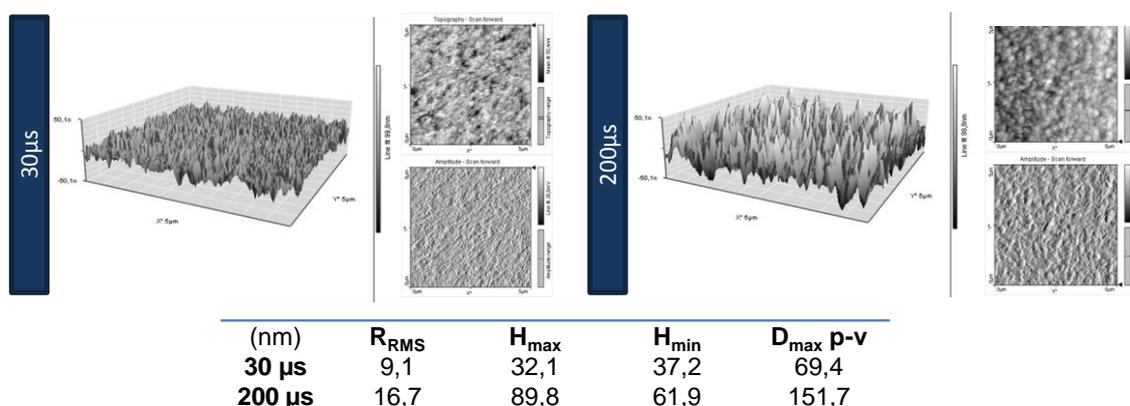


Figure 35, Topographie des films minces de chrome déposés à 30 et 200 μ s mesurée par AFM.

Sur la Figure 35, la topographie mesurée par AFM montre bien une diminution de la rugosité moyenne de surface quand la largeur d'impulsion décroît de 200 à 30 μs . Elle passe de 16,7 à 9,1 nm et les distances maximales pic-vallée sont quant à elles divisées par trois (89,8 nm à 200 μs contre 32,1 nm à 30 μs). Il est difficile dans ce cas, d'interpréter ce résultat seulement par un effet du bombardement ionique, le flux d'ions créés à 30 μs est plus grand qu'à 200 μs , mais il y a aussi un effet de l'augmentation de la taille des grains sur l'augmentation de la rugosité de surface.

Des résultats similaires ont été obtenus pour des films de CrAlN. Les auteurs Bagcivan *et al.* ont constaté une diminution de la rugosité ainsi qu'une augmentation de la densité des films en diminuant la largeur d'impulsion de 200 à 40 μs (Bagcivan *et al.* 2013).

2.5 Tests d'oxydation

Des revêtements de chrome déposés dans les conditions dites « standards » (150 W, 0,67 Pa, 30 μs et 1 kHz) ont été soumis à différentes température d'oxydation et analysés par diffraction X et observés par microscopie électronique à balayage.

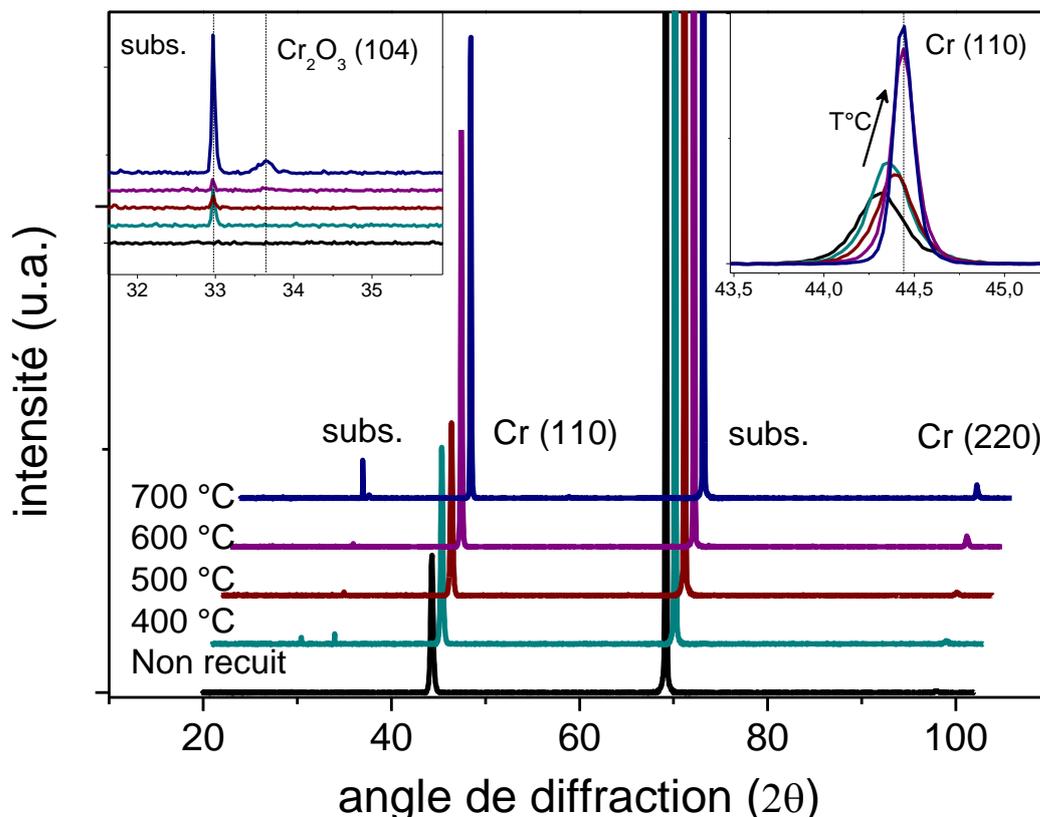


Figure 36, Diagrammes de diffraction X des films minces de chrome recuits à différentes températures (l'insert de gauche est un agrandissement de la zone correspondant au Cr_2O_3 tandis que celui de droite représente le décalage du pic (110) du chrome).

Comme attendu les diagrammes de diffraction X issus de l'analyse des films minces de chrome (Figure 36) montrent une augmentation de l'intensité des pics de diffraction avec la température. Le recuit permet de mieux cristalliser les films. Les dépôts sont orientés préférentiellement selon l'orientation (110) du chrome et l'orientation (220) est beaucoup plus visible à partir de 500°C (double diffraction). Sur cette figure, l'insert de droite permet de constater le décalage du pic de diffraction (110) après avoir corrigé les diagrammes avec pic du silicium.

De façon générale, la mobilité des atomes au sein des films augmente avec la température, ce qui induit plusieurs changements cristallographiques. Premièrement, nous obtenons une amélioration de la cristallinité puisque l'intensité des pics croît (le nombre de domaines cristallisés augmente).

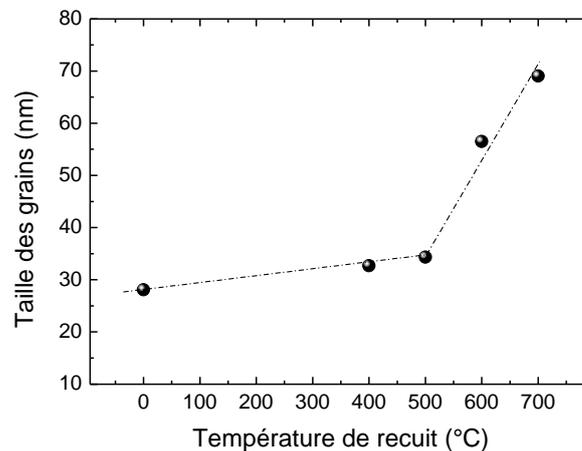


Figure 37, Evolution de la taille des grains de chrome orientés selon la direction (110) en fonction de la température d'oxydation.

Dans le même temps, les grains grossissent car la largeur à mi-hauteur des pics diminue. La taille des grains de la

Figure 37 a été calculée à partir de la formule de Debye-Scherrer. Nous voyons que la taille des grains est constante autour de 30 nm en deçà de 500°C (température critique), et augmente rapidement jusqu'à 70 nm à 700°C. Ce n'est qu'à cette température que la couche d'oxyde devient suffisamment épaisse pour être détectée par diffraction X (insert de gauche de la Figure 38). Néanmoins, la cristallinité du chrome est tellement forte qu'elle écrante la phase de Cr_2O_3 .

Enfin, le troisième effet concerne la relaxation des contraintes internes présentes initialement. Avant recuit les films sont sous contrainte en compression et ils exhibent

un décalage du pic DRX par rapport à sa valeur théorique. Avec l'augmentation de la température de recuit, nous constatons que ce décalage diminue et que la position du pic revient à celle donnée par les fichiers JCPDS (06-0694, $\theta_{(110)} = 44,39^\circ$).

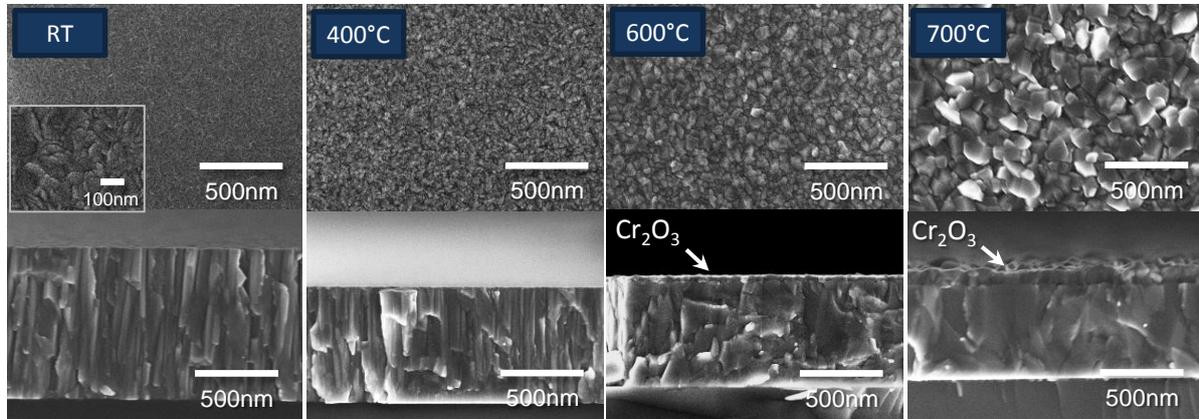


Figure 38, Images MEB de la surface et en section transverse des films mince de chrome après différentes températures d'oxydation (RT, 400, 600 et 700°C).

La Figure 38 rassemble les images MEB de la surface et de la tranche de ces échantillons oxydés à 400, 600 et 700°C. Avant d'être recuits, la surface des films de chrome possède une rugosité que nous avons interprétée comme étant liée à la taille des grains. L'image prise en section transverse révèle quant à elle la structure colonnaire ainsi que quelques espaces entre les colonnes.

En augmentant la température d'oxydation, les images MEB de la surface et de la tranche illustrent bien le grossissement des grains calculé précédemment. A 400°C, Les images de la tranche indiquent une perte de la structure colonnaire au profit d'une structure compacte à partir de 400°C mais de façon plus prononcée lorsque la température augmente. A 600°C les colonnes ne sont plus visibles et une fine couche superficielle d'environ 20 nm apparait. Cette couche déjà observée par d'autres auteurs, est majoritairement constituée de Cr_2O_3 et constitue une barrière de diffusion. En augmentant encore la température (700°C), le film devient encore plus compact et l'oxyde de chrome gagne en épaisseur (environ 150 nm). Nous voyons alors sur la surface, que la taille des grains Cr_2O_3 a fortement augmenté.

Afin de mieux suivre la formation de la couche d'oxyde en surface et de quantifier la quantité d'oxygène incorporée nous avons réalisé des analyses XPS sur deux films oxydés à 400 et 600°C. Les profils de concentration en chrome et en oxygène ont été

établis après différents temps d'érosion par des ions d'argon et sont présentés sur la Figure 39.

Pour le film mince de chrome oxydé à 400°C, nous remarquons une concentration en oxygène importante en surface mais uniquement sur les 60 premières secondes. Au-delà, la concentration en chrome augmente et devient majoritaire. Le maximum est atteint au bout de 300 secondes puis se stabilise à environ 80% tandis que la concentration en oxygène chute et se stabilise à 10%. Cette valeur de 10% est supérieure à celle mesurée pour un film de chrome avant recuit. Il est donc probable que nous ayons de la diffusion d'oxygène dans la matrice de chrome en plus de la formation de la couche d'oxyde.

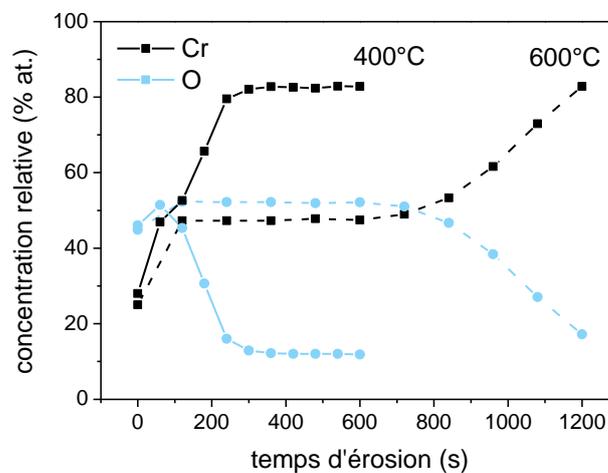


Figure 39, Profil de composition chimique mesurée par XPS en fonction du temps d'érosion ionique à 400 et 600°C.

En augmentant la température d'oxydation à 600°C, l'oxygène est en proportion plus importante que le chrome, ce qui permet de justifier la formation de Cr_2O_3 . Suite à l'érosion des films et à des effets de pulvérisation sélective de l'oxygène par rapport au chrome plus lourd, il n'est plus possible de quantifier les différents éléments. Nous nous intéresserons donc plutôt à leur évolution. Nous observons sur la Figure 39 que l'oxygène domine constamment jusqu'à 800 secondes par rapport au chrome. Ensuite, les deux courbes s'inversent mais la durée d'érosion n'est pas suffisante pour obtenir l'intégralité du profil. Néanmoins, après 1200s d'érosion, les concentrations atteignent pratiquement celles obtenues à 400°C soit 10%. Il est certain qu'à 600°C, le film se soit oxydé sur une épaisseur plus grande mais après érosion le retour à la valeur de 10% d'oxygène confirme le rôle de barrière de diffusion de la couche de Cr_2O_3 . De plus, les pentes de décroissance de l'oxygène pour les deux températures de recuit sont

différentes ce qui montre qu'il existe une couche tampon entre le Cr et le Cr_2O_3 . Cette couche ou cette succession de couches avec des états d'oxydation différents est d'autant plus épaisse que la température de recuit augmente.

Les films de chrome déposés en HiPIMS ont une tenue en température jusqu'à 700°C grâce à la formation d'une couche de Cr_2O_3 ainsi que des couches intermédiaires riches en oxygène qui servent de barrières de diffusion. Les recuits à plus hautes températures n'ont pas été satisfaisants car au-delà, les films délaminent du substrat et se désintègrent. Ceci peut être dû à l'incorporation trop importante d'oxygène par diffusion au sein des films ou bien à des problèmes de dilatation thermique du film de Cr/ Cr_2O_3 par rapport au substrat.

Pour terminer, nous avons étudié les cinétiques d'oxydation par diffraction X, de dépôts de chrome synthétisés par HiPIMS et par dcMS (Figure 40) correspondant aux échantillons des essais technologiques.

Par dcMS, le film non recuit cristallise selon deux orientations (110) et (211) du chrome. En augmentant la température, ces phases n'évoluent quasiment pas, si ce n'est à 800°C où l'orientation (211) diminue. Par contre, nous pouvons observer que l'oxyde de chrome (Cr_2O_3) est formé à 500°C et devient majoritaire à 650°C . Nous pouvons constater que cet oxyde augmente ensuite fortement et continuellement jusqu'à 800°C , température à partir de laquelle les films se délaminent du substrat.

Le film déposé par HiPIMS a un comportement différent car la phase de chrome initialement texturée selon l'orientation cristallographique (110) du chrome augmente constamment en restant la phase dominante. En effet, la forte intensité du pic de chrome masque une phase de Cr_2O_3 très peu intense qui apparaît également à 500°C . Par contre dans ce cas, elle reste minoritaire et faible quelle que soit la température de recuit. Il semble que celle-ci serve de barrière à la diffusion de l'oxygène et que les grains de Cr, après avoir augmenté de volume, sont suffisamment stables pour tenir jusqu'à 800°C . Chiang et al. ont trouvé des résultats similaires en utilisant un bombardement ionique du films lors du dépôt par magnétron classique. Ils montrent que les films de chrome s'orientent préférentiellement selon la direction (110) à faible flux ionique et selon (200) lorsque le bombardement ionique augmente. Ils arrivent donc à la conclusion que les structures denses et continues (non colonnaire) sont donc à privilégier pour des applications de résistance à la corrosion.

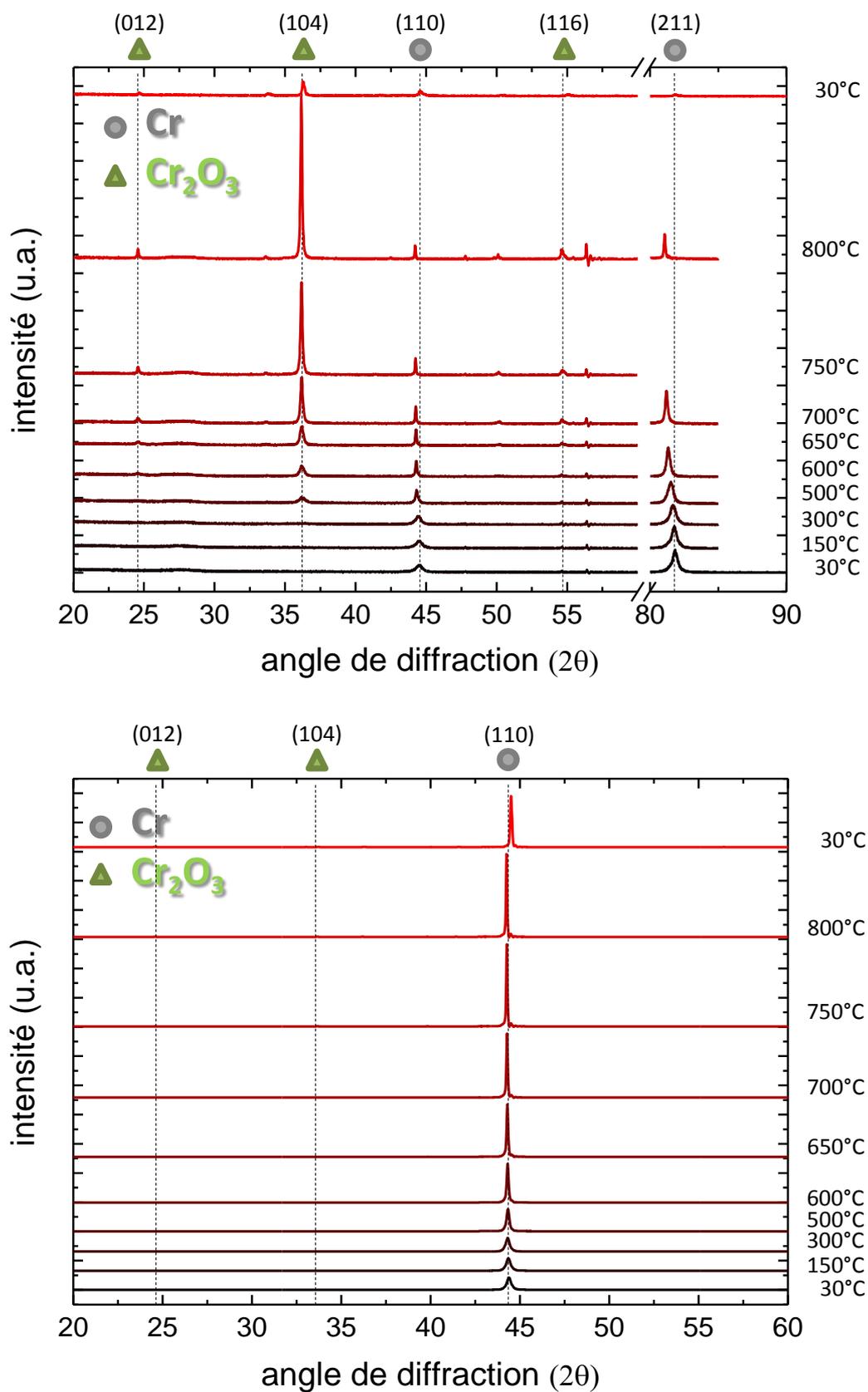


Figure 40, diagrammes de diffraction de dépôts de chrome synthétisés par dcMS et par HiPIMS.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réussi à optimiser les dépôts de chrome en HiPIMS. Tout d'abord, nous avons retrouvé les résultats de la littérature montrant le fort taux d'ionisation de ce type de décharge, et quelles que soient les conditions de décharge. Ensuite, nous avons montré que pour une largeur de 100 μs , les ions Ar^+ étaient prédominants par rapport aux ions métalliques. Ce comportement a pour effet de densifier les revêtements mais induit également des défauts et des phénomènes de repulvérisation. Il s'avère donc primordial de travailler à des largeurs d'impulsion inférieures à 100 voire 50 μs afin de profiter du bombardement des ions métalliques. Par ailleurs, nous avons montré que l'augmentation de la pression thermalisait les ions et donc diminuait leur énergie. Les acquisitions résolues en temps nous a permis de mettre en évidence le fait que les espèces énergétiques arrivaient juste avant et immédiatement après la fin de l'impulsion. Il est donc intéressant de réduire la largeur d'impulsion afin de fournir une énergie de bombardement suffisante à la couche en formation.

Tous ces résultats de spectrométrie de masse ont été corrélés à l'allure du courant de décharge ainsi qu'à la qualité des couches minces obtenues. Les dépôts réalisés par dcMS qui sont à l'état de l'art ont été pris pour référence. Nous avons vérifié qu'effectivement, les dépôts réalisés à faible pression et 30 μs de largeur d'impulsion sont mieux cristallisés et beaucoup moins rugueux qu'en dcMS. Nous avons finalement remarqué que la fréquence jouait également un rôle déterminant et qu'à 200 Hz, nous pouvions obtenir des films d'une dureté élevée (19 GPa) pour le chrome, comparée aux résultats de la littérature. Enfin, en appliquant une tension de polarisation de -150 V, nous avons obtenu des films non contraints et très bien cristallisés. Des recuits sous air ont permis d'obtenir une cinétique d'oxydation et de montrer que les films de chrome déposés en HiPIMS résistent jusqu'à une température de 700°C. Ceci est rendu possible grâce à la formation d'une couche de Cr_2O_3 ainsi que des couches intermédiaires riches en oxygène qui servent de barrières de diffusion. Ces résultats ont été confirmés par une étude fine en XPS. Les recuits à plus hautes températures n'ont pas été satisfaisants car au-delà, les films délaminent du substrat et se désintègrent. Ceci peut être dû à l'incorporation trop importante d'oxygène par diffusion au sein des films ou bien à des problèmes de dilatation thermique du film de $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ par rapport au substrat.

Pour terminer, nous avons transféré les résultats obtenus en laboratoire sur un équipement semi-industriel. Les films obtenus à l'aide de ce dernier ont montré une résistance à l'oxydation comparable voire supérieure à celle des films réalisés en laboratoire. Par dcMS, le film possède deux orientations (110) et (211) du chrome, qui diminuent avec la température. L'oxyde de chrome (Cr_2O_3) est formé à 500°C et devient majoritaire à 650°C. A 800°C, température à laquelle le film se délamine il ne paraît subsister dans la couche que cette phase de Cr_2O_3 .

Le film déposé par HiPIMS est plus dense et a une morphologie différente. Il est colonnaire mais les colonnes sont cylindriques et plus resserrées. De plus, il est texturé selon l'orientation cristallographique (110) correspondant au plans les plus denses. Avec l'augmentation de la température de recuit, cette orientation reste prédominante et masque une phase de Cr_2O_3 très peu intense qui apparaît (comme pour le film dcMS). A 500°C, il est possible que ces plans de chrome très denses limitent la diffusion de l'oxygène car la phase Cr_2O_3 contrairement à ce qui se passe pour le film dcMS augmente relativement peu entre 500 et 800°C et le film de chrome garde son intégrité. Ces films de chrome optimisés sur un réacteur industriels résistent jusqu'à 800°C.

Références

- Alami, J., K. Sarakinos, F. Uslu, et M. Wuttig. 2009. « On the Relationship between the Peak Target Current and the Morphology of Chromium Nitride Thin Films Deposited by Reactive High Power Pulsed Magnetron Sputtering ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (1): 015304. doi:10.1088/0022-3727/42/1/015304.
- Anders, André, Joakim Andersson, et Arutiun Ehiasarian. 2007. « High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering ». *Journal of Applied Physics* 102 (11): 113303-113303-11. doi:doi:10.1063/1.2817812.
- Bagcivan, N., K. Bobzin, G. Grundmeier, M. Wiesing, O. Ozcan, C. Kunze, et R.H. Brugnara. 2013. « Influence of HPPMS pulse length and inert gas mixture on the properties of (Cr,Al)N coatings ». *Thin Solid Films*. doi:10.1016/j.tsf.2013.06.036. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013010870>.
- Cheng, Y. H., B. K. Tay, et S. P. Lau. 2002. « Substrate bias dependence of the structure and internal stress of TiN films deposited by the filtered cathodic vacuum arc ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 20 (4): 1327-1331. doi:10.1116/1.1482708.
- Daniel, R., K. J. Martinschitz, J. Keckes, et C. Mitterer. 2009. « Texture Development in Polycrystalline CrN Coatings: The Role of Growth Conditions and a Cr Interlayer ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (7): 075401. doi:10.1088/0022-3727/42/7/075401.
- Feng, Y. C., D. E. Laughlin, et D. N. Lambeth. 1994. « Formation of crystallographic texture in rf sputter-deposited Cr thin films ». *Journal of Applied Physics* 76 (11): 7311-7316. doi:doi:10.1063/1.358019.
- Greczynski, G., et L. Hultman. 2010. « Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N₂ atmospheres ». *Vacuum* 84 (9): 1159-1170. doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.
- Gudmundsson, J. T., J. Alami, et U. Helmersson. 2001. « Evolution of the electron energy distribution and plasma parameters in a pulsed magnetron discharge ». *Applied Physics Letters* 78 (22): 3427-3429. doi:doi:10.1063/1.1376150.
- Hecimovic, A, K Burcalova, et A P Ehiasarian. 2008. « Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (9): 095203. doi:10.1088/0022-3727/41/9/095203.
- Hecimovic, A, et A P Ehiasarian. 2009. « Time evolution of ion energies in HIPIMS of chromium plasma discharge ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 42 (13): 135209. doi:10.1088/0022-3727/42/13/135209.
- Hecimovic, A., et A. P Ehiasarian. 2011. « Temporal Evolution of the Ion Fluxes for Various Elements in HIPIMS Plasma Discharge ». *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (4): 1154-1164. doi:10.1109/TPS.2011.2106516.
- Helmersson, Ulf, Martina Lattemann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, et Jon Tomas Gudmundsson. 2006. « Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications ». *Thin Solid Films* 513 (1-2): 1-24. doi:10.1016/j.tsf.2006.03.033.

- Janda, M., et O. Stefan. 1984. « Intrinsic stress in chromium thin films measured by a Novel method ». *Thin Solid Films* 112 (2): 127-137. doi:10.1016/0040-6090(84)90490-5.
- Kadlec, S., C. Quaeys, G. Knuyt, et L.M. Stals. 1997. « Energy distribution of ions in an unbalanced magnetron plasma measured with energy-resolved mass spectrometry ». *Surface and Coatings Technology* 89 (1-2): 177-184. doi:10.1016/S0257-8972(96)03088-5.
- Keith O. Legg. 2002. « Overview of Alternative Technologies for Chromium and Cadmium ». *Surface Modification Technology*. <http://www.asminternational.org/portal/site/www/AsmStore/ProductDetails/?vgnnextoid=7b24a5f0ccb0a110VgnVCM100000701e010aRCRD>.
- Konstantinidis, S., J. P. Dauchot, M. Ganciu, A. Ricard, et M. Hecq. 2006. « Influence of pulse duration on the plasma characteristics in high-power pulsed magnetron discharges ». *Journal of Applied Physics* 99 (1): 013307-013307-5. doi:10.1063/1.2159555.
- Lausmann, G.A. 1996. « Electrolytically deposited hardchrome ». *Surface and Coatings Technology* 86-87, Part 2: 814-820. doi:10.1016/S0257-8972(96)02973-8.
- Legg, K.O., M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, et B. Sartwell. 1996. « The replacement of electroplating ». *Surface and Coatings Technology* 81 (1): 99-105. doi:10.1016/0257-8972(95)02653-3.
- Lin, Jianliang, John J. Moore, William D. Sproul, Brajendra Mishra, et Zhili Wu. 2009. « Modulated pulse power sputtered chromium coatings ». *Thin Solid Films* 518 (5): 1566-1570. doi:10.1016/j.tsf.2009.09.118.
- Lin, Jianliang, John J. Moore, William D. Sproul, Brajendra Mishra, Zhili Wu, et Jun Wang. 2010. « The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 204 (14): 2230-2239. doi:10.1016/j.surfcoat.2009.12.013.
- Lundin, Daniel, Nils Brenning, Daniel Jädernäs, Petter Larsson, Erik Wallin, Martina Lattemann, Michael A. Raadu, et Ulf Helmersson. 2009. « Transition between the Discharge Regimes of High Power Impulse Magnetron Sputtering and Conventional Direct Current Magnetron Sputtering ». *Plasma Sources Science and Technology* 18 (4): 045008. doi:10.1088/0963-0252/18/4/045008.
- M. Bielewski. « REPLACING CADMIUM AND CHROMIUM ». <http://ftp.rta.nato.int/public/PubFullText/RTO/AG/RTO-AG-AVT-140///AG-AVT-140-23.pdf>.
- Mišina, Martin, Leonid R. Shaginyan, Marijan Maček, et Peter Panjan. 2001. « Energy resolved ion mass spectroscopy of the plasma during reactive magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 142-144: 348-354. doi:10.1016/S0257-8972(01)01071-4.
- Möller, W., W. Eckstein, et J.P. Biersack. 1988. « Tridyn-binary collision simulation of atomic collisions and dynamic composition changes in solids ». *Computer Physics Communications* 51 (3): 355-368. doi:10.1016/0010-4655(88)90148-8.
- Patten, J. W., et E. D. McClanahan. 1972. « Effect of substrate bias and deposition temperature on the properties of thick sputtered chromium deposits ». *Journal of Applied Physics* 43 (11): 4811-4813. doi:10.1063/1.1661020.

- Patten, J.W. 1979. « The influence of surface topography and angle of adatom incidence on growth structure in sputtered chromium ». *Thin Solid Films* 63 (1): 121-129. doi:10.1016/0040-6090(79)90112-3.
- Poolcharuansin, P., et J. W. Bradley. 2010. « Short- and Long-Term Plasma Phenomena in a HiPIMS Discharge ». *Plasma Sources Science and Technology* 19 (2): 025010. doi:10.1088/0963-0252/19/2/025010.
- Rossnagel, S. M. 1988. « Gas density reduction effects in magnetrons ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6 (1): 19-24. doi:10.1116/1.574988.
- Sené, G., D. Bouchier, S. Ilias, M.A. Djouadi, J. Pascallon, V. Stambouli, P. Möller, et G. Hug. 1996. « Correlation between microstructure and collisional effects in cubic boron nitride synthetized using IBAD ». *Diamond and Related Materials* 5 (3-5): 530-534. doi:10.1016/0925-9635(96)80073-2.
- Sigmund, Peter. 1980. « Sputtering of single and multiple component materials ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 17 (1): 396-399. doi:10.1116/1.570399.
- Silman H. et al. 1979. « Protective and decorative coatings for metals: by H. Silman, G. Isserlis and A.F. Averill; published by Finishing Publications Ltd., Teddington, England, 1978; pp. xix + 584; price £ 38.75; ISBN 0 904477 03 7 ». *Surface Technology* 8 (5): 451-452. doi:10.1016/0376-4583(79)90009-8.
- Thompson, M.W. 1981. « Physical mechanisms of sputtering ». *Physics Reports* 69 (4): 335-371. doi:10.1016/0370-1573(81)90106-X.
- Tyler, J.M. 1995. « Automotive applications for chromium ». *Metal Finishing* 93 (10): 11-14. doi:10.1016/0026-0576(96)80425-9.
- Vetushka, Alena, et Arutiun P. Ehasarian. 2008. « Plasma Dynamic in Chromium and Titanium HIPIMS Discharges ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (1): 015204. doi:10.1088/0022-3727/41/1/015204.
- Wang, Sea-Fue, Hsui-Chi Lin, Hui-Yun Bor, Yi-Lung Tsai, et Chao-Nan Wei. 2011. « Characterization of chromium thin films by sputter deposition ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (41): 10110-10114. doi:10.1016/j.jallcom.2011.08.052.

Chapitre 3.

Synthèse du Nitrure de Chrome

3.1 Généralités sur le système Cr-N	116
3.2 Etude du plasma par spectrométrie de masse	119
3.2.1 Influence de la pression	120
3.2.2 Influence du flux d'azote introduit dans la décharge	121
3.2.3 Résolution temporelle précise	125
3.2.4 Influence de l'intensité du courant instantané	128
3.3 Synthèse de films minces de nitrure de chrome	129
3.3.1 Dépôt de CrN par dcMS: influence du flux d'azote	129
3.3.1.1 Caractérisation de la décharge	129
3.3.1.2 Evolution de la cristallinité et de la morphologie des films	131
3.3.1.3 Evolution de la composition chimique	134
3.3.2 Dépôt de CrN par HiPIMS : effet de l'intensité du courant	134
3.3.3 Dépôt de CrN: Etude des contraintes résiduelles	140
3.3.3.1 Etude des contraintes résiduelles du CrN	140
3.3.3.2 Effet de la pression et de la distance	143
3.3.3.3 Etude des contraintes résiduelles de la couche d'accroche	144
3.3.3.4 Conclusion	145
3.3.4 Dépôt de CrN par HiPIMS en conditions « optimales »	146
3.3.5 Influence de la polarisation du substrat en HiPIMS	148
3.4 Essais technologiques (Mécachrome)	150
3.4.1 Effet du flux d'azote introduit dans la décharge	151
3.4.1.1 Caractérisation de la décharge	151
3.4.1.2 Morphologie des films	151
3.4.1.3 Structure cristallographique	152
3.4.1.4 Composition chimique	155
3.5 Tests d'oxydation	158
3.6 Conclusion	163

3.1 Généralités sur le système Cr-N

Depuis de nombreuses années, les nitrures à base de métaux de transition ont largement été étudiés puis utilisés, principalement pour leurs propriétés mécaniques (Sundgren 1985; Holleck 1986). Tout d'abord, le TiN pour sa dureté plus importante que celle du CrN ainsi que sa couleur dorée facilement reconnaissable, a suscité un fort intérêt. Puis, le CrN s'est avéré être particulièrement intéressant de par sa résistance à l'usure ainsi qu'à la corrosion (Leyland 1993), sa charge critique plus importante (Sun 2011) et sa stabilité à haute température. Contrairement au TiN, qui peut perdre rapidement ses atouts, le CrN est capable de tenir jusqu'à 800°C sans être altéré. Sont apparus ensuite des matériaux plus exotiques tels que le ZrN, BN, NbN, MoN et bien d'autres encore (Lévy *et al.* 1999). Néanmoins, les ressources mondiales en titane et chrome sont plus importantes ce qui rend ces matériaux meilleur marché. Ils sont donc plus intéressants industriellement d'autant qu'il est possible de les rendre plus compétitifs en optimisant leurs propriétés et leur procédé d'élaboration. Si maintenant nous comparons le titane et le chrome, il s'avère que ce dernier a un avantage économique non négligeable pour les industriels. En effet, le chrome possède un rendement de pulvérisation (donc une vitesse de dépôt) deux à quatre fois plus important que celui du titane.

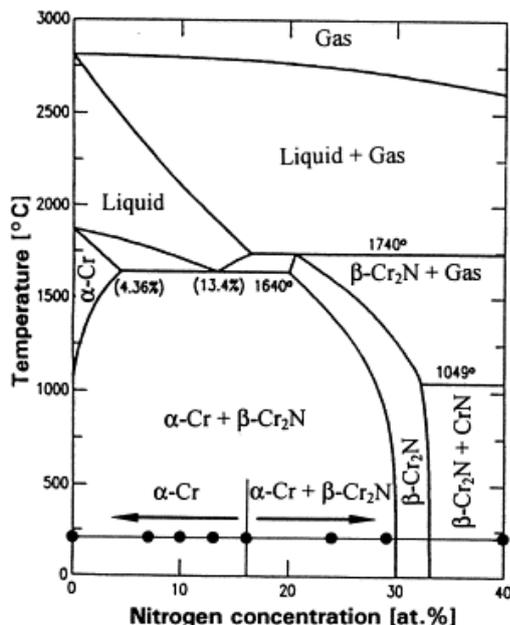


Figure 1, Diagramme de phase d'équilibre thermodynamique du système Cr-N (A.E. McHale 1994)

Le diagramme de phase du système binaire Cr-N du nitrure de chrome est représenté sur la Figure 1. Il existe deux phases de nitrure de chrome stables thermodynamiquement.

La première, le Cr₂N est de type hexagonal. Son principal avantage est qu'elle possède une dureté plus élevée, qui lui est conférée par des liaisons covalentes plus nombreuses (Sanjinés 1998), des contraintes internes plus importantes et une taille de grain inférieure. La deuxième phase (CrN), plus couramment employée, contient autant de chrome que d'azote et cristallise selon une structure cubique faces centrées. Elle possède une adhérence et une résistance à l'oxydation supérieure à celle du Cr₂N (Kacsich 1994).

En fonction du type d'application visée, il est possible d'ajuster les propriétés des films déposés en modifiant non seulement la stœchiométrie du nitrure de chrome mais aussi sa structure cristallographique. Cette optimisation des propriétés a permis d'utiliser les films de Cr_xN_y dans l'usinage du bois, le moulage de plastiques, le coulage de métaux (Beer1999;Schulz1991;Rebolé2004). Ici, les propriétés recherchées sont la dureté et la ténacité pour les revêtements d'outils de coupe, la résistance à la stabilité chimique et thermique pour la corrosion et l'utilisation à haute température. Le faible coefficient de frottement et la stabilité thermique sont également intéressants pour recouvrir les pistons de moteurs et faire du CrN un lubrifiant solide.

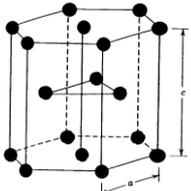
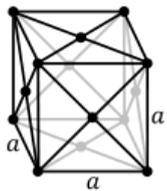
	Cr₂N Hexagonale	CrN Cubique faces centrées
Structure		
Paramètres de maille	a = 0,27 nm c = 0,44 nm	a = 0,41 nm
Densité	6,5 g.cm ⁻³	5,9 g.cm ⁻³
Contraintes	-1,5 GPa	+0,1/-2,5 GPa
Température de fusion	1500°C	1080°C
Coefficient d'exp. therm.	9,41.10 ⁻⁶ °C ⁻¹	2,3.10 ⁻⁶ °C ⁻¹ 7,5.10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Module d'Young		255 GPa
Dureté		28 GPa
Coefficient de frottement		0,3

Tableau 1, Récapitulatif des principales propriétés du Cr₂N et du CrN déposés en couche mince.

Le coefficient de frottement peut être aussi bas que 0.27, ce qui a permis une utilisation intensive des films de CrN comme revêtement pour outils de coupe, notamment dans l'usinage du bois (Djouadi 1999). Néanmoins, une des propriétés les plus étudiées a été la résistance à l'oxydation des films de CrN. Dès 1995 Milosev *et al.* montrent une dégradation du CrN en substituant les atomes d'azote par de l'oxygène (Milošev1995). A 600°C, l'épaisseur d'oxyde créé est divisée par quatre par rapport aux films de TiN et de ZrN (Milošev1997). Des chercheurs se sont donc intéressés à l'étude de la cinétique d'oxydation par une modélisation de la diffusion des espèces lors de l'oxydation de CrN déposé sur substrat d'acier (Lee2001). Goulart *et al.* ont montré que la formation d'une

couche de Cr_2O_3 en surface permet de limiter la diffusion de l'oxygène et de l'azote, protégeant ainsi la couche de CrN^(Goulart-Santos2008). De plus, ils ont constaté une dégradation plus importante pour les dépôts obtenus par pulvérisation car ces derniers avaient une structure colonnaires avec des vides entre les colonnes. Enfin, Mayrhofer *et al.* ont mené une étude de l'oxydation du CrN à haute température (1500°C) et sous atmosphère inerte^(Mayrhofer2007). Ils ont montré que la perte d'azote est progressive et qu'il y a une transformation du nitrure de chrome cubique en chrome via une phase de Cr_2N .

Plus récemment, l'HiPIMS a permis de révéler de nouvelles potentialités dans le dépôt de nitrure de chrome. Ehiasarian *et al.* ont été les premiers à appliquer cette technique sur ce matériau^(Ehiasarian 2003). Ils y trouvent que les propriétés mécaniques peuvent être améliorées de façon significative par rapport à la pulvérisation magnétron classique ou l'évaporation par arc cathodique. Ils montrent que les films de CrN ont une densité plus importante et sont dépourvus de vide ou de « droplets », ce qui permet d'améliorer significativement leur résistance à l'oxydation. Ils trouvent aussi que le coefficient de frottement est comparable voire supérieur sur une plus longue distance tandis que sans polarisation, la dureté est en HiPIMS supérieure ($\text{HK}_{0.025}=2800$)^(Ehiasarian 2004). Plus tard, Greczynski *et al.* se sont concentrés sur l'étude de la microstructure du CrN avec la génération d'un plasma par HiPIMS et une largeur d'impulsion de 200 μs ^(Greczynski 2010). Couplé à un second papier analysant le plasma réactif^(Greczynski 2010), les paramètres tels que le rapport cyclique ou encore le taux d'azote y sont étudiés. D'après ces auteurs, la morphologie et la microstructure sont modifiées par les paramètres d'impulsion et trouvent une bonne corrélation entre les analyses du plasma et de la composition des films déposés.

Le nitrure de chrome est un système binaire et a l'avantage de cristalliser selon une structure relativement simple (cubique faces centrées). Il constitue donc un matériau de choix pour la compréhension des mécanismes de croissance des films de CrN par pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS). Par la suite, nous nous efforcerons de relier les conditions de croissance analysées par spectrométrie de masse avec la structure des films, leur composition ainsi que leur résistance à l'oxydation.

3.2 Etude du plasma par spectrométrie de masse

Dans un premier temps et comme pour l'étude du chrome, nous avons souhaité analyser le plasma pour tenter de comprendre l'effet des conditions expérimentales sur les films de nitrures synthétisés. Sur la Figure 2, un spectre résolu en masse permet de distinguer les différentes espèces présentes lors d'une décharge réactive en HiPIMS pour 30 % d'azote introduit dans le mélange gazeux et une pression de 1,07 Pa. Il est à noter que l'introduction d'azote engendre des instabilités du plasma qui nous ont contraints à travailler à plus haute pression (1,07 Pa) qu'en argon pur (0,67 Pa).

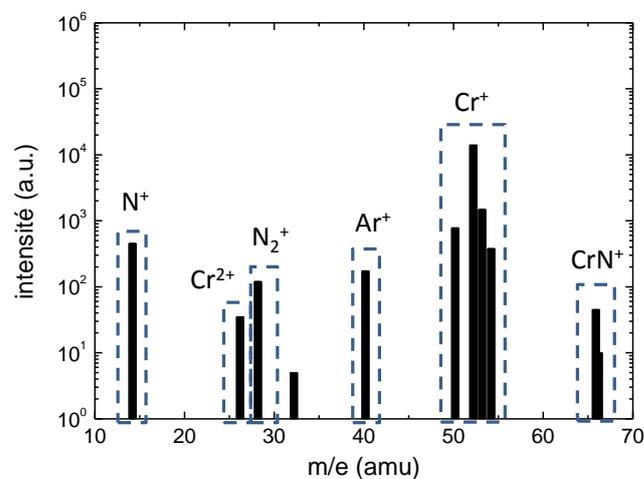


Figure 2, Spectre résolu en masse d'une décharge réactive en HiPIMS (150 W, 1,07 Pa).

Nous y voyons que les ions métalliques simplement et doublement chargés (Cr⁺ et Cr²⁺) sont majoritaires. Les ions gazeux sont, par ordre d'importance, l'azote (N⁺), l'argon (Ar⁺), les molécules de diazote ionisées (N₂⁺), mais l'HiPIMS permet également de créer des ions de nitrure de chrome (CrN⁺) en nombre important. La simple présence de ces derniers ainsi que celle des atomes d'azote dissociés met en évidence les énergies mises en jeu par ce type de procédé.

Par la suite, nous étudierons toutes ces espèces en fonction des paramètres expérimentaux tels que la pression, le flux d'azote, le procédé utilisé (dcMS, HiPIMS) mais aussi l'intensité du courant instantané développée par la décharge HiPIMS. Enfin, grâce à des acquisitions résolues en temps, nous essaierons de savoir à quel moment de la décharge et dans quelle région ces différentes espèces ioniques sont créées.

3.2.1 Influence de la pression

La Figure 3 représente les fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ et Ar^+ acquises en HiPIMS et en mode réactif. Les conditions sont fixées à 150 W et 30% d'azote, les paramètres d'impulsion étant ceux que nous avons établis dans le premier chapitre (30 μs et 1 kHz).

En faisant varier la pression de 1,07 à 2,67 Pa, nous pouvons constater un comportement similaire à celui du mode métallique : les fonctions de distribution des ions Ar^+ et Cr^+ sont principalement constituées de deux populations.

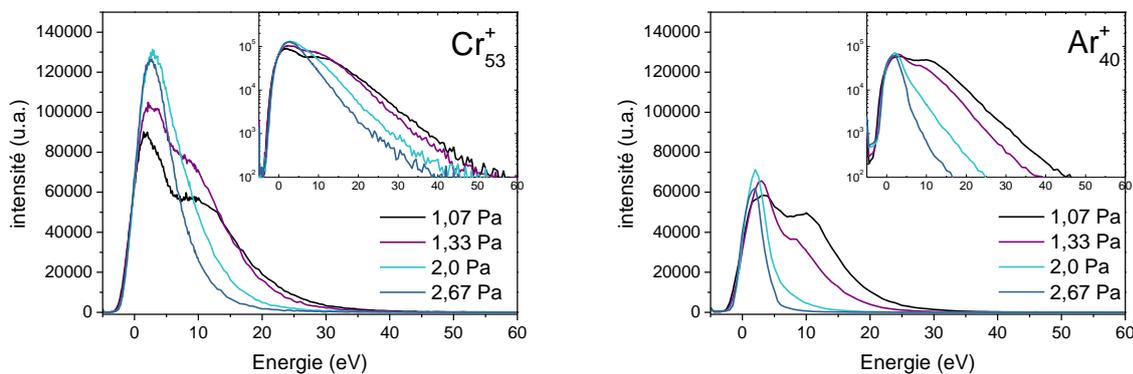


Figure 3, Fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ et Ar^+ en HiPIMS et en fonction de la pression de travail (30 % N_2 , 150 W, 30 μs et 1 kHz).

Celle de basse énergie est centrée autour de 2,3 eV correspondant aux espèces créées au sein du plasma alors que la population de haute énergie est « centrée » autour de 10 eV, avec une queue de distribution pouvant atteindre 50 eV. Il faut noter que les queues de distribution du chrome sont plus larges en mode métallique qu'en réactif, les ions Cr^+ ont perdu une part importante d'ions de haute énergie par rapport au mode métallique. Ceci vient du fait que la pression de travail est plus élevée qu'en mode métallique.

La distribution des ions d'argon Ar^+ montre aussi une population intermédiaire, discernable à 7,2 eV et dont l'origine sera explicitée ultérieurement. Le nombre d'ions métalliques n'évolue presque pas mais du fait de l'augmentation du nombre de collisions, la population énergétique diminue et celle de faible énergie augmente. L'énergie d'ionisation de l'argon est de 15,8 eV alors que celle du chrome n'est que de 6,8 eV, il est donc normal que lorsque la pression augmente et que les espèces sont thermalisées, perdant ainsi leur énergie, la probabilité d'avoir des espèces d'argon énergétiques est moindre que des espèces de chrome. L'effet de la pression se fait donc

ressentir plus particulièrement sur les ions d'argon qui voient leur population chuter constamment avec l'augmentation de la pression 1,07 à 2,67 Pa.

Partant de ces résultats, nous nous sommes placés à la pression la plus faible possible, à savoir 1 Pa, de façon à obtenir des conditions stables et reproductibles en mode réactif quelle que soit les autres paramètres expérimentaux étudiés.

3.2.2 Influence du flux d'azote introduit dans la décharge

A priori, les espèces ioniques présentes en mode réactif sont censées se comporter différemment en fonction de leur provenance. Les ions métalliques Cr^+ et Cr^{2+} arrivent forcément de la cible et leur distribution est donc composée de deux populations. Celle de haute énergie est majoritaire pour les Cr^{2+} , tandis que celle basse énergie dominant les Cr^+ puisque leur énergie d'ionisation est plus faible, ils peuvent donc être créés dans le plasma. Les ions CrN^+ ont une faible probabilité d'être créés en phase gazeuse, ils viennent donc de la cible comme les ions d'azote qui après s'être adsorbés à la surface sont dissociés. En revanche, les ions N_2^+ sont supposés se comporter comme les ions d'argon et contenir une part d'ions énergétiques moins importante par rapport aux ions faiblement énergétiques.

3.2.2.1 Etude en HiPIMS

Sur la figure 4, les fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ ont été obtenues par HiPIMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge. Dans cette étude, la puissance moyenne est de 150 W et la pression de travail est de 1 Pa. Cette figure nous permet de faire les constatations suivantes :

- D'un point de vue général et hormis les ions Cr^+ , le nombre d'ions tend à augmenter avec l'insertion d'azote dans le mélange gazeux.
- La totalité des ions possède un pic basse énergie centré aux environs de 3 eV, excepté les ions de chrome pour lesquels ce maximum est centré sur 2 eV.
- Il n'y a que les ions Cr^+ qui ont une population de basse énergie plus importante que celle de haute énergie. Par contre, le nombre d'ions énergétiques est très important pour tous les ions.
- Nous constatons que les fonctions de distribution en énergie des espèces N_2^+ et N^+ sont différentes de celles des Ar^+ . En effet, elles contiennent une part d'ions fortement énergétiques plus importante que celle des ions Ar^+ .

La diminution du flux d'ions métalliques Cr^+ s'explique par un taux de pulvérisation de la cible moins important lorsqu'elle est nitrurée (« poisoned mode »). Ceci est confirmé par la présence d'ions CrN^+ au sein du plasma dont le nombre augmente avec le taux d'azote et donc la nitruration. Si le nombre d'ions Cr^+ est moins important, il n'en est rien pour les ions Cr^{2+} qui eux, augmentent avec le pourcentage d'azote introduit, car comme nous le verrons, l'énergie du plasma croît avec ce dernier.

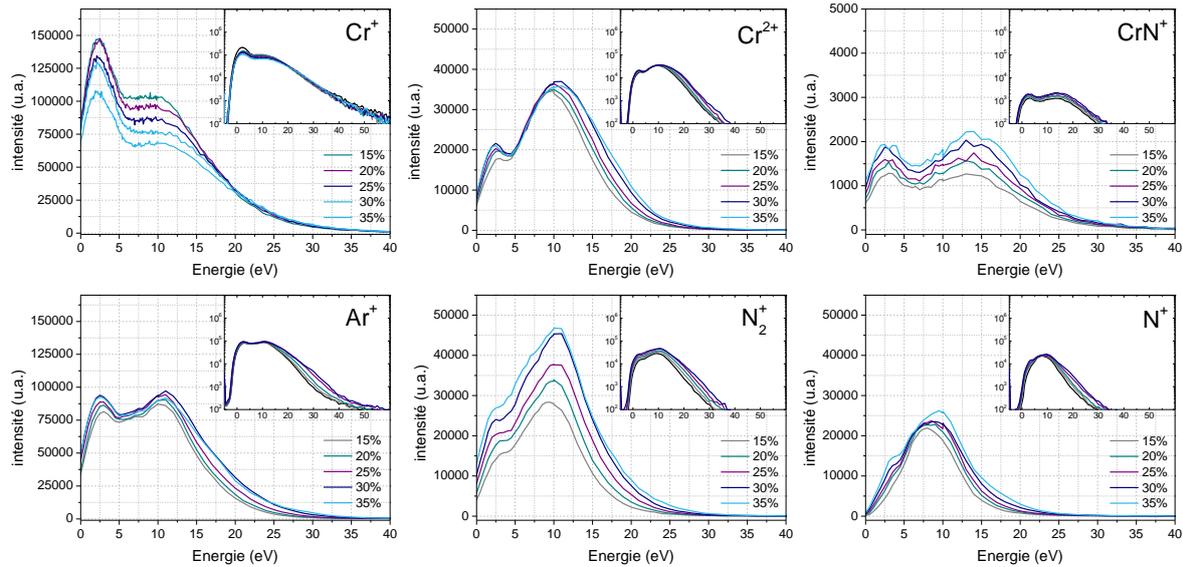


Figure 4, Fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ , Cr^{2+} , CrN^+ , Ar^+ , N_2^+ et N^+ en HiPIMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

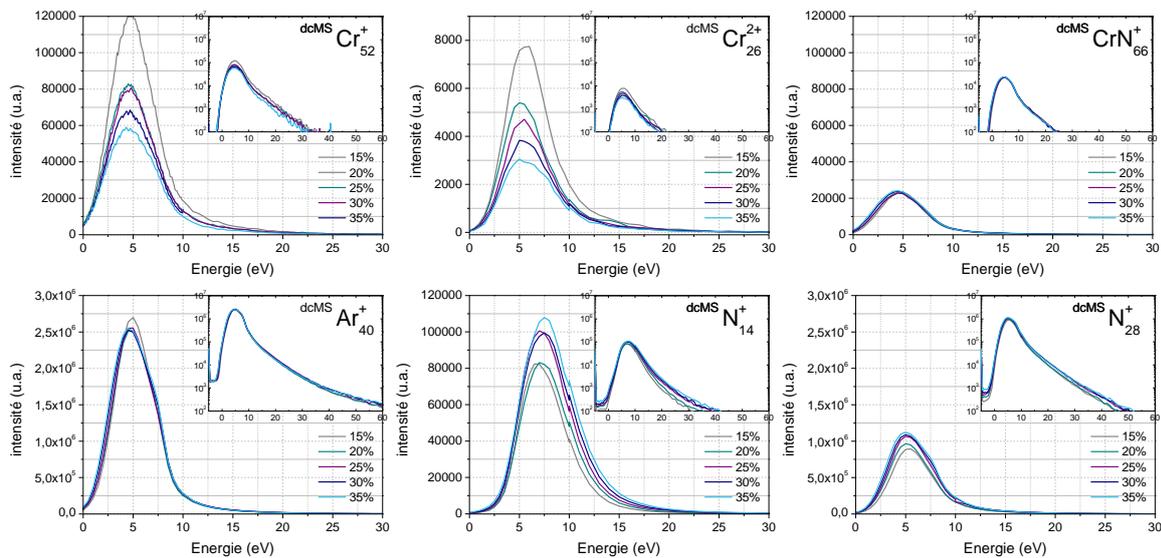


Figure 5, Fonctions de distribution en énergie des ions Cr^+ , Cr^{2+} , CrN^+ , Ar^+ , N_2^+ et N^+ en dcMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge (150 W et 1 Pa, les inserts possèdent les mêmes échelles que l'étude faite en HiPIMS pour une meilleure comparaison).

Dans ce qui suit, nous allons tâcher de donner quelques interprétations de ces résultats de spectrométrie de masse en fonction du taux d'azote, en les comparant avec les distributions des ions créés lors d'une décharge continue.

3.2.2.2 Etude en pulvérisation magnétron classique (dcMS)

En dcMS, les distributions en énergie paraissent complètement différentes car à première vue (Figure 5), elles ne sont composées que d'une population centrée sur 4/5 eV. Les flux ioniques Cr^+ , Cr^{2+} et Ar^+ diminuent avec l'introduction d'azote tandis que les ions N^+ et N_2^+ et CrN^+ augmentent. Les valeurs approximatives de la position du pic des distributions et de l'énergie maximale des ions sont placées dans le Tableau 2. Nous pouvons en tirer les conclusions suivantes.

Contrairement aux ions métalliques, les ions du gaz ont leur pic de basse énergie qui évolue avec l'introduction d'azote. La valeur de ce potentiel varie en fonction de la masse des éléments. Plus l'élément est lourd plus le potentiel est faible. Nous observons donc des comportements opposés entre les procédés dcMS et HiPIMS. En effet, les ions du gaz ont une énergie maximale plus grande que les ions métalliques en dcMS et inversement pour l'HiPIMS.

D'un point de vue général, le nombre d'ions créés en dcMS est important et des queues de distributions de l'ordre de 50 à 60 eV ont pu être mesurées. De plus des ions Cr^{2+} et CrN^+ sont présents, ceci tend à confirmer que dans ces conditions expérimentales (magnétron déséquilibré et faible distance inter-électrodes) le taux d'ionisation et donc le rapport ions/neutres soient importants. Une étude menée par C. Duquenne dans le cas de l'AlN pulvérisé par dcMS, a permis de relever des rapports ions sur neutres supérieurs à 3 dans de telles conditions^(Duquenne 2008).

<i>Valeurs approximatives</i>		N^+	Cr^{2+}	N_2^+	Ar^+	Cr^+	CrN^+
HiPIMS	Position pic (eV)	3,9	2,8/2,5	2,7/3,8	2,5/3	2,3	2,9
	Energie maximale (eV)	30	35	35	50	60	30
dcMS	Position pic (eV)	7/7,5	5,5	5,5/5	4,9/4,6	4,7	4,7/4,5
	Energie maximale (eV)	40	20	50	60	30	25

Tableau 2, Valeurs approximatives de la position du pic de basse énergie et de l'énergie maximale des ions relevées à partir des fonctions de distribution en énergie en HiPIMS et en dcMS (triés en fonction du rapport m/e).

En dcMS, les ions sont créés continuellement. Les ions de haute et basse énergie sont créés à chaque instant et sont constamment en interaction entre eux. C'est donc pour cette raison que les distributions s'homogénéisent et ne forment plus qu'une seule contribution. Alors qu'en HiPIMS, les paramètres du plasma (température électronique, potentiel plasma) évoluent dans le temps et les espèces sont créées à des instants différents de la décharge. Nous pouvons ainsi voir apparaître les différentes contributions ioniques car elles n'interagissent pas forcément entre elles comme nous allons le démontrer dans le paragraphe suivant.

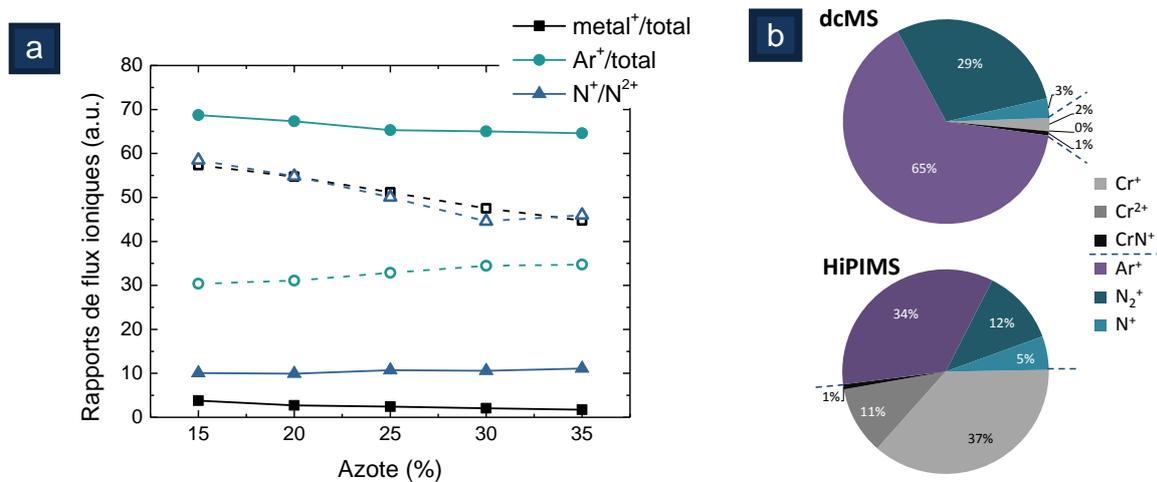


Figure 6, Evolution des rapports d'espèces ioniques en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge (a) et répartition des espèces à 30% d'azote (b) en dcMS et en HiPIMS.

Maintenant que nous avons fait ces constats qualitatifs, qu'en est-il quantitativement ? Nous allons donc estimer des taux des différentes espèces en fonction du taux d'azote en dcMS et en HiPIMS. En intégrant les fonctions de distribution en énergie, nous avons calculé les rapports de flux présentés sur la Figure 6.

Nous constatons qu'en dcMS, le plasma est majoritairement dominé par des ions gazeux (Ar⁺ et N₂⁺) car ils représentent 71 à 72 %, contre 12 à 20 % en HiPIMS. Le taux de dissociation (N⁺/N₂⁺) y est faible par rapport à l'HiPIMS il varie de 2 à 3 % en dcMS et de 46 à 58 % en HiPIMS. A contrario, en HiPIMS, même si l'effet est estompé à mesure que l'azote est introduit dans la décharge, les espèces ioniques les plus présentes sont les ions métalliques (Cr⁺ et Cr²⁺, 44 à 57 % contre 2 à 4 % en dcMS). La dissociation des molécules de diazote est plus importante car le plasma est plus énergétique, les énergies mises en jeu sont plus importantes. En comparant les FDEI précédentes, il apparaît que la diminution du taux de dissociation provient d'une plus faible augmentation des ions

N^+ par rapport aux N_2^+ . Nous pouvons expliquer cela par une adsorption plus importante au niveau de la cible des ions d'azote. Ils sont certainement ensuite éjectés sous forme d'atomes neutre (N) ou de molécule de CrN (ionisée ou non) ce qui réduit leur nombre et fait diminuer le taux de dissociation.

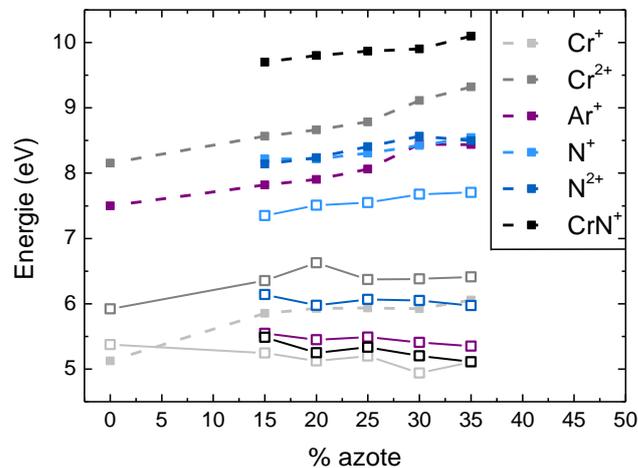


Figure 7, Evolution de l'énergie moyenne des ions en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge en dcMS (traits pleins) et en HiPIMS (traits discontinus).

Nous pouvons voir sur la Figure 7 que l'énergie moyenne des espèces est plus importante en HiPIMS. Chaque type d'ion possède une énergie moyenne d'environ 1 à 3 eV plus élevée. Mis à part les ions CrN^+ , les espèces venant de la cible présentent une augmentation de leur énergie avec le taux d'azote moins importante que celles qui viennent du plasma. L'énergie moyenne des ions CrN^+ est très grande (10 eV) car ils sont peu nombreux et viennent directement de la cathode, la probabilité qu'ils soient créés en phase gazeuse est très faible. Les évolutions avec le pourcentage d'azote introduit dans la décharge diffèrent avec le procédé. En HiPIMS, l'énergie moyenne tend à augmenter avec la teneur en azote alors qu'en dcMS, elle stagne, voire diminue pour les ions métalliques Cr^+ (Greczynski 2010).

3.2.3 Résolution temporelle précise

Le procédé HiPIMS étant par essence un procédé discontinu, une étude des espèces de la décharge résolue en temps en fonction du pourcentage d'azote s'est imposée. De façon analogue à l'étude du chrome, nous avons fixé des conditions de dépôt en mode réactif (150 W, 1 Pa et 30% d'azote) et réalisé des acquisitions résolues en temps (Figure 8).

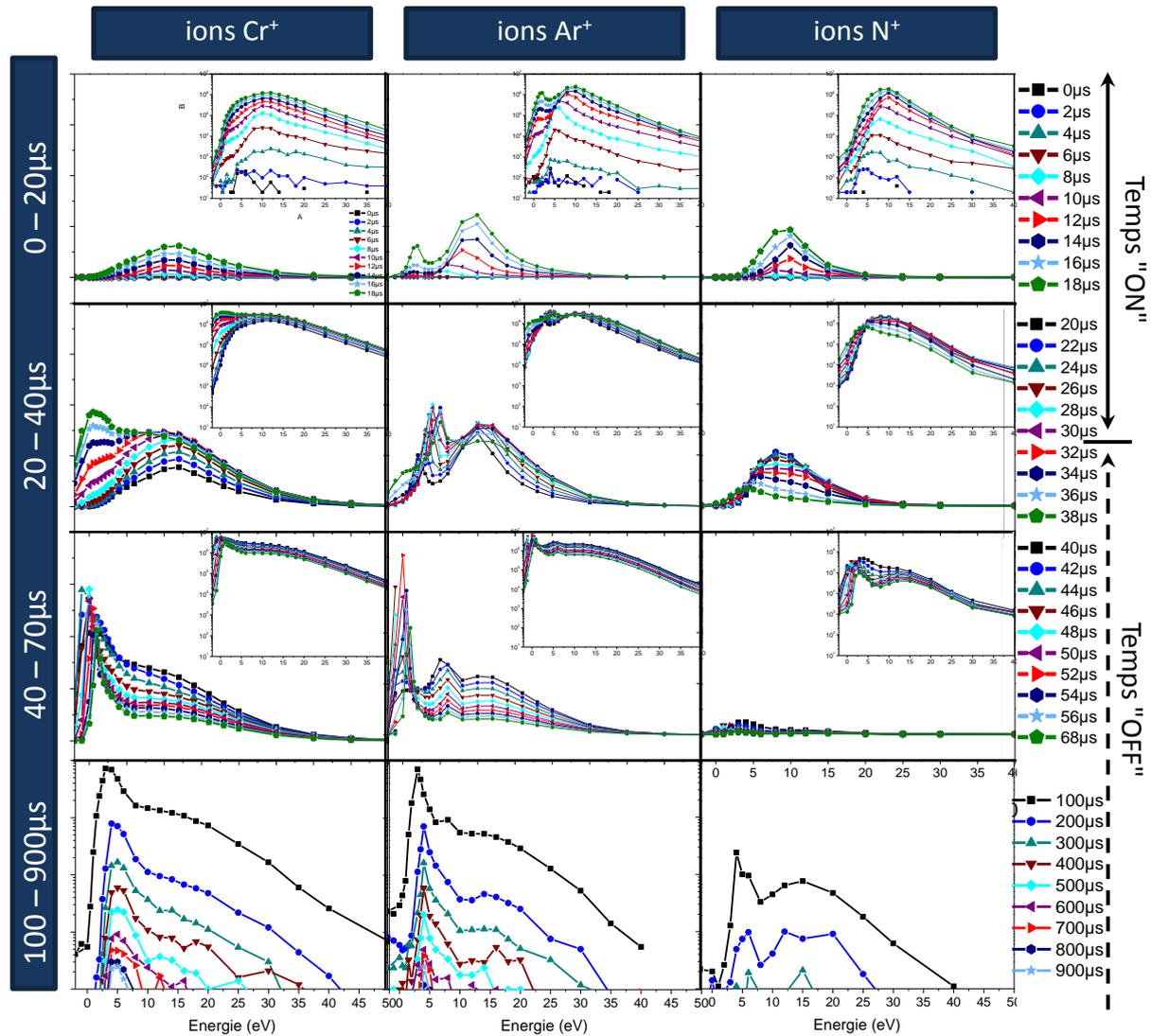


Figure 8, Fonction de distribution en énergie des ions Cr⁺, Ar⁺ et N⁺ résolues en temps (les inserts et l'intervalle de temps 100-900 µs sont en échelle semi-logarithmique).

Les ions étudiés sont cette fois les ions Cr⁺, Ar⁺, N₂⁺ et N⁺ pour une résolution en temps de 2 µs. La première et la deuxième lignes représentent le temps « ON » ainsi que les soixante-dix premières microsecondes de la post-décharge car l'impulsion est de 30 µs. La dernière ligne de graphiques est en échelle semi logarithmique de façon à mieux observer les ions du temps restant jusqu'à l'impulsion suivante (100-900 µs).

Intervalle de temps 0-100 µs :

Les ions métalliques Cr⁺ sont composés d'une population d'ions énergétiques centrée à 10-11 eV, dont la distribution est large dès les premiers instants de la décharge. Le maximum de ces ions est atteint à 32-34 µs, autrement dit à l'extinction de l'impulsion si l'on prend en compte le temps de traversée du plasma par les ions. A 30 µs, une

population de faible énergie apparait, d'abord sous la forme d'un épaulement puis d'un pic bien distinct dont le nombre d'ions est maximal à 44-48 μs . La décroissance s'effectue ensuite de façon homogène pour les deux populations.

Au début de la décharge, les ions d'argon Ar^+ , sont aussi composés d'ions énergétiques mais des ions d'énergie moindre apparaissent à 6 μs avec une énergie moyenne de 0,5 eV. Ces deux vagues d'ions sont maximales à 26 μs puis diminuent au cours du temps. Au bout de 38 μs , donc dans la post décharge, prend naissance une troisième contribution d'ions faiblement énergétiques dont la distribution est centrée autour de 0-1 eV. Leur nombre est au plus haut à 52 μs et le centre de la distribution se décale progressivement vers les hautes énergies, jusqu'à 3 eV.

Les ions d'azote dissociés (N^+) ont une durée de vie moins importante que les ions Cr^+ et Ar^+ . Ils sont créés dans la décharge et commencent à arriver dans les premiers instants mais atteignent rapidement leur maximum à 22 μs , ils sont aussi énergétiques que les Ar^+ . Leur population de basse énergie est également peu importante et s'étale de 40 à 58 μs . Leur durée de vie est encore moins grande que celle des ions d'argon car ils sont inexistantes après 100 μs .

Intervalle de temps : 100-900 μs

A partir de 100 μs , il ne reste plus que les ions Cr^+ et Ar^+ dans la post décharge. Ils sont peu énergétiques mais sont en quantité non négligeable tandis que les ions d'azote, Cr^{2+} et CrN^+ ont disparu.

Nous avons montré qu'en mode réactif, il existe bien deux types de populations d'ions d'énergie distincte et arrivant à des instants différents de la décharge. Le comportement est similaire à ce que nous avons trouvé en mode métallique. Les ions de haute énergie arrivent en premier tandis que les ions de basse énergie apparaissent dans la post-décharge. C'est d'ailleurs pour cette raison que les fonctions de distributions résolues en énergie de ces ions sont composées de deux pics distincts, contrairement à la pulvérisation classique. Les ions créés dans le plasma ou thermalisés et accélérés ensuite sous l'effet de la différence de potentiel entre le plasma et l'orifice du spectromètre de masse fluctuent en même temps que le potentiel plasma. C'est ce phénomène qui induit en partie un élargissement plus ou moins important de la distribution de la population de faible énergie. Cette contribution d'ions faiblement

énergétiques venant de la post décharge engendre une diminution globale de l'énergie moyenne des ions et donc du potentiel plasma.

3.2.4 Influence de l'intensité du courant instantané

Dans cette série d'acquisition, la puissance est fixée à 150 W. Lorsque la largeur d'impulsion diminue, la tension de la cible augmente donc nécessairement. Cette tension sensée correspondre à l'énergie transmise aux ions, ne leur est pas complètement communiquée puisque l'énergie moyenne, tout comme le nombre d'ions diminue à faible largeur d'impulsion (Figure 9). Seule une faible quantité d'ions profitent de cette énergie et devient très énergétique (> 50 eV). Une majorité des ions créés n'ont pas suffisamment d'énergie pour échapper au confinement magnétique, ils sont ré-attirés par la forte tension négative de la cible. Les flux d'ions sont donc nécessairement moins importants à faible largeur d'impulsion mais ils peuvent atteindre des valeurs d'énergie importantes.

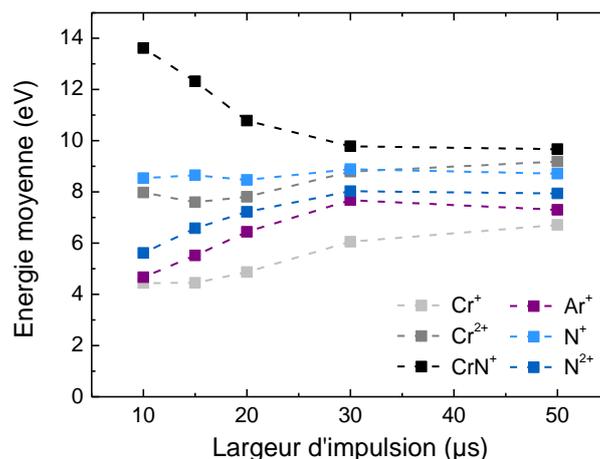


Figure 9, Energie moyenne en fonction de la largeur d'impulsion (150 W et 1 kHz).

Les flux ioniques sont tracés en fonction de la largeur d'impulsion sur la Figure 10a. Nous y voyons clairement une augmentation du nombre d'ions avec la durée de temps « ON ».

Nous pouvons constater que :

- le comportement du flux de chrome (Cr^+ et Cr^{2+}) augmente très rapidement avec la largeur d'impulsion pour ensuite se stabiliser. Comme les espèces chrome viennent nécessairement de la cible, il est normal qu'elles soient plus sensibles à la variation de la tension de cible que les espèces gazeuses.

- le taux de dissociation du diazote représenté par le rapport N^+/N_2^+ est divisé par deux lorsque la largeur d'impulsion passe de 10 à 50 μs .
- mais le nombre d'ions CrN^+ augmente de façon relativement importante par rapport aux autres ions. Il suit la même tendance que les ions d'azote moléculaire.

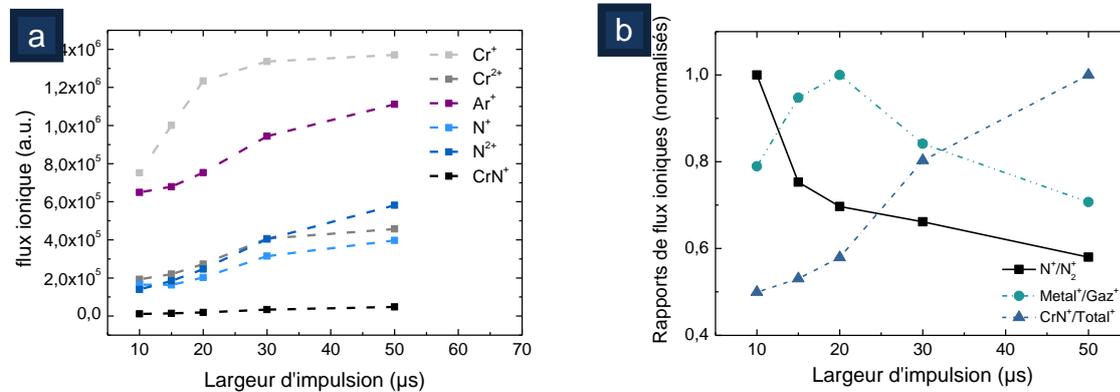


Figure 10, évolution des flux ioniques (a) et des rapports de flux correspondants (b) en fonction de la largeur d'impulsion en HiPIMS et à 30% d'azote introduit dans la décharge.

Nous verrons par la suite quelle est l'influence de ces flux d'espèces réactives sur la composition des films de CrN.

3.3 Synthèse de films minces de nitrure de chrome

3.3.1 Dépôt de CrN par dcMS: influence du flux d'azote

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, il est possible de concevoir différents matériaux à partir d'une même cible de chrome. Nous allons ici explorer les possibilités en modifiant le pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux.

3.3.1.1 Caractérisation de la décharge

Une méthode simple et bien connue pour déterminer les différents régimes de pulvérisation, consiste à fixer le courant de décharge et laisser libre la tension à mesure que l'on fait varier le pourcentage d'azote dans le mélange gazeux. La tension évolue alors en fonction de l'état de surface de la cible. En effet, le coefficient d'émission d'électrons secondaires varie avec la composition de la cible et la tension au niveau de la cathode s'adapte de façon à conserver le courant moyen constant.

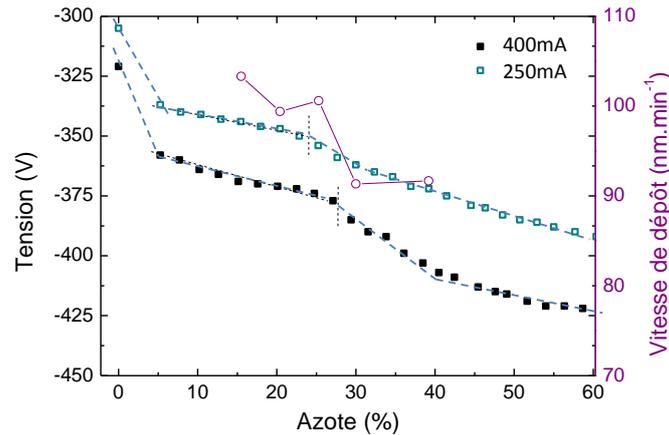


Figure 11, Evolution de la tension de décharge en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge pour un courant moyen de 250 et 400 mA et 5 mT.

Sur la Figure 11 sont tracées les caractérisations de la décharge par l'évolution de la tension de cathode, en fonction du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux à 0,67 Pa pour un courant moyen de 250 mA et de 400 mA. Les repères verticaux en pointillés sont des repères visuels, ils indiquent la fin du régime métallique. Nous nous apercevons que les régimes de pulvérisation n'apparaissent pas de façon claire et évidente comme ça peut être le cas du titane ou de l'aluminium. Ceci vient du fait que la différence d'émission d'électrons secondaires entre le chrome et le CrN est relativement faible car il est environ 10% plus faible lorsque la cible est nitrurée. Selon Mientus *et al.* (Figure 12) la tension de décharge augmente d'environ 50 V au passage métal-nitride (Mientus 1999) tandis que Depla *et al.* mesure un écart d'une vingtaine de volts (Depla 2009). Cependant, nous pouvons distinguer deux régimes principaux dans lesquels la cible est métallique (de 0 à 25% d'azote) puis nitrurée (de 35 à 60 % d'azote). Bien que la différence de tension entre ces deux régimes ne soit pas fortement marquée, en superposant la vitesse de dépôt obtenue à 250 mA à cette courbe de tension, nous pouvons confirmer cette transition car elle décroît entre 25 et 35% d' N_2 . Pour un courant de décharge supérieur (400 mA), nous voyons la zone de transition se déplacer vers les pourcentages plus élevés. La pulvérisation étant plus importante avec une puissance plus grande, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'azote introduite pour nitrurer la cible.

Cette zone de transition est particulièrement importante pour obtenir des films de nitrure de chrome stœchiométriques avec une vitesse de dépôt satisfaisante. La mise en évidence de cette zone permet de modifier et d'ajuster finement la composition des dépôts (Zhang 2008), sans saturer la décharge en azote et quelle que soit les conditions expérimentales (pression, puissance...).

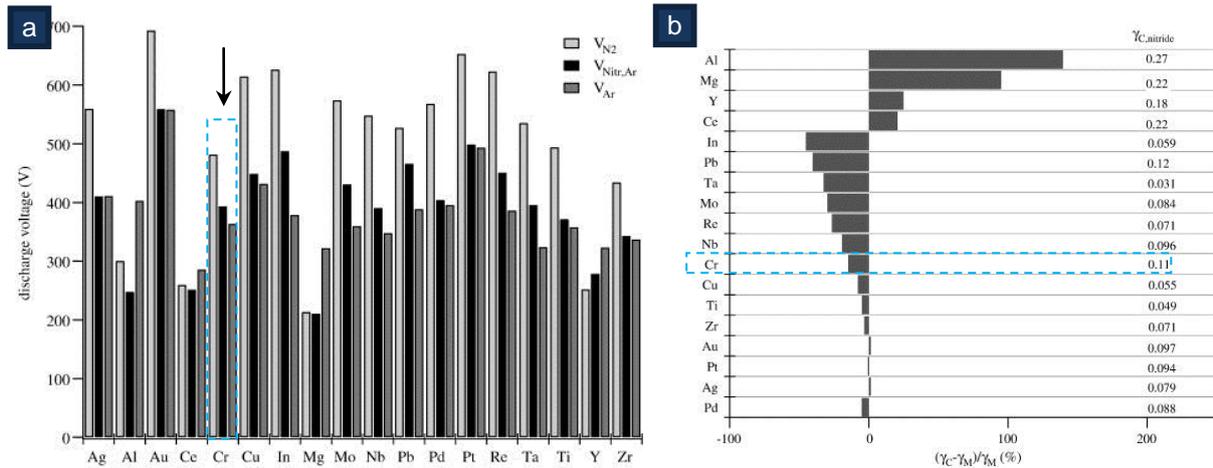


Figure 12, Variation de la tension de décharge en fonction du mode de pulvérisation (métallique, nitruré) pour différents éléments (a) et variation du coefficient d'émission d'électrons secondaires correspondant (b).

3.3.1.2 Evolution de la cristallinité et de la morphologie des films

La Figure13 présente les résultats de diffraction X obtenus pour des échantillons élaborés en dcMS à faible puissance (35 W) et un courant constant de 100 mA. Dans une décharge d'argon, nous observons un pic représentatif de l'orientation (110) du chrome mais nous pouvons remarquer que l'intensité est relativement faible. L'ajout de 10% d'azote provoque un élargissement du pic tout en diminuant son intensité. Il est probable que l'introduction de l'azote en faible proportion ait diminué la taille des grains de chrome sans pour autant former du CrN ou du Cr₂N cristallisé. Ce phénomène s'explique aussi par une augmentation des contraintes résiduelles de façon non homogène au sein des films et la formation d'un mélange de phases de CrN_x (Barata 2001; Forniés 2006). Une étude plus approfondie à faible pourcentage d'azote aurait peut-être permis d'obtenir cette phase hexagonale. Pour un taux d'azote de 30 %, le pic de chrome n'est plus visible par contre des pics correspondant à différentes orientations du CrN apparaissent. Nous avons alors les orientations (111), (200) et (311). Lorsque le taux d'azote continue d'augmenter, 38 et 43% les différentes orientations cristallographiques du CrN coexistent, leur intensité relative évolue légèrement mais l'orientation (111) semble favorisée.

Nous avons ensuite souhaité obtenir des films mieux cristallisés, possédant une orientation préférentielle car comme nous l'avons souligné en introduction, il est

possible d'améliorer de cette manière les propriétés des films déposés.

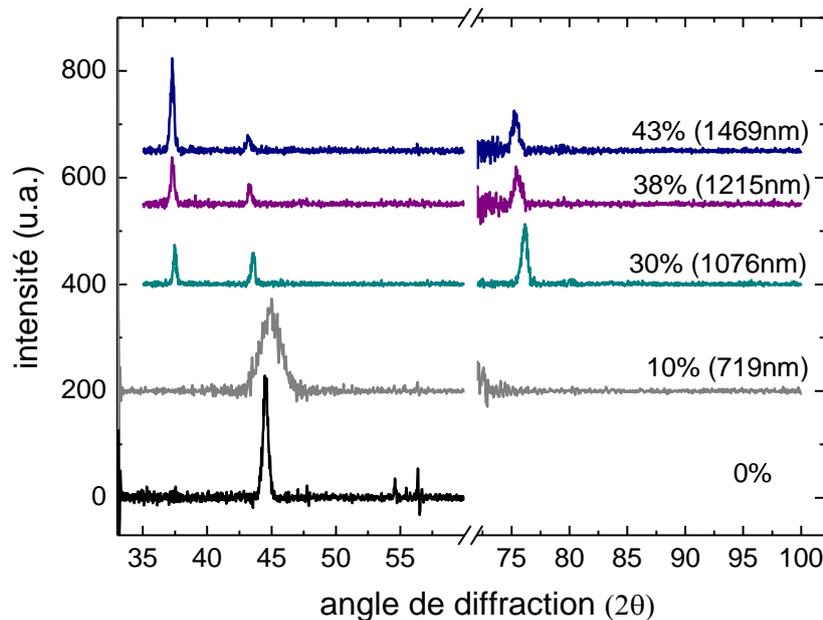


Figure13, Diagrammes de diffraction X des échantillons de CrN déposés par dcMS à différents pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux, à 100 mA et 0,4 Pa.

Pour cela, nous avons augmenté la puissance appliquée au niveau de la cathode et ajouté une couche intermédiaire de chrome pour en mesurer l'influence. Les films minces de chrome d'une dizaine de nanomètres sont déposés à partir des conditions que nous avons optimisées dans le premier chapitre et sont préférentiellement orientés selon l'orientation (110). La Figure 14 présente les analyses DRX effectués sur des films obtenus par dcMS sous bombardement ionique plus important (100 W, 250mA), mis en évidence par les mesures de spectrométrie de masse (cf §1.2.2). Ces analyses révèlent qu'entre 15 et 20% d'azote, nous obtenons un mélange de phases non clairement défini (Cr + Cr(N) + CrN). Ce n'est qu'à partir de 25% d'azote que le nitrure de chrome cubique est bien cristallisé (l'intensité du pic est importante) et orienté préférentiellement selon la direction (200). Au-delà de 40%, l'orientation (111) apparaît, la texturation et la cristallinité des films diminuent. Le décalage des pics de diffraction vers les faibles angles indique une augmentation des contraintes compressives avec l'incorporation de l'azote dans la maille cristalline. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction traduit une forte diminution de la taille des grains avec l'insertion d'azote en faible quantité (10 %). Ils grossissent ensuite jusqu'à 45 nm à 30% d'azote, puis leur taille diminue à nouveau à 40 % (Figure 14).

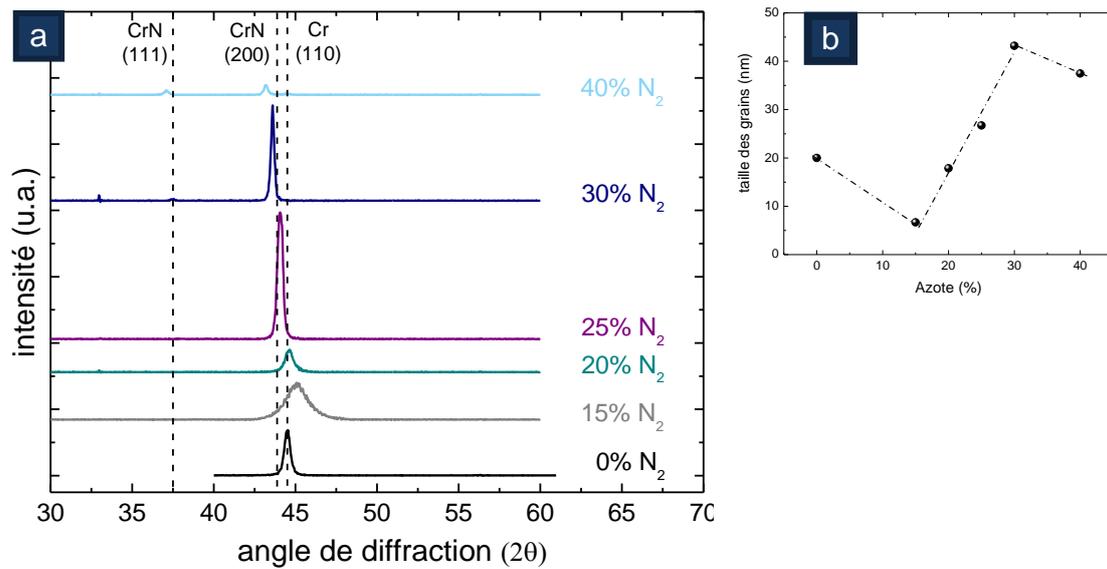


Figure 14, Diagrammes de diffraction X (a) et taille des grains (b) des échantillons de CrN déposés par dcMS à différents pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux, à 250 mA et 0,4 Pa.

Notons que contrairement à certains auteurs^(Barata 2001), nous n'observons pas non plus la présence de nitrure de chrome hexagonal. Ceci pourrait provenir de nos conditions d'élaboration mais nous y reviendrons en fin de chapitre.

Pour conclure, il apparaît ici que nos conditions expérimentales (faible distance inter électrodes, champ magnétique important) nous permettent d'établir un environnement favorable à la croissance de films ayant une orientation préférentielle selon la direction (200) pour un pourcentage d'azote donné.

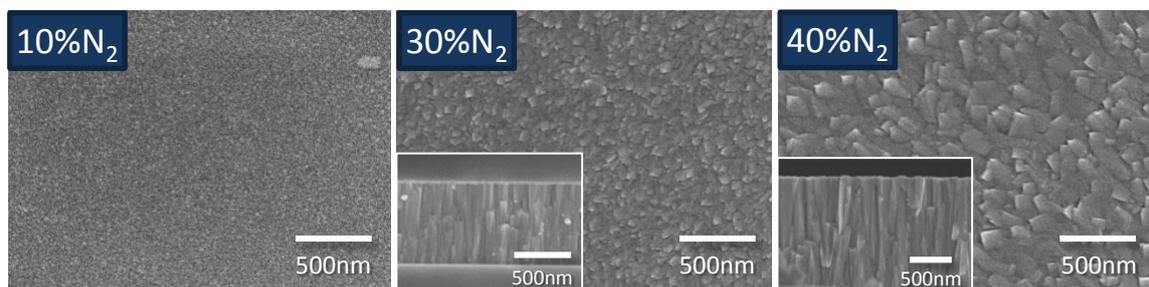


Figure 15, Image MEB de la surface des échantillons de CrN déposés à 10, 30 et 40% d'azote.

Sur une échelle supérieure, les images MEB de la surface de ces mêmes échantillons (Figure 15) indiquent une augmentation de la taille des colonnes avec l'augmentation du pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux.

Les images de la section transverse à 35 et 45 % révèlent une structure colonnaire marquée. Nous avons également quelques espaces inter-colonnaires provenant d'un type de colonnes coniques qui induit par endroit un ombrage, toutefois moins important à 35% d'azote puisque les colonnes y sont moins larges.

3.3.1.3 Evolution de la composition chimique

Nous avons mesuré par XPS les concentrations en chrome, azote, oxygène, carbone de ces films (Figure 16a). Nous nous apercevons que la concentration en chrome et en carbone (liée à la pollution de surface) est constante avec le taux d'azote (environ 30%). En revanche la teneur en azote augmente au détriment de la concentration en oxygène. Ce phénomène d'inversion de concentration traduit donc le fait que les liaisons des atomes de chrome sont d'avantage saturées par l'azote.

En faisant l'hypothèse que le chrome est principalement lié à l'azote, nous avons tracé sur la Figure 16b, l'évolution de la concentration relative en chrome et en azote en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge. Nous avons bien une augmentation de la concentration en azote au sein des films de 15 à 35 %. Le nitrure de chrome en proportions stœchiométriques est obtenu à partir de 35 % d'azote puis sa concentration semble se stabiliser. Ceci s'explique par le fait que le paramètre de maille ne permet plus l'incorporation d'azote une fois que les liaisons du chrome sont saturées.

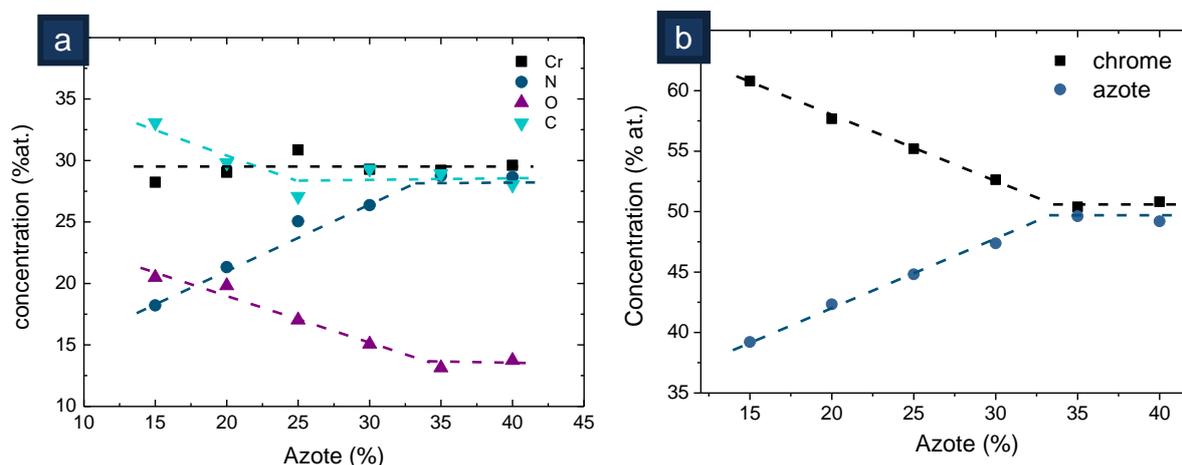


Figure 16, Concentrations atomiques « absolues » (a) et relatives en chrome et en azote (b) à partir d'analyses XPS effectuées sur les dépôts réalisés par dcMS (sans érosion ionique).

3.3.2 Dépôt de CrN par HiPIMS : effet de l'intensité du courant

Une série de dépôts réalisés en HiPIMS nous a permis d'établir un point optimum à 30 % d'azote contenu dans la décharge. Une quantité d'azote légèrement supérieure

(de 5 %) est nécessaire à la formation de CrN par rapport au dcMS. Ce phénomène est probablement lié au fait que le nombre d'ions et d'atomes métalliques éjectés de la cible, est bien plus important dans le cas de l'HiPIMS. Il faut donc plus d'azote pour obtenir un film nitruré. L'effet de l'azote dans la synthèse de CrN par HiPIMS sera explicité dans un prochain paragraphe concernant les essais technologiques.

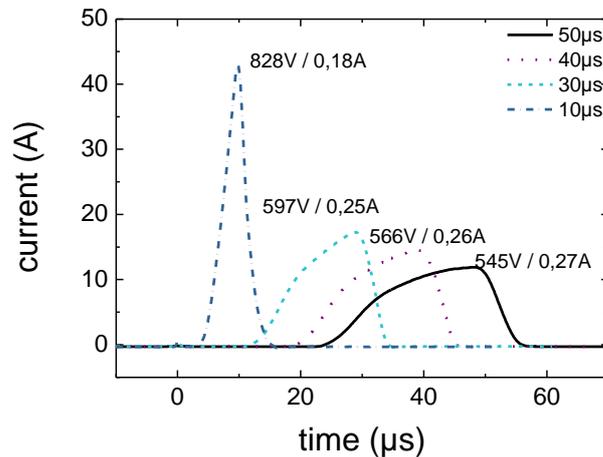


Figure 17, Evolution du courant en fonction de la largeur d'impulsion en mode réactif (150 W, 30 % N₂) pour une fréquence de répétition de 1 kHz.

Dans cette partie, la puissance et la fréquence de répétition restent fixes (150 W – 1 kHz) et nous avons évalué l'influence de la largeur d'impulsion. Sur la Figure 17 est représenté l'effet de la durée de temps « ON » sur l'intensité du courant. De 50 à 30 µs, la forme du pic de courant est semblable mais l'intensité maximale augmente de 11 à 20 ampères. A 10 µs, la puissance doit se concentrer sur un temps très court et le générateur n'a pas d'autre solution que d'augmenter fortement la tension de cathode. Le courant est donc brutalement amplifié jusqu'à 43 A.

Sur la Figure 18 sont représentés les diagrammes de diffraction X des dépôts réalisés à différentes largeurs d'impulsion. Les dépôts de nitrure de chrome ont des épaisseurs similaires permettant de les comparer (1 µm environ). Ils possèdent des orientations cristallographiques différentes. A 40 et 50 µs, nous ne pouvons pas distinguer le pic du chrome (provenant de la couche d'accroche) de celui du CrN. Les films synthétisés dans ces conditions ne sont donc pas du CrN à proprement parler.. Il s'agit donc probablement d'un mélange de phases de Cr, Cr(N) et CrN. Lorsque nous diminuons la largeur d'impulsion (40 µs), nous constatons l'apparition du pic correspondant à l'orientation (200) du nitrure de chrome qui se distingue alors du pic de diffraction provenant du chrome. Le nombre de domaine cristallisés augmente et les films sont très

texturés à 30 μs . Par contre, la réduction de la largeur d'impulsion à 20 et 10 μs , entraîne une forte diminution de la cristallinité et l'intensité du pic de l'orientation (111) devient quasiment équivalente à l'orientation (200). Les films ne sont plus texturés.

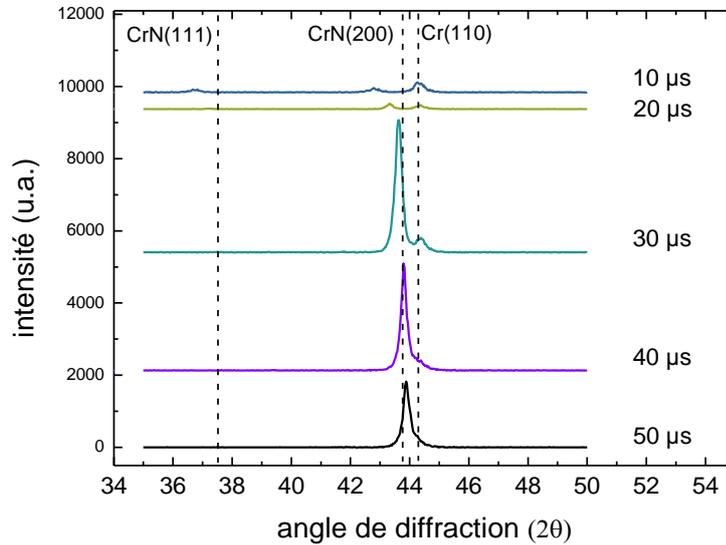


Figure 18, Diagramme de diffraction X des films de CrN réalisés à différentes largeurs d'impulsion

Globalement, nous pouvons remarquer que l'effet de la largeur d'impulsion est identique à celui de l'introduction d'azote dans la décharge (élargissement du pic de chrome, orientation préférentielle selon l'orientation (200), diminution de la cristallinité et augmentation de l'orientation (111)). De plus, les mesures de composition chimique (Figure 19) confirment cette tendance car nous observons une diminution de la teneur en azote lorsque la largeur d'impulsion augmente.

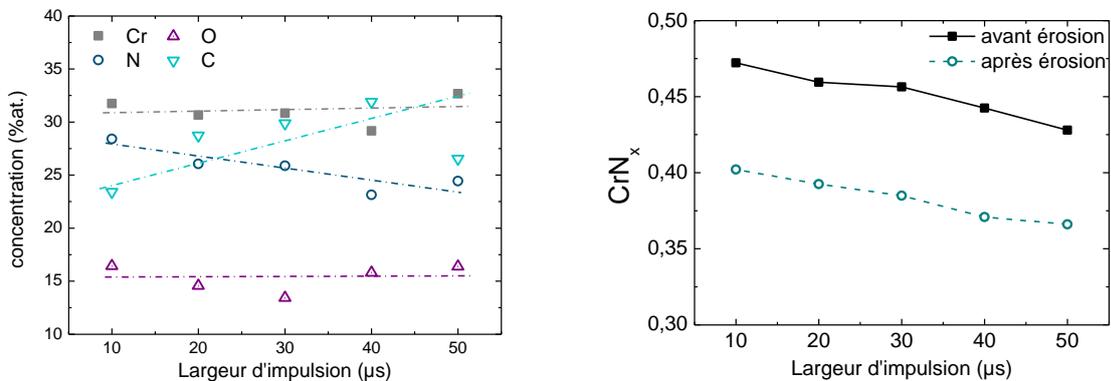


Figure 19, Composition chimique des films de CrN évaluée par XPS avant érosion ionique (a) et relative avant/après érosion ionique (b).

Nous pouvons nous poser la question sur l'origine de ce surplus de chrome dans les films, d'autant plus que ce résultat ne paraît pas cohérent avec ceux obtenus par spectrométrie de masse. En effet, pour rappel, nous avons trouvé que le nombre d'ions CrN^+ comme celui des ions d'azote (N^+ et N_2^+) augmente avec la largeur d'impulsion. Pour tenter de comprendre cette incohérence nous pouvons avancer trois arguments.

1- Les mesures de spectrométrie de masse résolues en temps montrent (Figure 8) que lors du temps « OFF » les ions d'azote disparaissent au bout de 100 μs alors que ceux de chrome perdurent jusqu'à 300 voire 400 μs . Malgré le petit nombre d'espèces de chrome concernées, il est évident qu'à partir de 100 μs nous continuons à déposer du chrome non nitruré. Notre vitesse de dépôt est d'environ $60 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ soit 1 nm/s ou 4 monocouches/s ($4\cdot 10^{-3}$ couches/impulsion). Il est donc évident que nous n'allons pas observer des empilements CrN/Cr/CrN/Cr mais plutôt un surplus de chrome dans la couche.

Maintenant, que se passe-t-il lorsque la largeur d'impulsion augmente ?

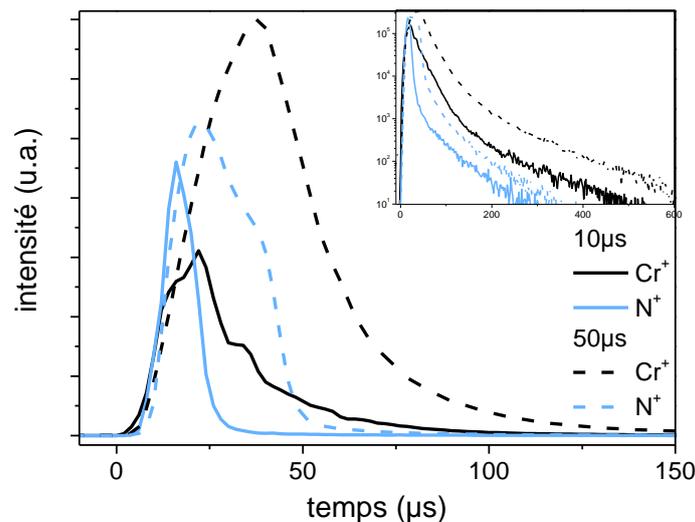


Figure 20, Evolution des ions de chrome et d'azote ayant une énergie de 10 eV pour une largeur d'impulsion de 10 et 50 μs .

La Figure 20 donne des mesures de spectrométrie de masse résolues en temps pour des ions Cr^+ et N^+ et deux largeurs d'impulsion (10 et 50 μs). Nous pouvons confirmer que pour toutes les largeurs d'impulsion, les ions d'azote disparaissent beaucoup plus rapidement que ceux de chrome. Néanmoins, la largeur d'impulsion modifie l'arrivée des espèces. Nous pouvons constater que pour une largeur d'impulsion de 10 μs , les ions d'azote et de chrome arrivent en même temps, même si ces derniers ont une durée de vie plus longue. Par contre, à 50 μs , nous observons que les ions d'azote arrivent en

premier et ceux de chrome sont retardés, surtout que le flux maximal de chrome arrive très en retard par rapport à celui de l'azote. De plus, à 50 μs , le flux d'espèces azote qui arrivent est très inférieur à celui de chrome. La nitruration est donc moins efficace, d'où la présence probable de chrome supplémentaire dans le film.

- 2- Les distributions de l'azote N^+ en énergie et en fonction de la largeur d'impulsion, montrent que lorsque cette dernière diminue les ions N^+ d'énergie supérieure à 50 eV sont beaucoup plus nombreux. Il est donc possible qu'à 10 μs nous ayons de l'implantation d'azote dans la couche en croissance et une nitruration en profondeur du chrome durant le temps « ON ».
- 3- Comme nous avons pu le remarquer en première partie, le rapport N^+/N_2^+ est plus important lorsque la largeur d'impulsion diminue, les ions N^+ étant plus énergétiques que les N_2^+ ont tendance à plus s'implanter dans le film en croissance. Si nous couplons ce résultat au fait que le nombre d'ions de chrome diminue (Figure 10a), il paraît normal que les films élaborés dans ces conditions tendent vers la stœchiométrie.

Ces résultats mettent bien en évidence la raison pour laquelle il est nécessaire, dans le cas du procédé HiPIMS, d'avoir un pourcentage d'azote dans la décharge plus important qu'en dcMS pour obtenir des films de même composition.

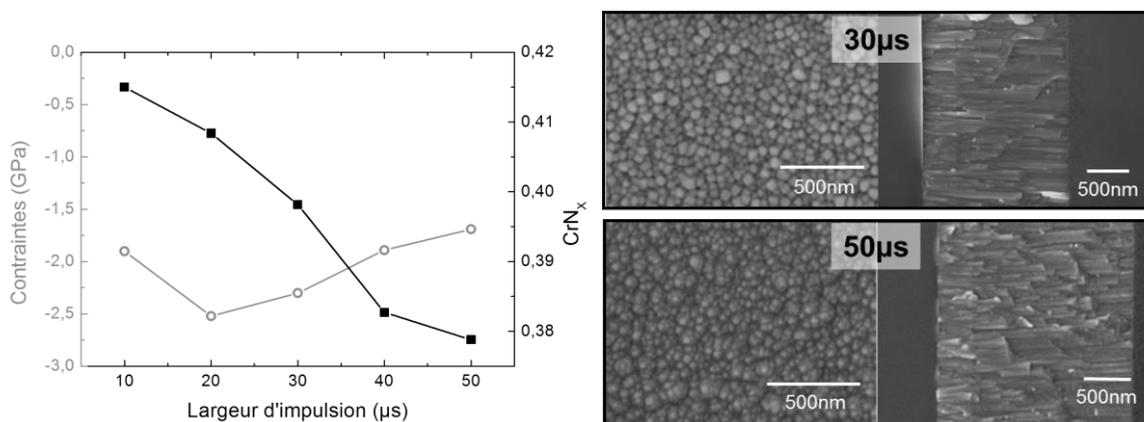


Figure 21, images MEB des échantillons de CrN réalisés à 30 et 50 μs (a) et évolution des contraintes résiduelles des films de CrN en fonction de la largeur d'impulsion (b).

Nous venons de voir l'effet de la largeur d'impulsion sur la composition du CrN mais ce paramètre n'est pas sans conséquence sur les propriétés des films. Quelle que soit la largeur d'impulsion, les films sont denses et ont une structure colonnaire mais les images MEB prises de la surface indiquent un relief plus marqué lorsque la largeur d'impulsion est plus importante (50 μs). De plus, sur les Figure 18 et 20, nous pouvons

observer un décalage continu des pics de diffraction avec la largeur d'impulsion, ce qui indique une augmentation des contraintes résiduelles au sein des films. La mesure de ces contraintes est indiquée sur Figure 21. Nous pouvons noter la présence de contraintes compressives relativement importantes et comprises entre -2,5 et -1,5 GPa. Par contre, nous pouvons observer une légère diminution de ces contraintes à 10 μs . Cette dernière s'explique par l'apparition d'une seconde orientation cristallographique (111) qui est d'égale intensité à l'orientation (200). Il n'en demeure pas moins que les films les plus cristallisés possèdent des contraintes résiduelles importantes (-2,5 GPa) qui peut s'avérer problématique pour l'adhérence de ces films.

Nous avons donc décidé d'une part de mener une étude complète sur le comportement de la contrainte en fonction de l'épaisseur et d'autre part de trouver le moyen de la réduire.

Influence du temps « ON » par unité de temps

La diminution de la largeur d'impulsion a pour conséquence directe de faire varier la tension de la cible car la puissance étant constante le courant doit beaucoup augmenter surtout à faible largeur d'impulsion. En augmentant la largeur d'impulsion de 10 à 50 μs la durée totale de pulvérisation augmente de 10 à 50 ms à une fréquence de 1 kHz. D'après les résultats précédents, la durée de pulvérisation par unité de temps influence la teneur en azote des films déposés. Une autre méthode permettant d'élucider cette question consiste à garder le temps de pulvérisation par unité de temps constant (10 $\text{ms}\cdot\text{s}^{-1}$ dans ce cas), tout en modifiant la largeur d'impulsion en adaptant la fréquence. Comme la puissance ne varie pas, la même quantité d'énergie par unité de temps est transmise à la cible.

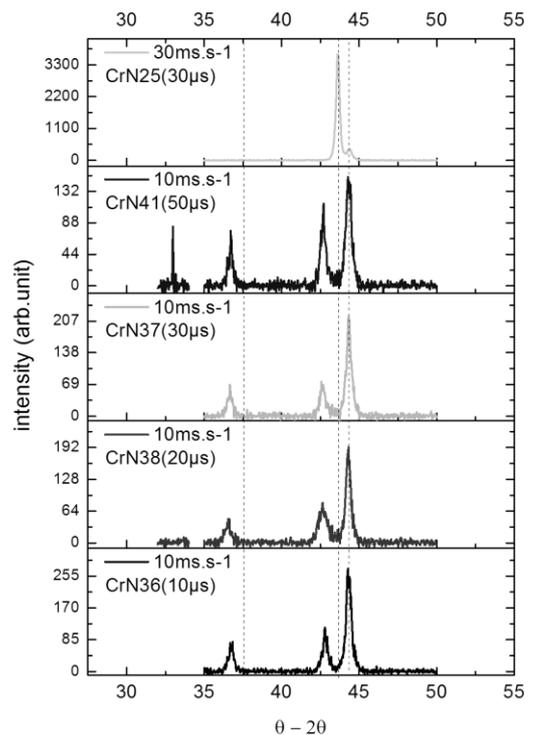


Figure 22, diagrammes de diffraction X des dépôts de CrN à puissance et durée de pulvérisation par unité de temps constantes (10 $\text{ms}\cdot\text{s}^{-1}$).

Dans cette série de dépôts dont les diagrammes de diffraction sont présentés sur la Figure 22, les films minces de CrN possèdent les mêmes orientations (111) et (200) du nitrure de chrome cubiques et ont des intensités équivalentes. Ceci prouve bien que la durée de dépôt par unité de temps régit la nitruration de la cible puisque les dépôts sont ensuite identiques pour des largeurs d'impulsion allant de 10 à 50 μs .

3.3.3 Dépôt de CrN: Etude des contraintes résiduelles

Pour ce faire, nous sommes partis des conditions suivantes : 150 W, 30 μs et 1 kHz qui permettent d'obtenir les films les mieux cristallisés. Le pourcentage d'azote est fixé à 30 % en dcMS et en HiPIMS de façon à être certain de déposer du CrN, quel que soit le procédé utilisé. Nous pourrions ainsi statuer sur l'impact du bombardement ionique en comparant les contraintes résiduelles des films déposés par chacune des deux techniques d'élaboration.

3.3.3.1 Etude des contraintes résiduelles du CrN

Sur la Figure 23a, sont représentés les profils de contraintes obtenus par les deux procédés en fonction de l'épaisseur des films. Nous pouvons remarquer que les contraintes au sein des films réalisés en dcMS sont relativement élevées et constantes entre -2 et -3 GPa. Si nous relient ces contraintes aux diagrammes de diffraction X correspondants (Figure 24a), nous nous apercevons qu'il n'y a pas de changement d'orientation préférentielle lors de la croissance. Les films minces sont constamment préférentiellement orientés selon la direction (200) du CrN.

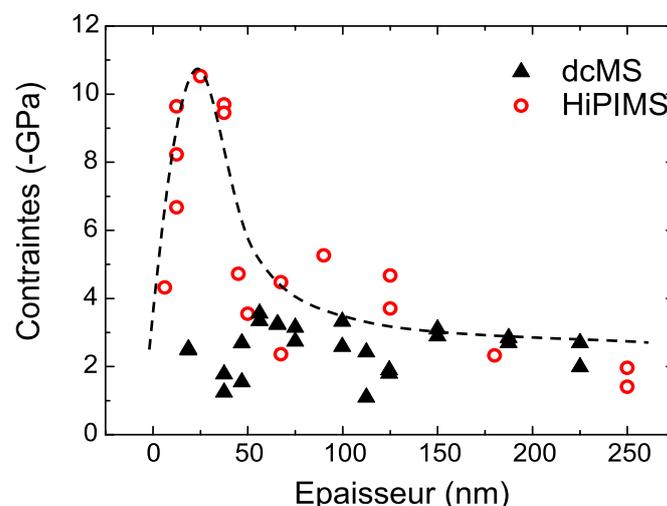


Figure 23, Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur pour les films minces de CrN déposés par dcMS et par fast-HiPIMS à 3 mT.

En revanche, en HiPIMS le comportement est différent puisque le niveau de contrainte augmente de manière importante dans les premiers instants de la croissance du film. Une fois que le pic de contrainte est atteint (environ -10 GPa), il y a une relaxation de la contrainte qui se stabilise à -2 GPa à partir de 100 nm d'épaisseur. Les analyses X de ces échantillons (Figure 24b) montrent qu'en début de croissance, nous n'avons que l'orientation (200) pour une épaisseur de 25 et 50 nm. Par contre, contrairement au dcMS, nous commençons à observer l'orientation (111) après 50 nm. A 250 nm, cette orientation devient aussi importante que l'orientation (200).

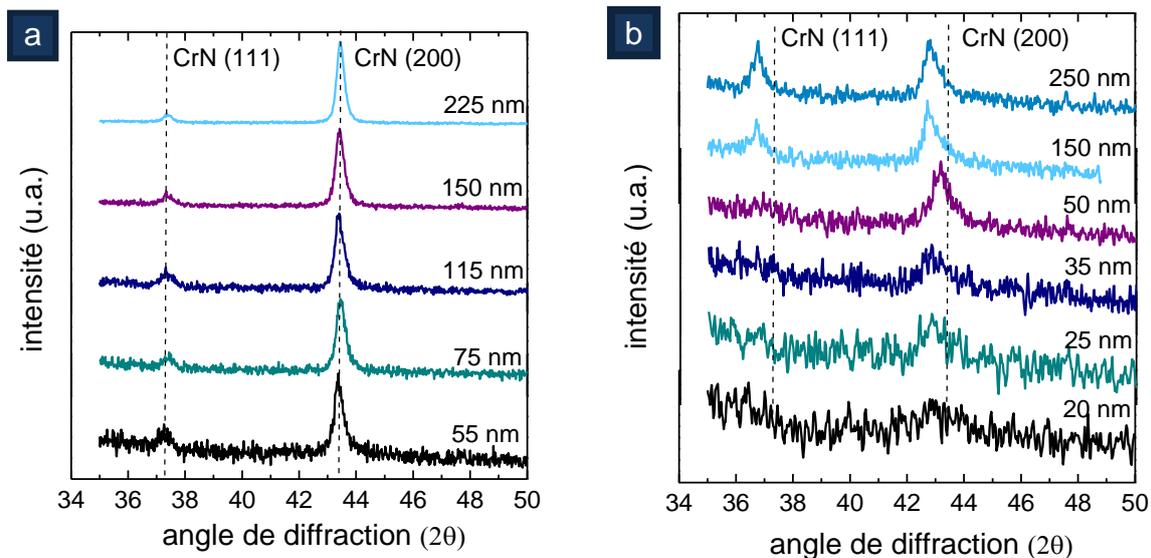


Figure 24, Diagrammes de diffraction X en fonction de l'épaisseur des films de CrN déposés par dcMS en bragg-brentano (a) et par HiPIMS en incidence rasante (b).

Dans un premier temps nous allons nous intéresser à l'intensité du pic de contrainte observé en HiPIMS. Les travaux menés par Davis ont montré que les contraintes résiduelles augmentent avec le rapport ions/neutres créés dans une décharge^(Davis 1993). Ce rapport est multiplié par 4 à 5 lorsque nous passons du dcMS au HiPIMS à ces conditions expérimentales ce qui expliquerait la valeur de -10 GPa obtenu en HiPIMS. Par contre qu'en est-il de la relaxation ?

Ce type de croissance correspond bien avec le « modèle » de Chekour *et al.*^(Chekour 2005), selon lequel le film de CrN possède tout d'abord une orientation selon la direction (200) de façon à minimiser l'énergie de surface (Figure 25). Ensuite, c'est la densité importante des colonnes qui va induire une modification de l'orientation préférentielle pour permettre au film de se relaxer. Ce changement d'orientation engendre la croissance de colonnes coniques qui provoque l'apparition de vides inter-colonnaires par effet d'ombrage diminuant ainsi la densité. Une étude menée par Nouveau *et*

al. (Nouveau et al. 2001) a permis d'établir une relation de proportionnalité entre le niveau de contraintes résiduelles et la densité des films. L'apparition d'autres orientations cristallographiques permet donc de diminuer la densité des films et de relaxer leurs contraintes. Nous observons bien ce phénomène de changement d'orientation dans le cas de nos films obtenus par HiPIMS. Par contre, nous n'avons pas pu vérifier que la densité de ces films diminuait. Malgré cette relaxation, il nous a été difficile voire impossible de dépasser des épaisseurs de film de 300 nm sans délamination.

En revanche, en dcMS, il s'avère que les deux orientations coexistent dès le début de la croissance ce qui empêche l'apparition du pic de contrainte même si les conditions énergétiques sont favorables à une croissance préférentielle de l'orientation (200). L'absence de ce pic de contrainte permet de déposer des films plus épais sans problèmes d'adhérence.

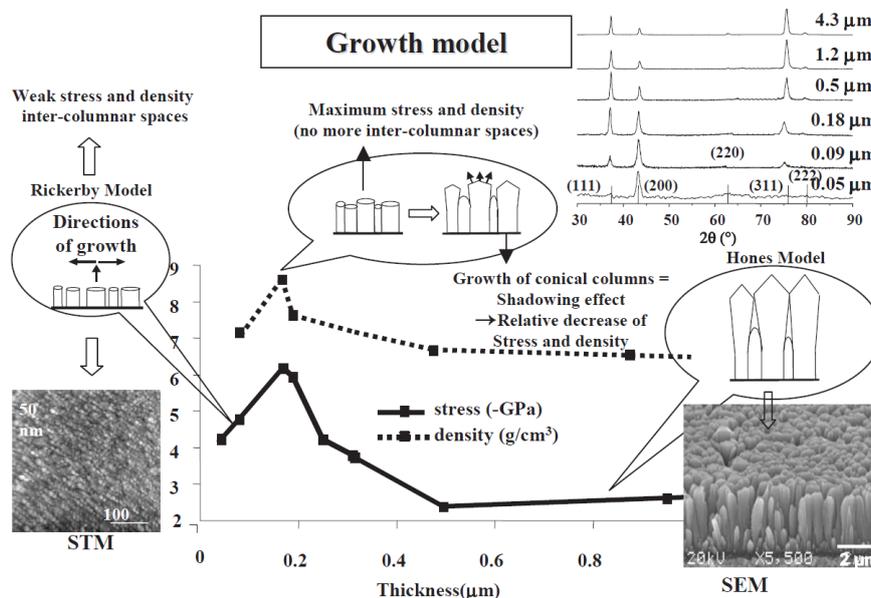


Figure 25, Evolution des contraintes bi-axiales et scénario de croissance du nitrure de chrome en fonction de l'épaisseur selon Chekour *et al.* (Chekour 2005).

Des résultats similaires concernant l'évolution de l'orientation préférentielle ont déjà été mis en évidence par Machunze *et al.* pour le dépôt de TiN par HiPIMS. Dans cette étude, il est montré que le bombardement ionique intense conduit à l'orientation préférentielle (100) tandis qu'avec un faible bombardement, c'est l'orientation (111) qui prévaut. L'étude des contraintes bi-axiales révèle un maximum à 20 nm mais reste constant dans l'épaisseur aux environs de -4 GPa lorsque le film est polarisé à -125 V.

Cette problématique visant à relier l'orientation cristallographique voire la texture des films à leur contrainte a été largement étudiée non seulement pour les nitrures (TiN,

CrN, AlN, ZrN, ...)(Petrov 1989;Greene 1995;Janssen 2003;Mahieu 2005). Nous nous sommes adossés sur tous ces travaux et notamment ceux de l'Université de Gand^(Mahieu 2005) pour proposer nos explications sur l'évolution de la contrainte et de la texture des films de CrN déposés par dcMS et HiPIMS.

La solution industrielle à ces problèmes d'adhérence pour laquelle nous avons opté consiste à utiliser une couche tampon de chrome. Néanmoins, il est également possible de réduire l'énergie des espèces incidentes en diminuant leur libre parcours moyen.

3.3.3.2 Effet de la pression et de la distance

Le moyen le plus simple de réduire l'effet du bombardement ionique, est de faire varier le libre parcours moyen des espèces. En effet, nous avons vu en début de chapitre que l'augmentation de la pression ou de la distance accroît le nombre de collisions au sein du plasma. Les espèces sont donc moins énergétiques en arrivant sur le substrat et engendrent des contraintes moins importantes. Nous allons maintenant voir dans quelle mesure ces paramètres expérimentaux peuvent réduire les contraintes en dcMS et en HiPIMS.

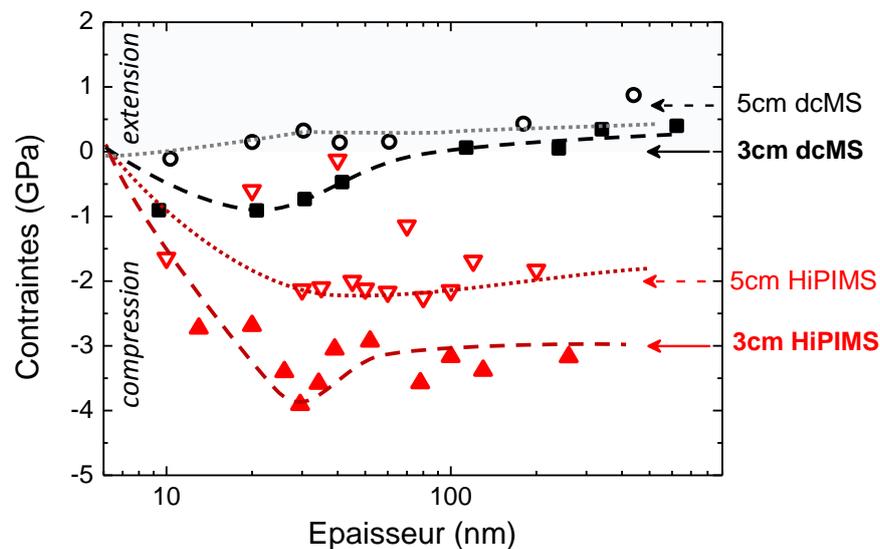


Figure 26, Evolution des contraintes résiduelles du CrN en fonction l'épaisseur à 30 et 50 mm de distance inter-électrodes en dcMS et en HiPIMS (150 W 0,93 Pa)

Sur la Figure 26, les contraintes sont représentées en fonction de l'épaisseur de film déposé pour une distance cible-substrat de 30 et 50 mm et une pression de 0,93 Pa.

En HiPIMS et à 30 mm, les contraintes bi-axiales sont relativement constantes et comprises entre -3 et -4 GPa malgré un léger pic pour une épaisseur de 30 nm. Nous rappelons que pour 0,4 Pa le pic de contrainte était beaucoup plus visible et la

contrainte maximale atteignait - 10 GPa. Cette dernière a donc été divisé par 2, voire 3 en passant de 0,4 à 0,93 Pa. En éloignant la cible de 20 mm (passage de 30 à 50 mm) nous avons encore une réduction d'environ 1 GPa avec un pic émoussé et une contrainte moyenne de -2 GPa.

En dcMS nous observons un comportement similaire puisque nous avons une réduction de la contrainte avec la pression et la distance. La différence réside dans les niveaux de contrainte qui sont relativement bas à 30 mm et 0,93 Pa et proches de zéro voir même en tension à 50 mm. Ce résultat confirme bien l'effet escompté, lorsque l'énergie incidente des espèces est réduite, les contraintes résiduelles le sont également.

3.3.3.3 Etude des contraintes résiduelles de la couche d'accroche

La même expérience a été menée sur la croissance du chrome par HiPIMS pour connaître réellement l'état de contraintes de ces films minces utilisés comme couche d'accroche (Figure 27b). Les contraintes résiduelles sont en tension dès le début de la croissance. Un maximum de +1,7 GPa apparaît aux environs de 30 nm. Ensuite, le dépôt de chrome se relaxe et termine avec des contraintes proches de zéro pour une épaisseur de 1 μm .

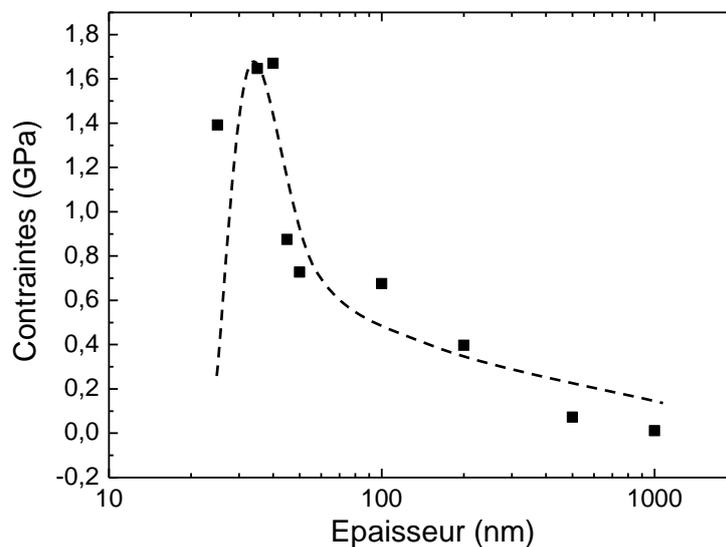


Figure 27, Evolution des contraintes résiduelles en fonction de l'épaisseur lors du dépôt de chrome HiPIMS à 0,67 Pa.

Cette évolution des contraintes avec l'épaisseur a déjà été observé par Janda *et al.* (Janda 1984). Dans cette publication, les auteurs mesurent les contraintes au sein des films de chrome à partir d'une méthode basée sur le rayon de courbure du substrat de quartz pouvant découpler les contraintes thermiques des contraintes intrinsèques.

Dès le début de la croissance, les contraintes sont en tension et présentent un maximum d'environ 1,3 GPa à 40 nm. Il est reporté que la première augmentation est due au remplissage du film avant la coalescence des îlots. En même temps, il y a une transformation de l'énergie libre de surface aux joints de grains accompagnée par une génération de contraintes en tension. Le maximum correspond à l'épaisseur où le film est continu. Les contraintes diminuent ensuite car la taille des grains augmente et l'énergie de surface diminue. D'après Zhao *et al.*, les contraintes au sein des films minces de métaux sont en tension, importantes aux premiers instants de la croissance et majoritairement dans le plan^(Zhao 2002). Selon ces auteurs et Hoffman^(Hoffman 1982), la présence des îlots et ensuite des joints de grains sont les sources des contraintes en tension dans les métaux à faible mobilité atomique.

Il semble que cette couche intermédiaire permette une meilleure adhérence du nitrure de chrome pour deux principales raisons. Il y a d'une part un accord des paramètres de maille plus favorable lorsque le film est texturé et d'autre part une compensation des contraintes car elles sont ici de signe opposé. Il s'agit donc d'une couche d'adaptation du film de CrN au substrat permettant de relaxer les contraintes du nitrure de chrome surtout aux premiers instants de la croissance.

3.3.3.4 Conclusion

Nous avons pu constater que des contraintes résiduelles bi-axiales importantes étaient présentes dès les premiers moments de la croissance pour les deux procédés. Elles sont plus importantes en HiPIMS qu'en dcMS puisqu'un maximum de -10 GPa a pu être mesuré à 25 nm environ. Il est possible de réduire ce pic de contrainte en augmentant la pression ou la distance inter-électrodes. Cependant ces paramètres expérimentaux induisent une réduction de la vitesse de dépôt et de la cristallinité. Pour cette raison, de nombreuses équipes développant des revêtements de nitrure de chrome sont donc obligées de faire croître au préalable, une couche de chrome de plusieurs dizaines de nanomètres. Cette étude met bien en évidence la raison pour laquelle, cette couche de chrome est nécessaire car elle permet d'adapter les contraintes. La croissance d'une couche de CrN d'un micron est rendue possible avec 100 nm de chrome tandis que 150 nm permettent d'aller encore au-delà et d'atteindre 2 µm voire plus. Nous avons donc opté pour une couche tampon de chrome de 150 nm suivie d'une couche de CrN.

3.3.4 Dépôt de CrN par HiPIMS en conditions « optimales »

A partir des résultats précédents, des conditions de synthèse ont été choisies de façon à obtenir le meilleur compromis entre vitesse de dépôt, énergie fournie (densité des films), cristallinité, contrainte et adhérence des films. Le point de fonctionnement est obtenu dans les conditions suivantes : 150 W, 30 % d'azote, 0,93 Pa, 30 μ s et 1 kHz. Nous pouvons ainsi élaborer une structure Cr (150 nm)/CrN (1-3 μ m).

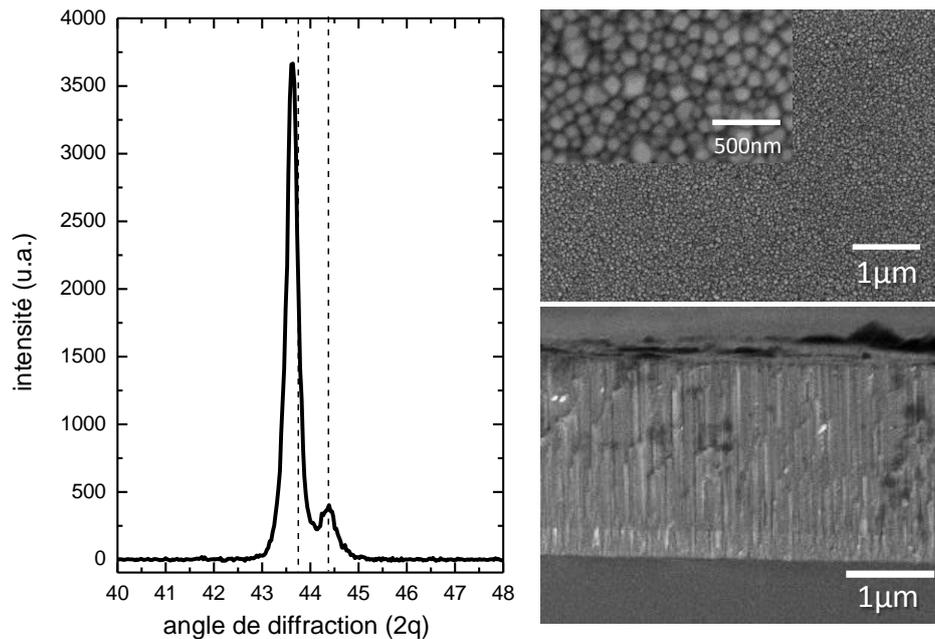


Figure 28, diagramme de diffraction X, clichés MEB de la surface et de la tranche d'un échantillon de CrN déposé dans des conditions "optimales".

La figure 28 permet suite aux analyses MEB et DRX, de montrer que grâce à la couche tampon de chrome nous avons réussi à avoir une couche de CrN de 2 μ m d'épaisseur, bien adhérente au substrat et présentant une seule orientation (200).

Afin d'analyser plus finement les couches de Cr et CrN ainsi que les interfaces Si/Cr et Cr/CrN nous avons réalisé une préparation FIB sur un échantillon de Cr/CrN. Les analyses de diffraction à sélection d'aire associées (SAED) révèlent une structure cristallisée et ce, dès les premiers instants de la croissance du film (Figure 29). La taille du faisceau est de 300 nm et différentes régions (repérées par les cercles sur l'image de la tranche) ont été analysées en diffraction d'électrons. L'aspect colonnaire de la structure est fortement marqué mais les espaces inter colonnes sont peu visibles comme en témoignent les images a et b de la figure 29.

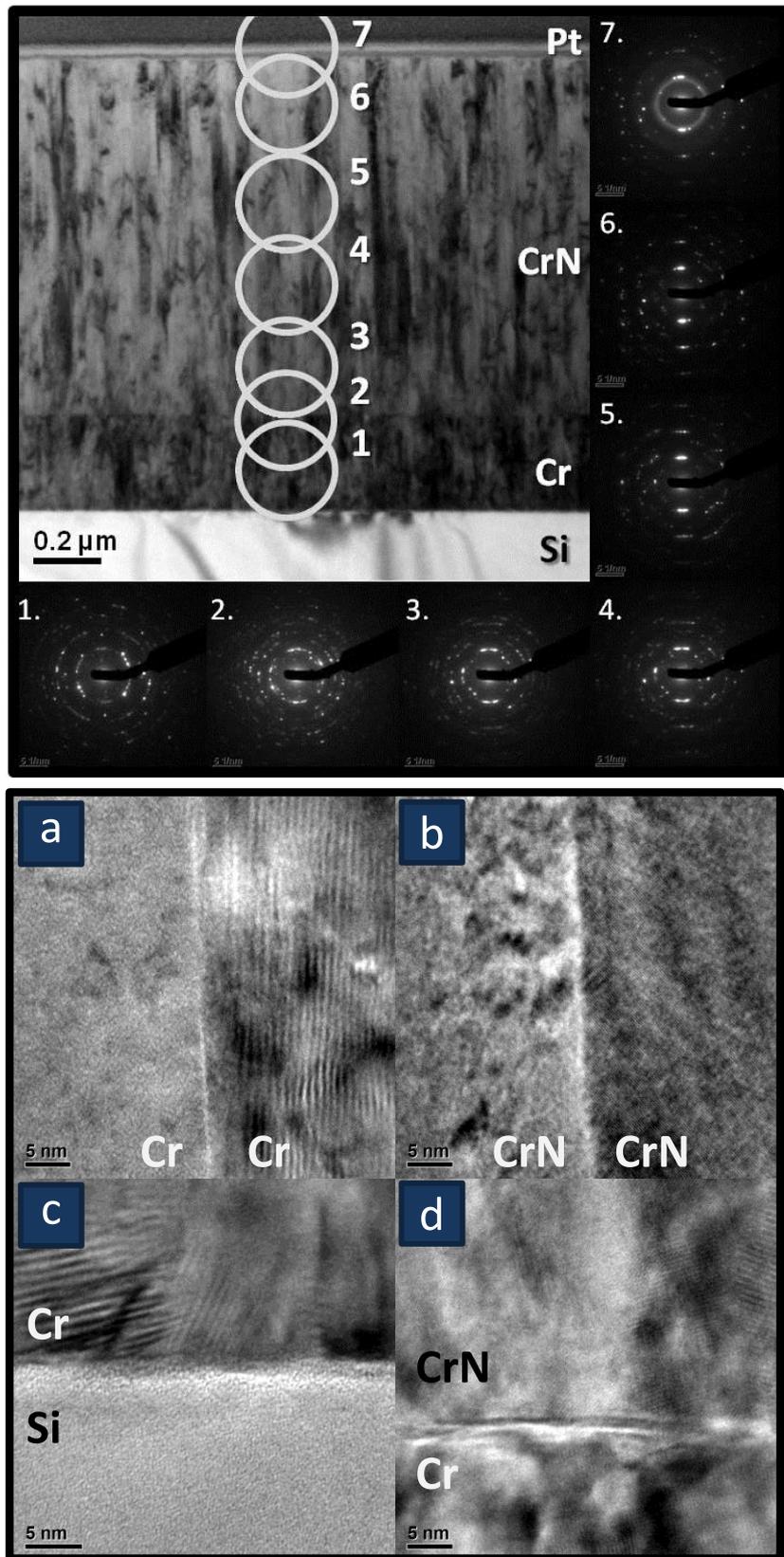


Figure 29, Image MET en coupe, analyses SAED associées et images de haute résolution en fonction de l'épaisseur du film mince de nitrure de chrome (7 mT, 150 W).

Partant du substrat, pour remonter vers la surface du film mince de chrome nous pouvons faire les observations suivantes :

- Une interface de 2 nm est présente/subsiste entre le silicium et le dépôt de la couche d'accroche. Sans polariser le substrat, l'oxyde natif n'est donc pas complètement supprimé.
- La couche de chrome est colonnaire, fortement cristallisée et orientée préférentiellement selon la direction (110). Des tâches de diffraction dispersées sur un anneau correspondant aux orientations du chrome par-dessus celles du silicium monocristallin.
- L'interface avec le CrN est cristallisée, il n'y a donc pas d'oxydation pendant le temps de nitruration de la cible.
- Le cliché de diffraction pris au niveau de l'interface Cr/CrN montre une superposition de la phase chrome texturée avec celle de CrN qui apparaît polycristalline avec deux orientations cristallographiques. Les anneaux de diffraction sont composés d'une multitude de tâches indiquant un film cristallisé mais orienté (200) et (111). A mesure que le film croît, la tâche du CrN se rétrécit et signifie que le film devient de plus en plus texturé selon la direction (200). Au niveau de la surface, les anneaux caractéristiques de la couche amorphe de platine (nécessaire à la préparation FIB) s'ajoutent aux tâches du CrN. Ces analyses fines confirment les résultats des profils de contraintes et des analyses DRX associées puisque nous observons que les deux orientations (200) et (111) coexistent en début de croissance. Par la suite, nous voyons apparaître une orientation préférentielle en l'occurrence la (200).

3.3.5 Influence de la polarisation du substrat en HiPIMS

Sur la Figure 30, sont représentés les diagrammes de diffraction X des couches minces de nitrure de chrome en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat. Reliés à la masse, les films sont orientés préférentiellement selon l'orientation (200) mais les autres orientations sont visibles et de faible intensité. Partant de là, l'application d'une tension de polarisation négative de -25 V, améliore la cristallinité puisque l'intensité du pic de diffraction (200) du CrN croît fortement pour une même épaisseur de film. Ensuite l'augmentation en valeur absolue de la tension au niveau du substrat, diminue cette cristallinité pour finir par un film très mal cristallisé à -100 V.

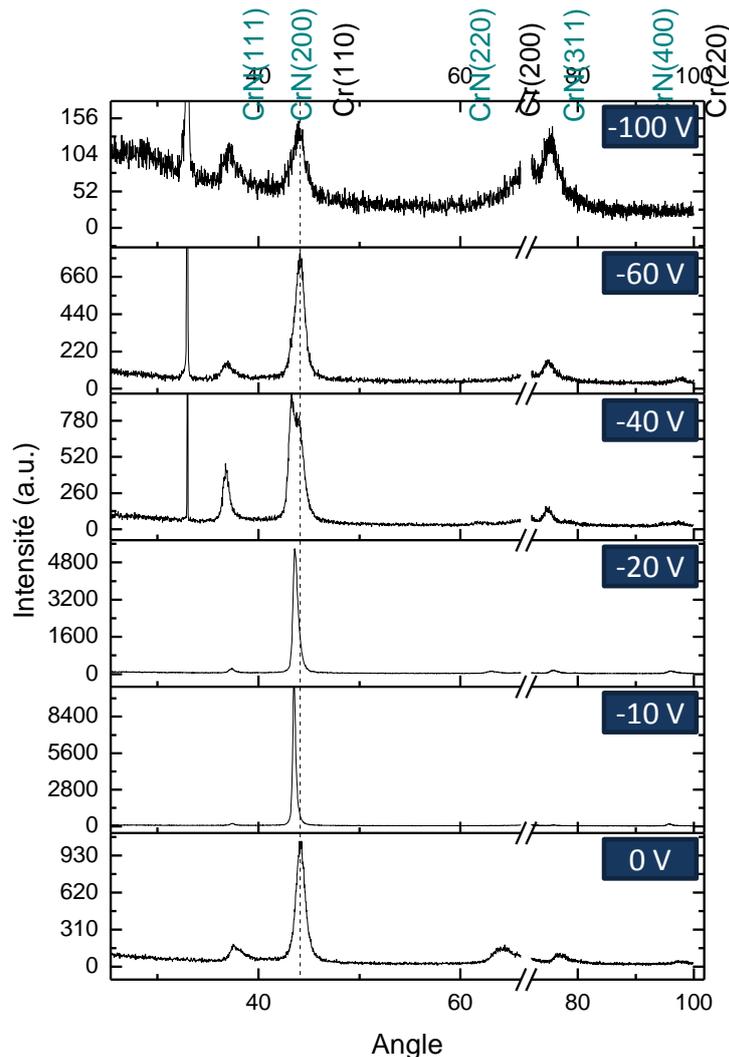


Figure 30, Diagrammes de diffraction X des films minces de nitrure de chrome en fonction de la tension polarisation appliquée au substrat.

Cependant ces films ont une épaisseur plus faible ce qui peu expliquer en partie la diminution de la cristallinité. A noter également que les films déposés à ces tensions de polarisation (-70 et -100 V), sont proches de la délamination, il semble donc que -100 V soit la tension maximale de polarisation dans nos conditions de dépôt (distance inter électrodes, pression, puissance). Cette limitation à -100 V ne nous permet donc pas de savoir si à des tensions plus importantes de l'ordre de 200 à 400 V, il est possible d'observer une recristallisation des films et l'apparition d'une autre orientation préférentielle comme certains auteurs l'ont déjà montré (Gautier 1997; Pradhan 2005).

Au regard de l'évolution des contraintes résiduelles (Figure 31), nous constatons que le niveau de contraintes au sein des films de CrN est beaucoup plus important que celui relevé pour les dépôts de chrome. Comme pour Janssen *et al.* [Janssen 2003], elles augmentent de façon continue avec la tension de polarisation mais malheureusement à

cause de la délamination des films, il n'est pas possible de pousser plus loin cette étude de contrainte. Néanmoins, ces résultats montrent que l'augmentation de l'effet de bombardement ionique est susceptible d'améliorer la qualité cristalline mais augmente drastiquement la contrainte ce qui génère des effets indésirables comme la mauvaise adhérence des films. Il apparaît donc qu'une polarisation modérée peut être bénéfique pour améliorer la qualité cristalline des films. Néanmoins, ce résultat peut être obtenu, dans notre cas, par une baisse de la pression ou de la distance cible substrat.

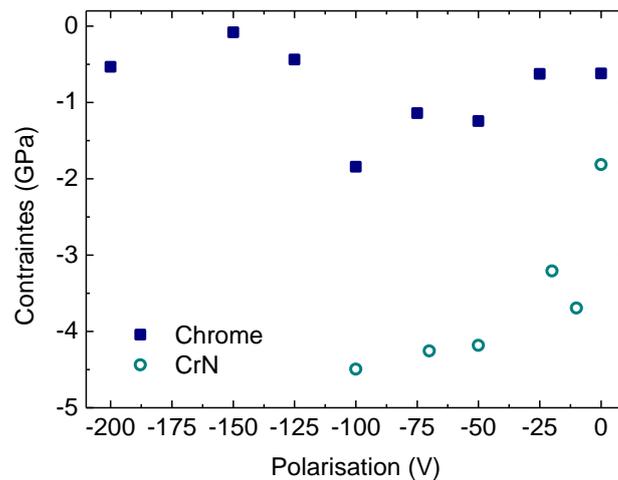


Figure 31, Evolution des contraintes résiduelles au sein des dépôts de chrome et de nitride de chrome en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

Pour résumer, nous avons donc mis en évidence des paramètres de décharge HiPIMS satisfaisants pour le dépôt de nitride de chrome, conditions sur lesquelles nous nous sommes basé pour le dépôt de CrN dans le réacteur de Mécachrome.

3.4 Essais technologiques (Mécachrome)

Après avoir fixé les paramètres d'impulsion ($30 \mu\text{s} - 1 \text{ kHz}$), nous avons opté pour une densité de puissance identique (7 W.cm^{-2}) dans le but de retrouver des conditions d'élaboration de nitride de chrome similaires à celles que nous avons établies au laboratoire. Le passage à un réacteur ayant une configuration différente (taille de l'enceinte, injection des gaz, configuration magnétique...) nous oblige à retrouver un point de fonctionnement qui risque d'évoluer par rapport à celui que nous avons pu établir auparavant.

3.4.1 Effet du flux d'azote introduit dans la décharge

Dans ce paragraphe, nous avons fait varier le taux d'azote introduit dans le mélange gazeux pour en mesurer l'effet sur les films synthétisés. Nous étudierons en premier lieu l'évolution de la décharge puis nous nous intéresserons à la morphologie et la cristallinité des films déposés dans ces conditions.

3.4.1.1 Caractérisation de la décharge

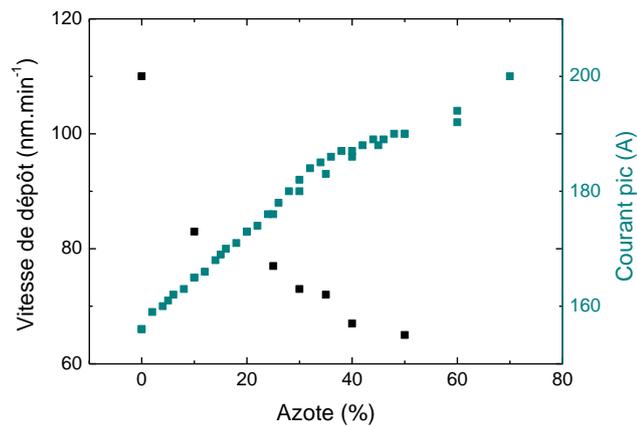


Figure 32, Evolution de la vitesse de dépôt et du courant pic en fonction du pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux.

Pour retrouver les différents régimes de pulvérisation (métallique et réactif), nous avons relevé cette fois, non pas la tension de décharge mais l'intensité maximale du courant en fonction du taux d'azote introduit (Figure 32). De façon analogue à ce que nous avons pu constater précédemment, la faible différence de coefficient d'émission secondaire rend la distinction moins évidente. Néanmoins, nous observons une légère diminution de l'intensité du courant instantané à environ 30 % d'azote. Dans ce cas, il est difficile de corrélérer ce pourcentage avec l'évolution de la vitesse de dépôt car après avoir chuté rapidement elle décroît de façon linéaire. Cette diminution s'explique par le taux de pulvérisation qui diminue et l'émission secondaire qui est plus faible lorsque la cible est nitrurée.

3.4.1.2 Morphologie des films

Nous pouvons observer sur la Figure 33, l'influence de l'azote introduit dans la décharge sur la morphologie des films déposés par HiPIMS. La taille des grains en surface diminue dès l'introduction de 10 % d'azote dans la décharge. En effet, sans azote, la surface est composée de feuillets relativement rugueux mais avec l'introduction de

gaz réactif, le haut des colonnes devient pyramidal. Leur taille augmente ensuite à 30 % puis diminuent à nouveau à 50 %. En regardant les clichés MEB pris en section transverse de ces mêmes revêtements, il apparaît que le dépôt sans azote possède des colonnes de forme conique et peu resserrées alors qu'en ajoutant de l'azote les films deviennent plus denses. Ils ont d'abord une structure granulaire à 10 % puis redeviennent colonnaires tout en gagnant en densité à 30 et 50 % d'azote. La même tendance est observée dans les études de Hurkmans et Shah, où la présence d'une morphologie granulaire est liée à la présence du Cr_2N (Hurkmans 1996; Shah 2010).

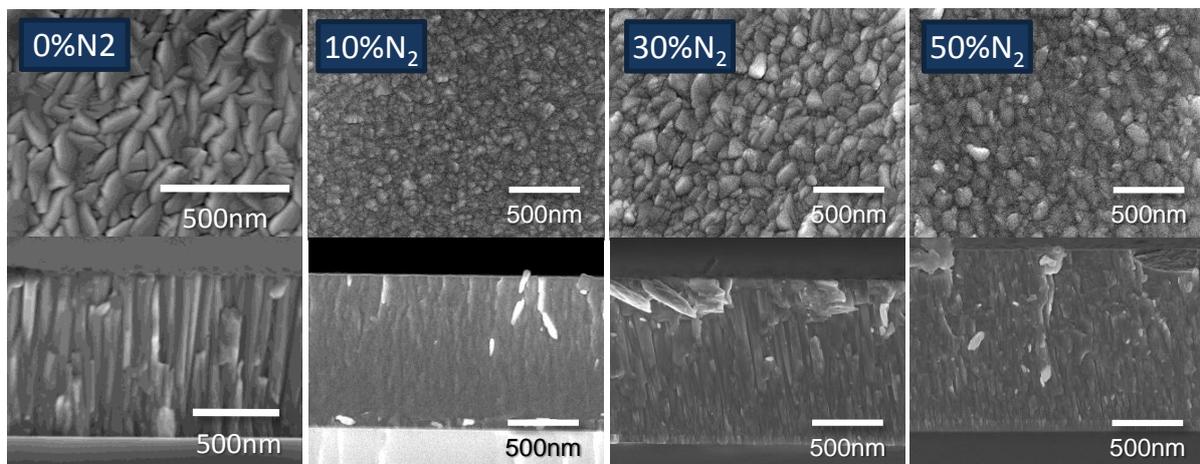


Figure 33, Images MEB de la surface et de la tranche des films minces de CrN déposés à 0, 10, 30 et 50 % d'azote.

Lin et al. (2009) attribuent également ce changement de morphologie à la présence d'une phase de Cr_2N , tandis que les films contenant uniquement du Cr ou du CrN sont purement colonnaire. Dans notre cas, les analyses DRX voire même SAED n'ont jamais montré une phase Cr_2N , quel que soit le pourcentage d'azote dans les films.

3.4.1.3 Structure cristallographique

Comme nous pouvons le voir sur la figure 34, la structure cristallographique évolue de celle du chrome orienté selon la direction (110) vers une phase de nitrure de chrome orienté selon la direction (220).

Sur chaque diagramme, le pic de diffraction de chrome vient de la couche d'accroche déposée avant chaque dépôt de CrN lorsque celui-ci n'est pas suffisamment épais pour le masquer. Le film mince de chrome est fortement texturé selon la direction (110),

typique des dépôts métalliques lorsque la croissance est régie par la minimisation de l'énergie de surface car les plans les plus denses sont alors privilégiés^(Grantscharova 1993).

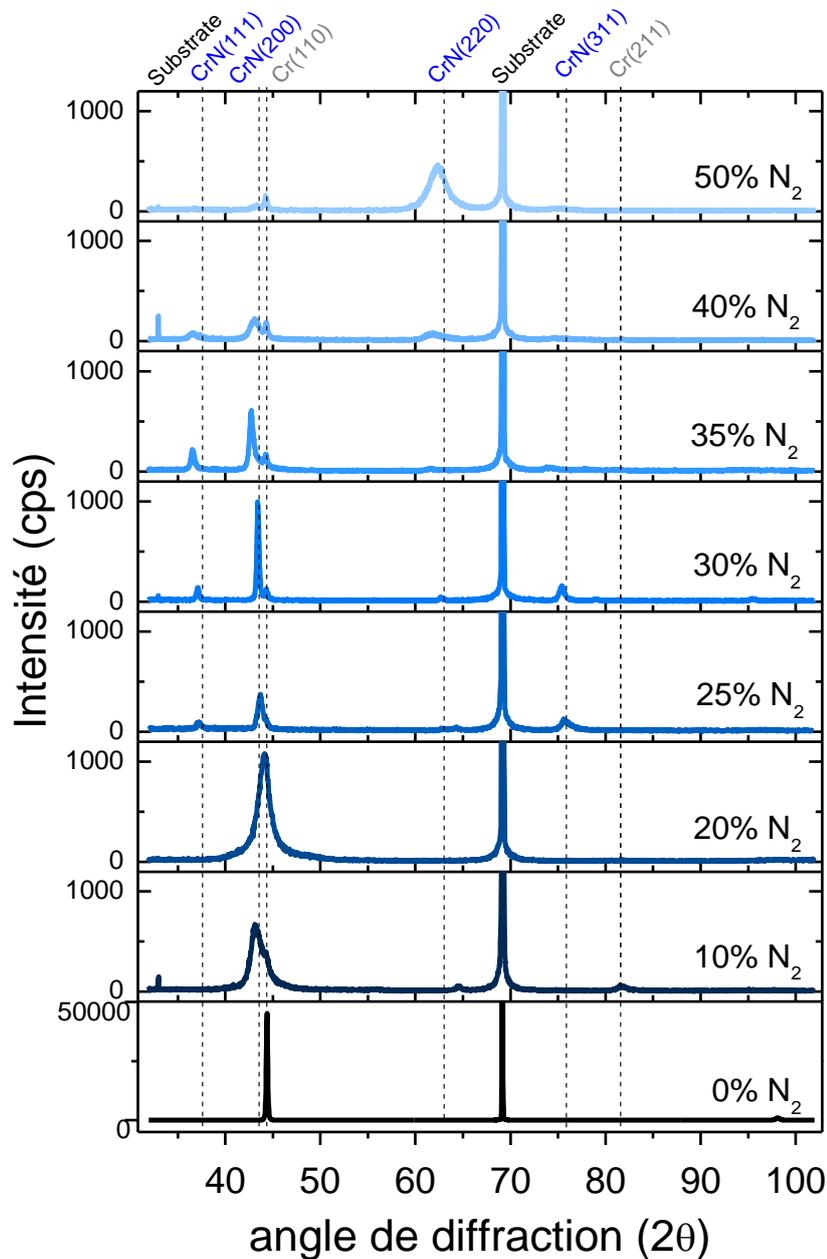


Figure 34, Diagrammes de diffraction X du nitrure de chrome en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge (5 mT 7 W.cm⁻²)

L'introduction d'une faible quantité d'azote (de 0 à 20 %) conduit à une forte diminution de la cristallinité des films ainsi qu'une diminution de la taille des grains car les pics sont moins intenses et plus larges. Le pic de diffraction se décale vers les angles plus faibles, une phase non clairement définie à base de chrome apparait. Il peut alors s'agir d'un mélange de chrome, de CrN ou encore d'une solution solide de chrome dans laquelle des

atomes d'azote sont insérés engendrant une déformation de la maille cristalline et une augmentation des contraintes résiduelles (cf. paragraphe précédent).

Le nitrure de chrome cubique est obtenu à partir de 25% d'azote. Nous détectons la présence de plusieurs orientations cristallines de CrN (111), (200) et (311). En augmentant la part de gaz réactif dans le mélange gazeux, le nombre de domaines cristallisés croît significativement à 30% et les films sont texturés selon l'orientation (200). Au-delà de 30 %, la cristallinité diminue en même temps que l'orientation préférentielle. Pour finir, la cristallinité augmente à nouveau tandis que les films s'orientent préférentiellement selon la direction (220) avec l'augmentation de la teneur en azote (50 % d'azote). Hurkmans *et al.* ont reporté une évolution similaire avec la teneur en azote^(Hurkmans 1996). En même temps le pic de diffraction s'élargit et indique une diminution de la taille des grains. Simultanément, le décalage des pics de diffraction met en évidence une expansion du paramètre de maille du CrN par rapport à la valeur théorique. Il est représentatif d'une augmentation des contraintes résiduelles.

En se plaçant dans des conditions similaires d'impulsion et de pression, nous obtenons donc des films minces de nitrure de chrome cristallisés à partir d'un pourcentage d'azote identique (25 %) à ce que nous avons pu obtenir par dcMS. Mais même si la puissance moyenne est légèrement plus faible (7 W.cm^{-2}), il est nécessaire d'ajouter davantage d'azote pour obtenir une phase de CrN fortement cristallisée (optimisée). Au vu des résultats de spectrométrie de masse, nous pouvons affirmer que ce résultat est lié au nombre d'ions métalliques très important dans le cas de l'HiPIMS.

L'orientation préférentielle selon les plans (200) est favorisée par le bombardement d'espèces énergétiques qui empêche la formation de plans (111)^(Hones 2003). Cette énergie est apportée par le procédé HiPIMS mais aussi par la configuration magnétique liée notamment à la proximité du substrat. L'augmentation de l'azote au-delà de la stœchiométrie fait apparaître une orientation (220) que nous n'avions pas observée en dcMS. Gautier *et al.* affirment que l'orientation (220) peut être favorisée par des particules plus énergétiques impactant le substrat^(Gautier 1997). Dans ce cas, les plans (111) sont pulvérisés plus facilement car ils sont uniquement composés d'atomes d'azote. En ce qui concerne les plans (200) comme ce sont les plans les plus denses, il n'est plus possible d'y insérer plus d'azote, les plans (220) sont donc favorisés. Il est probable que dans nos conditions de dépôt, l'énergie plus importante apportée par l'HiPIMS permet la croissance de films orientés selon la direction (220) passé un certain pourcentage

d'azote. D'autant plus que, comme nous avons pu le mesurer par spectrométrie de masse, l'énergie des ions augmente avec le pourcentage d'azote introduit. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Greczynski *et al.* qui ont eux aussi montré une augmentation de l'énergie des ions avec le pourcentage d'azote ainsi qu'une orientation (220) à partir de 50% de N₂.

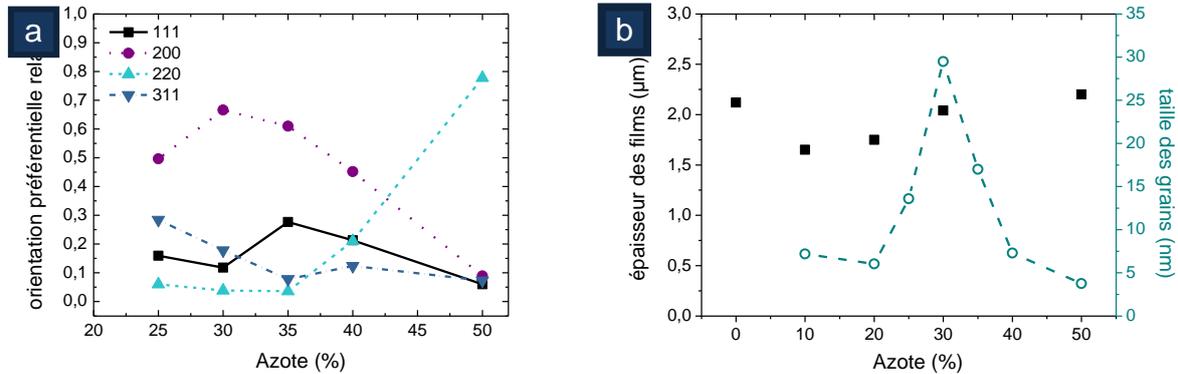


Figure 35, Evolution de l'orientation préférentielle (a) et de la taille des cristallites (b) des films minces de CrN en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

A partir de ces diagrammes de diffraction X, nous avons calculé la taille des grains par la formule de Scherrer et la largeur à mi-hauteur des pics les plus intenses (Figure 35b). Les films métalliques de chrome possèdent des grains de taille importante mais l'ajout d'azote diminue grandement leur taille. Pour des films d'épaisseur similaire, la taille des grains décroît à 5-10 nm à 10% de N₂ puis augmentent jusqu'à atteindre un maximum de 30 nm à 30% d'azote. Au-delà, l'azote tend à amorphiser le film dont la taille des grains diminue à nouveau à environ 5-10 nm. Ce comportement a également été constaté par Shah *et al.* (Shah *et al.* 2010). Dans cette étude, les auteurs expliquent que les atomes d'azote ont un diamètre inférieur à celui de l'argon. Ils subissent donc moins de collisions au sein du plasma et sont plus énergétiques quand nous augmentons la proportion d'azote dans la décharge conduisant ainsi à une réduction de la taille des grains.

3.4.1.4 Composition chimique

Des analyses XPS faites sur des films déposés en fonction du pourcentage d'azote permettent d'observer des changements de la composition des films tant avant érosion ionique qu'après. Avant érosion, les concentrations de carbone et de chrome sont plus ou moins constantes avec le pourcentage d'azote introduit dans la décharge. Par contre

la concentration d'azote augmente alors que celle de l'oxygène diminue. Après érosion, nous pouvons voir que les concentrations d'oxygène et de carbone qui sont des contaminants de surface baissent drastiquement mais restent à quelques %. En ce qui concerne l'azote et le chrome, la concentration augmente pour l'un et diminue pour l'autre comme attendu. Le rapport N/Cr calculée pour les mesures de la Figure 36a commence à être proche de 1 à partir de 35% d'azote. Par contre il n'est au mieux de 0,8 après érosion. Il est vrai que l'érosion est susceptible d'engendrer une pulvérisation sélective de l'azote mais il est aussi possible que du chrome soit lié à l'oxygène.

Quoiqu'il en soit, la concentration en azote au sein des films augmente bien avec le pourcentage d'azote introduit dans la décharge. Avant érosion, nous pouvons constater que comme pour les dépôts réalisés en dcMS, il y a une inversion de la concentration en azote et en oxygène. En prenant les pourcentages relatifs nous atteignons la stœchiométrie à partir de 30 % d'azote.

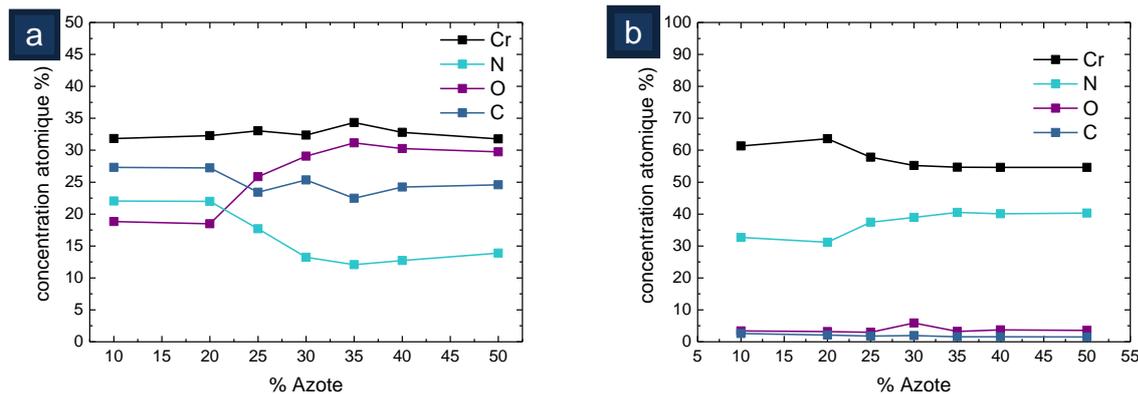


Figure 36, Composition chimique des dépôts de CrN en fonction du pourcentage d'azote mesurée par XPS avant (a) et après (b) érosion ionique.

"Réflexions" sur la formation de Cr₂N/CrN et la stœchiométrie des films déposés

Tan *et al.* comparent les procédés dcMS/rf pour le dépôt de nitrure de chrome^(Tan 2011). Ils constatent la formation de Cr₂N à faible pourcentage d'azote en rf alors qu'en dcMS, il n'apparaît qu'une phase de CrN cubique. D'autres auteurs comme Zhang *et al.* relèvent les mêmes tendances en pulvérisation magnétron continue^(Zhang 2008). A partir d'une certaine concentration en azote, l'utilisation de cette technique produit également des films de nitrure de chrome cubiques, orientés préférentiellement selon la direction (311). Alors qu'en dcMS, les directions de croissance privilégiées sont les orientations (111) et (200).

Lin *et al.* obtiennent du Cr_2N entre 20 et 30% d'azote en pulvérisation classique mais entre 30 et 50% lorsque le procédé est pulsé^(Lin 2011). Ici, les auteurs indiquent que des taux d'azote plus importants sont nécessaires lorsque le taux d'ionisation est plus important car une repulvérisation préférentielle de l'azote opère au niveau du substrat. Par contre, ceci n'explique pas le fait que Forniès *et al.* forment du Cr_2N avec des pourcentages importants dans le cas de la pulvérisation conventionnelle^(Forniès 2006).

Au vu de ces études, nous pouvons conclure que pour les procédés générant des espèces énergétiques, il existe une compétition entre repulvérisation du film en croissance (engendrant la phase de Cr_2N) et réactivité de l'azote permettant la formation du CrN .

Il y a plusieurs années, certains auteurs ont entrepris des études pour tenter de répondre à ces questions « fondamentales » en réduisant le nombre de paramètres incontrôlés^(Ensinger 1997).

Ainsi, ils déposent du chrome par évaporation et forment du nitrure de chrome par

implantation d'ions d'azote au niveau du substrat. Ils maîtrisent de cette façon l'énergie d'une espèce (N^+) alors que les atomes de chrome n'ont peu ou pas d'énergie. Contrairement au TiN , Ensinger *et al.* s'aperçoivent qu'il n'y a pas de formation de CrN lorsque le Cr est mis en présence de molécules d'azote N_2 . Il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire pour y parvenir. Il est aussi démontré que pour un même flux d'ions d'azote, la vitesse de dépôt influence la formation des phases. Pour une vitesse de dépôt élevée, il n'y a qu'une phase de chrome de créée. Avec la diminution de la vitesse de dépôt, il devient possible de former du Cr_2N , puis du CrN texturé selon l'orientation (200). En diminuant encore la vitesse, les films de CrN sont moins cristallisés et orientés aléatoirement. L'orientation (200) tant recherchée s'avère donc être issue d'une synergie entre vitesse de dépôt et énergie apportée (voire couche d'accroche texturée).

Dans le cas de HiPIMS les films déposés ne sont pas stœchiométriques alors qu'ils le sont en dcMS. Ce manque chronique d'azote peut être expliqué par les résultats d'Ensinger *et al.* En effet, il est probable qu'il n'y a donc pas ou peu de formation de CrN dans le temps

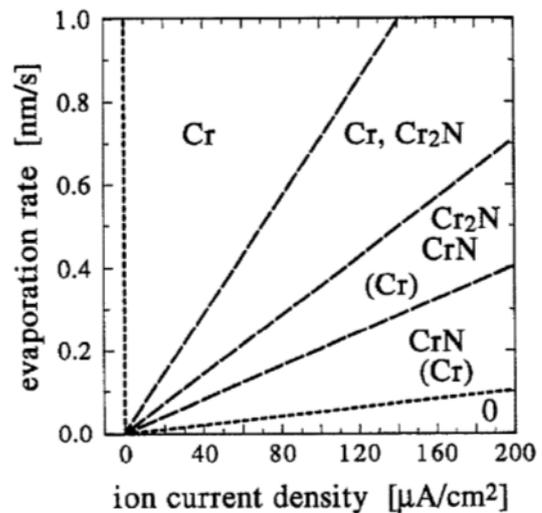


Figure 37, Régions d'existence des différentes phases de Cr-N selon Ensinger^(Ensinger 1997)

« OFF » au vue de la faible énergie des espèces restantes dans la décharge. A contrario, Greczynski *et al.* ne voient pas de différence entre les deux procédés mais nous utilisons des largeurs d'impulsion de moins de 50 μs alors qu'eux sont à 200 μs ce qui les rapprochent du régime dcMS.

En ce qui concerne l'orientation préférentielle (200) les résultats d'Ensinger pourraient bien correspondre avec ce que nous observons en dcMS. En effet, une fois les conditions optimisées, le flux d'ions est relativement important. Nous pouvons assimiler la diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation du pourcentage d'azote introduit. Pour une vitesse intermédiaire (correspondant à 25 % d'azote environ) les films sont texturés et si nous augmentons davantage l'azote (ou réduisons la vitesse de dépôt) les films deviennent moins cristallisés et possèdent différentes orientation cristallographiques.

Maintenant, penchons-nous sur l'utilisation d'une couche d'accroche de chrome. Logothetidis *et al.* ont étudié l'influence d'une couche d'accroche sur l'orientation (200). Dans leur étude les dépôts de chrome sont polycristallins lorsqu'ils sont déposés à même le substrat de silicium et orientés préférentiellement selon la direction (200) lorsqu'une couche tampon de chrome est déposée au préalable (Logothetidis *et al.* 2004).

Dans notre cas, il semble donc que l'obtention de films de CrN texturés soit rendu possible par la conjugaison de plusieurs effets. Parmi lesquels, l'augmentation du bombardement ionique, le pourcentage d'azote et l'utilisation d'une couche d'accroche de chrome.

3.5 Tests d'oxydation

Pour tester l'oxydation à haute température du nitrure de chrome, nous avons donc choisi un film mince synthétisé avec 30% d'azote introduit dans la décharge. Nous avons fait varier la température d'oxydation de 30 à 850°C.

Les diagrammes de diffraction X de la Figure 37, ont été réalisés sur un diffractomètre permettant de monter en température jusqu'à 850°C sous air. Ils montrent bien le pic correspondant à l'orientation (200) du nitrure de chrome cubique pour le film non recuit. Ce dernier est élargi car il est constitué de deux contributions, celle du pic de chrome provenant de la couche d'accroche et celle du CrN dont les cristallites doivent être de petite taille au vu de la largeur du pic.

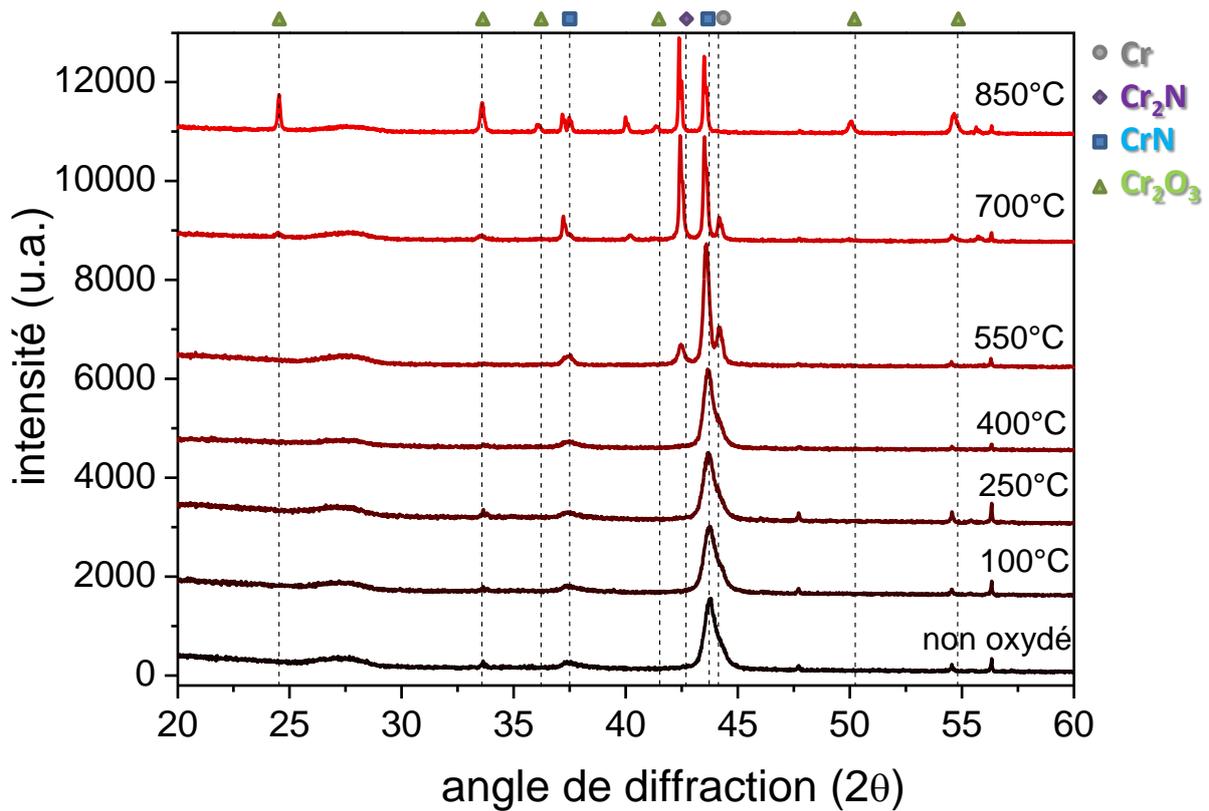


Figure 37, Diagrammes de diffraction X des films minces de CrN pour différentes températures d'oxydation.

En augmentant la température de 30 à 400°C, le pic s'affine et se décale vers les faibles angles. Deux phases distinctes et bien cristallisées de CrN et Cr₂N sont nettement visibles à 550°C. A cette température, l'intensité du CrN est maximale puis se stabilise à 700°C pour décroître à 850°C. Le nitrure de chrome hexagonal est également présent jusqu'à 850°C et sa proportion augmente avec la température, au détriment de la phase de CrN qui est tout de même présente jusqu'à 850°C. Cette dernière phase croît préférentiellement selon la direction (200) à mesure que la température augmente même si l'orientation (111) est également présente en très faible proportion.

La phase de chrome présente initialement sous forme de couche d'accroche devient discernable à mesure que la température augmente et que le pic de CrN s'affine. Par contre, l'intensité du pic de chrome décroît continuellement à partir de 550°C et semble « alimenter » les autres phases de Cr₂N/Cr₂O₃.

Ce n'est qu'à 700°C que l'oxydation du film devient suffisamment importante pour être décelable par DRX avec des pics à 24,5, 33,6 et 54,8°. La proportion de Cr₂O₃ augmente ensuite de façon continue jusqu'à 850°C.

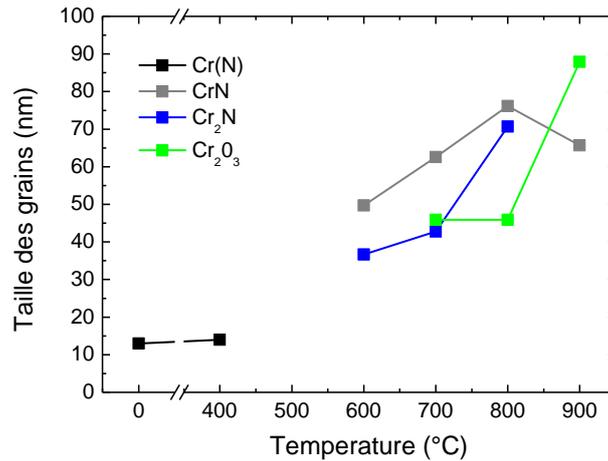


Figure 38, Evolution de la taille des grains de nitrures et d'oxyde de chrome en fonction de la température d'oxydation.

La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction avec la température est due à la réduction du nombre de défauts^(Odén1999) mais aussi à l'augmentation de la taille des grains. Celle-ci est représentée sur la Figure 38 et nous remarquons qu'elle passe de 15 nm à 400°C à 70 nm à 900°C car la mobilité des atomes est plus élevée. Ils prennent alors des positions plus stables thermodynamiquement et coalescent entre eux.

Ces résultats intéressants nous ont incités à mener une étude « MEB » afin de suivre la microstructure et la morphologie des films de CrN. Un échantillon, déposé dans les mêmes conditions que précédemment a été recuit de la température ambiante à 800°C.

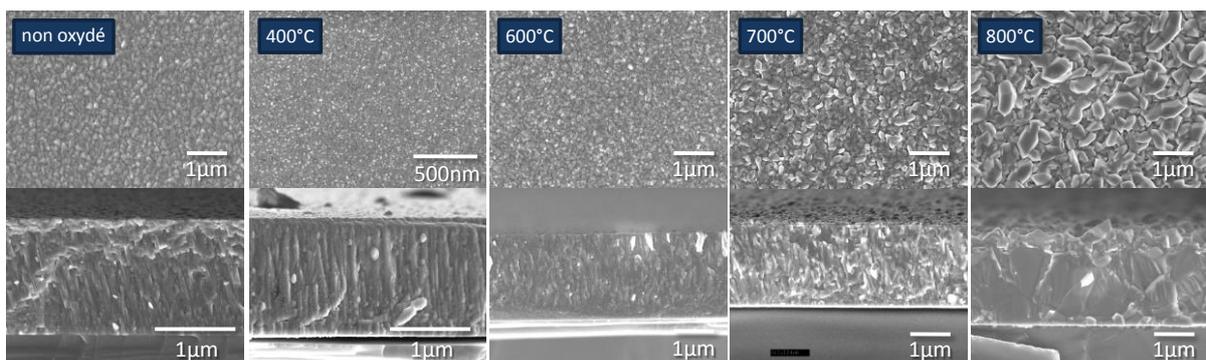


Figure 39, Images MEB de la surface et de la tranche des dépôts de CrN oxydés à différentes températures.

Les images MEB de la surface et de la tranche des échantillons de nitrure de chrome (Figure 39) confirment la tendance du grossissement des grains donnée par la formule de Scherrer. En surface, le haut des colonnes représentatif de leur taille est homogène mais leur taille commence à augmenter dès 400°C. Des grains plus importants

apparaissent à 700°C puis grossissent drastiquement à 800°C. En épaisseur, les images prises en section transverse montrent que la structure des films est d'abord colonnaire mais devient « globulaire » tout en conservant les colonnes à 400°C. A 600°C, des porosités apparaissent, la structure est granulaire mais les films se densifient ensuite pour finir complètement compacts à 800°C. Ce n'est qu'à cette température que nous distinguons nettement la couche d'oxyde de chrome superficielle. Elle est très rugueuse car constituée de gros grains de plusieurs centaines de nanomètres pour certains. Dans le volume du dépôt, les grains de CrN sont très resserrés et peuvent atteindre jusqu'à 1µm de large.

Le nitrure de chrome ne paraît pas être affecté par la température jusqu'à 550°C, température à partir de laquelle des changements de phase apparaissent.

La phase de nitrure de chrome hexagonale Cr₂N est donc formée entre 550 et 800°C. Sa présence à des températures aussi basses a déjà été observée^(Lin 2012; Lu 2001) mais n'est pas clairement comprise car thermodynamiquement, elle ne peut intervenir ou n'est stable qu'au-delà de 1000°C. Pour une température de 600 à 700°C, la structure granulaire et poreuse correspond à l'augmentation de la phase de Cr₂N. Nous sommes donc en train d'observer la perte de l'azote qui migre vers la surface tandis que l'oxygène pénètre sûrement à l'intérieur du film par les joints de grains^(Djouadi 2002; Lin 2012; Lin 2008). Plus tard, la couche d'oxyde superficielle provient quant elle de la diffusion du chrome vers la surface et de sa réaction avec l'oxygène ambiant^(Djouadi 2002). L'augmentation conséquente de la taille des grains en volume est attribuée à un effet de frittage du CrN car sa température de fusion est relativement peu élevée^(Chen 2006).

Dans cette étude, à la différence d'un certain nombre d'auteurs^(Jianliang 2012), nous n'avons pas constaté la formation de chrome pur. Les liaisons de CrN et de Cr₂N sont donc relativement fortes car même à 900°C elles ne sont pas rompues. Ce n'est que la délamination du film qui intervient alors et limite l'étude à cette température maximale de 900°C. Nous pouvons expliquer cela par une différence de coefficient de dilatation entre les différents matériaux présents dans la couche et celui du substrat. Néanmoins, il y a aussi un effet de la couche d'accroche de chrome présente qui elle se détériore à haute température (700°C lorsqu'elle n'est pas recouverte de CrN).

Même si la phase de Cr_2O_3 est relativement importante à 800°C , la résistance à l'oxydation est améliorée par rapport au dépôt de chrome. Nous pouvons alors confirmer que la couche de Cr_2O_3 protège les films minces de CrN et permet d'augmenter leur stabilité thermique.

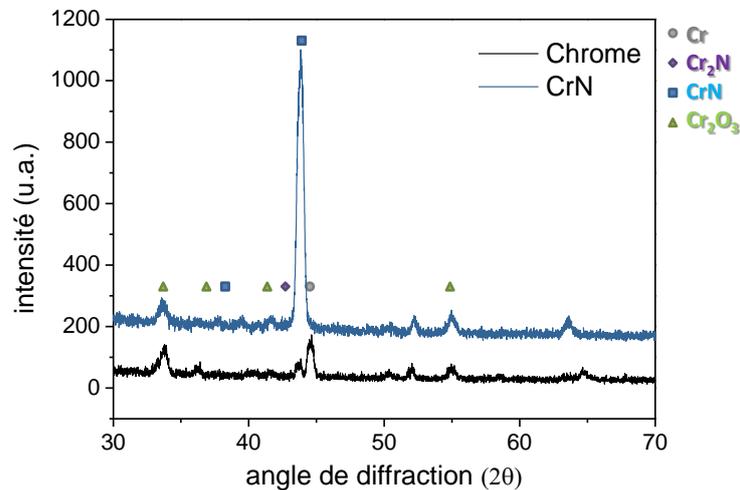


Figure 40, Diagrammes de diffraction X en incidence rasante des films minces de chrome et de nitrure de chrome oxydés à 700°C .

La Figure 40 illustre la différence d'oxydation des films de Cr et CrN. En effet, nous avons recuit à 700°C un film de Cr de $1\ \mu\text{m}$ et un autre de CrN de la même épaisseur. Des analyses DRX en incidence rasante permettent de voir la formation de Cr_2O_3 sur la couche de chrome alors que celle de CrN en est exempte ou du moins cette couche n'est pas trop visible. Nous pouvons donc en conclure que grâce à l'azote nous avons réussi à limiter l'oxydation du chrome et à améliorer significativement la résistance à l'oxydation des films déposés. En effet, ces derniers tiennent jusqu'à 600 voire 800°C pour le chrome seul et 900° à 1000°C pour le CrN optimisé. En effet, un décapage du substrat par des ions de chrome sous une tension de polarisation (U_b) de $-1000\ \text{V}$ ainsi qu'en appliquant une tension de $-50\ \text{V}$ au niveau du substrat lors du dépôt de Cr/CrN, il est possible de repousser la température limite jusqu'à 1000°C .

. Les images MEB de la Figure 41 du film avant et après recuit à 1000°C confirment ces épaisseurs. La section transverse du film montre un grossissement des grains dans la couche de CrN par contre la couche tampon de Cr passe de $150\ \text{nm}$ à $600\text{-}700\ \text{nm}$ et elle devient poreuse. Le revêtement entier garde son intégrité mais il semblerait que la couche de chrome soit le facteur limitant. En ce qui concerne la surface, les images plein champs montrent de gros grains que l'on peut attribuer à du Cr_2O_3 .

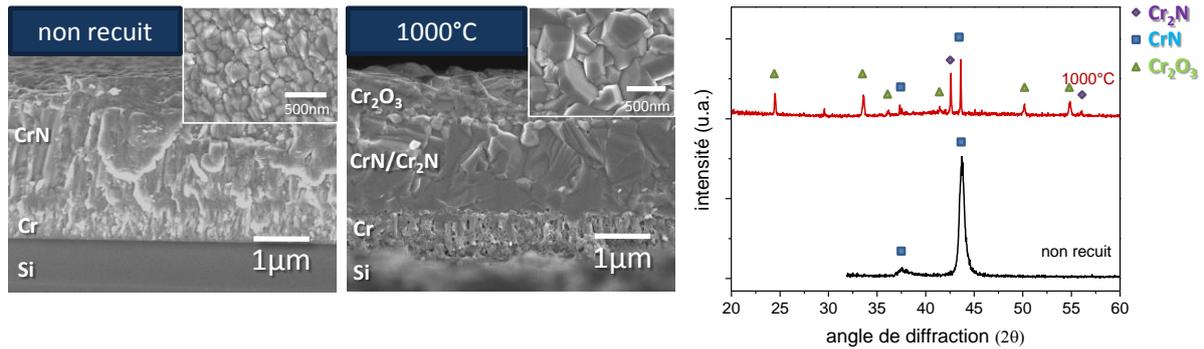


Figure 41, Images MEB et diagrammes de diffraction X du film de CrN optimisé avant et après recuit à 1000°C.

Les analyses DRX faites sur ce film sont présentées sur la Figure 41. Elles confirment que l'orientation (200) du CrN restent prédominante malgré la haute température. En effet, à 1000°C, nous pourrions nous attendre à ce que l'oxygène diffuse vers l'intérieur du film et l'azote vers l'extérieur et obtenir ainsi plus de Cr_2O_3 mais aussi plus de Cr_2N . Ces deux phases existent effectivement mais en moindre proportion que le CrN. Nous observons aussi que les grains de CrN et Cr_2N et même Cr_2O_3 sont mieux cristallisés ce qui confirme les résultats MEB. Nous n'observons pas de pics relatifs à CrSi_2 ou même Cr_3Si ce qui montrent qu'à 1000°C, nous n'avons pas de diffusion de silicium dans la couche tampon de Cr ou dans le revêtement de CrN.

Des essais de recuit à plus haute température 1100°C n'ont pas été concluants. En effet, il s'avère que le revêtement n'arrive pas à tenir et que l'on récupère un substrat nu après recuit alors que généralement les films ont tendance à se fissurer et à disparaître par morceaux. Il est donc possible que cela soit la couche de chrome qui ait cédé entraînant avec elle le film de CrN. Il serait donc intéressant d'optimiser cette couche non seulement du point de vue de la résistance à l'oxydation mais aussi de celui des contraintes. En effet, ce type de délamination des films peut être attribué à une contrainte inter-faciale entre le silicium et le film de chrome et le film de chrome et celui de CrN ou à des contraintes internes dans les deux films.

3.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la croissance du nitrure de chrome par HiPIMS via d'une part, la comparaison avec du CrN réalisé par dcMS et d'autre part une étude fine du plasma par spectrométrie de masse.

Nous avons confirmé qu'en mode réactif et qu'en HiPIMS, les ions sont créés à des instants différents de la décharge et qu'ils arrivent en fonction de leur énergie. Comme nous avons constaté que les impulsions longues (100 μ s) étaient une superposition d'une impulsion courte (30 μ s) avec un régime dcMS, nous nous sommes focalisé sur des durées d'impulsion comprises entre 10 et 50 μ s. La spectrométrie de masse nous a permis une comparaison fine entre les deux décharges dcMS et HiPIMS grâce à une connaissance des flux d'espèces arrivant sur le substrat ainsi que de leur énergie. Nous avons constaté qu'en dcMS, ce sont les espèces gazeuses qui sont énergétiques et majoritaires alors qu'en HiPIMS ce sont les ions métalliques et N^+ . De plus, l'énergie moyenne de ces espèces est plus importante en HiPIMS qu'en dcMS.

L'optimisation de ces revêtements passe nécessairement par un ajustement aussi précis que possible de tous les paramètres de la décharge d'autant plus que dans le cas de l'HiPIMS des paramètres supplémentaires comme la largeur d'impulsion, la fréquence, l'intensité du courant,... se rajoutent aux paramètres d'une décharge magnétron conventionnelles. Cet ajustement est rendu possible par l'étude de l'influence de ces paramètres de la décharge sur la morphologie, la microstructure et la composition des films ainsi que leur contrainte. Nous avons débuté cette étude par l'optimisation des films de CrN par dcMS et avons obtenu des résultats à l'état de l'art.

Par la suite, nous avons aussi optimisé des films de CrN par HiPIMS et grâce à la spectrométrie de masse nous avons obtenu une stœchiométrie proche de celle du dcMS en réduisant la largeur d'impulsion. Les films de CrN HiPIMS paraissent plus denses et ont une contrainte plus élevée que leur équivalents en dcMS. Pour cette dernière nous nous sommes non seulement penché sur son évolution dans l'épaisseur du film mais nous avons exploré quelques voies afin de la réduire et d'améliorer ainsi l'adhérence de nos revêtements. Nous avons constaté que pour les films HiPIMS des contraintes de l'ordre de -10 GPa existaient à l'interface avec le substrat et nous avons relié cet état de contrainte à l'orientation préférentielle (200). Par la suite nous avons réduit drastiquement les contraintes dans les films de CrN HiPIMS en augmentant la pression de travail et/ou la distance cible/substrat et surtout en utilisant une couche tampon de Cr optimisée. Cette dernière a permis d'obtenir par HiPIMS des films denses de CrN texturés selon l'orientation (200) de 2 μ m d'épaisseur.

Comme notre objectif est l'utilisation industrielle de ces revêtements de CrN, nous avons transféré ces conditions de laboratoire et nous les avons appliquées à un réacteur semi-

industriel à Mécachrome (Vibraye) avec une cible de dimensions relativement importantes (400 x 120 mm). L'optimisation des paramètres de la décharge nous a permis d'obtenir par HiPIMS des films ayant les mêmes propriétés que ceux obtenus en laboratoire.

Afin de tester la résistance à l'oxydation de ces revêtements industriels, nous leur avons donc fait subir des recuits thermiques jusqu'à 1100°C. Nous avons constaté qu'un recuit jusqu'à 550°C n'avait absolument aucun effet sur ces films. A partir de cette température nous observons l'apparition de la phase Cr₂N. A 700°C, l'oxyde de chrome commence à apparaître et les analyses MEB permettent de voir que cette phase croît en surface du film et le protège jusqu'à 900°C. A 1000°C le film se délamine complètement du substrat à cause de la couche d'accroche de chrome qui est fortement altérée par le recuit. Une optimisation de cette dernière par le biais d'un décapage du substrat ainsi que de sa polarisation, a permis d'obtenir un film résistant à un recuit de 1000°C. En effet, même à cette température extrême ce film garde son intégrité et la phase CrN reste prédominante par rapport à celle de Cr₂O₃ et Cr₂N.

Références

- Barata, A, L Cunha, et C Moura. 2001. « Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques ». *Thin Solid Films* 398–399 (novembre): 501–506. doi:10.1016/S0040-6090(01)01498-5.
- Beer, P, M.A Djouadi, R Marchal, A Sokolowska, M Lambertin, et S Miklaszewski. 1999. « Influence of knife-surfaces modification with hard coatings on the peeling wood process ». *Journal of Materials Processing Technology* 92–93 (août 30): 264–268. doi:10.1016/S0924-0136(99)00224-1.
- Chekour, L., C. Nouveau, A. Chala, C. Labidi, N. Rouag, et M.A. Djouadi. 2005. « Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods ». *Surface and Coatings Technology* 200 (1–4) (octobre 1): 241–244. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.062.
- Chen, Hong-Ying, et Fu-Hsing Lu. 2006. « Oxidation behavior of chromium nitride films ». *Thin Solid Films* 515 (4) (décembre 5): 2179–2184. doi:10.1016/j.tsf.2006.06.039.
- Davis, C.A. 1993. « A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment ». *Thin Solid Films* 226 (1) (avril 15): 30–34. doi:10.1016/0040-6090(93)90201-Y.
- Depla, D., S. Mahieu, et R. De Gryse. 2009. « Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties ». *Thin Solid Films* 517 (9) (mars 2): 2825–2839. doi:10.1016/j.tsf.2008.11.108.
- Djouadi, M.A., P. Beer, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, W. Precht, et C. Nouveau. 1999. « Antiabrasive coatings: application for wood processing ». *Surface and Coatings Technology* 116–119 (septembre): 508–516. doi:10.1016/S0257-8972(99)00236-4.
- Djouadi, M.-A., C. Nouveau, O. Banakh, R. Sanjinés, F. Lévy, et G. Nouet. 2002. « Stress profiles and thermal stability of Cr_xN_y films deposited by magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 151–152 (mars 1): 510–514. doi:10.1016/S0257-8972(01)01635-8.
- Duquenne, Cyril. 2008. *Procédés plasmas pour l'optimisation des matériaux intervenant dans le management thermique et la passivation de composants de puissance hyperfréquences à base de GaN et AlGaN*. Nantes. <http://www.theses.fr/2008NANT2061>.
- Ehiasarian, A.P, P.Eh Hovsepian, L Hultman, et U Helmersson. 2004. « Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique ». *Thin Solid Films* 457 (2) (juin 15): 270–277. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.113.
- Ehiasarian, A.P, W.-D Münz, L Hultman, U Helmersson, et I Petrov. 2003. « High power pulsed magnetron sputtered Cr_{Nx} films ». *Surface and Coatings Technology* 163–164 (janvier 30): 267–272. doi:10.1016/S0257-8972(02)00479-6.
- Ensinger, W., et M. Kiuchi. 1997. « The formation of chromium/nitrogen phases by nitrogen ion implantation during chromium deposition as a function of ion-to-atom arrival ratio ». *Surface and Coatings Technology* 94–95 (octobre): 433–436. doi:10.1016/S0257-8972(97)00274-0.

- Forniés, E., R. Escobar Galindo, O. Sánchez, et J.M. Albella. 2006. « Growth of CrN_x films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar gas flow ». *Surface and Coatings Technology* 200 (20-21) (mai 22): 6047-6053. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.09.020.
- Gautier, C., et J. Machet. 1997. « Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation ». *Thin Solid Films* 295 (1-2) (février 28): 43-52. doi:10.1016/S0040-6090(96)09164-X.
- Goulart-Santos, S., C. Godoy, et M.M.R. Castro. 2008. « Topographical analysis by 3-D profilometry in the study of the oxidation of Cr-N coated hard metal tools ». *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 26 (6) (novembre): 555-562. doi:10.1016/j.ijrmhm.2008.01.002.
- Grantscharova, E. 1993. « Texture transition in thin metal films vacuum condensed on glass: a general consideration ». *Thin Solid Films* 224 (1) (février 25): 28-32. doi:10.1016/0040-6090(93)90453-V.
- Greczynski, G., et L. Hultman. 2010. « Time and energy resolved ion mass spectroscopy studies of the ion flux during high power pulsed magnetron sputtering of Cr in Ar and Ar/N₂ atmospheres ». *Vacuum* 84 (9) (avril 19): 1159-1170. doi:10.1016/j.vacuum.2010.01.055.
- Greczynski, G., J. Jensen, J. Böhlmark, et L. Hultman. 2010. « Microstructure control of CrN_x films during high power impulse magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 205 (1) (septembre 25): 118-130. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.06.016.
- Greene, J. E., J.-E. Sundgren, L. Hultman, I. Petrov, et D. B. Bergstrom. 1995. « Development of preferred orientation in polycrystalline TiN layers grown by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering ». *Applied Physics Letters* 67 (20) (novembre 13): 2928-2930. doi:doi:10.1063/1.114845.
- Hoffman, D. W., et John A. Thornton. 1982. « Internal stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt films deposited by sputtering from a planar magnetron source ». *Journal of Vacuum Science and Technology* 20 (3): 355-358. doi:10.1116/1.571463.
- Holleck, H. 1986. « Material selection for hard coatings ». *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4 (6) (novembre 1): 2661-2669. doi:10.1116/1.573700.
- Hones, Peter, Nicolas Martin, Manfred Regula, et Francis L vy. 2003. « Structural and mechanical properties of chromium nitride, molybdenum nitride, and tungsten nitride thin films ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (8) (avril 21): 1023-1029. doi:10.1088/0022-3727/36/8/313.
- Hurkmans, T., D.B. Lewis, J.S. Brooks, et W.-D. Münz. 1996. « Chromium nitride coatings grown by unbalanced magnetron (UBM) and combined arc/unbalanced magnetron (ABSTM) deposition techniques ». *Surface and Coatings Technology* 86-87, Part 1 (décembre 1): 192-199. doi:10.1016/S0257-8972(96)02949-0.
- Janda, M., et O. Stefan. 1984. « Intrinsic stress in chromium thin films measured by a Novel method ». *Thin Solid Films* 112 (2) (février 10): 127-137. doi:10.1016/0040-6090(84)90490-5.
- Janssen, G. C. A. M., et R. Hoy. 2003. « Beneficial influence of continuous ion bombardment during reactive sputter deposition of chromium nitride films ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (3): 569-571. doi:10.1116/1.1562174.
- Kacsich, Thorsten, et Klaus-Peter Lieb. 1994. « Oxidation of thin CrN and Cr₂N films analyzed via nuclear reaction analysis and Rutherford backscattering

- spectrometry ». *Thin Solid Films* 245 (1-2) (juin 1): 4-6. doi:10.1016/0040-6090(94)90868-0.
- Lee, D.B, Y.C Lee, et S.C Kwon. 2001. « High temperature oxidation of a CrN coating deposited on a steel substrate by ion plating ». *Surface and Coatings Technology* 141 (2-3) (juin 18): 227-231. doi:10.1016/S0257-8972(01)01238-5.
- Lévy, F., P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjinés, M. Diserens, et C. Wiemer. 1999. « Electronic states and mechanical properties in transition metal nitrides ». *Surface and Coatings Technology* 120-121 (novembre): 284-290. doi:10.1016/S0257-8972(99)00498-3.
- Leyland, A., M. Bin-Sudin, A.S. James, M.R. Kalantary, P.B. Wells, A. Matthews, J. Housden, et B. Garside. 1993. « TiN and CrN PVD coatings on electroless nickel-coated steel substrates ». *Surface and Coatings Technology* 60 (1-3) (octobre 8): 474-479. doi:10.1016/0257-8972(93)90135-B.
- Lin, J., B. Mishra, J.J. Moore, et W.D. Sproul. 2008. « A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses ». *Surface and Coatings Technology* 202 (14) (avril 15): 3272-3283. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.11.037.
- Lin, Jianliang, William D. Sproul, John J. Moore, Sabrina Lee, et Sterling Myers. 2011. « High rate deposition of thick CrN and Cr2N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 205 (10) (février 15): 3226-3234. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.11.039.
- Lin, Jianliang, Ningyi Zhang, William D. Sproul, et John J. Moore. 2012. « A comparison of the oxidation behavior of CrN films deposited using continuous dc, pulsed dc and modulated pulsed power magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 206 (14) (mars 15): 3283-3290. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.01.033.
- Logothetidis, S, P Patsalas, K Sarakinos, C Charitidis, et C Metaxa. 2004. « The effect of crystal structure and morphology on the optical properties of chromium nitride thin films ». *Surface and Coatings Technology* 180-181 (mars 1): 637-641. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.108.
- Lu, Fu-Hsing, et Hong-Ying Chen. 2001. « Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere ». *Thin Solid Films* 398-399 (novembre): 368-373. doi:10.1016/S0040-6090(01)01346-3.
- Mahieu, S., P. Ghekiere, G. De Winter, S. Heirwegh, D. Depla, R. De Gryse, O.I. Lebedev, et G. Van Tendeloo. 2005. « Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers ». *Journal of Crystal Growth* 279 (1-2) (mai 15): 100-109. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014.
- Mayrhofer, Paul H., Florian Rovere, Martin Moser, Christian Strondl, et Roel Tietema. 2007. « Thermally induced transitions of CrN thin films ». *Scripta Materialia* 57 (3) (août): 249-252. doi:10.1016/j.scriptamat.2007.03.058.
- Mientus, R., et K. Ellmer. 1999. « Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N2 mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides ». *Surface and Coatings Technology* 116-119 (septembre): 1093-1101. doi:10.1016/S0257-8972(99)00124-3.
- Milošev, I., H.-H. Strehblow, et B. Navinšek. 1995. « XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings ». *Surface and Coatings Technology* 74-75, Part 2 (octobre): 897-902. doi:10.1016/0257-8972(95)08360-X.

- . 1997. « Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation ». *Thin Solid Films* 303 (1-2) (juillet 15): 246-254. doi:10.1016/S0040-6090(97)00069-2.
- Nouveau, C, M.A Djouadi, O Banakh, R Sanjinés, et F Lévy. 2001. « Stress and structure profiles for chromium nitride coatings deposited by r.f. magnetron sputtering ». *Thin Solid Films* 398-399 (novembre): 490-495. doi:10.1016/S0040-6090(01)01435-3.
- Odén, Magnus, Jonathan Almer, et Greger Håkansson. 1999. « The effects of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr-N coatings ». *Surface and Coatings Technology* 120-121 (0) (novembre): 272-276. doi:10.1016/S0257-8972(99)00383-7.
- Petrov, I., L. Hultman, U. Helmersson, J.-E. Sundgren, et J.E. Greene. 1989. « Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition ». *Thin Solid Films* 169 (2) (février 15): 299-314. doi:10.1016/0040-6090(89)90713-X.
- Pradhan, S.K., C. Nouveau, A. Vasin, et M.-A. Djouadi. 2005. « Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application ». *Surface and Coatings Technology* 200 (1-4) (octobre 1): 141-145. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.038.
- Rebolé, R., A. Martínez, R. Rodriguez, G.G. Fuentes, E. Spain, N. Watson, J.C. Avelar-Batista, et al. 2004. « Microstructural and tribological investigations of CrN coated, wet-stripped and recoated functional substrates used for cutting and forming tools ». *Thin Solid Films* 469-470 (décembre 22): 466-471. doi:10.1016/j.tsf.2004.06.174.
- Sanjinés, R., P. Hones, et F. Lévy. 1998. « Hexagonal nitride coatings: electronic and mechanical properties of V₂N, Cr₂N and δ -MoN ». *Thin Solid Films* 332 (1-2) (novembre 2): 225-229. doi:10.1016/S0040-6090(98)00991-2.
- Schulz, H., et E. Bergmann. 1991. « Properties and applications of ion-plated coatings in the system Cr₂C₂N ». *Surface and Coatings Technology* 50 (1): 53-56. doi:10.1016/0257-8972(91)90192-Y.
- Shah, Hetal N., R. Jayaganthan, Davinder Kaur, et Ramesh Chandra. 2010. « Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering ». *Thin Solid Films* 518 (20) (août 2): 5762-5768. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.095.
- Sun, Pei-Ling, Cherng-Yuh Su, Tai-Pin Liou, Cheng-Hsun Hsu, et Chung-Kwei Lin. 2011. « Mechanical behavior of TiN/CrN nano-multilayer thin film deposited by unbalanced magnetron sputter process ». *Journal of Alloys and Compounds* 509 (6) (février 10): 3197-3201. doi:10.1016/j.jallcom.2010.12.057.
- Sundgren, J.-E. 1985. « Structure and properties of TiN coatings ». *Thin Solid Films* 128 (1-2) (juin 14): 21-44. doi:10.1016/0040-6090(85)90333-5.
- Tan, Shuyong, Xuhai Zhang, Xiangjun Wu, Feng Fang, et Jianqing Jiang. 2011. « Comparison of chromium nitride coatings deposited by DC and RF magnetron sputtering ». *Thin Solid Films* 519 (7) (janvier 31): 2116-2120. doi:10.1016/j.tsf.2010.10.067.
- Wang, Yu Xi, Sam Zhang, Jyh-Wei Lee, Wen Siang Lew, et Bo Li. 2012. « Influence of bias voltage on the hardness and toughness of CrAlN coatings via magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* (0).

- doi:10.1016/j.surfcoat.2012.06.041.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789721200610X>.
- Zhang, Z.G., O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, et C. Coddet. 2008. « Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films ». *Vacuum* 82 (5) (janvier 8): 501-509. doi:10.1016/j.vacuum.2007.08.009.
- Zhao, J. P., X. Wang, Z. Y. Chen, S. Q. Yang, T. S. Shi, et X. H. Liu. 1997. « Overall Energy Model for Preferred Growth of TiN Films During Filtered Arc Deposition ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1) (janvier 7): 5. doi:10.1088/0022-3727/30/1/002.
- Zhao, Z. B., S. M. Yalisove, Z. U. Rek, et J. C. Bilello. 2002. « Evolution of anisotropic microstructure and residual stress in sputtered Cr films ». *Journal of Applied Physics* 92 (12) (décembre 15): 7183. doi:doi:10.1063/1.1521791.

Chapitre 4.

Dépôt de Cr-Si-N

4.1	Généralités concernant le système Cr-Si-N	172
4.2	Dépôt de Cr-Si-N	178
4.2.1	Remarque concernant l'effet du silicium sur la décharge	178
4.2.2	Dépôts de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant 5 % de Silicium	179
4.2.2.1	Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge	179
4.2.2.1.1	Evolution de la structure et de la morphologie	179
4.2.2.1.2	Evolution des contraintes résiduelles	183
4.2.2.1.3	Composition chimique	184
4.2.2.2	Analyses MET	187
4.2.2.2.1	Dépôt métallique de CrSi	187
4.2.2.2.2	Dépôt de CrSiN	188
4.2.2.3	Tests d'oxydation	191
4.2.3	Dépôts de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant 15 % de Silicium	197
4.2.3.1	Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge	197
4.2.3.1.1	Evolution de la structure et de la morphologie	198
4.2.3.1.2	Evolution de la composition chimique	201
4.2.3.1.3	Evolution des contraintes résiduelles	205
4.2.3.2	Analyses MET	206
4.2.3.2.1	Dépôt de CrSi	206
4.2.3.2.2	Dépôt de CrSiN	208
4.2.3.3	Effet de la polarisation du substrat	209
4.2.3.3.1	Evolution de la structure et de la morphologie	210
4.2.3.3.2	Evolution des contraintes résiduelles	211
4.2.3.4	Tests d'oxydation	213
4.2.3.4.1	Influence du procédé d'élaboration dcMS-HiPIMS	213
4.2.3.4.2	Températures plus élevées	215
4.3	Conclusion	220

4.1 Généralités concernant le système Cr-Si-N

Les nitrures à base de métaux de transition ont été développés depuis plusieurs dizaines d'années pour leurs performances en termes de dureté, de résistance à l'oxydation... Le développement de revêtements ternaires a pour objectif principal d'augmenter les performances des films minces de nitrures à base de métaux de transition (CrN, TiN, ZrN...) en termes de dureté, de résistance à l'oxydation...

Pour améliorer davantage ces propriétés, la solution a été d'ajouter un troisième élément (Al, Si, B...) se liant difficilement avec le métal de base. Il y a ainsi formation de nano cristallites à l'intérieur d'une matrice amorphe dont les liaisons sont résistantes (nc-MeN/a-Si₃N₄). Il devient ensuite possible de coupler les avantages conférés par les deux matériaux voire même de les démultiplier. Par exemple, le nitrure de métal de transition initial sera utilisé pour sa dureté et le nitrure du troisième élément pour sa résistance à l'oxydation.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour synthétiser le revêtement binaire et introduire le troisième élément. Parmi elles, le dépôt par voie physique est une des plus couramment utilisée. Mais il est aussi possible de coupler deux procédés afin de moduler la concentration en tel ou tel élément. Lorsque la pulvérisation seule est utilisée, en co-pulvérisation, il est possible de moduler la concentration du troisième élément en variant la puissance appliquée sur l'une des deux cibles (puissance rf pour le Silicium car formation de SiO₂ ou Si₃N₄ dans une atmosphère d'azote). En revanche, quand cette technique n'est pas applicable, il est possible de modifier la composition de la cible soit par frittage^(Nouveau 2012), soit via l'introduction d'insert de silicium^(Sanchette 1997). Selon Nouveau *et al.* il est préférable de réaliser les dépôts de CrAlN à partir de deux cibles car il est possible de contrôler et d'optimiser les propriétés des films déposés. A partir d'une cible frittée Cr₇₅Al₂₅, les revêtements sont toujours colonnaires quel que soit le taux d'azote introduit. On retrouve alors 25 % d'aluminium et de chrome à partir de 30% d'azote introduit dans le mélange gazeux. Tandis que la co-pulvérisation permet de déposer des films denses ou colonnaires en fonction de la teneur en aluminium. L'utilisation des cibles frittées est donc moins flexible mais peut s'avérer nécessaire comme c'est le cas de notre étude.

Même si l'origine de l'amélioration des propriétés est controversée, il semble que l'évolution de la morphologie des films minces déposés en fonction de la concentration du troisième élément fasse consensus. Un modèle pour la croissance de Nb-Si-N par copulvérisation a été proposé par Sandu *et al.* il est résumé sur la figure 1. Selon les auteurs, ce modèle peut être appliqué à d'autres nitrures ternaires, notamment au Cr-Si-N.

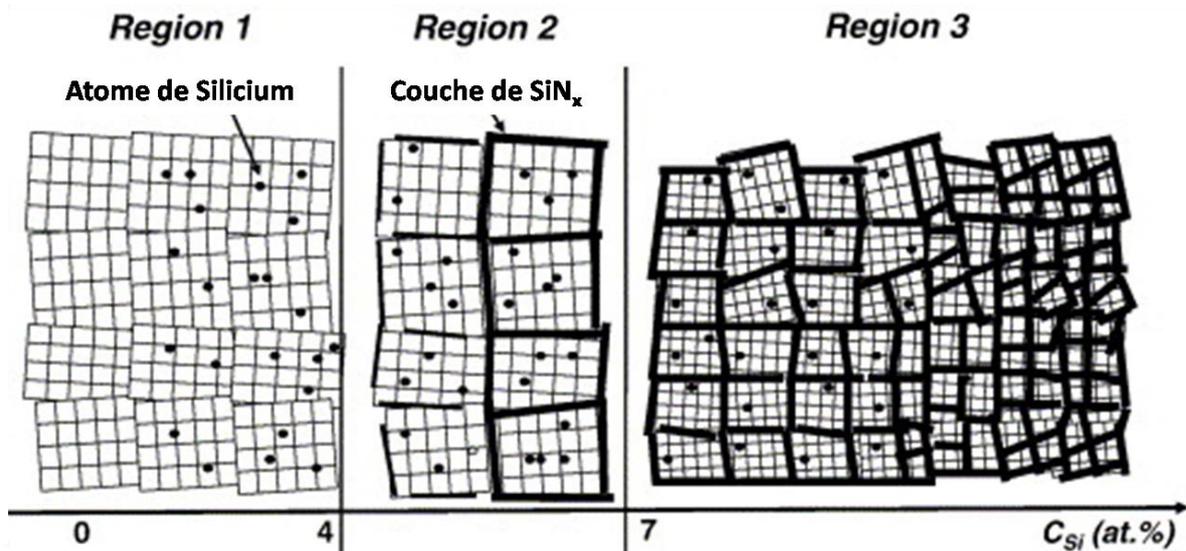


Figure 1, Modèle de croissance du Nb-Si-N proposé par (Sandu *et al.* 2006)

En faible concentration, les atomes de silicium vont s'insérer à l'intérieur de la maille cristalline de Me-N, se placer en position interstitielle ou en substitution (Région 1). Une fois le seuil de solubilité atteint, ces atomes vont s'agréger au niveau des joints de grain, sous l'effet de l'énergie de surface importante du nitrure. Une phase de nitrure de silicium se forme à ces endroits et englobe en partie les cristaux de Me-N (région 2). Ensuite, avec l'augmentation de la concentration en silicium, le matériau n'a pas d'autre choix que de diminuer sa taille de grain car le rapport surface/volume augmente.

Martinez *et al.* ont montré que dans le cas du CrSiN, les films sont colonnaires avec des colonnes de forme conique. Cette morphologie disparaît au profit de colonnes cylindriques à partir d'une certaine concentration en silicium^(Martinez 2004). Ces auteurs attribuent ce changement de forme à des mécanismes de ségrégation et de diffusion du silicium vers les joints de grains.

La taille des grains diminue et les films deviennent polycristallins avec l'incorporation du silicium^(Wo 2012). Un suivi du paramètre de maille en fonction de la concentration en silicium a été mené par Wang *et al.*^(Wang 2009). Ces derniers montrent qu'une faible ou une

moyenne concentration de silicium diminue le paramètre de maille car les atomes de chrome sont remplacés par du Silicium. A plus forte concentration, le silicium se place en position interstitielle et augmente la taille de la maille cristalline. Au-delà, le changement de phase diminue la solubilité du Si dans la maille de CrN et le paramètre de maille revient vers sa valeur initiale/théorique.

Une étude intéressante menée par Park *et al.* indique qu'initialement, les films de CrN sont polycristallins^(Park 2004). A mesure que le taux de silicium augmente, les films présentent une orientation préférentielle selon la direction (200) du CrN. Les pics de diffraction se décalent vers les angles plus élevés, s'élargissent et deviennent moins intenses. La distance inter-planaire de l'orientation (200) diminue jusqu'à 11 % de silicium. Les analyses MET confirment la présence de nanocristaux de CrN orientés aléatoirement dans une matrice Si₃N₄ tandis que des mesures XPS révèlent l'apparition de Si₃N₄ à partir de 9% de silicium. Enfin ces auteurs attribuent l'augmentation de la dureté obtenue à 9 % de silicium au changement de la microstructure. En effet, à cette concentration en silicium les films prennent un caractère nanocomposite.

Cette explication concernant l'augmentation de la dureté diverge selon les auteurs. Deux principaux mécanismes sont envisagés. Le premier mécanisme, introduit dans les années 90 par Veprek, affirme que la dureté améliorée provient directement du caractère nanocomposite du matériau^(Vepřek 1995). En proportion suffisante, une couche de matière amorphe de quelques nanomètres d'épaisseur remplace les joints de grains et prévient la propagation de dislocations. Dans ce modèle, la dureté maximale est atteinte lorsque la phase amorphe englobe complètement les nanocristaux. De plus, l'ajout de silicium va permettre indirectement d'améliorer la dureté puisqu'il a tendance à diminuer la taille des grains de CrN. Selon Veprek cette drastique augmentation de la dureté provient de deux effets :

- Effet Hall-Petch → diminution de la taille des grains
- Liaisons fortes par la matrice amorphe → diminution des glissements entre grains

En ce qui concerne une augmentation modérée de la dureté une autre hypothèse est avancée par d'autres auteurs^(Martinez 2004). Cette dernière considère que le silicium existe sous forme de solution solide au sein du matériau. Puisqu'ils sont de taille différente, en substituant les atomes de chrome ou en position interstitielle, il déforme la maille cristalline du matériau de base. Ceci génère des défauts/contraintes résiduelles et augmente de quelques GPa la dureté. En effet, si certains auteurs révèlent une

augmentation de la dureté avec la concentration en silicium, d'autres au contraire ne constate pas ou peu de changement. C'est le cas de Martinez *et al.* pour lesquels une dureté de 26 GPa, proche de celle du CrN, est atteinte lorsque les films sont nanocomposites. Si pour la dureté les interprétations ne manquent pas, par contre l'effet du silicium sur la résistance à l'oxydation n'est pas clairement élucidé. Cependant, tout porte à croire que l'ajout de silicium est bénéfique et que la tenue à haute température du CrSiN est proportionnelle à sa concentration en silicium^(Yoo 2007).

Plusieurs phénomènes physiques sont observés par nombre d'auteurs et semblent expliquer cette amélioration. La température au-delà de laquelle le grossissement de la taille des grains croît de façon importante est appelée température critique de recristallisation. Elle dépend principalement de la taille initiale des grains. Ainsi, plus les grains sont petits, plus la température critique sera importante^(Musil 1999). Le second effet réside dans l'augmentation du nombre d'interfaces susceptible de limiter la diffusion de l'oxygène^(Mayrhofer 2000), d'autant plus qu'il y a formation d'une bonne barrière de diffusion comme le Si₃N₄ aux interfaces. Enfin, l'ajout du silicium permet de s'affranchir de l'aspect colonnaire des revêtements diminuant ainsi la diffusion de l'oxygène au travers des espaces inter-colonnaires. De plus, l'utilisation du silicium va permettre de créer une couche barrière de SiO₂ qui protège le film à haute température. De cette façon, Steyer *et al.* ont retardé l'oxydation du TiSiN jusqu'à 1100°C^(Steyer 2008). Pour le dépôt de CrSiN, Thobor-Keck *et al.* ont prouvé que l'ajout de 3 % de silicium augmente la résistance à l'oxydation du CrN d'environ 150°C en limitant la formation de Cr₂N et la recristallisation du CrN^(Thobor-Keck 2005). Le même comportement a été observé par Kim *et al.* qui ont évalué la résistance à l'oxydation de dépôts de Cr-Si-N^(Kim 2006). Entre 700 et 1000°C, les auteurs constatent que plus les films contiennent de silicium, plus la résistance à l'oxydation est importante. L'oxydation des films de CrN, Cr_{0,78}Si_{0,22}N et Cr_{0,67}Si_{0,33}N apparait respectivement à 800, 900 et 1000°C. Comme pour le CrN, l'oxydation se fait par la diffusion du chrome, de l'azote et du silicium vers la surface, tandis que l'oxygène pénètre à l'intérieur du film. La meilleure résistance à l'oxydation est ici attribuée à la formation d'une phase amorphe de SiO₂ et de Cr₂O₃ cristallisée en surface.

Morgiel *et al.* ont étudié l'effet du silicium et de la température sur des films déposés à partir d'une cible frittée contenant de 0 à 40% de silicium^(Morgiel 2013). Ces auteurs montrent qu'il est possible d'obtenir une structure nanocomposite à partir d'une cible

de Cr-Si et ce, quelle que soit la température d'élaboration contrairement à ce qu'avancait Veprek *et al.* En effet, selon ces derniers, la phase amorphe de Si_3N_4 se forme par ségrégation spinodale de la phase amorphe à 500°C . Il est prouvé dans l'étude de Morgiel qu'il est possible de la créer à basse température et sur une gamme de compositions plus importante. L'explication possible de cette différence peut provenir de la méthode d'élaboration (PVD pour Morgiel et PA-CVD pour Veprek).

A température ambiante, les dépôts ont une structure colonnaire de 0 à 30 % de Si. A 30% de silicium, un gradient au sein de la couche existe : le revêtement est amorphe à l'interface avec le substrat et devient nanocristallin près de la surface. Mais de façon générale, la part amorphe augmente avec la concentration en silicium. Il est aussi montré qu'il est difficile de s'approcher du modèle de formation de nanocomposite avec cette technique d'élaboration (pulvérisation magnétron) et à basse température car l'épaisseur de la matière amorphe n'est pas contrôlée et est supérieure à une monocouche. Même si les dépôts contenant 40% de silicium permettent de doubler la dureté par rapport au CrN, les valeurs de « super-duretés » obtenues par Veprek *et al.* ne sont pas atteintes dans cette étude et le caractère nanocomposite apparaît à des concentrations en silicium plus importantes. Les meilleurs revêtements en terme de dureté, sont ceux qui ont une structure colonnaire très fine car les grains y sont très petits et que l'oxygène, présent dans la cible initialement, se retrouve dans les films et crée des points de dislocation.

Comme nous venons de le souligner, l'ajout d'un troisième élément ne serait-ce qu'en petite quantité permet de modifier considérablement les propriétés du nitrure de chrome. Au vu des résultats présents dans la littérature concernant l'amélioration de la résistance à l'oxydation par l'ajout de silicium, il nous est donc apparu pertinent d'explorer cette voie.

A notre connaissance, peu d'études sont basées sur la synthèse de Cr-Si-N à partir d'une cible frittée. Cette étude est donc l'occasion de vérifier quel est l'impact de cette technique sur les films minces. Le choix s'est donc porté sur l'élaboration de Cr-Si-N à partir d'une cible frittée de chrome contenant deux concentrations en silicium relativement différentes, l'une de 5%wt. et l'autre de 15%wt. Le choix de ces concentrations est justifié par les travaux présents dans la littérature concernant la résistance à l'oxydation. De plus cette étude permet aussi de savoir quel est le réel apport de l'HiPIMS comparé aux autres technologies sur ce type de matériau.

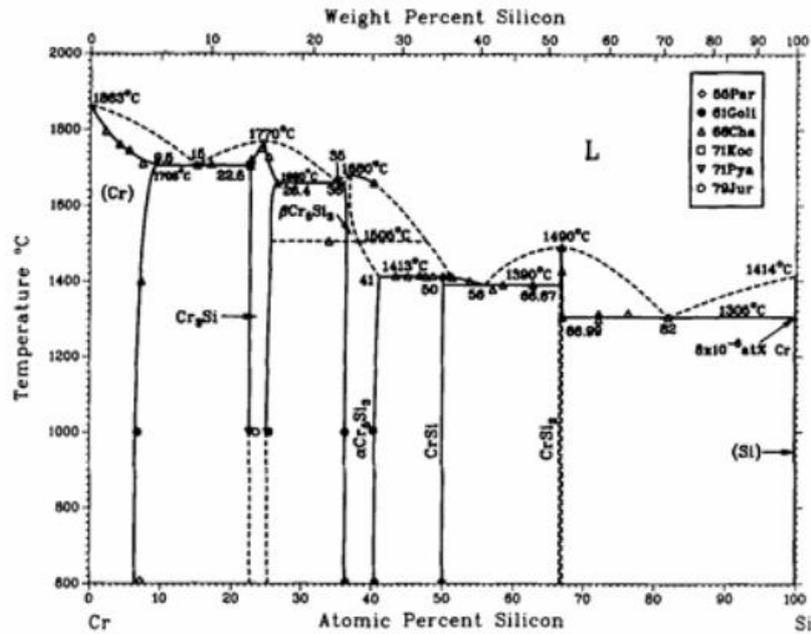


Figure 2, Diagramme de phase du système Cr-Si.

Selon le diagramme de phase du système Cr-Si de la Figure 2, une phase de Cr₃Si est formée à partir de 22 % at. de silicium et jusqu'à 26 %. Il est donc probable que nous obtenions cette phase lors de l'élaboration de films minces à partir de la seconde cible de Cr-Si contenant 15 % wt. de silicium.

Les deux prochaines parties de ce chapitre concernent le dépôt de films minces de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant un pourcentage de silicium donné (5 et 15 %wt.). Pour chaque teneur en silicium, nous y discuterons de l'effet de l'azote, de la polarisation du substrat et du procédé d'élaboration (classique ou pulsé). Nous étudierons l'effet de ces paramètres expérimentaux sur la cristallinité, la morphologie et surtout la résistance à l'oxydation des revêtements synthétisés.

Terminologie

Pour simplifier la compréhension, nous désignerons (par abus de langage) les différents dépôts avec la terminologie suivante en fonction de la cible utilisée et correspondant aux pourcentages massiques (lorsque cela ne sera pas précisé) :

Cible Cr-Si : 95-5 : \rightarrow Cr₉₅Si₅ et Cr₉₅Si₅N

Cible Cr-Si : 85-15 : \rightarrow Cr₈₅Si₁₅ et Cr₈₅Si₁₅N

4.2 Dépôt de Cr-Si-N**4.2.1 Remarque concernant l'effet du silicium sur la décharge**

En premier lieu, il est à constater que l'ajout de silicium ne serait-ce qu'en faible quantité, réduit fortement la plage d'utilisation du procédé HiPIMS. En effet en travaillant à puissance constante, la tension de polarisation de la cible augmente fortement jusqu'à -800 V. Ainsi à 150 W, un faible courant d'environ 0,19 A peut être extrait de la cathode. Pour gagner en stabilité nous avons choisi d'éloigner la cible du substrat de 20 mm. La distance inter-électrode de cette étude est donc de 50 mm lorsque cela n'est pas précisé. Par ailleurs, un temps de nettoyage de la cible plus important est nécessaire pour retrouver des conditions de dépôt identiques, probablement en raison de la couche d'oxyde de silicium formée en surface.

Même avec ces précautions, nous avons constaté une moins bonne reproductibilité des matériaux synthétisés, probablement à cause de l'état de la cible ou de l'évolution de sa composition.

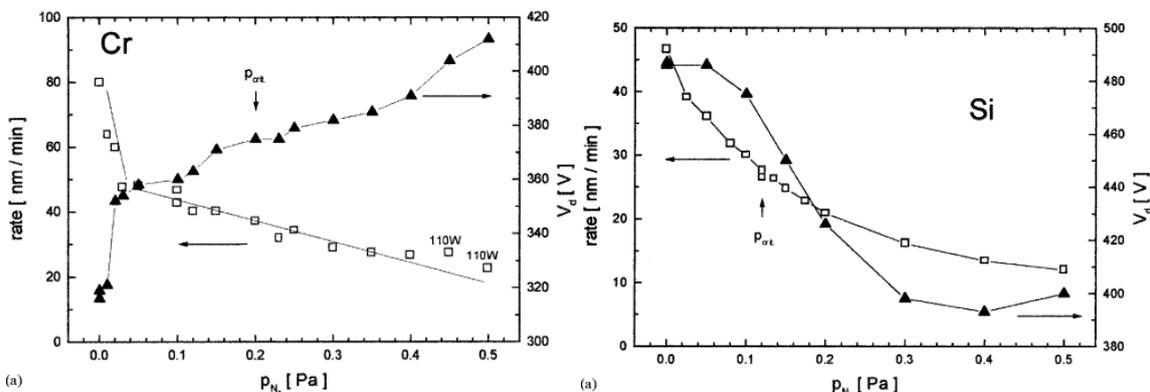


Figure 3, Tension de décharge et vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle d'azote pour une cible de chrome et de silicium selon Mientus *et al.* (Mientus 1999)

Pour comprendre ces phénomènes, il est important de garder à l'esprit que les coefficients d'émission secondaire de ces deux matériaux sont différents. En effet, sur la figure 3, nous voyons qu'ils ont des comportements opposés. La tension de cible du chrome augmente (en valeur absolue) en mode réactif alors que celle du silicium diminue. Ceci est dû à une émission secondaire moins importante pour le CrN par rapport au chrome. Quant au second, le coefficient d'émission secondaire du nitrure de silicium est plus élevé que celui du silicium.

Il est évident que les variations de la tension de décharge sont difficiles à interpréter puisque ces phénomènes mis en jeu ont tendance à se compenser. Ils seront d'autant plus compliqués que la cible contiendra de silicium, lui-même étant un matériau très réactif au contact de l'oxygène.

4.2.2 Dépôts de Cr-Si-N : cible contenant 5 % de silicium

Les observations faites par de nombreux auteurs indiquent souvent qu'une faible concentration comprise entre 5 et 10 %at. donnent de meilleures performances en termes de propriétés mécaniques. Nous avons donc choisi d'étudier les matériaux déposés à partir d'une cible de chrome contenant 5%wt. de silicium pour la résistance à l'oxydation. Nous ferons d'abord varier le pourcentage d'azote introduit dans le mélange gazeux et nous terminerons par l'effet de la tension de polarisation appliquée au substrat.

4.2.2.1 Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge

4.2.2.1.1 Evolution de la structure et de la morphologie

Les images MEB des dépôts de Cr-Si-N à partir d'une cible contenant 5 % de silicium, sont rassemblées sur la Figure 4. La section transverse ainsi que la surface de ces films pour un flux d'azote compris entre 0 et 40 % du mélange gazeux y sont représentées. Sans azote, les films ont une structure colonnaire plus dense et plus organisée que celle obtenue pour les dépôts de chrome. Puis l'ajout d'azote de 10 à 20 %, densifie complètement les films qui adoptent alors une structure granulaire. A 30 % d'azote introduit dans la décharge, la morphologie commence à évoluer car des grains de petite taille sont toujours présents mais une structuration différente est observée dans l'épaisseur du film. Par contre, à 40 % les films redeviennent parfaitement colonnaires.

Remarquons que le film déposé à 40 % est plus épais, ce qui peut expliquer l'augmentation de la taille des grains en surface

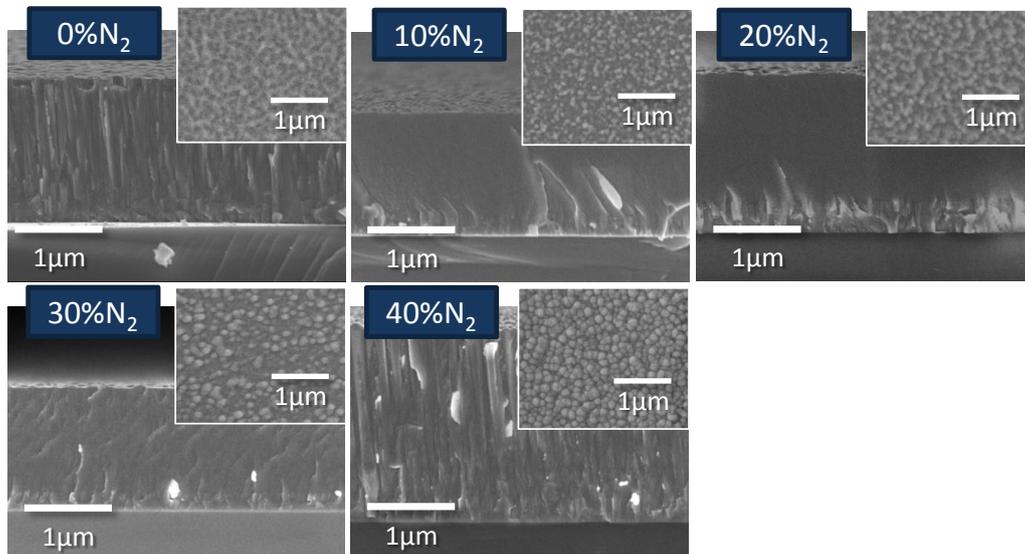


Figure 4, Images MEB en section transverse des dépôts de Cr-Si-N réalisés par HiPIMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge à partir d'une cible de Cr₉₅Si.

Si l'on se réfère aux quelques études concernant le CrSiN, les films sont selon elles, composés de nano-cristaux contenus dans une matrice amorphe de nitrure de silicium. Il est assez rare que les films demeurent colonnaires avec l'ajout de silicium. Or il semble dans notre cas, que l'évolution de la structure ne soit pas aussi simple mais que certaines conditions soient propices à la formation de Cr-Si-N colonnaires. Fu *et al.* obtiennent une évolution de la morphologie similaire des dépôts de ZrSiN avec la concentration en silicium^(Fu 2005). Les films sont d'abord colonnaires, puis amorphes et redeviennent ensuite colonnaires.

Nous pouvons remarquer suite aux analyses X de ces échantillons (Figure 5) que l'ajout de silicium modifie de façon importante la cristallinité des films. Pour les films déposés par HiPIMS, nous constatons que sans introduire d'azote, les films sont uniquement constitués d'une phase de chrome. Ils sont très bien cristallisés et possèdent l'orientation préférentielle (110) du chrome. Dès 10 % d'azote, ils sont toujours composés de chrome mais nous observons une forte diminution de la cristallinité et un élargissement du pic de diffraction. En introduisant 20 % d'azote dans le mélange gazeux, un pic très mal défini apparaît.

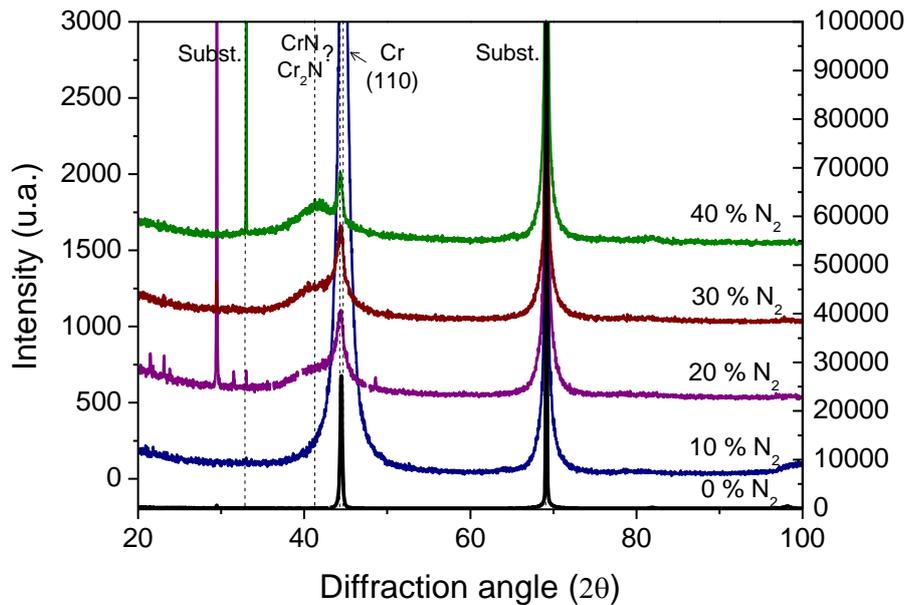


Figure 5, Diagrammes de diffraction X des dépôts de CrSiN réalisés par HiPIMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

En le déconvoluant du pic de diffraction relatif au chrome de la couche d'accroche (44.4°) nous estimons sa position à 41.7° . Sachant que l'orientation (200) du CrN apparaît quant à elle à $43,7^\circ$ et que celle relative au Cr₂N en l'occurrence l'orientation (111) est à 46.6° , il est possible que nous soyons en présence d'un mélange Cr, CrN et Cr₂N. C'est ce que nous allons tenter de vérifier tout le long de ce chapitre car ceci pourrait expliquer la réduction importante de la cristallinité. En effet, les grains sont très petits et les dépôts paraissent peu cristallisés. Au-delà de 20%, l'azote n'a que peu d'influence sur la cristallinité des films.

La Figure 6a compare des analyses DRX faites sur des films déposés en HiPIMS à 30% d'azote et en dcMS à 30 et 40 % d'azote. Nous constatons que la technique dcMS permet d'obtenir différentes orientations cristallographique du CrN alors qu'en HiPIMS les films sont préférentiellement orientés (200). Nous pouvons rapprocher ce résultat de celui obtenu dans le cas de l'étude du CrN en fonction du taux d'azote qui montre que dès que les films de CrN atteignent la stœchiométrie, d'autres orientations apparaissent. Ce qui est aussi remarquable dans le cas de ce film obtenu en HiPIMS à 30%, c'est qu'il soit aussi bien cristallisé comparé aux films de la Figure 5. Cette amélioration drastique de la qualité cristalline ne peut provenir que de l'épaisseur des films qui passe de 1 à 2 μm . La présence des orientations cristallographiques (111), (311) et (400) prouve sans ambiguïté que la phase synthétisée est du CrN.

Après déconvolution des pics de diffraction situés autour de 44° , nous avons estimé la taille des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur. Il s'avère que leur taille est si faible que les valeurs sont nécessairement entachées d'erreur. L'introduction de l'azote dans la décharge entraîne une forte réduction de la taille des cristallites. En mode métallique, leur taille est de 30 nm environ puis l'ajout d'azote conduit à des grains de l'ordre de 1 à 2 nm (Figure 6).

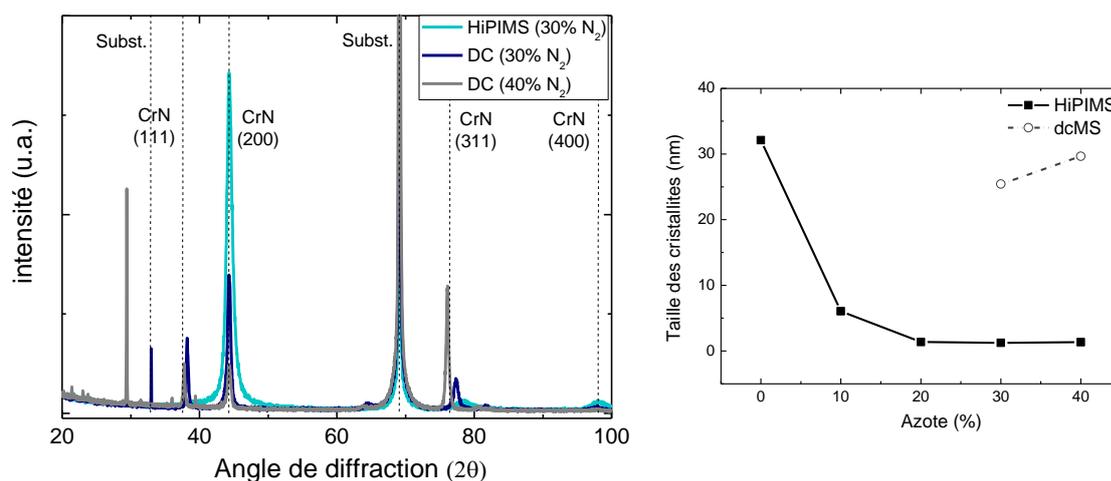


Figure 6, Diagrammes de diffraction X des dépôts de CrSiN réalisés par dcMS (a) et évolution de la taille des cristallites des films déposés par HiPIMS et par dcMS (b) en fonction du pourcentage d'azote introduit.

Afin de vérifier que les films obtenus par HiPIMS sont bien cristallisés et d'étudier l'effet de la polarisation du substrat, nous avons fait varier cette dernière de 0 à -40 V pour des films déposés à 30 % d'azote. Les diagrammes de diffraction de ces échantillons sont rassemblés sur la Figure 7. Ils indiquent clairement une modification de la structure et de la cristallinité des films avec la polarisation. Le dépôt réalisé au potentiel flottant possède une orientation majoritaire que nous avons attribuée à un mélange de phases de chrome et de CrN. En revanche, en augmentant la tension de polarisation, nous assistons à un décalage progressif de ce pic vers les faibles angles. Il semble alors que les films contiennent du CrN orienté selon la direction (200) et bien cristallisé, d'autant plus qu'une deuxième orientation cristallographique apparaît et correspond au pic (111) du CrN.

Comme pour le cas du CrN, nous obtenons une amélioration de la cristallinité avec l'application d'une faible tension (-10 V). Par contre, en augmentant davantage cette dernière la formation du CrN est favorisée puisque les autres orientations gagnent en intensité mais l'orientation (200) est moins prépondérante.

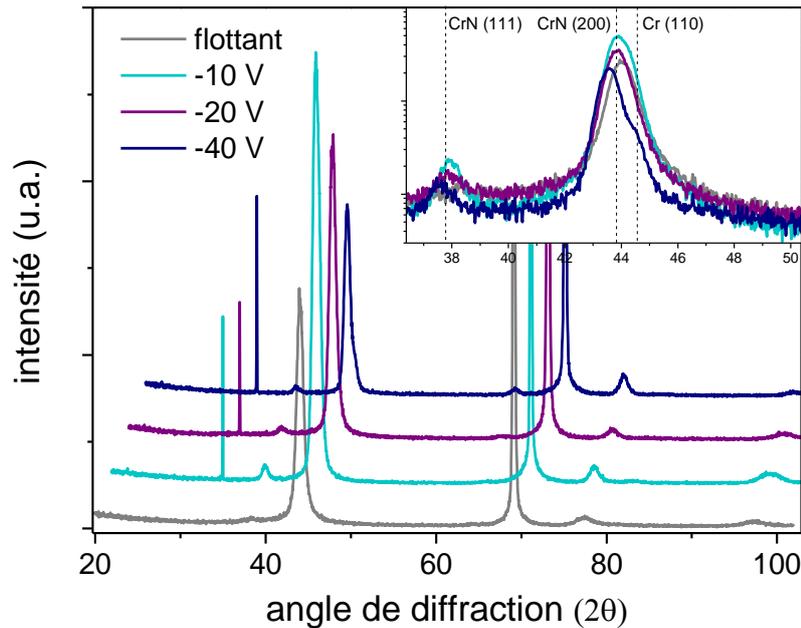


Figure 7, influence de la tension de polarisation sur la cristallinité des dépôts de CrSiN synthétisés par HiPIMS avec 30% d'azote dans le mélange gazeux.

Au vu de ces résultats, il semble donc que le pic observé pour le film déposé au flottant soit bel et bien représentatif du CrN. Cependant, l'ajout de silicium, d'azote et la proximité du pic de diffraction du chrome, rendent son interprétation complexe. Ainsi, à plus faible épaisseur (environ 1 μm) le large pic situé à 42° n'est pas attribué à une phase précise mais semble être lié à un mélange de phases CrSi_2 à 42,58° et Cr_2N à 42,61°.

4.2.2.1.2 Evolution des contraintes résiduelles

Le graphique de la Figure 8 représente les contraintes résiduelles des films de Cr-Si-N en fonction du flux d'azote introduit dans la décharge, en dcMS et en HiPIMS. En premier lieu nous constatons une forte diminution des contraintes par rapport aux dépôts de CrN car elles sont dans ce cas contenues entre ± 1 GPa.

En dcMS, les films sont toujours en extension, même lorsqu'ils sont nitrurés contrairement au nitrure de chrome pour lequel les contraintes sont toujours en compression. Par HiPIMS, elles sont drastiquement réduites et il est étonnant de constater qu'elles sont en tension de 0 à 20% d'azote et valent quelques centaines de MPa. A 30% d'azote introduit, elles deviennent légèrement compressives et augmentent jusqu'à -1,2 GPa à 40 %.

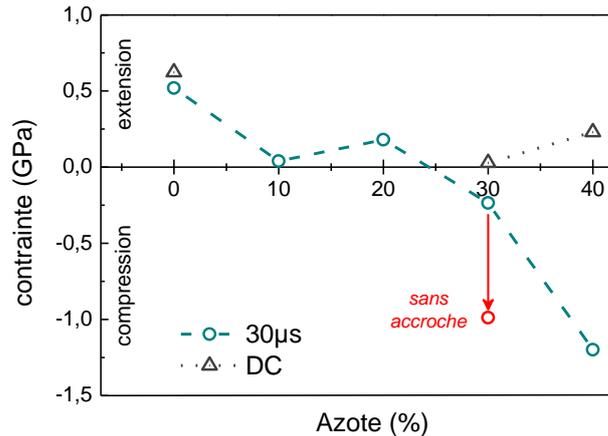


Figure 8, Evolution des contraintes résiduelles des films minces de Cr-Si-N en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge en dcMS et en HiPIMS à 30, à partir d'une cible de $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5$.

L'utilisation de cette cible ($\text{Cr}_{95}\text{Si}_5$) qui se rapproche de celle de chrome pur, induit déjà de forts changements sur la cristallinité des films, leur morphologie et leur niveau de contraintes. Dans la littérature, il est observé que les contraintes résiduelles sont faibles pour les films minces de chrome, elles augmentent avec le pourcentage d'azote lors de la formation de Cr_2N et augmentent encore lorsque le nitrure de chrome devient cubique. Dans notre cas, les contraintes ne font aussi qu'augmenter mais restent autour de 1 GPa. En ce qui concerne le dcMS, les contraintes sont d'une part en tension et d'autre part plus faibles qu'en HiPIMS.

Tous ces dépôts sont réalisés avec une couche tampon de Cr-Si. Sur le graphique, nous avons indiqué les contraintes résiduelles mesurées à 30% d'azote pour mettre en évidence l'influence de cette couche tampon. Nous pouvons remarquer que la couche d'accroche permet de diminuer les contraintes de près d'un GPa dans le cas de l'HiPIMS et d'annuler la contrainte dans le cas du dcMS.

4.2.2.1.3 Composition chimique

Sur la Figure 9, les concentrations atomiques ont été quantifiées par XPS après nettoyage de la surface et érosion des dépôts réalisés par HiPIMS. Nous constatons une diminution continue des éléments métalliques (plus prononcée pour les atomes de chrome) au profit des atomes d'azote (Si : -4 %, Cr : -20 % et N : +25 %) dont la part augmente constamment. Comme pour le cas du CrN, nous avons ici un effet de pulvérisation sélective des atomes de silicium et d'azote. En effet, sans érosion ionique leur proportion est plus importante et celle du chrome est plus faible (l'influence de

l'érosion ionique sera explicitée dans la partie suivante). Nous nous baserons sur les analyses faites avec érosion pour éviter la contamination du carbone et de l'oxygène qui modifient l'environnement chimique des éléments au sein du film.

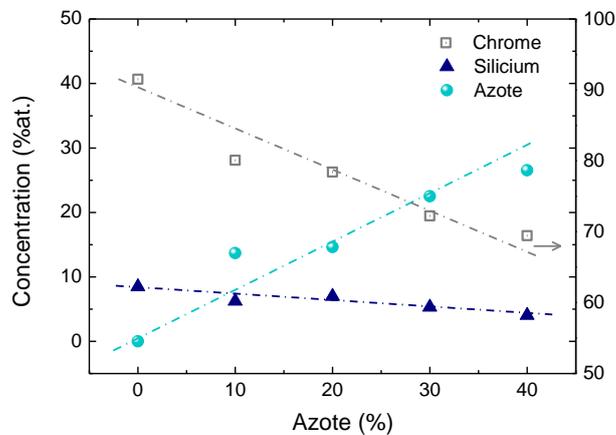


Figure 9, Composition chimique en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge, mesurée par XPS après érosion pour les films déposés par HiPIMS.

Quoi qu'il en soit, les dépôts sont riches en chrome car sa concentration est comprise entre 86 et 66 % environ, tandis que celle de silicium diminue faiblement de 8 à 4 %. En partant d'une cible contenant près de 10 %at. de silicium, nous retrouvons quasiment la même quantité (en prenant en compte la pulvérisation sélective) à l'intérieur des films minces.

Pour tenter d'en savoir plus, nous allons maintenant analyser plus en détail l'environnement chimique du silicium à partir du spectre de zone du Si_{2p} . Cet élément étant peu présent, il est évident qu'il est plus commode de déterminer les liaisons chimiques en présence de cette manière plutôt qu'à partir du chrome par exemple, dont les liaisons Cr-Cr ou Cr-N sont prépondérantes. Attention, les spectres de zones du silicium sont réalisés après érosion ionique pour s'affranchir de la contribution du SiO_2 de surface, non présent à l'intérieur des films. L'attribution des composantes a été faite à partir de la banque de données concernant les énergies de liaison de chaque espèce et d'après la littérature^(Moulder 1992). La contribution située à environ 100 eV correspond à la liaison Si-Si du silicium massif. Pour l'attribution des deux autres, l'oxygène étant peu présent à l'intérieur de nos films, il ne peut s'agir que de Si-Cr ou de Si-N.

Sur les Figure 10a-c, sont représentés et quantifiés les environnements chimiques du silicium en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge. Le spectre de zone est principalement formé de trois contributions distinctes. Dans la littérature, seules les contributions Si-Si (99,5 eV) ou Si-N (101,8 eV) sont relevées^(Tien 2007) mais

dans notre cas, une troisième contribution apparaît clairement. Nous pouvons associer la contribution située à 99 eV, aux liaisons Si-Cr car sa proportion diminue fortement au profit des deux autres contributions à mesure que l'azote est introduit. Ceci est lié en partie au fait que les atomes de chrome et de silicium sont moins « disponibles » car ils se lient à l'azote. La contribution située à 101,5 eV augmente avec l'azote introduit dans la décharge et atteste bien l'attribution de celle-ci au Si_3N_4 . Dans leur étude traitant du dépôt de CrAlSiN, Tien *et al.* montrent que le comportement en fonction du flux d'azote est différent^(Tien 2007). Ces auteurs indiquent qu'en mode métallique, une seule contribution correspondant aux liaisons Si-Si est décelée alors que le Cr-Si n'est pas observé. En ajoutant de l'azote, cette contribution disparaît et celle du Si_3N_4 croît.

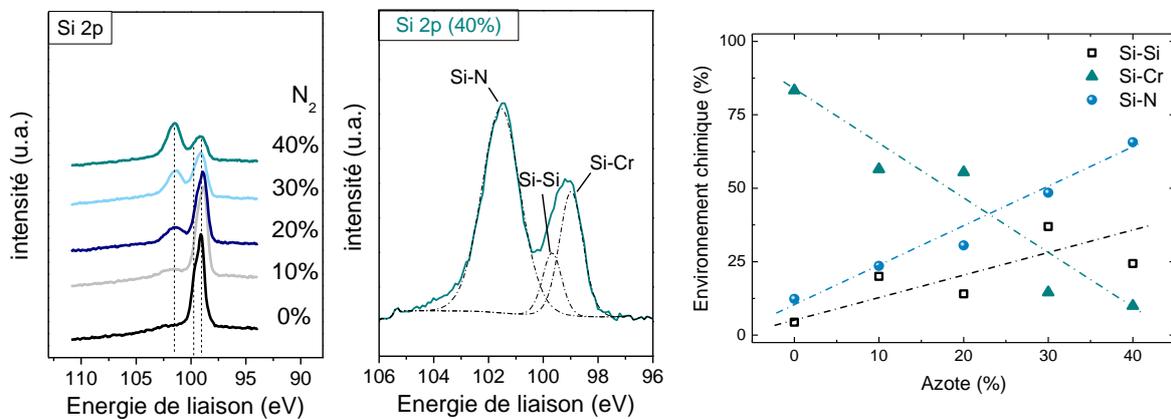


Figure 10, Spectre de zone du silicium (a), exemple de déconvolution (b) et évolution de l'environnement chimique des films déposés par HiPIMS en fonction du flux d'azote introduit dans la décharge (c).

L'augmentation de la contribution de Si-Si peut s'expliquer par une nitruration des atomes de chrome favorisée par rapport à ceux de silicium ou à un effet de l'érosion préférentielle de l'azote. Dans ce cas, le silicium est soit éliminé (sa concentration baisse par rapport aux analyses avant érosion) soit se recombine avec un atome silicium ou de chrome avec l'énergie apportée. Le résultat important est que les films minces contiennent bien du nitrure de silicium, probablement sous forme amorphe puisque les diagrammes de diffraction X ne révèlent aucune phase cristallisée à base de silicium. Nous pourrions nous attendre à une saturation du silicium en azote avec un pourcentage introduit dans la décharge puisque les dépôts contiennent peu de silicium. Mais il n'en est rien, la contribution associée au Si_3N_4 augmente jusqu'à 40% tandis que celle du CrSi n'est pas nulle. Il semble donc qu'en HiPIMS il n'y ait pas suffisamment d'azote dans la décharge.

4.2.2.2 Analyses MET

Pour étudier la structure et la cristallinité sur une échelle inférieure, nous avons choisi un film mince de Cr-Si métallique et de Cr-Si-N déposé avec 30 % d'azote.

4.2.2.2.1 Dépôt métallique de CrSi

L'image prise en plein champ de la tranche de l'échantillon de CrSi couplée à l'image en haute résolution, indiquent une structure colonnaire fortement marquée (Figure 11). Nous pouvons constater que le film est très dense, que les colonnes sont très fines et cylindriques ce qui confirme les premières observations que nous avons pu faire à partir des images MEB. La largeur des colonnes est inférieure à celle que nous avons relevée dans le cas du CrN car les plus petites peuvent être d'une dizaine de nanomètres (image HR). Entre le silicium et le Cr-Si, nous pouvons distinguer la couche d'accroche de Cr-Si d'environ 170 nm réalisée avec une tension de polarisation du substrat de -800 V. Cette couche apparaît peu colonnaire et très dense. A l'interface de cette couche avec le silicium (image HR), nous pouvons remarquer la présence d'une couche d'environ 5 nm, non cristallisée. Comme nous l'avons relevé pour le CrN, la couche d'oxyde natif présente en surface du silicium non traité, est d'environ 2 nm. L'interface que nous observons ici est trop importante pour être du SiO₂. Il s'agit là probablement d'une amorphisation du silicium (contenant certainement des atomes de chrome implantés) sous l'effet du bombardement ionique, d'autant plus que la transition entre cette couche et celle de Cr-Si est relativement continue.

Les clichés de diffraction (1 et 2) montrent que la couche d'accroche de Cr-Si est bien cristallisée et composée de chrome comme en témoignent les tâches de diffraction. Cette phase est préférentiellement orientée selon l'orientation (110) du chrome. D'après l'image 2 sur laquelle les tâches de diffraction du silicium se superposent à celles du chrome, nous voyons que ces plans de Cr sont parallèles à la surface du silicium. Les autres clichés de diffraction indiquent que le volume du film de CrSi est constitué d'une phase de chrome possédant une orientation préférentielle puisque les tâches les plus intenses correspondent également aux plans (110) du chrome. Cependant d'autres familles de plans sont aussi présentes mais orientées aléatoirement. Nous avons donc une bonne corrélation avec les résultats de diffraction X. D'après ces résultats, nous pouvons affirmer que le silicium ne cristallise pas avec le chrome pour former une phase de CrSi₂ ou Cr₃Si.

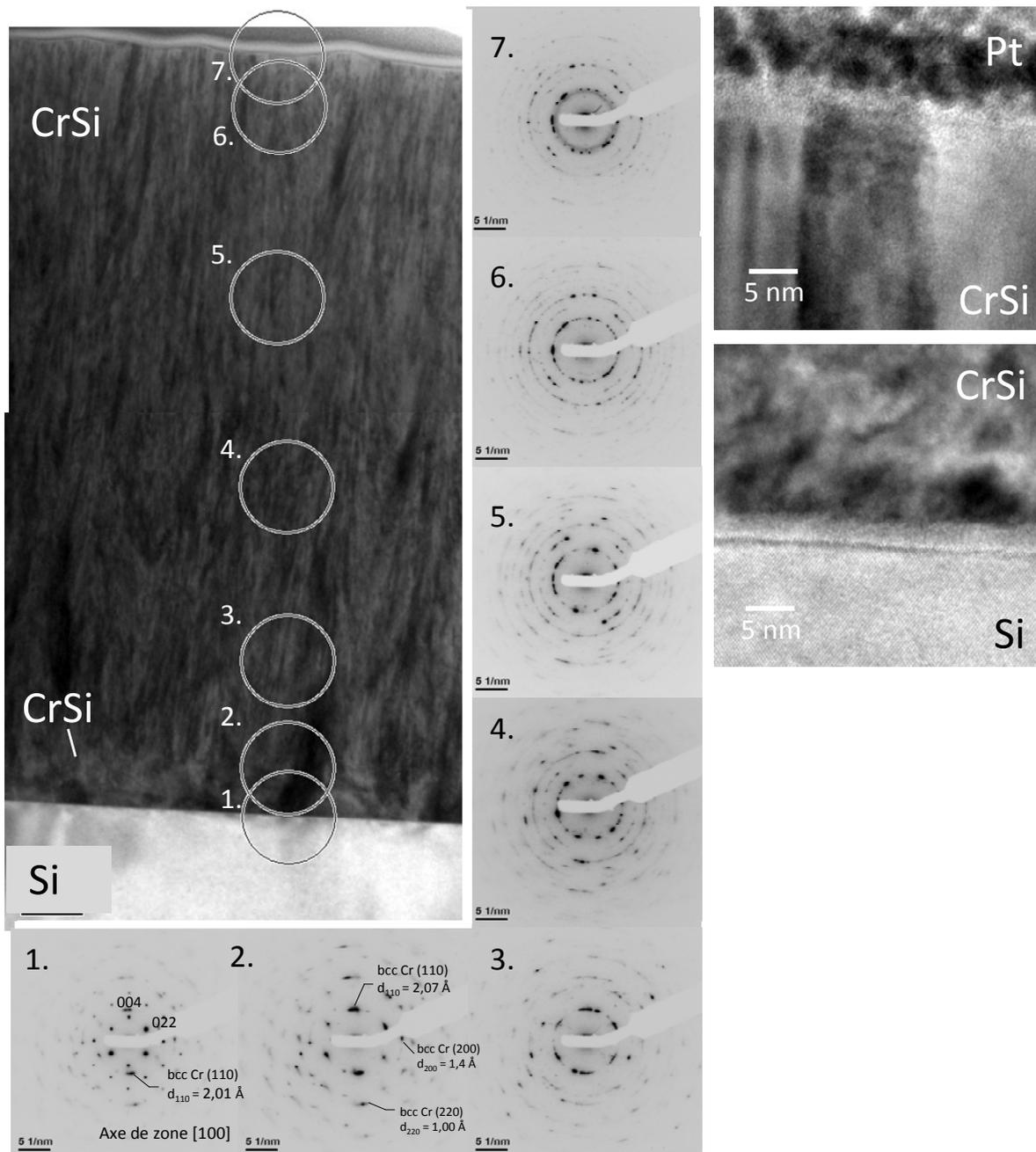


Figure 11, Clichés MET en section transverse et de diffraction associés du dépôt de $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5$.

4.2.2.2.2 Dépôt de CrSiN

Ici encore, les images MET de la Figure 12 montrent une augmentation de la densité du film de Cr-Si-N par rapport aux films de CrN et de Cr-Si. Cette fois, l'aspect colonnaire est beaucoup moins marqué mais d'après les contrastes, des structures existent le long de l'épaisseur. Nous voyons là encore la couche d'accroche de Cr-Si d'environ 170 nm ainsi que l'interface amorphe au niveau du silicium. En remontant

vers la surface du film, nous percevons les plans du Cr-Si et ceux du Cr-Si-N sur l'image de haute résolution. Ces derniers sont parallèles entre eux et le passage de l'une à l'autre de ces phases se fait sans discontinuité. Ensuite, dans le volume du dépôt de Cr-Si-N (images HR₃ et HR₄), la structure peut être assimilée à des colonnes de CrN bien cristallisées (ou du moins de gros grains), mais celles-ci sont parfois séparées de matière amorphe, probablement de Si₃N₄ comme nous avons pu en relever dans les analyses XPS. La famille de plans dont la distance est de 2,25 Å correspond à l'orientation (200) du CrN. Sur l'image HR₃, nous voyons qu'il peut y avoir par endroit des grains de chrome qui subsistent, laissant penser qu'il n'y a pas suffisamment d'azote pour nitrurer complètement le film. Il y a également à l'intérieur de la phase amorphe, des cristallites d'environ 2 à 3 nm de diamètre comme le prouve l'image HR₄. Sur ce cliché, les distances inter-planaires de ces derniers correspondent plutôt au Cr ou au Cr₃Si.

D'après les clichés de diffraction électronique, nous pouvons constater que près de l'interface du silicium, la couche d'accroche est texturée et constituée d'une seule orientation cristalline. De la même manière que pour le dépôt de Cr-Si, cette phase correspond à l'orientation (110) du chrome.

Le cliché de diffraction suivant correspondant à l'interface Cr-Si/Cr-Si-N montre toujours les deux tâches du chrome mais elles ont gagné en intensité et d'autres anneaux de diffraction apparaissent. Ils coïncident avec les orientations (111) et (220) du CrN et nous pouvons ainsi confirmer que le film contient du nitrure de chrome. Sur cette image, nous ne pouvons pas réellement dissocier la contribution du Cr métallique de celle du CrN puisque le CrN est également préférentiellement orienté selon la direction (200).

Tous les plans (110) du Cr et (200) du CrN sont parallèles à la surface mais en s'approchant de la surface, nous remarquons un élargissement des arcs de cercles du CrN. Les plans ont donc tendance à se désorienter.

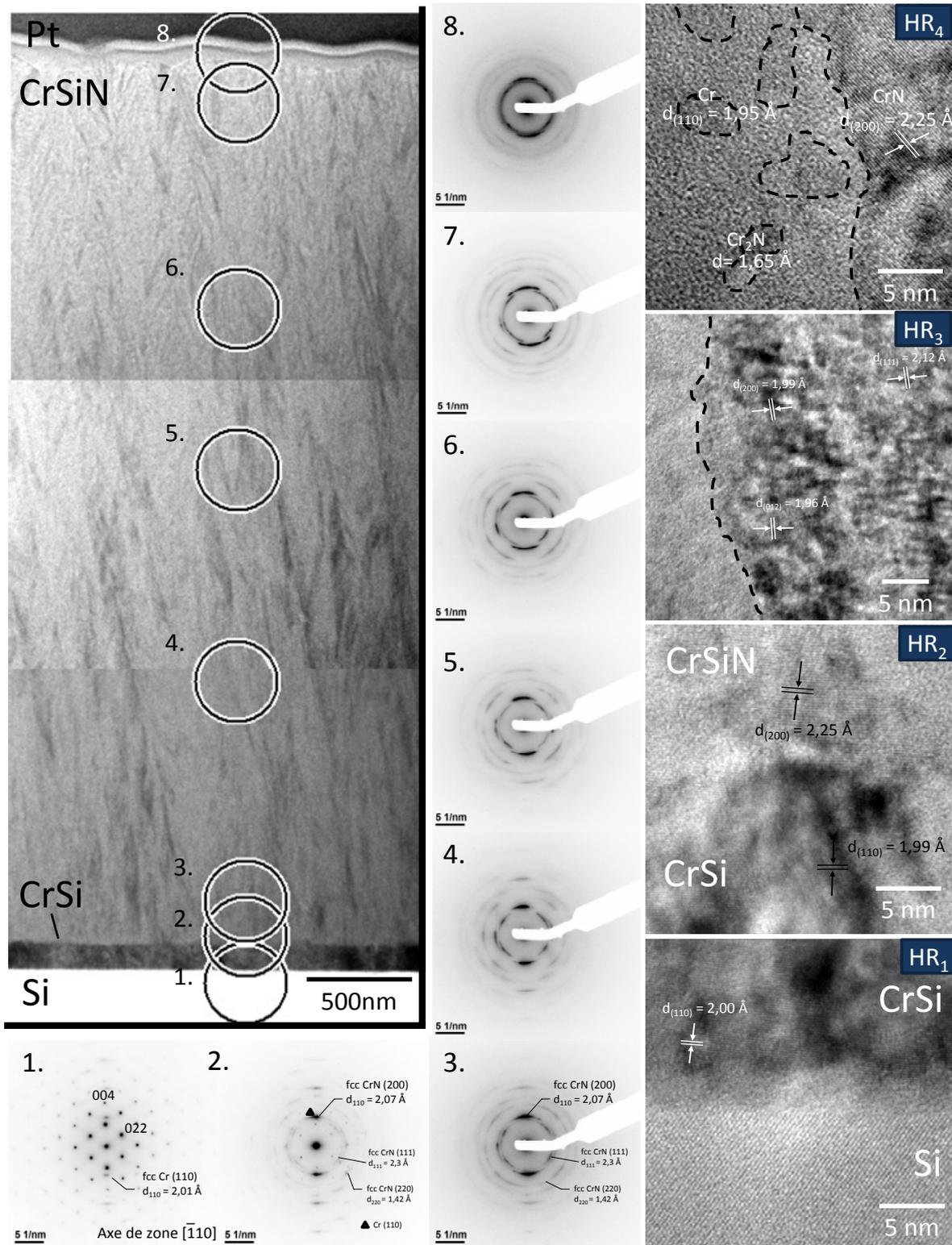


Figure 12, Clichés MET en section transverse et de diffraction associés du dépôt de $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5\text{N}$.

Ainsi, le pic que nous observions aux environ de 44° dans les diagrammes de diffraction X, ne correspond pas uniquement à la couche d'accroche mais est bien la signature d'une phase de CrN présente au sein du dépôt de Cr-Si-N. La seconde orientation peu intense,

qui a tendance à être écrasée par le pic principal dans les diagrammes de diffraction X, est aussi présente dans l'intégralité du film. Elle l'est d'autant plus que nous nous rapprochons de la surface mais n'est pas uniquement parallèle à cette dernière car les tâches forment des anneaux quasiment continus. Le positionnement des pics de diffraction n'est pas exactement au niveau des positions théoriques du CrN probablement parce que macroscopiquement/sur une plus grande échelle, plusieurs phases (Cr, Cr₂N, CrN) peuvent coexister et font varier leur position. Toutefois, nous sommes principalement en présence d'une phase de CrN dont les grains sont préférentiellement orientés selon la direction (200).

Si de nombreuses équipes affirment clairement obtenir des films nanocomposites, ce n'est pas complètement le cas ici car nous voyons bien que l'interprétation de tels clichés reste complexe. Elle est fortement dépendante de la préparation de l'échantillon et de la façon d'imager. Il est tout à fait possible de trouver de la matière amorphe par une mauvaise mise au point tant les particules peuvent être de petite taille. Néanmoins, il semble que la majorité du film de Cr-Si-N déposé soit cristallisée et demeure sous forme de colonnes (ou de grains allongés) de Cr-N séparées de nitrure de silicium Si₃N₄ amorphe. Globalement, ces colonnes sont composées d'une seule orientation mais peuvent parfois être espacées d'une partie amorphe dans laquelle des particules cristallisées de quelques nanomètres peuvent se loger.

Nous venons de confirmer que l'ajout de silicium permettait de modifier grandement la structure des revêtements. Nous allons dans ce qui suit, vérifier l'efficacité et la pertinence de ce troisième élément sur la résistance à l'oxydation à haute température.

4.2.2.3 Tests d'oxydation

Influence du procédé d'élaboration dcMS-HiPIMS

Sur la Figure 13, deux dépôts de CrSiN déposés par dcMS et par HiPIMS, avec 30 % d'azote dans le mélange gazeux, ont été analysés par diffraction X pour une température d'oxydation allant de 30 à 850°C. Il est à noter que le film mince de CrSiN déposé par dcMS cristallise selon les orientations (111), (200) et (220) du nitrure de chrome. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 400°C, l'intensité des pics de diffraction augmente et traduit une amélioration de la cristallinité ainsi qu'une augmentation de la taille des grains vu la diminution de la largeur à mi-hauteur. Puis à 550°C, l'orientation (200) diminue fortement au profit d'une phase de nitrure de chrome

hexagonale par contre l'orientation (111) demeure constante. L'oxyde de chrome apparaît à 700°C et augmente fortement pour devenir majoritaire à 850°C. A partir de cette température la phase de nitrure de chrome décroît fortement.

A 30°C, le film déposé par HiPIMS est orienté préférentiellement selon la direction (200) du CrN et l'intensité de cette phase augmente de façon continue jusqu'à 700°C. Dans ce cas, le Cr₂N n'est formé qu'à 850°C et le pic correspondant au nitrure de chrome cubique augmente brutalement. L'intensité de ce dernier est très importante comparée à celle du film déposé par dcMS. A contrario, les pics de diffraction correspondant au Cr₂O₃ sont beaucoup moins intenses dans le cas de l'HiPIMS que pour les films déposés par dcMS. A 850°C, la phase CrN est prépondérante alors qu'en dcMS c'est la phase Cr₂O₃ qui l'est.

Nous avons souhaité savoir si le passage CrN vers Cr₂O₃ apparaissaient pour les films déposés en HiPIMS mais à plus haute température. Nous avons donc effectué des recuits à 1000°C de ces deux revêtements dcMS et HiPIMS. Il s'avère que le revêtement dcMS continue à s'oxyder puisque le pic relatif à la phase Cr₂O₃ continue à augmenter alors que celui relatif au CrN décroît. En ce qui concerne le revêtement HiPIMS à 1000°C le pic de Cr₂O₃ devient intense ce qui démontre une oxydation importante du film mais pour le comportement du pic relatif au CrN la situation est plus complexe. En effet, nous n'observons plus qu'un pic bien défini centrée à 43,7° et relatif à l'orientation (200) du CrN mais trois pics compris entre 42° et 44°. Ces derniers peuvent être assignés au CrN(200), Cr₂N(111) ou bien même CrSi₂(003). Nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie du chapitre mais d'ores et déjà, nous pouvons confirmer le résultat obtenu à 850°C, en l'occurrence que les films HiPIMS sont plus stables que ceux déposés par dcMS.

Est-ce la morphologie ou bien l'orientation préférentielle qui confère ces propriétés ? Nous venons de voir que les plans (200) qui sont les plans les plus denses du nitrure de chrome cubique sont prépondérants à 850°C voire 1000°C dans le cas des films HiPIMS. Ce résultat peut expliquer la meilleure stabilité des revêtements HiPIMS par rapport au dcMS mais est-ce la seule raison ? N'y aurait-il pas un effet de la morphologie sur cette amélioration de la résistance à l'oxydation ?

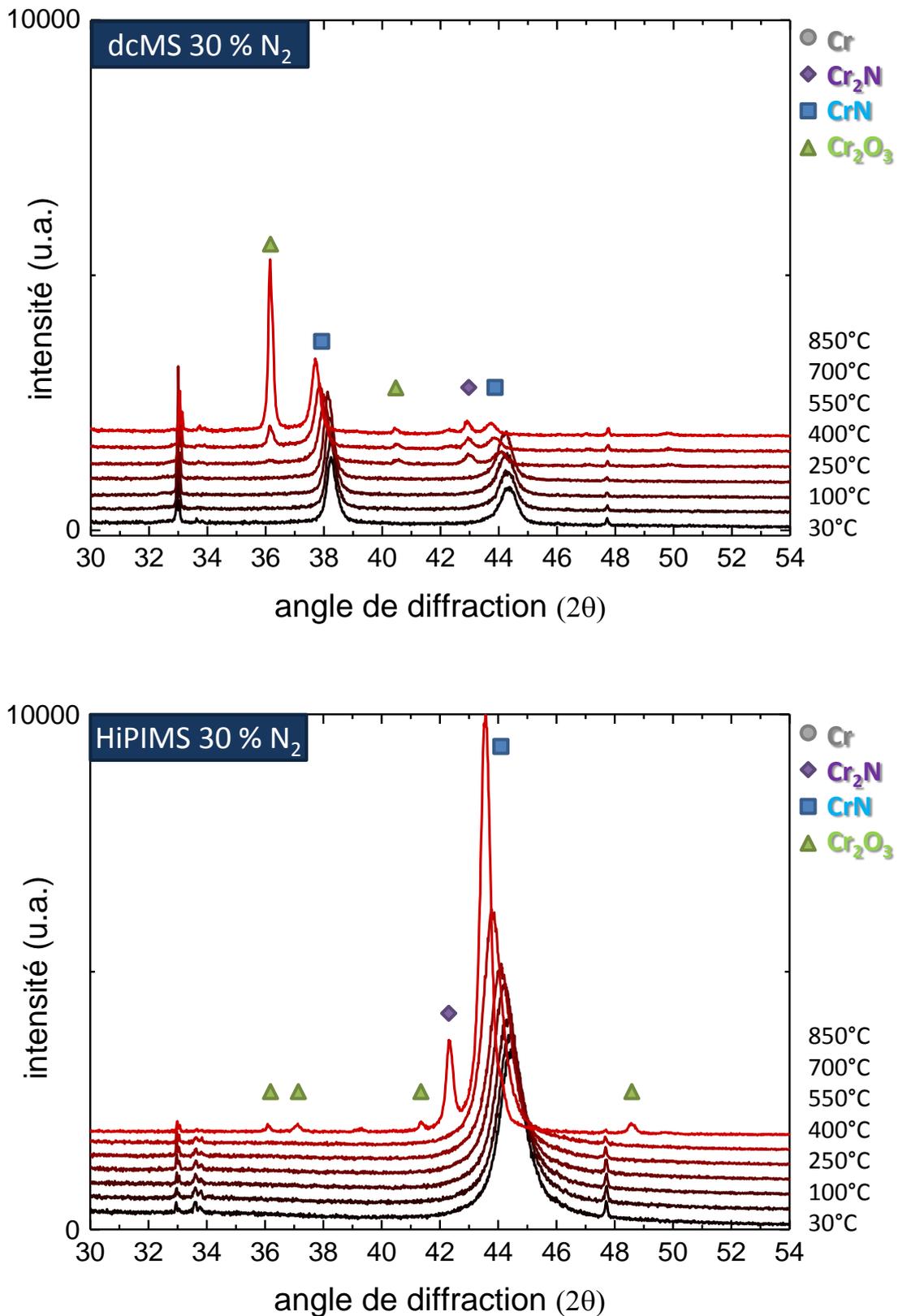


Figure 13, diagrammes de diffraction X en température des films minces déposés par dcMS (a) et par HiPIMS (b) à partir d'une cible contenant 5% de silicium et 30% d'azote contenu dans la décharge.

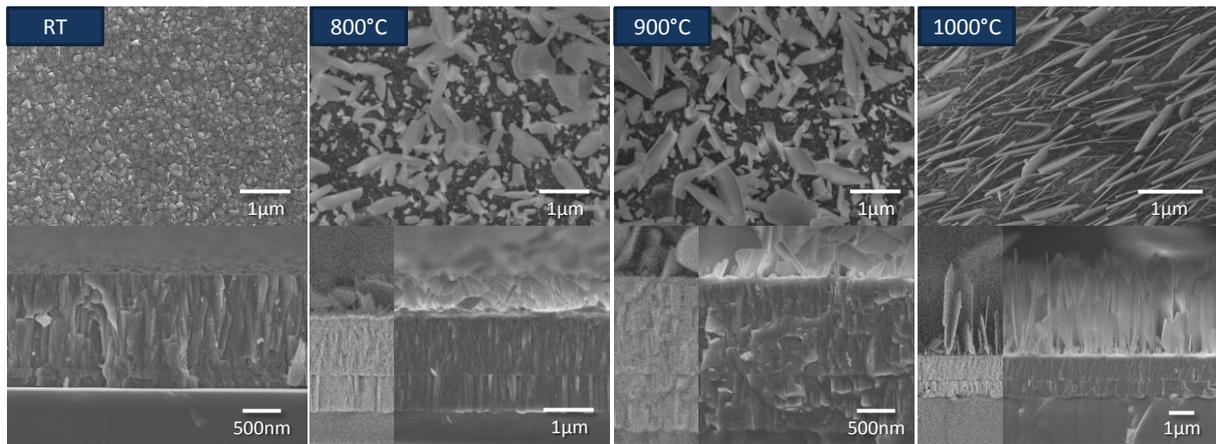


Figure 14, Images MEB de la surface et de la tranche des films de CrSiN synthétisés par dcMS avec 30 % d'azote, oxydés à différentes températures.

Les clichés MEB des films déposés par dcMS sont présents sur la Figure 14. Nous remarquons que les films n'ont quasiment pas évolué en volume jusqu'à 850°C. Cependant nous pouvons relever en surface un fort grossissement de certains grains perpendiculairement à la surface. Si nous augmentons davantage la température (1000°C), ces structures en surface s'orientent perpendiculairement au substrat. Elles prennent alors la forme de plaquettes hexagonale et leur taille peut aller jusqu'à 2,5 μm pour une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Ces structures qualifiées dans la littérature de « whiskers », peuvent facilement se détacher de la surface du CrSiN.

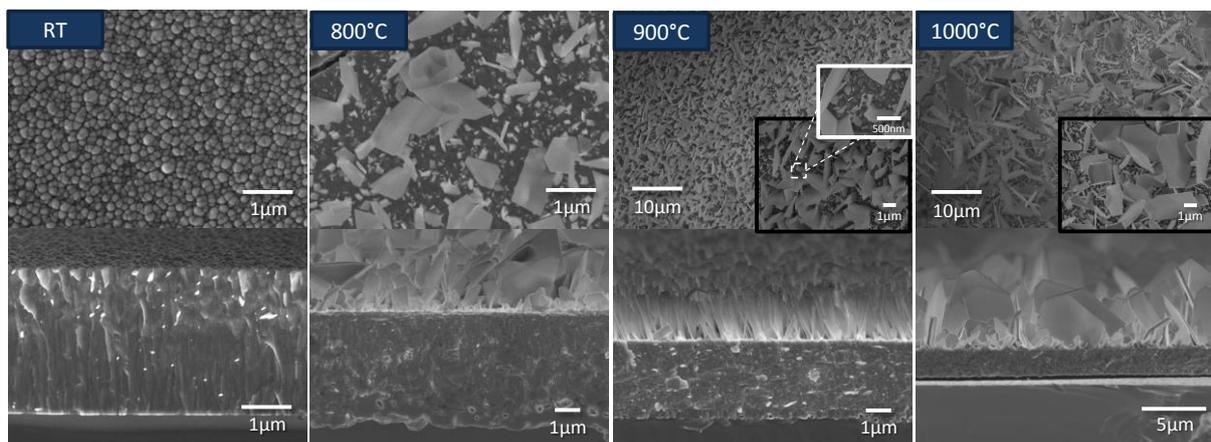


Figure 15, Images MEB de la surface et de la tranche des films de CrSiN synthétisés par HiPIMS avec 30 % d'azote, oxydés à différentes températures.

La même expérience a été menée pour les dépôts « HiPIMS » (Figure 15). Là encore, l'intégrité des films est maintenue mais les « whiskers » apparaissent également en surface dès 800°C. Dans le volume de la couche, les colonnes ont disparu pour laisser place à une structure granulaire. En augmentant la température, les whiskers

grossissent fortement et sont plus nombreux. Sur l'insert de la Figure 15 (900°C), nous mettons en évidence le fait que même si des objets croissent sur la surface cette dernière ne montre pas des changements drastiques par rapport à celle que nous pouvons observer lorsque le film n'a pas subi de traitement en température. Les grains observés dans les deux cas (Figure 15-RT et insert à 900°C) sont identiques, ce qui laisse supposer que le transport de matière (du chrome essentiellement) se passe bien au niveau des joints de grains, entre les colonnes.

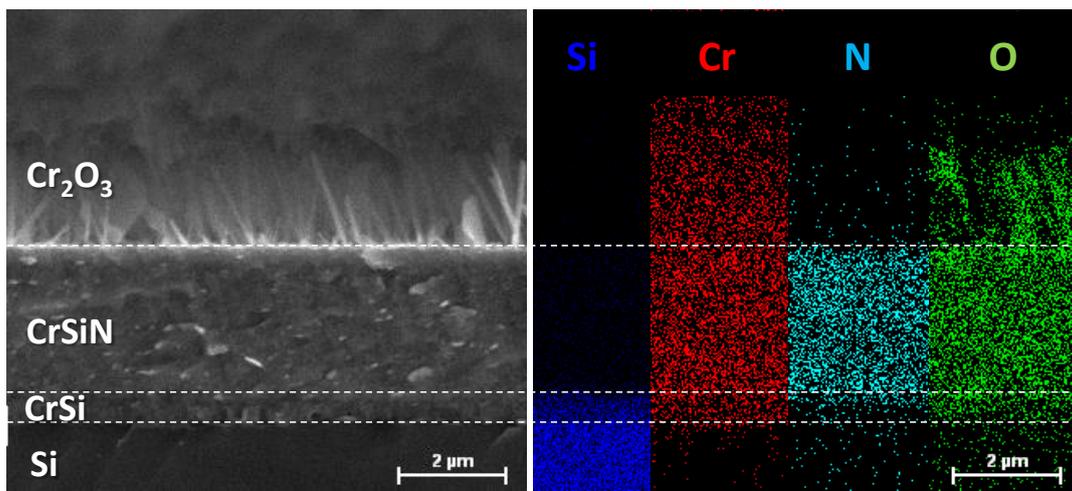


Figure 16, Image MEB en section transverse et cartographie EDX associée d'un dépôt réalisé par HiPIMS et recuit à 900°C.

L'analyse de la composition chimique cartographiée a été faite par EDX sur l'échantillon de CrSiN déposés par HiPIMS et recuit à 900°C. Il s'agit là d'une analyse qualitative mais nous pouvons clairement observer que le silicium du substrat n'a pas diffusé au sein de la couche de CrSiN. L'azote est toujours bien présent dans le volume du revêtement mais nous constatons que de l'oxygène a diffusé à l'intérieur du film. Pour ce qui est des « whiskers » en surface, ils sont uniquement composés de chrome et d'oxygène.

En comparant les films recuits réalisés par HiPIMS et par dcMS, il convient de constater une différence majeure au niveau des interfaces. Alors que le revêtement déposé par HiPIMS possède une interface relativement stable/inchangée au niveau du substrat, celle du film réalisé par dcMS semble se comporter différemment. La couche d'accroche est peu visible lorsque le film n'est pas recuit mais le devient franchement lorsque la température augmente. Il est probable que nous ayons un enrichissement de cette couche en silicium.

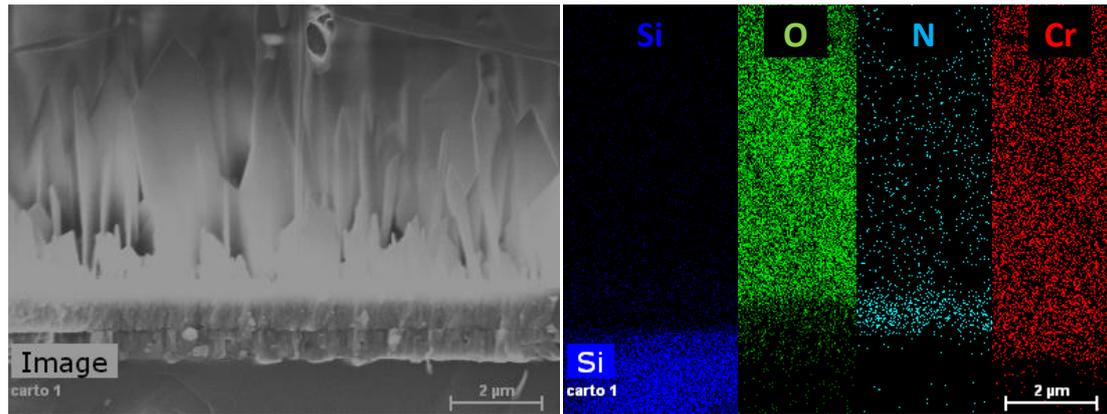


Figure 17, Image MEB en section transverse et cartographie EDX associée d'un film réalisé par dcMS et recuit à 1000°C.

Schmitt *et al.* ont effectué des recuits thermiques sur des revêtements CrSiN déposés par évaporation assistée par arc, sur des substrats d'acier^(Schmitt 2010). Ils constatent que leurs revêtements tiennent bien jusqu'à 1000°C, que les « droplets » liés à cette technique n'ont pas d'effet néfaste sur le revêtement. Par contre, les porosités du film permettent à cette température, la diffusion du fer jusqu'à la surface du revêtement. Dans notre cas, probablement grâce à l'absence de porosité de nos films ou au fait que le silicium diffuse moins que le fer, nous n'avons pas observé de diffusion de silicium, même dans la couche tampon dans le cas des revêtements HiPIMS.

Même si nos revêtements paraissent stables à 1000°C, nous constatons la formation de « whiskers » en surface. D'après les analyses faites par microscopie électronique à transmission (Figure 18), il s'avère qu'ils sont uniquement constitués de chrome et d'oxygène et qu'ils sont fortement cristallisés selon les plans (012) du Cr₂O₃. Nous avons pu confirmer ces résultats sur une plus grande échelle par diffraction de rayons X (Figure 18b). En incidence normale, nous n'apercevons qu'une faible quantité de Cr₂O₃ orienté selon les plans (012), l'orientation (110) étant prédominante. Par contre en incidence rasante, les rayons sondent la partie superficielle ainsi que les orientations non parallèles au substrat. Nous pouvons alors confirmer la présence de l'orientation (012) du Cr₂O₃.

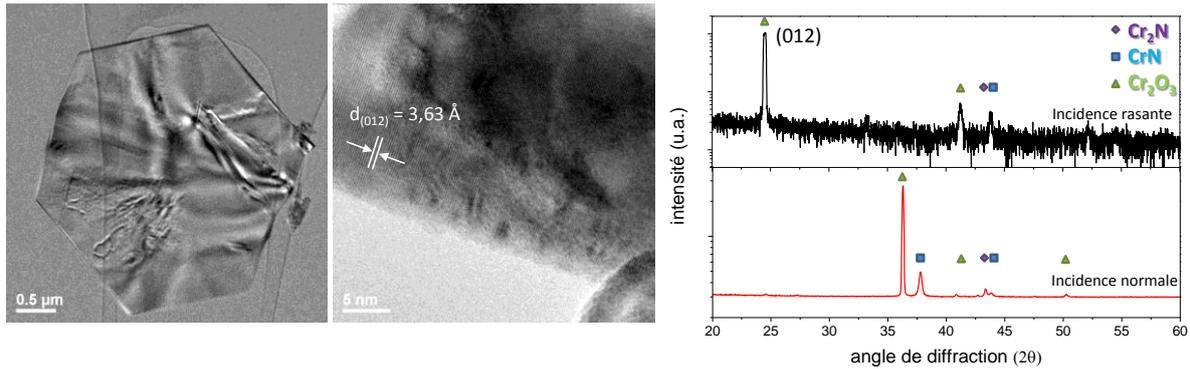


Figure 18, Clichés MET en plein champ (a) et haute résolution (b) de whiskers de Cr_2O_3 obtenu par dcMS.

D'après ces résultats, même si l'augmentation de la température critique présente un intérêt puisqu'elle permet de faire tenir les films HiPIMS jusqu'à 1000°C , la croissance de ces « whiskers » demeure problématique. Nous allons maintenant étudier un matériau différent, contenant plus de silicium pour tenter de s'affranchir de ces « whiskers ».

4.2.3 Dépôts de Cr-Si-N : cible contenant 15 % de Silicium

De la même manière, pour démarrer cette étude, nous allons tenter de comprendre l'effet de l'azote contenu dans la décharge sur les propriétés structurales des films minces déposés à partir d'une cible contenant 15 % de silicium. Cette concentration fixée arbitrairement est relativement importante vu les études citées en début de chapitre mais d'après celles-ci, il semble que l'ajout de silicium permette d'augmenter la résistance à l'oxydation des films minces. Nous pourrions également statuer quant à une éventuelle saturation du silicium au sein des dépôts. Dans un second temps, nous appliquerons une tension de polarisation au niveau du substrat pour analyser l'effet engendré sur ces mêmes propriétés pour des films métalliques et nitrurés.

4.2.3.1 Effet du pourcentage d'azote contenu dans la décharge

Dans cette partie, nous avons fait varier le pourcentage d'azote contenu dans la décharge en utilisant les deux procédés magnétron, continu et pulsé. De cette façon, nous pourrions mieux comprendre l'effet de l'azote et de l'HiPIMS sur ce matériau ternaire. Nous avons donc fixé ici les paramètres de dépôt (puissance moyenne, pression...).

Noter que l'ajout de silicium dans la cible nous a contraint à augmenter la pression de travail qui est ici de 8 mT. Il s'agit en effet de la plus faible pression capable de maintenir la décharge à 150 W, 30 μ s et 1 kHz quel que soit le pourcentage d'azote introduit dans la décharge. La quantité d'azote introduite varie de 0 à 60% en dcMS, et de 0 à 40 % par HiPIMS pour des raisons de stabilité du plasma (présence d'arcs électriques en mode réactif HiPIMS).

4.2.3.1.1 Evolution de la structure et de la morphologie

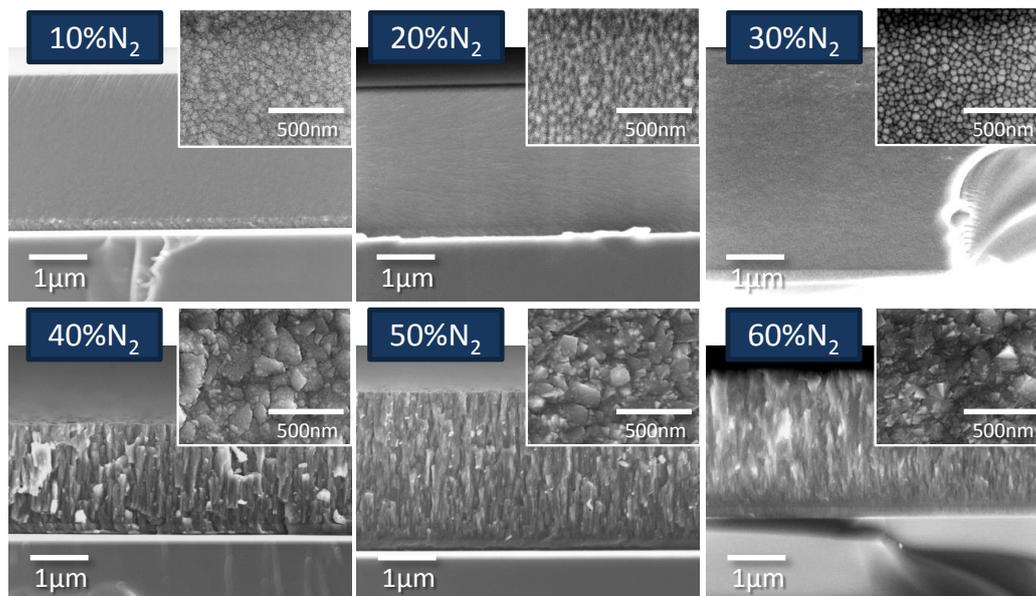


Figure 19, Images MEB en section transverse des dépôts de Cr-Si-N réalisés par dcMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

L'évolution de la morphologie des films déposés par pulvérisation classique dcMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge est représentée sur la Figure 19. Sur ces images MEB, nous pouvons remarquer que sans azote les films sont colonnaires. Les colonnes sont de faible largeur et sont très resserrées. Ensuite, l'ajout de 10 à 30% d'azote induit un fort changement car la structure devient très dense et granulaire similaire à celle que nous avons observé par HiPIMS (Figure 4), pour une concentration en azote comprise entre 10 et 30 %. A partir de 40 % d'azote, nous retrouvons un aspect colonnaire et les revêtements semblent avoir perdu en densité. En augmentant d'avantage l'azote dans la décharge, la largeur des colonnes diminue. Au vu des images MEB prises en plein champ, la taille des grains en surface a fortement augmenté par rapport aux films réalisés sans azote. Il semble qu'avec ce pourcentage de silicium, une transition existe entre structures colonnaire et granulaire lorsque le pourcentage d'azote varie.

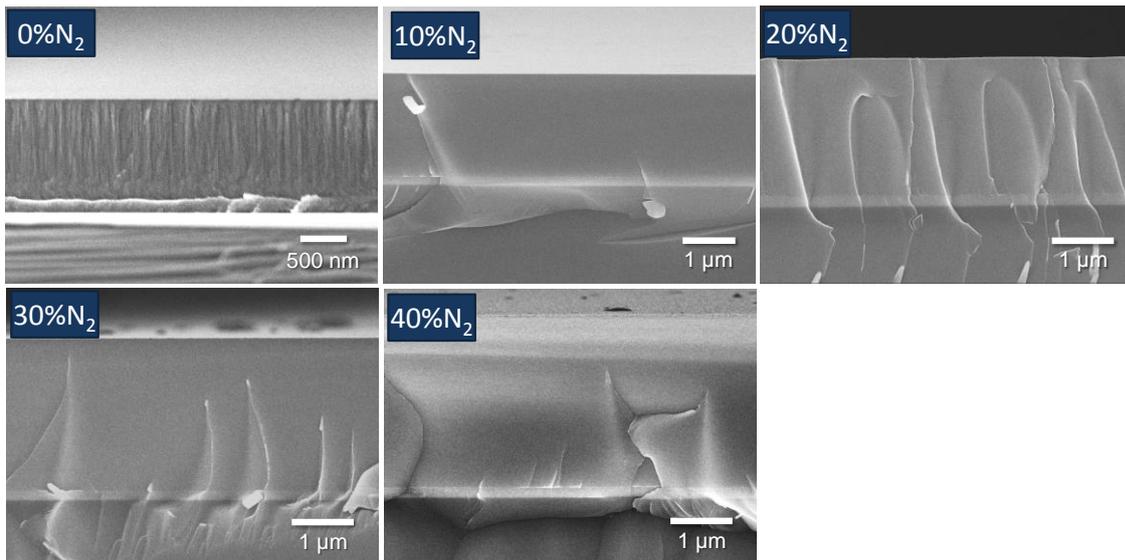


Figure 20, Images MEB en section transverse des dépôts de Cr-Si-N réalisés par HiPIMS en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge

En revanche, le film réalisé en HiPIMS et sans azote possède une structure très dense et de fines colonnes, comparé à celui élaboré par dcMS. En HiPIMS, l'ajout d'azote modifie grandement la morphologie des films. Ils sont tous globalement très denses et paraissent amorphes, quel que soit le taux d'azote introduit dans le mélange gazeux car l'aspect granulaire n'est même pas visible. Les surfaces ne sont pas montrées car la très faible rugosité et les effets de charges n'ont pas permis de prendre des clichés représentatifs. On peut néanmoins statuer sur le fait que les films sont beaucoup moins rugueux que ceux déposés par dcMS. Contrairement aux revêtements déposés par dcMS, il apparaît qu'en HiPIMS la transition colonnaire vers granulaire n'aie pas encore eu lieu.

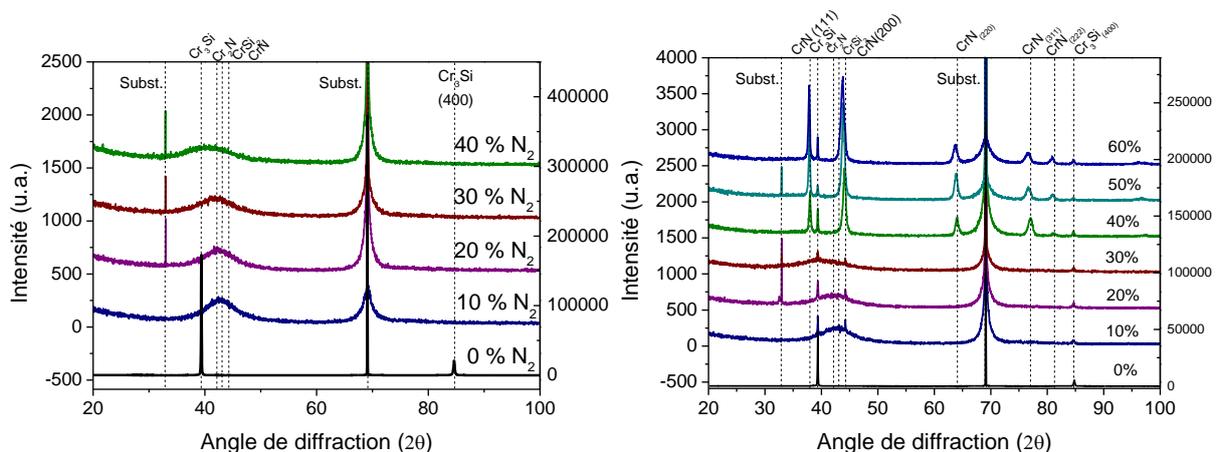


Figure 21, Diagrammes DRX des films de Cr-Si-N en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge, déposés par HiPIMS (a) et par dcMS (b).

D'un point de vue cristallographique et pour le CrSi, l'intensité des pics de diffraction est plus importante pour le dépôt synthétisé par HiPIMS. Ceci traduit donc une meilleure cristallinité de ce dernier, même si les films de CrSi sont bien cristallisés quel que soit le procédé d'élaboration. Ce résultat est en bon accord avec les images MEB correspondantes puisque les colonnes sont plus larges, moins bien orientées et plus espacées en dcMS. Leur structure cristallographique correspond au Cr₃Si et les pics principaux situés à 39,6° et 85,2° correspondent respectivement aux orientations (200) et (400) de cette même phase (JCPDF 65-7765). Ensuite, l'ajout d'azote (10 %) diminue fortement l'intensité des pics de diffraction. Pour les deux procédés d'élaboration, les films deviennent partiellement amorphes, la phase de Cr₃Si disparaît immédiatement dès l'injection de l'azote et le peu de domaines cristallisés restant semblent s'orienter préférentiellement selon la direction (200) du nitrure de chrome ou du moins, être composés d'un mélange de phases Cr/Cr₂N/CrN dont les cristallites sont très petits. Nous apercevons les pics caractéristiques du Cr₃Si de la couche tampon pour certains dépôts de plus faible épaisseur.

Par contre, à partir de 40 % d'azote le comportement est significativement différent. Alors que le dépôt réalisé par HiPIMS reste dense et « amorphe », ceux déposés par dcMS recristallisent. Ces dépôts sont bien cristallisés selon les directions cristallographiques du CrN (111) et (200) mais ne possèdent pas d'orientation préférentielle. Nous observons un élargissement des pics ainsi qu'un décalage vers les angles plus faibles lorsque la concentration d'azote passe de 40 à 60%. Par ailleurs, nous pouvons relier ce changement de structure cristallographique avec les images MEB précédentes car il intervient en même temps que réapparaît la structure colonnaire.

La diminution de la taille des grains calculée à partir de ces diagrammes, confirme les observations faites au niveau de la morphologie (Figure 19). Cependant, il faut prendre ces résultats avec précaution car un tel élargissement peut conduire à une sous-estimation de la taille des grains. En effet, plus les grains sont petits, plus il peut s'agir en réalité d'une somme de contributions différentes ayant elles même des contraintes internes différentes, augmentant encore l'élargissement des pics de diffraction. Les valeurs en elles même ne sont donc pas forcément significatives. Avec plus de silicium, nous avons donc encore réduit la taille des grains voire amorphisé complètement les revêtements ce qui confirme bien les résultats de la littérature^(Péllisson 2007).

4.2.3.1.2 Evolution de la composition chimique

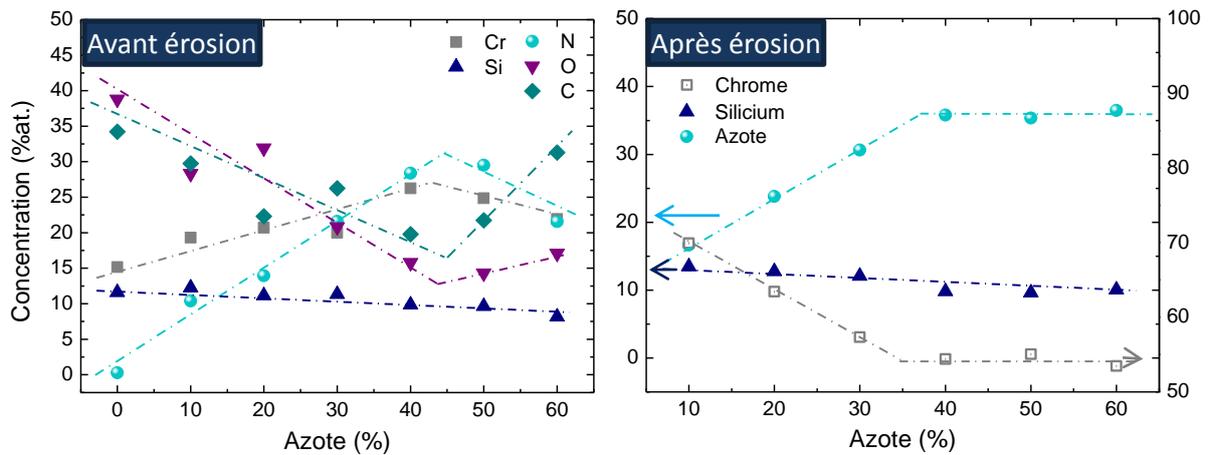
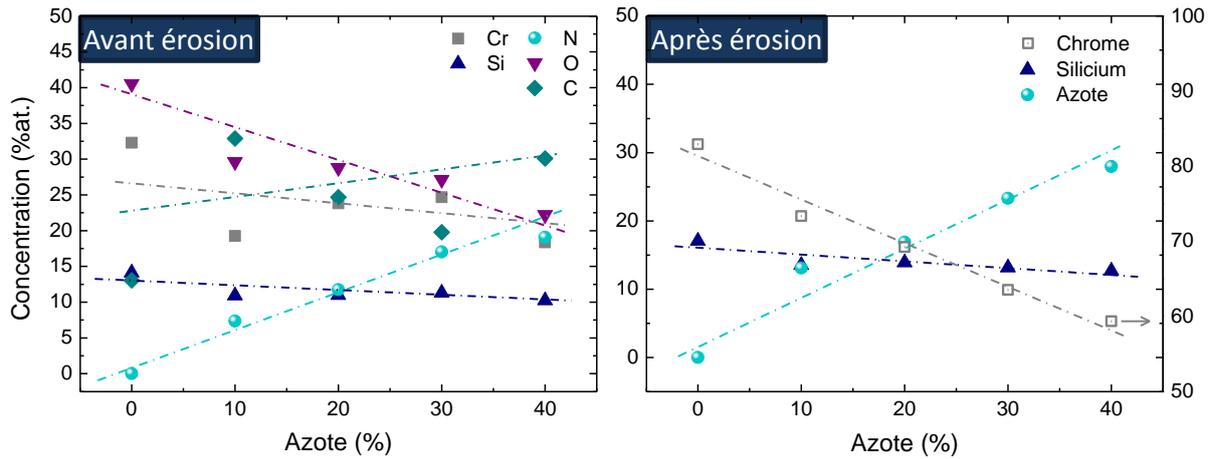


Figure 22, Composition chimique en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge, mesurée par XPS avant et après (% relatifs) érosion pour les films déposés par dcMS.

Comme nous l'avons vu pour le CrN, l'érosion ionique induit une déficience en silicium et en azote, malgré la faible énergie d'érosion utilisée (500 eV). La technique a donc tendance à augmenter la part en éléments lourds (chrome). C'est ce que nous pouvons observer sur la Figure 22.

Sans érosion ionique, à 30% d'azote, les films déposés par dcMS contiennent autant d'azote que de chrome. L'azote devient ensuite prédominant et s'explique par la formation de Si_3N_4 (phase dans laquelle l'azote représente 57 %), il est donc possible d'introduire plus d'azote que de chrome dans les films. Nous pouvons aussi relever que les variations de l'azote et de l'oxygène suivent des tendances opposées (quand l'un augmente, l'autre diminue). C'est d'ailleurs ce que nous observons pour le CrN, l'oxygène est moins présent lorsque les liaisons du chrome sont occupées par l'azote). Nous observons le même comportement pour le chrome et le carbone mais il est fort probable que lors de la diminution concomitante du carbone et de l'oxygène nous surestimions la concentration de chrome dans les couches.

Avec une érosion préalable, les concentrations atomiques sont relatives et ne prennent pas en considération les autres éléments de pollution (oxygène, carbone, argon). Nous observons une réduction de l'azote et du silicium d'environ 10 % par rapport aux analyses précédentes. L'azote sature alors à 35 % et le chrome 55 %.



Cas des films élaborés en HiPIMS

Contrairement au dcMS mais comme c'était déjà le cas pour le CrN synthétisé par HiPIMS, les dépôts de Cr-Si-N réalisés par HiPIMS contiennent moins d'azote. Quelle que soit la méthode d'élaboration, les films sont déficitaires en azote. Le rapport N/Cr ne s'inverse pas jusqu'à 40 % d'azote introduit dans la décharge. Ainsi, il faut pas loin de 10 % d'azote supplémentaire en HiPIMS pour obtenir la même composition. Les dépôts réalisés à 40 % en HiPIMS et 30 % en dcMS ont des concentrations relatives similaires et pourront par la suite être comparés dans les tests d'oxydation.

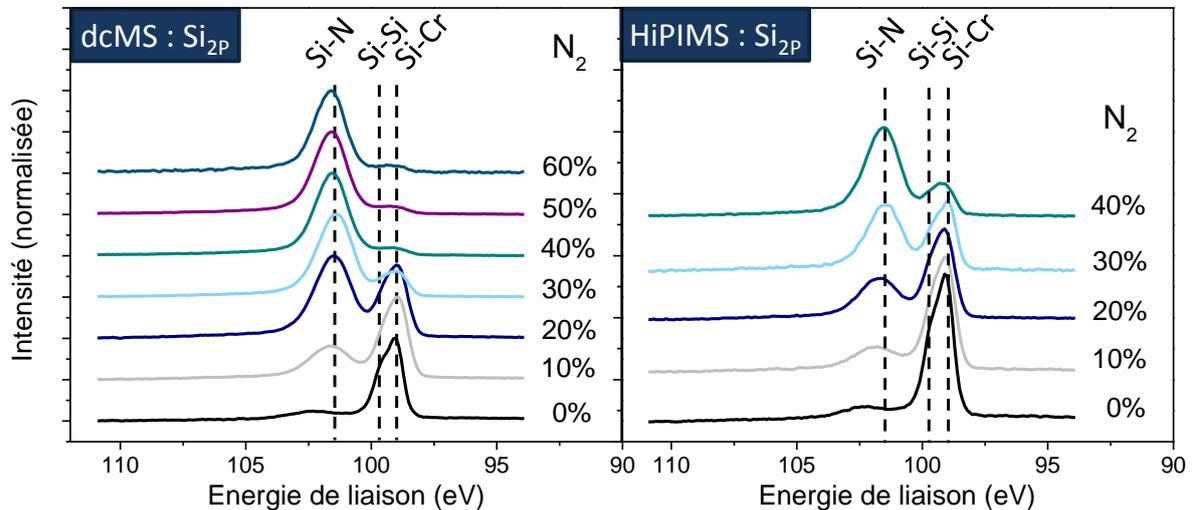


Figure 23, Evolution de l'environnement chimique des films déposés par HiPIMS (a) et par dcMS (b) en fonction du flux d'azote introduit dans la décharge.

Pour tenter de mieux comprendre, nous allons maintenant analyser plus en détail l'environnement chimique du silicium à partir du spectre de zone du Si_{2p}. Les spectres de zone du Si_{2p} sont rassemblés sur la Figure 23. Comme dans le cas d'une cible

contenant 5 % de silicium, la déconvolution après soustraction d'un fond continu de type Shirley, donne lieu à trois contributions principales.

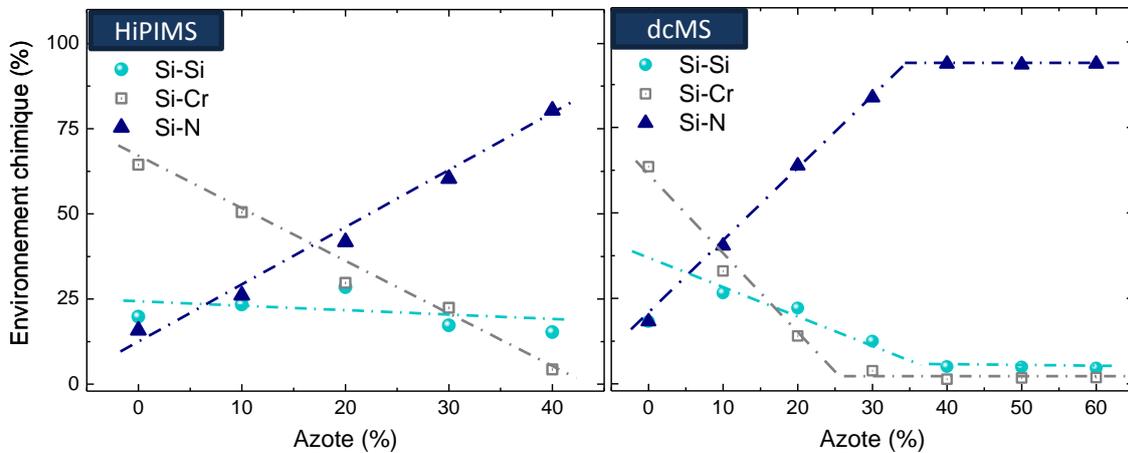


Figure 24, Environnement chimique du silicium des films déposés par HiPIMS (a) et par dcMS (b) à partir de spectres de zone Si_{2p} , en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge.

Quel que soit le procédé utilisé, la composante de la liaison Si-Cr située à 99 eV représente environ 60 % de la totalité des liaisons lorsque les films ne contiennent pas d'azote. Elle est toujours présente mais en plus faible proportion lorsque nous introduisons de l'azote dans le mélange gazeux.

Sans introduire d'azote, la troisième contribution située à 101,5 eV (attribuée au nitrure de silicium Si_3N_4) est très faible voire nulle. En ajoutant l'azote dans la décharge elle est la seule composante à augmenter fortement (jusqu'à 94 % en dcMS). La proportion de liaisons Si-Si ne varie presque pas en HiPIMS mais diminue à partir de 40 % d'azote et le silicium lié au chrome diminue au profit du nitrure de silicium. Cette augmentation coïncide bien avec l'augmentation globale de l'azote au sein des films.

Par ailleurs, les diagrammes de diffraction X (Figure 21) ne font nullement état de Si_3N_4 cristallisé, comme d'autres études, nous pouvons donc raisonnablement penser que cette contribution provient d'une phase de Si_3N_4 amorphe.

Les films réalisés par dcMS contiennent plus d'azote et semblent évoluer de la même manière jusqu'à 30-40 %. Nous constatons qu'augmenter l'azote n'a plus d'incidence sur le silicium, les spectres de zone se superposent parfaitement. La part de silicium lié au chrome est fortement réduite, voire nulle. Tout le silicium se retrouve complètement lié à l'azote sous forme de Si_3N_4 . Il semble donc que 30% d'azote suffisent dans ce cas à saturer le silicium. La concentration en silicium étant fixe, il est logique que cette

contribution ne puisse augmenter indéfiniment. La contribution associée aux liaisons Si-Si évolue de façon moins prononcée mais semble augmenter puis diminuer avec l'azote introduit. Le même comportement est observé en dcMS mais le phénomène se produit plus tôt, à environ 10%.

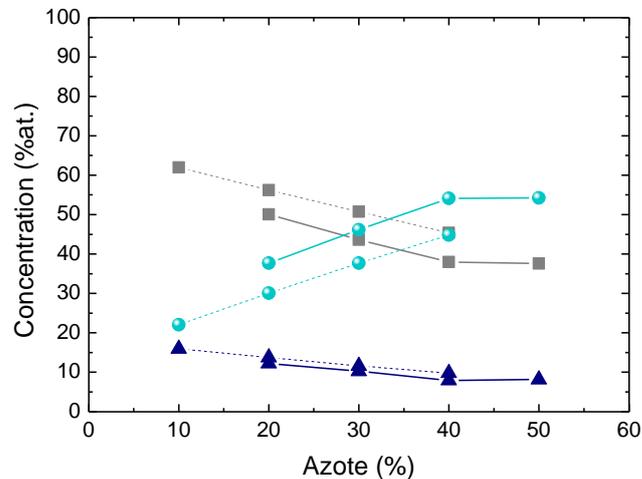


Figure 25, Composition chimique des films de Cr-Si-N déposés par dcMS et par HiPIMS.

Pour pondérer ces résultats, nous allons analyser les résultats de WDS de la Figure 25. Cette technique étant une analyse de volume, il est évident que les pourcentages correspondants diffèrent des analyses XPS. Nous constatons que les concentrations en silicium sont comprises entre 16 et 10 % par HiPIMS et entre 12 et 8 % par dcMS. Par contre, la concentration en azote est supérieure en dcMS (d'environ 10 %). Elle devient plus importante que celle du chrome à partir de 30 % d'azote introduit dans le mélange gazeux, alors qu'en HiPIMS cette inversion se produit à 40 %. Nous confirmons bien que la technique dcMS permet d'introduire davantage d'azote au sein des films, probablement pour les mêmes raisons que nous avons évoquées dans le chapitre précédent concernant le CrN. Ainsi les films synthétisés en HiPIMS contiennent globalement davantage d'espèces métalliques.

Tout porte à croire que les tendances observées en HiPIMS sont identiques à celles obtenues en dcMS mais avec un pourcentage d'azote introduit plus important. Les dépôts possèdent une part de CrN cristallisée avec une taille de grains très petite ainsi qu'une phase amorphe de nitrure de silicium. Nous allons donc voir maintenant quel est l'impact d'une telle structure sur les contraintes résiduelles.

4.2.3.1.3 Evolution des contraintes résiduelles

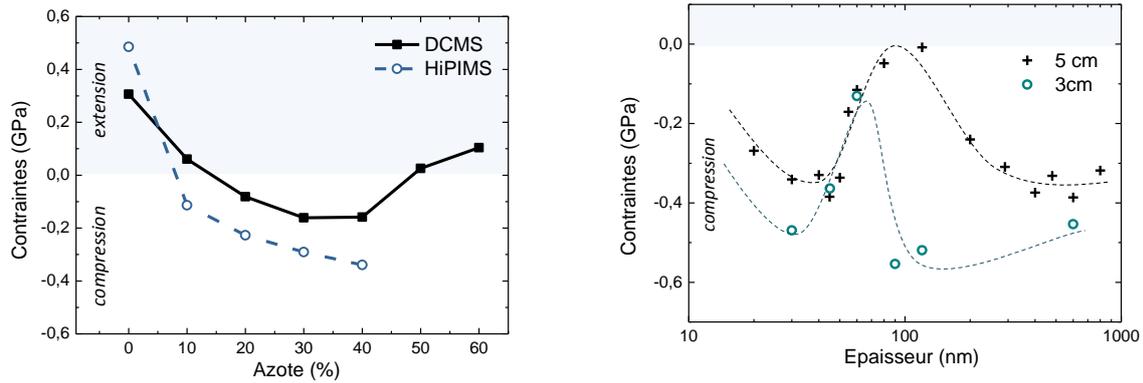


Figure 26, Evolution des contraintes résiduelles en fonction du pourcentage d'azote introduit dans la décharge des films déposés par dcMS et HiPIMS à 30 mm (a) et en fonction de l'épaisseur des films déposés par HiPIMS à 30 et 50 mm (b).

Sur la Figure 26 sont représentées les mesures de contraintes résiduelles en fonction du taux d'azote introduit. Comme pour les films minces de chrome déposés par HiPIMS, les dépôts de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}$ réalisés en dcMS et en HiPIMS en mode métallique, possèdent de relativement faibles contraintes résiduelles en tension. En augmentant le pourcentage d'azote, les contraintes s'annulent aux environs de 10% et deviennent ensuite compressives. Néanmoins, elles sont de faible intensité par rapport à celles mesurées pour le nitrure de chrome puisqu'elles sont quasiment diminuées d'un ordre de grandeur. En HiPIMS elles sont environ 100 MPa plus importantes qu'en dcMS mais suivent la même tendance. Pour les deux procédés, le maximum de contraintes est atteint à 40 % puis elles diminuent et s'inversent enfin à nouveau en dcMS.

Si l'on s'intéresse aux premiers instants de la croissance, les films de $\text{Cr}_{0,85}\text{Si}_{0,15}\text{N}$ s'avèrent être peu contraints. Toujours en compression, les contraintes résiduelles oscillent entre 0 et -0,4 GPa. En réduisant la distance inter électrode à 30 mm, les contraintes sont relevées d'environ 0,1 GPa et les oscillations ont lieu plus tôt dans la croissance du film.

Abermann *et al.* dans un papier datant de 1978 ont rapporté des travaux portant sur le dépôt d'argent en films minces par évaporation^(Abermann 1978). Ils y étudient les tous premiers instants de croissance et tentent notamment d'apporter des explications sur l'origine des contraintes résiduelles à partir des toutes premières mesures de couche minces réalisées in-situ. Les paramètres étudiés sont l'épaisseur et la pression (assimilée à une vitesse de croissance plus ou moins importante). La ressemblance entre les courbes de contraintes mesurées pour le CrSiN dans notre cas est troublante.

Pourtant, il s'agit là d'un métal de relativement faible température de fusion, la mobilité des adatoms est assez importante et les épaisseurs mises en jeu sont de quelques angströms. Cette alternance de contraintes en compression puis en tension, est expliquée avec la formation initiale d'îlots au sein desquels le paramètre de maille est comprimé. Les contraintes sont alors compressives. Alors que le taux de couverture du substrat augmente, les îlots tentent de se rejoindre et les contraintes passent en tension.

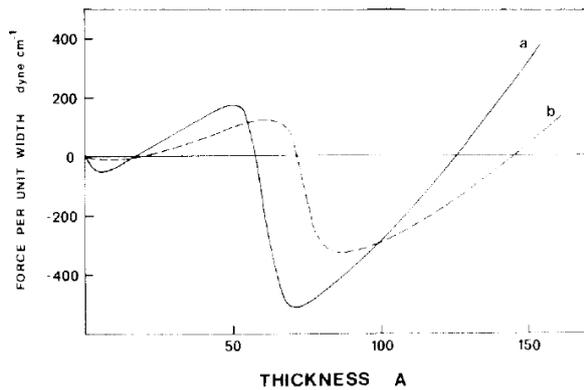


Figure 27, Evolution de la contrainte résiduelle en fonctions de l'épaisseur de film d'argent évaporé selon Abermann *et al* (Abermann 1978)

Avec l'augmentation de la pression résiduelle, les contraintes sont réduites car la couche de pollution superficielle permet aux atomes de glisser plus facilement à l'interface. A faible vitesse de dépôt, les îlots sont moins nombreux mais de taille plus importante les joints de grains sont aussi moins abondants. Les auteurs obtiennent un décalage en épaisseur en fonction de la coalescence complète des films.

En tout état de cause, le silicium en proportion plus importante permet de diminuer encore les contraintes résiduelles. C'est ce qu'on également trouvé Abadias *et al.* lors du dépôt de nanocomposites de Ti-Ni-N où les contraintes sont réduites avec l'introduction de nickel (Abadias 2008).

4.2.3.2 Analyses MET

4.2.3.2.1 Dépôt de CrSi

L'image prise en plein champ de la tranche de l'échantillon de Cr-Si indique une structure colonnaire fortement marquée (Figure 28). Nous pouvons constater que le film est très dense, que les colonnes sont encore plus étroites qu'à 5% de Si, cylindriques et dépourvues d'espaces inter-colonnaires ce qui confirme les premières observations que nous avons pu faire à partir des images MEB. Après avoir déposé la couche d'accroche de CrSi d'environ 150 nm en polarisant le substrat à -800 V, nous remarquons que la croissance du Cr-Si au potentiel flottant est bien continue. Grâce aux clichés de diffraction électronique, nous pouvons faire les remarques suivantes, partant de

l'interface avec le silicium vers la surface de l'échantillon (platine de protection de la préparation FIB).

Le cliché de diffraction n°2, permet d'analyser la couche tampon de Cr-Si. Elle apparaît polycristalline et croît selon trois orientations, correspondant aux distances interplanaires de 2.27, 2.04 et 1.85 nm. Ceci indique que le film n'est plus composé de chrome et que nous sommes en présence d'une phase de Cr₃Si. Ensuite, en se rapprochant de la surface (clichés 3 à 7), ces trois orientations sont toujours présentes mais l'orientation (200) est favorisée car les tâches correspondantes sont les plus intenses.

L'ensemble des tâches de diffraction ne sont plus distribuées de façon aléatoire sur des cercles mais s'organisent clairement. Ces clichés de diffraction sont bien représentatifs de films texturés. Notons que ces résultats sont en bon accord avec les mesures de diffraction X réalisées sur cet échantillon car un seul pic de diffraction situé à 39,5° pouvant correspondre au Cr ou au Cr₃Si était alors relevé. Nous venons donc d'attester la présence de Cr₃Si grâce aux autres orientations présentes localement.

A une échelle inférieure, nous constatons au niveau de l'interface avec le silicium sur l'image HR₁, une fine couche intermédiaire d'environ 3-4 nm de silicium amorphe. Comme dans la première partie, nous pouvons l'attribuer à une amorphisation du substrat sous l'effet du bombardement ionique puisqu'une tension de -800 V est appliquée durant le dépôt de la couche tampon.

L'image HR₃ montre plus précisément la structure d'une colonne isolée. De part et d'autre de cette dernière, le dépôt est cristallisé selon les mêmes plans (200) du Cr₃Si mais sont orientés selon des directions différentes (perpendiculairement l'un par rapport à l'autre). Par contre, la colonne en elle-même est parfaitement cristallisée selon une structure cubique avec seulement quelques écarts de position.

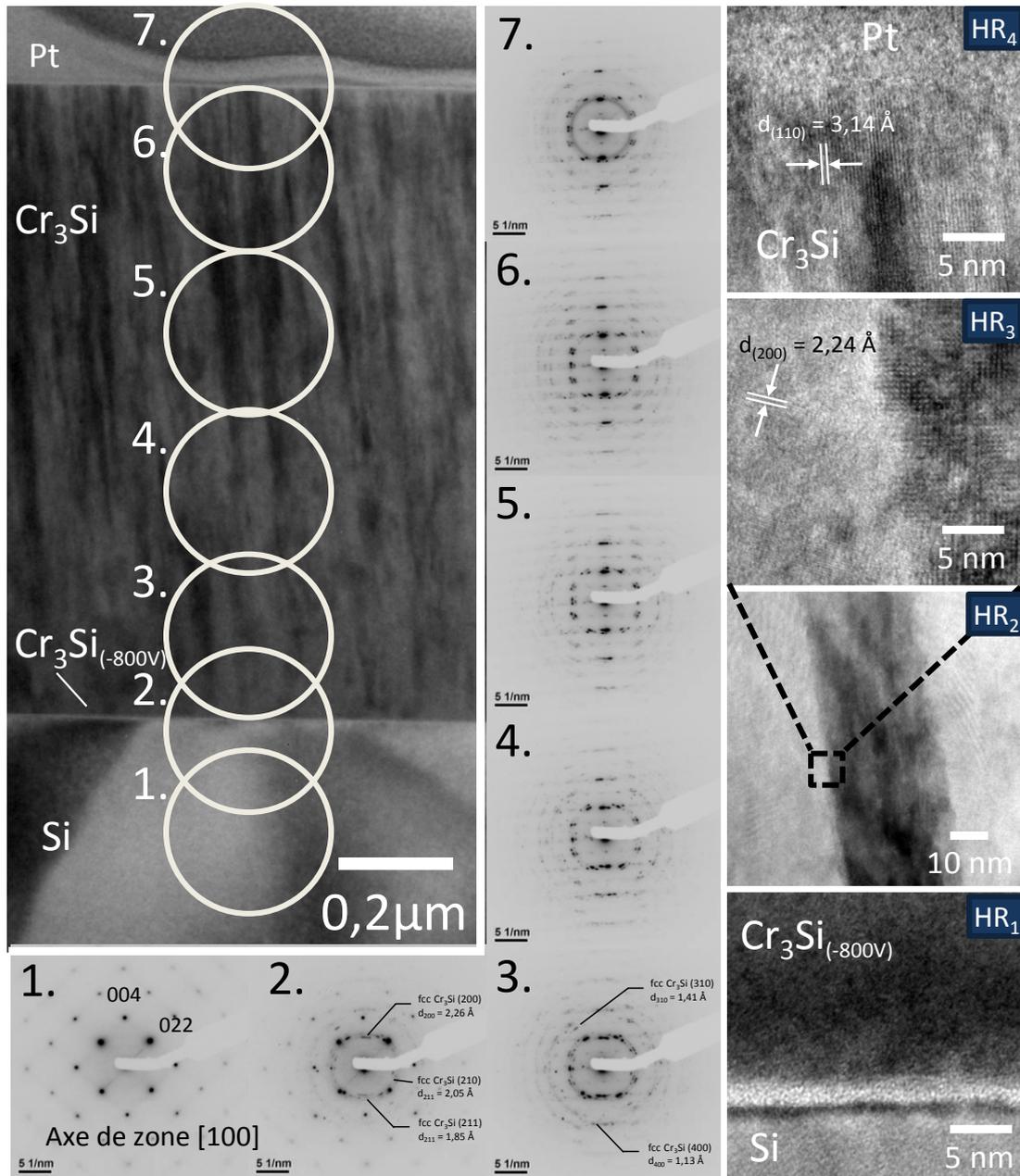


Figure 28, Cliché MET en coupe, analyses SAED associées (a) et images de haute résolution (b) du film mince de CrSi (8 mT, 150 W).

4.2.3.2.2 Dépôt de CrSiN

Sur la Figure 29, les images MET concernent le dépôt de Cr-Si-N synthétisé par HiPIMS et à 30 % d'azote. Hormis la couche d'accroche de Cr-Si, nous constatons alors qu'aucune structure n'est apparente dans le volume du film mince. Ce dernier semble complètement amorphe. Les images de haute résolution ne nous ont pas permis d'analyser plus finement le dépôt (épaisseur de la lame trop importante ou

complètement amorphe) et ne concernent donc que les interfaces présentes au niveau de la couche tampon.

Les clichés de diffraction 1 et 2 sont identiques aux précédentes analyses du dépôt de Cr-Si et montrent une couche polycristalline de Cr_3Si . Ensuite sur le cliché 3, nous voyons apparaître un anneau de diffraction central ainsi qu'un halo d'autant plus présent dans le volume de la couche de Cr-Si-N. Ce dernier est représentatif de matière amorphe mais l'anneau central relativement diffus indique que le film demeure cristallisé et dont les grains sont très petits. L'attribution d'une phase particulière dans ce cas est relativement complexe mais peut correspondre au CrN ou au Cr_2N ($d \sim 2,2 \text{ \AA}$).

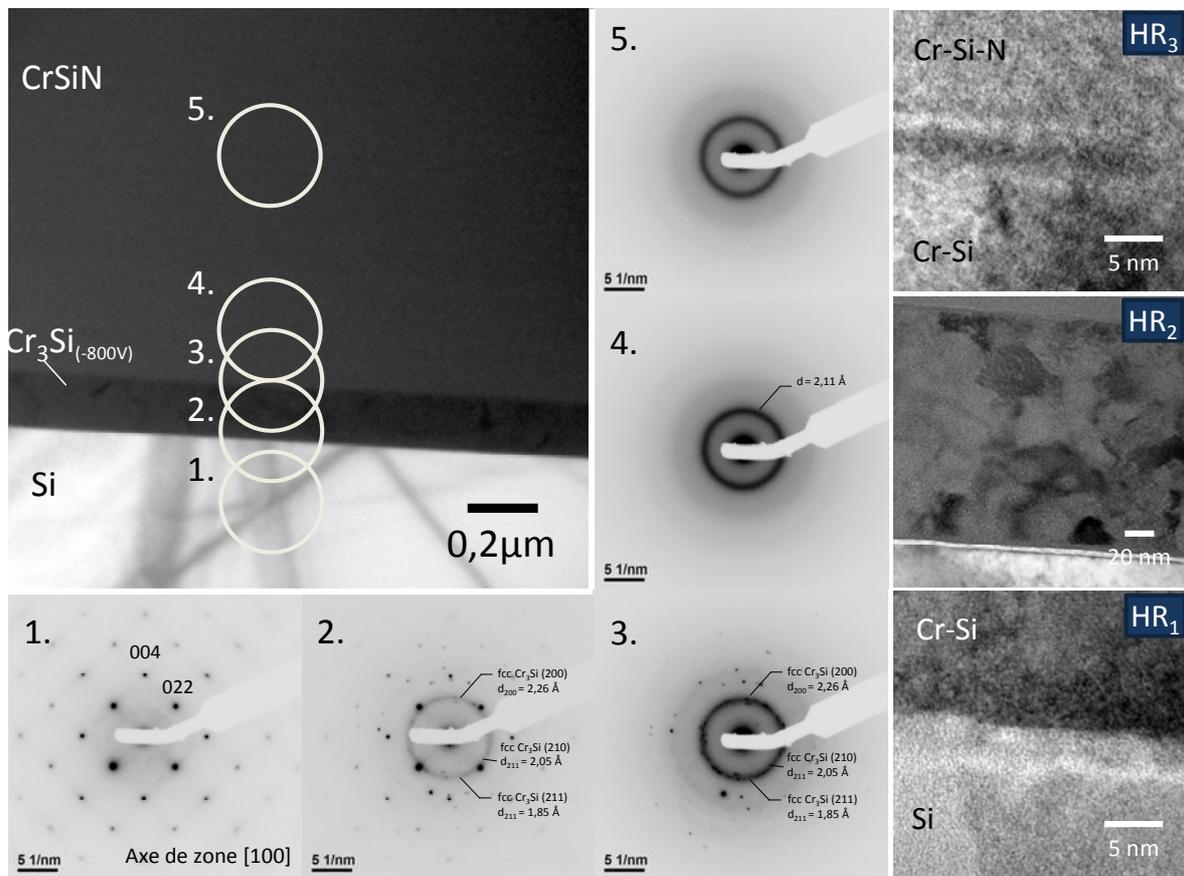


Figure 29, Clichés MET en section transverse et de diffraction associés du dépôt de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}\text{N}$.

4.2.3.3 Effet de la polarisation du substrat

Partant des conditions précédentes, nous avons ajusté la tension de polarisation au niveau du substrat pour en étudier l'effet sur les couches minces de $\text{Cr}_{0,85}\text{Si}_{0,15}$ métalliques et nitrurées (0, 30 et 40% de N_2). Dans ce cas et contrairement au CrN, une forte tension de polarisation a pu être appliquée sans que les films ne délaminent sous

l'effet des contraintes. Nous verrons donc par la suite quantitativement ce qu'il en est réellement.

4.2.3.3.1 Evolution de la structure et de la morphologie

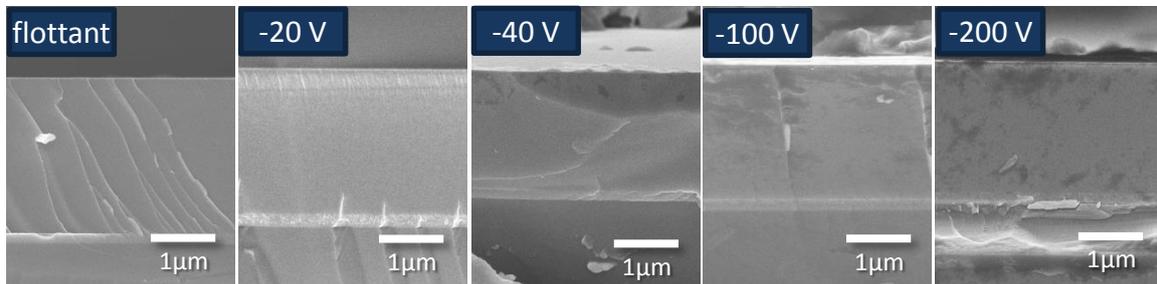


Figure 30, Images MEB en section transverse des films déposés par HiPIMS en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat

Les images MEB montrent une structure dense sans relief particulier quelle que soit la tension de polarisation. Il est difficile de voir une différence entre les films déposés en flottant et à -200 V de tension de polarisation. Pour tous les films, les interfaces sont abruptes et aucun problème de délamination des films n'apparaît.

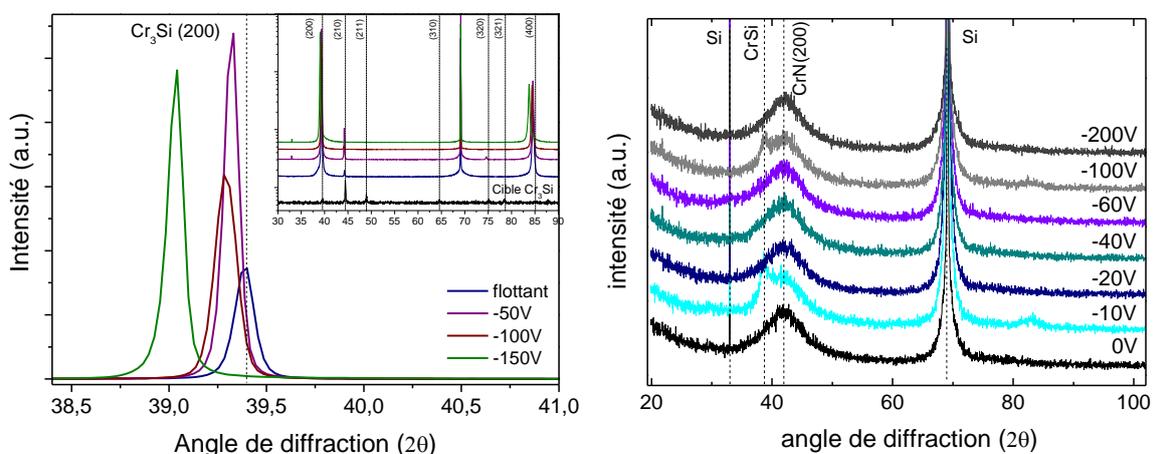


Figure 31, diagrammes de diffraction X des films de (a) CrSi et de (b) CrSiN (30%N₂) en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat.

Les diagrammes de diffraction X correspondant aux films de Cr-Si sont représentés sur la Figure 31a. L'application d'une tension de polarisation jusqu'à -200 V induit des modifications de cristallinité. Tout en restant texturés selon la même orientation (200) du Cr₃Si, nous observons des changements d'intensité du pic de diffraction indépendamment de l'épaisseur des films déposés. Il y a en premier lieu une augmentation de la cristallinité à -50 V puis une détérioration suivie d'une nouvelle amélioration à -200 V. Cependant, le dépôt réalisé au potentiel flottant ne fait qu'un

micron d'épaisseur et son intensité est « sous estimée » par rapport aux autres films minces.

Quoi qu'il en soit, un fort décalage vers les faibles angles du pic de diffraction apparaît et augmente constamment avec la tension de polarisation. Le Cr_3Si étant du type cubique, il traduit une augmentation des contraintes compressives au sein des films.

En mode réactif, nous constatons que quelle que soit la tension de polarisation appliquée au niveau du substrat, les dépôts sont identiques d'un point de vue cristallographique. Ils restent cristallisés selon l'orientation (200) du nitrure de chrome cubique. Nous pouvons parfois apercevoir un pic de CrSi provenant de la couche d'accroche lorsque l'épaisseur n'est pas suffisante.

Dans ce cas, ni l'intensité ni la position du pic de CrN n'évolue avec la tension de polarisation. Si nous comparons ces diagrammes à ceux du CrSi, nous voyons clairement que l'azote semble stabiliser les revêtements puisque leur cristallinité n'évolue plus.

Dans le cas du CrSiN le paramètre tension de polarisation ne paraît pas prépondérant. Il est probable que les films soient tellement peu cristallisés que l'augmentation de l'énergie des ions incidents, suite à la polarisation, n'induit aucun effet sur le film. Il est possible qu'en augmentant plus cette tension on puisse recristalliser les films mais des problèmes de délamination des films voire même de stabilité de la décharge peuvent apparaître.

4.2.3.3.2 Evolution des contraintes résiduelles

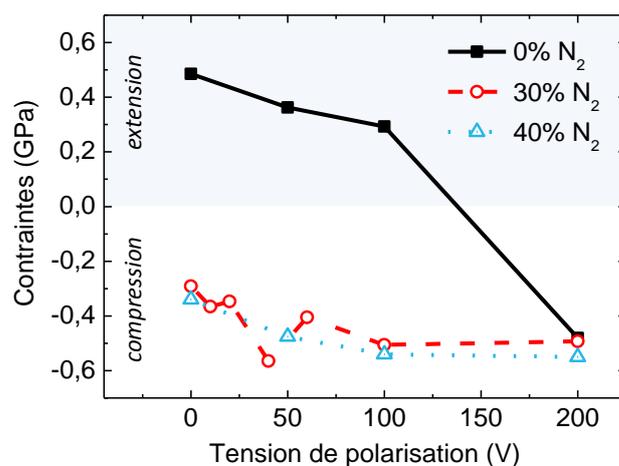


Figure 32, Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la tension de polarisation appliquée au substrat des films déposés par HiPIMS à 50 mm et 150 W.

Sur la Figure 32, les variations de contraintes résiduelles au sein des films de Cr-Si-N sont exposées en fonction de la tension de polarisation du substrat. Ici, la tension varie de 0 à -200 V pour trois concentrations en azote contenues dans la décharge différentes (0, 30 et 40% d'azote). Contrairement au dépôt de CrN, les faibles contraintes mesurées dans ces conditions ont permis d'appliquer des tensions relativement élevées (jusqu'à -200 V).

Tout d'abord, en mode métallique, l'application d'une tension de -200 V est nécessaire pour modifier significativement les contraintes. En effet, elles sont en extension et diminuent de façon continue jusqu'à -100 V, alors qu'à -200 V, elles s'inversent et passent en compression.

En revanche, lorsque les films sont nitrurés, les contraintes augmentent (en valeur absolue) mais faiblement avec la tension de polarisation. L'augmentation de la concentration en azote ne modifie pas non plus significativement les contraintes, même si un léger écart constant de -50 MPa est à constater entre 30 et 40% d'azote. Ces contraintes résiduelles relativement constantes sont en bon accord avec les mesures de diffraction X.

Cette différence du comportement de la contrainte entre le CrSi et le CrSiN peut s'expliquer par le fait que les films de CrSi sont bien cristallisés initialement, la polarisation permet donc d'augmenter l'énergie des ions incidents et d'augmenter, suivant le modèle de Davis^(Davis 1993), la contrainte dans les films. Les films de CrSiN sont amorphes et ils ne paraissent sensibles à la polarisation que jusqu'à 50 V. A partir de cette valeur, le bombardement ionique ne paraît pas avoir trop d'incidence sur la contrainte dans ces films. Il est probable que ces films soient tellement amorphes que le bombardement ionique ne puisse avoir que des effets microscopiques. Comme notre mesure de contrainte est macroscopique, puisque nous mesurons la déformation d'une poutre de silicium, il nous est difficile d'accéder à ces microdéformations d'autant plus que le signal DRX est lui aussi très faible.

De façon générale, le silicium permet de diminuer fortement les contraintes résiduelles au sein des films, quelle que soit la teneur en azote ou la tension de polarisation appliquée au substrat. Nous allons voir maintenant ce qu'il en est de la résistance à l'oxydation de ces films.

4.2.3.4 Tests d'oxydation

Les diagrammes de diffraction X présentés dans cette partie ont été effectués par un diffractomètre équipé d'une chambre d'analyse pouvant atteindre une température maximale de 1200°C.

4.2.3.4.1 Influence du procédé d'élaboration dcMS-HiPIMS

Les diagrammes de diffraction X des films déposés par HiPIMS et par dcMS sont représentés sur la Figure 33. Comme nous l'avons vu au cours des premiers paragraphes, les dépôts réalisés en HiPIMS contiennent moins d'azote par rapport au film déposé par dcMS. Pour mieux comparer les deux techniques, nous avons choisi d'étudier le comportement de films contenant la même concentration en azote (environ 30 %) pour une température variant de 30 à 850°C.

Pour le dépôt « dcMS » non recuit, le diagramme présente un large pic identique à celui que nous avons observé (Figure 21). Dès 250°C, le film semble changer de structure cristallographique car deux pics de faible intensité apparaissent sans que leur attribution soit bien définie. En effet, il est peu probable de rencontrer de l'oxyde de chrome à cette température. A 550°C, un pic peu intense correspondant au nitrure de chrome hexagonal devient visible. Ensuite un large pic probablement composé de plusieurs phases non distinctes apparaît et se « décompose » avec l'élévation de la température. Le nitrure de chrome ainsi que le Cr_2O_3 cristallisent clairement à 700°C.

En HiPIMS, le comportement est radicalement différent, tout en partant d'une même structure constituée d'un large pic à température ambiante. Nous voyons que le film semble être plus stable à haute température puisque la cristallinité n'évolue quasiment pas jusqu'à 700°C. Ce n'est qu'après avoir atteint cette température qu'une phase de CrN peu cristallisée apparaît. A 850°C, nous pouvons distinguer une phase d'oxyde de chrome.

Nous constatons que l'ajout de silicium en plus forte proportion (15 %) entraîne une meilleure stabilité des grains de CrN. Les pics de diffraction ne se décalent pas avec la température appliquée. Les contraintes résiduelles sont constantes et de faible intensité, probablement sous l'effet du nitrure de silicium.

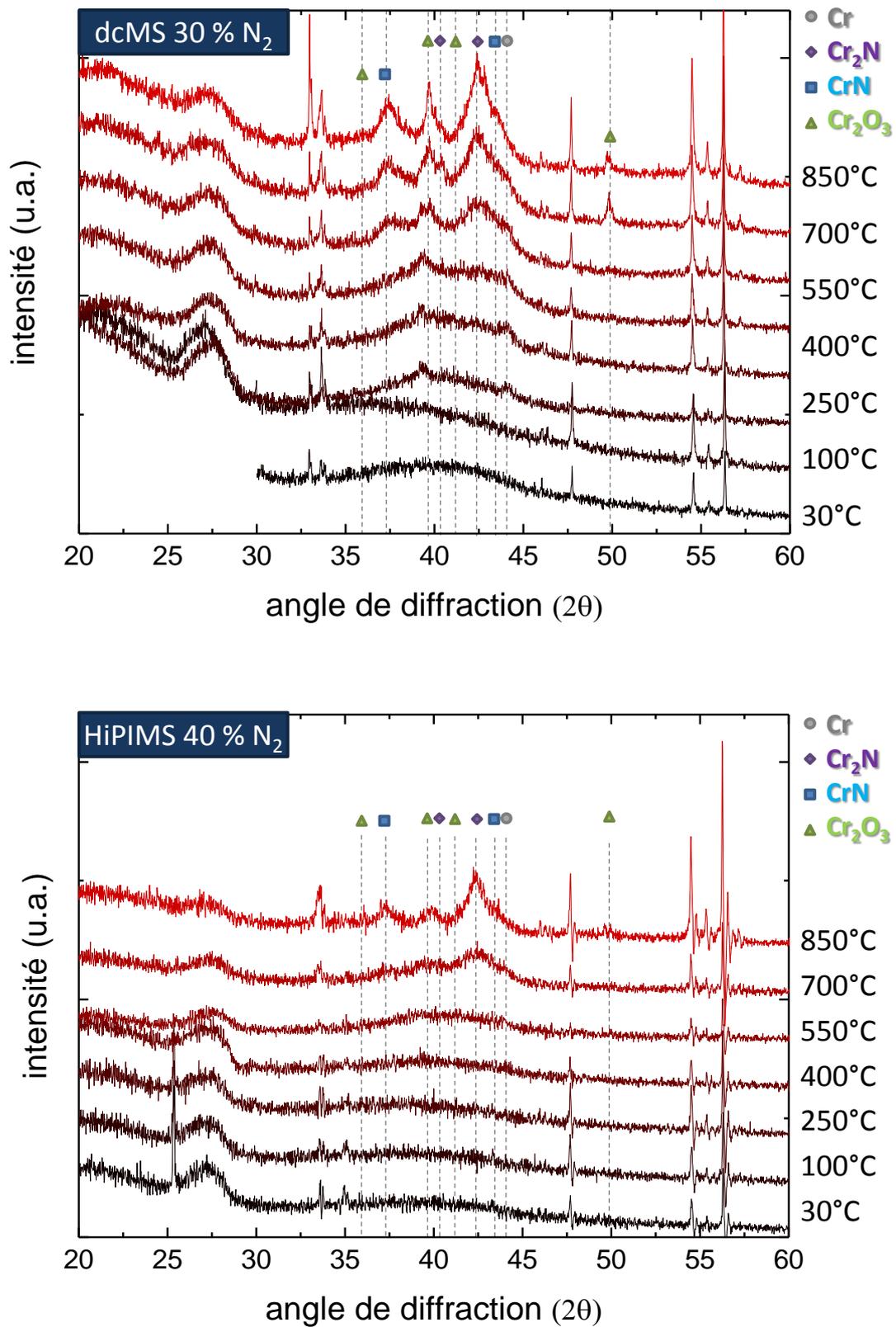


Figure 33, Diagrammes de diffraction X en température pour les films de CrSiN déposés par dcMS (a) et par HiPIMS (b).

4.2.3.4.2 Températures plus élevées

Dans un premier temps, nous avons souhaité connaître l'influence de la teneur en silicium sur la formation de « whiskers » à haute température. Peuvent-ils ou non croître ? Sur la Figure 34, les clichés MEB proviennent de deux échantillons déposés par dcMS et par HiPIMS pour une température de recuit allant jusqu'à 1000°C. Pour rappel, cette température est celle à laquelle nous avons constaté la formation de whiskers de Cr₂O₃ lorsque les films étaient déposés à partir d'une cible de chrome contenant un pourcentage de silicium plus faible (5 %).

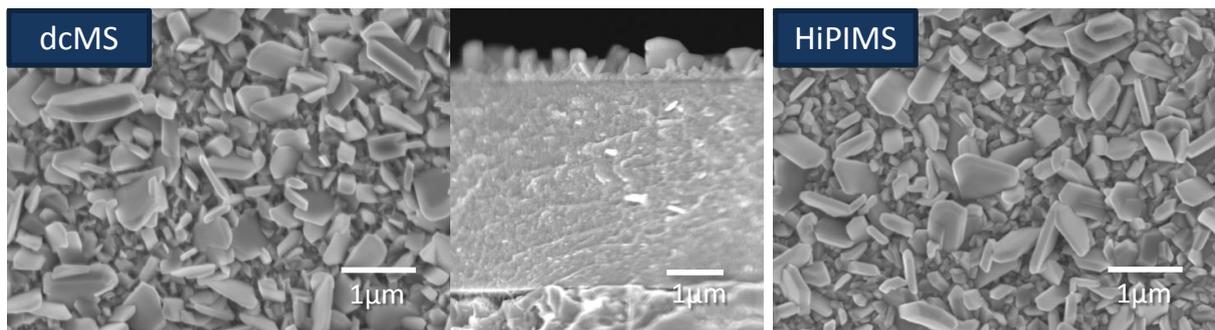


Figure 34, Clichés MEB de la surface et de la tranche des échantillons de Cr-Si-N synthétisés par dcMS et HiPIMS recuits à 1000°C.

Si l'on s'en tient à une température de 1000°C, comme c'est le cas de la Figure 33, il s'avère que plus les films contiennent de silicium, plus ils sont stables et moins les whiskers de Cr₂O₃ sont proéminents.

Constatant ces résultats encourageants, nous avons ensuite entrepris un chauffage à des températures d'oxydation plus importantes. Cette fois les températures d'oxydation ont été limitées par l'appareillage dont nous disposons : 1200°C.

Il est nécessaire de rappeler que le substrat utilisé tout au long de cette étude est le silicium. Il est donc évident qu'à partir de 1000°C voire moins, des problèmes de diffusion apparaissent et puisse perturber l'interprétation. Nous avons néanmoins, décidé de rester sur ce substrat afin de réaliser les analyses dans les mêmes conditions.

Le film déposé par HiPIMS et à 30 % est présenté sur la Figure 35 en fonction de la température de recuit. La cinétique est divisée en quatre temps pour faciliter la compréhension. Dans le premier temps, nous constatons que les revêtements sont amorphes. Il n'y a alors que peu de changement jusqu'à 600°C. A partir de cette température, un pic de diffraction plus distinct apparaît (second temps). Il peut être

représentatif d'un mélange de phases Cr, CrSi, Cr₂N. Dans ce même temps et à 700°C, une phase d'oxyde de chrome (Cr₂O₃) apparaît. Puis dans le troisième temps, la structure évolue peu mais les pics de diffraction gagnent légèrement en intensité. Nous constatons que le pic large se différencie en plusieurs contributions. Enfin, à 950°C, la température critique de cristallisation est atteinte puisque l'intensité des pics de diffraction augmente fortement. La phase de CrSi₂ est clairement établie, elle possède différentes orientations cristallines, 42,6° et 49°.

Entre 950 et 1200°C, ces phases CrSi₂ et Cr₂O₃ augmentent drastiquement alors que les pics relatifs au CrN diminuent fortement avec la l'augmentation de la température et voire même disparaissent complètement à partir de 1100°C.

Il est probable qu'à partir de 1000°C, nous soyons en présence d'une très forte diffusion du silicium du substrat ce qui expliquerait l'augmentation drastique de la phase CrSi₂. En effet, le silicium dans la couche n'est pas suffisant pour former autant de CrSi₂. Il est important de remarquer que dans le cas du CrN avec une couche tampon de Cr ou pour le revêtement de Cr₉₅Si₅N, nous n'avons pas observé de diffusion du silicium provenant du substrat à 1000°C. Il est probable que la cristallinité des revêtements de CrN et Cr₉₅Si₅N ait inhibé la diffusion du silicium provenant du substrat. En ce qui concerne le Cr₂O₃, son augmentation avec la température est normale par contre, il est difficile d'expliquer sa très bonne qualité cristalline. En effet, entre 950°C et 1200°C, les pics à 33,6 et 50,2° qui sont relativement larges deviennent beaucoup mieux résolus voire même très fins. Afin de comprendre le comportement du revêtement entre 950 et 1200°C, nous avons effectué des analyses MEB ainsi que des analyses de composition chimique.

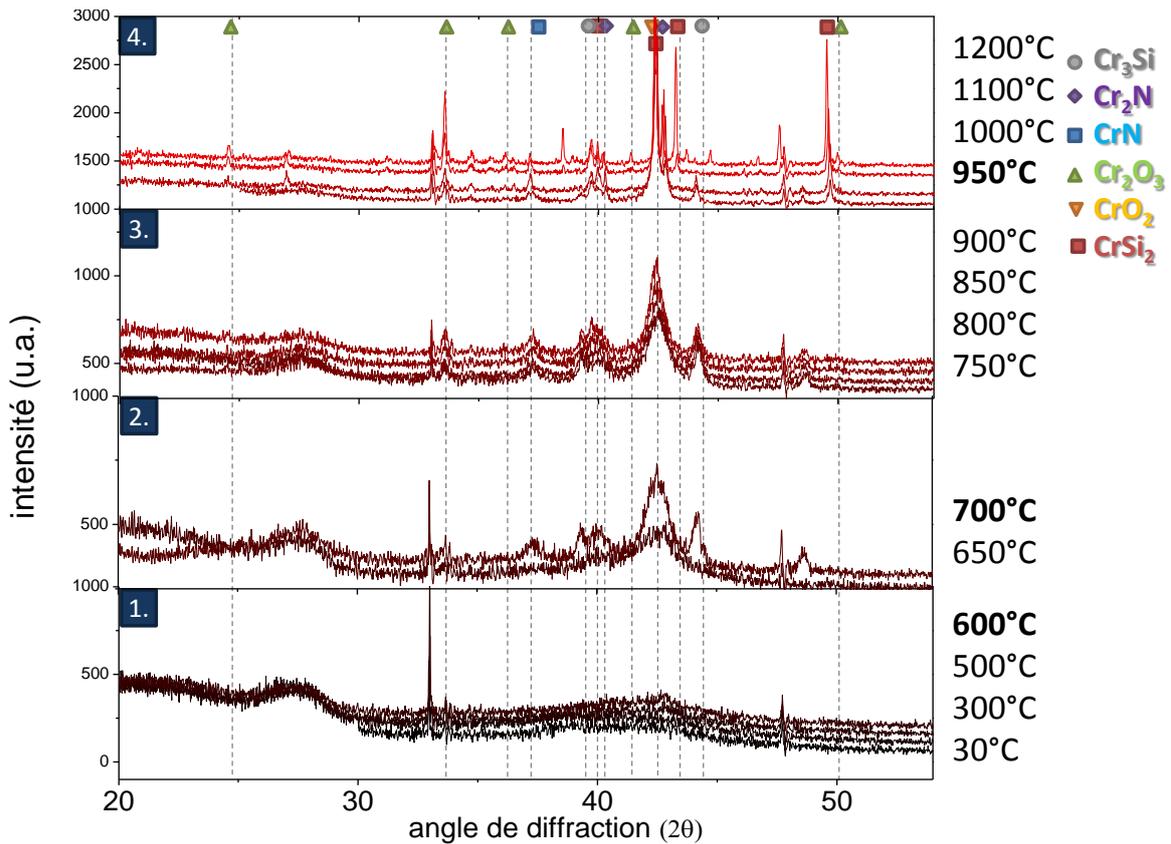


Figure 35, Diagrammes de diffraction X réalisés in-situ sur un échantillon synthétisé par HiPIMS (30% d'azote) pour une température allant de 30 à 1200°C.

La Figure 36 représente des images MEB pour deux films de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}\text{N}$ déposées par dcMS et HiPIMS, contenant respectivement 20 et 30 % d'azote et recuits à 1200°C. Nous constatons que les deux revêtements sont encore présents même si le substrat est détérioré suite à la diffusion du silicium ou à son oxydation. Afin d'interpréter ces images en plein champs et en section transverse, nous allons nous appuyer sur les cartographies faites en EDX.

Au niveau de la surface nous apercevons des grains de Cr_2O_3 qui possèdent la même allure et la même taille, quel que soit le procédé d'élaboration. Par contre il existe également des pores à travers lesquels nous pouvons distinguer du silicium. Ces brèches ou aspérités sont plus nombreuses dans le cas du film déposé par dcMS.

En section transverse pour les deux films nous pouvons remarquer que les éléments, hormis le chrome, ont fortement diffusé au sein des revêtements. Le silicium semble avoir migré en partie vers la surface pour former du CrSi_2 comme montré par les analyses DRX tandis que l'oxygène est fortement présent en surface (probablement sous forme de Cr_2O_3). Il a aussi diffusé dans la couche tampon de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}$ ainsi que dans le substrat de silicium. L'azote est relativement peu présent en surface car il s'est

probablement recombiné et volatilisé mais on peut le détecter en faible proportion dans la couche initiale de CrSiN.

Contrairement à ce qui a été observé précédemment, à 1200°C les revêtements sont beaucoup plus affectés par le recuit, la diffusion des espèces est beaucoup plus importante et surtout l'azote est pratiquement voire complètement absent du film élaboré en HiPIMS alors qu'il subsiste en faible proportion dans le film élaboré en dcMS. Comparé au recuit à 1100°C, nous avons une perte plus significative d'azote ce qui peut expliquer le fait que ces revêtements soient plus affectés. Maintenant se pose quand même la question du pouvoir de protection de la surface par ces revêtements à 1200°C. De plus, nous étions dans une configuration défavorable puisque le substrat utilisé était du silicium. Nous avons donc eu une diffusion importante de cet élément dans le revêtement ce qui a induit un enrichissement de la couche tampon de CrSi et la formation de CrSi₂ une phase très riche en silicium. Deux points importants sont à relever :

- contrairement aux revêtements de Cr et de CrN, les films de CrSiN ne se sont pas délaminés. Ceci pourrait être expliqué d'une part par les très faibles contraintes de ces films et d'autre part par la diffusion du silicium et la formation de CrSi₂ à l'interface.
- à la surface des films nous constatons la croissance de gros grains de Cr₂O₃ avec relativement peu de « whiskers » comparé à ce que nous avons observé pour les revêtements Cr₉₅Si₅N.

Il serait intéressant de voir comment se comporterait un revêtement sur un substrat stable à 1200°C, voire davantage. Des dépôts non seulement de CrSiN mais aussi de CrN ainsi que des multicouches CrSiN/CrN sur des substrats de saphir sont en cours afin de compléter cette étude.

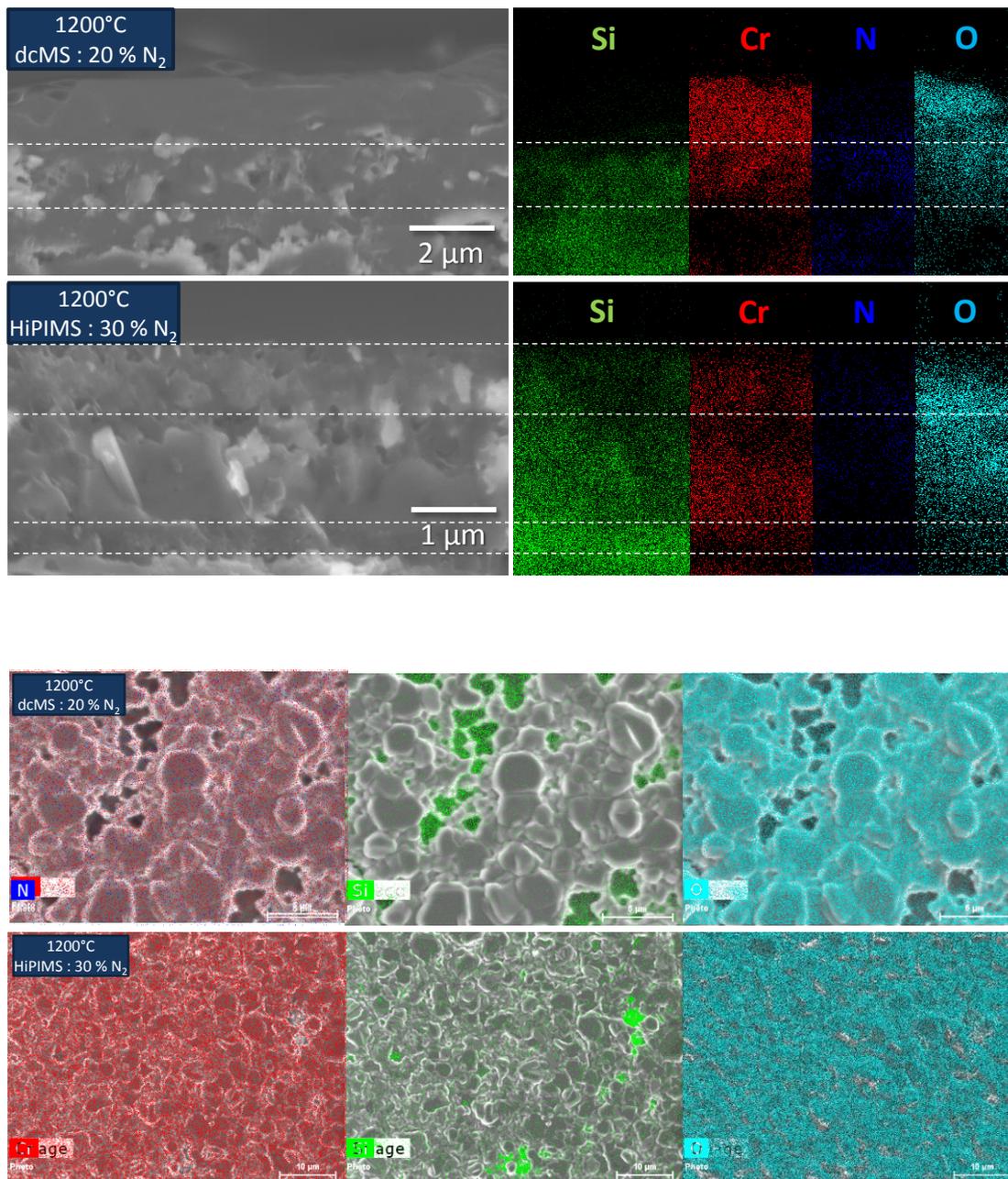


Figure 36, Cartographie EDX en section transverse et plein champ des échantillons de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}\text{N}$ déposés par dcMS / HiPIMS et recuits à 1200°C.

4.3 Conclusion

Dans le cadre de ce chapitre nous avons ajouté du silicium dans les films pour deux concentrations différentes, 5 et 15% en pourcentage massique. Nous avons optimisés les conditions de dépôts de ces films tant en dcMS qu'en HiPIMS et avons tenté de relier leur morphologie et leur structure cristallographique à leur propriétés. Enfin, nous avons analysé le comportement de ces revêtements lors de recuits thermiques à des températures allant jusqu'à 1200°C.

Morphologie

En premier lieu, nous sommes amenés à constater que l'ajout de silicium modifie de façon considérable la morphologie des couches déposées tant en dcMS qu'en HiPIMS. Pour les films métalliques, l'ajout de silicium dans les dépôts de CrSi ne modifie pas la structure colonnaire mais augmente la densité des films, les colonnes sont alors plus fines et plus resserrées.

Une faible augmentation du pourcentage d'azote dans le mélange gazeux, conduit à une densification significative des revêtements via la suppression de la structure colonnaire. Ils prennent alors un aspect compact, granulaire voire amorphe. De cette façon, en fonction de la teneur en silicium des revêtements, un pourcentage d'azote donné sera nécessaire pour saturer les liaisons du silicium et créer d'avantage de nitrure de chrome. En proportion plus importante, cette phase de CrN cristallisée forme de plus gros grains et a tendance à rendre le dépôt colonnaire.

Cristallinité

Comme nous l'avons remarqué, le passage de 5 à 15% de silicium provoque un changement de phase en mode métallique. Le silicium est en proportion suffisante pour former uniquement du Cr₃Si. Cette phase est présente au niveau de la cible mais faiblement cristallisée. Une fois pulvérisée, elle se retrouve déposée au niveau du substrat, très bien cristallisée et présente une forte texturation.

Par contre, l'ajout d'azote dans le mélange gazeux fait complètement disparaître cette phase au profit d'une structure très peu cristallisée voire amorphe. Quoiqu'il en soit, le silicium réduit drastiquement la taille des cristallites et aucune phase de nitrure de silicium n'est discernable par diffraction X. Il est important de remarquer qu'en dcMS lorsque le taux d'azote atteint 40 %, le CrN cristallise et la structure colonnaire réapparaît.

Composition

Comme nous l'avons déjà constaté pour le CrN, les dépôts réalisés par HiPIMS contiennent moins d'azote comparés à ceux élaborés par dcMS même si, quelle que soit la méthode d'élaboration, les films sont déficitaires en azote. Le rapport N/Cr ne s'inverse pas jusqu'à 40 % d'azote introduit dans la décharge. D'autre part, il ne faut pas loin de 10 % d'azote supplémentaire en HiPIMS pour obtenir la même composition qu'en dcMS. Pour 10% atomique de silicium on constate une incorporation de 5% mesurée par WDS. Cette dernière a pour effet de décaler de 25 à 30 % d'azote l'apparition de CrN cristallisé. Ce comportement s'observe aussi lorsque nous utilisons une cible avec 25% atomique de silicium. Cette dernière donne des concentrations en silicium, mesurées par WDS, comprises entre 16 et 10 % par HiPIMS, entre 12 et 8 % par dcMS. On constate qu'en dcMS cette limite de cristallisation du CrN passe de 20 à 40% alors qu'en HiPIMS nous n'arrivons pas à atteindre cette limite d'une part du fait que les films soient plus déficitaires en azote que leurs équivalents en dcMS et d'autre part à cause du taux plus élevé de silicium introduit.

Une étude fine par XPS a permis de montrer que sans azote, nous avons essentiellement des liaisons Cr-Cr, Si-Cr et Si-Si. Avec l'introduction du gaz réactif, les liaisons Si-Cr diminuent et des liaisons Si-N commencent à être prépondérantes. Il est probable que l'azote introduit se lie au silicium et n'arrive donc pas à saturer les liaisons Cr, ce qui rend les films sous-stœchiométriques et nécessite donc plus d'azote pour former le CrN.

Résistance à l'oxydation

Pour résumer, deux concentrations de silicium ont été utilisées au cours de cette étude pour synthétiser des revêtements de Cr-Si-N. L'effet des paramètres expérimentaux ont été mis en évidence et des tests d'oxydation sous air systématiques ont été entrepris. A travers ces derniers nous avons pu extraire un certain nombre d'informations concernant le comportement de ces films minces. Les tests d'oxydation que nous avons réalisés ont été menés jusqu'à 1000°C pour les dépôts élaborés à partir d'une cible contenant 5% de Si et 1200°C pour la cible ayant une concentration initiale de 15 % de silicium.

Nous avons pu mettre en évidence que les dépôts synthétisés sont stables jusqu'à 1000°C quelle que soit la teneur en silicium. Pour la première cible contenant 5 % de silicium, nous avons vu que les dépôts de Cr-Si-N étaient relativement bien cristallisés avant d'être recuits. Passé une température de 850°C, des liaisons Cr-N sont rompues, de

l'azote s'échappe de la surface ou diffuse jusqu'au substrat et une phase de Cr_2N apparaît. Les liaisons Cr-N semblent donc « protégées » par l'ajout de silicium dans les couches déposées. A cette même température, correspondant à la température critique de recristallisation des films, survient la phase de Cr_2O_3 et confirme l'augmentation de la stabilité de ces revêtements. Si ces résultats sont encourageants pour de futures applications, il s'avère en réalité que les « whiskers » créés en surface constituent un inconvénient majeur.

C'est pour tenter d'enrayer leur croissance et d'augmenter la résistance à l'oxydation des films que nous avons ensuite ajouté davantage de silicium. La tenue en température des films est similaire et nous a donc dans un premier temps donné satisfaction d'autant plus qu'à 1000°C , les « whiskers » sont moins nombreux.

En revanche, l'utilisation de substrat de silicium a été problématique. En effet, elle ne nous a pas permis de statuer quant à une éventuelle « non-diffusion » des espèces, notamment du silicium car les films en contiennent volontairement une part non négligeable (près de 20 %), d'autant plus qu'à ces températures élevées ($1000/1200^\circ\text{C}$) le silicium perd lui-même une partie de son intégrité. De cette façon, les observations MEB et les analyses EDX sont difficiles à interpréter. En tout état de cause, il y a une perte d'azote avérée et une réaction du chrome avec le silicium et l'oxygène pour former les phases de CrSi_2 et Cr_2O_3 .

A notre sens, le résultat probant de cette étude est que les revêtements de CrSiN tiennent sur le substrat jusqu'à une température de 1200°C . L'ajout de silicium a participé à cette tenue soit en relaxant les contraintes soit en participant à la formation de liaisons CrSi et de la phase CrSi_2 . On pourrait se poser la question de la tenue à l'oxydation des phases de Cr_2O_3 et CrSi_2 après 1200°C sachant que nous avons une perte totale de l'azote dans le film mais notre idée est d'utiliser ces couches de CrSiN comme couche tampon pour la croissance de CrN . En effet, elle permettrait d'une part d'adapter les contraintes et de renforcer la couche tampon de chrome qui a été à l'origine de la délamination totale de la couche de CrN à 1100°C . Des dépôts de CrSiN , de CrN et des multicouches $\text{CrSiN/CrN/CrSiN/CrN}$ sur silicium ainsi que sur des substrats de saphir sont envisagés afin de compléter cette étude.

Références

- Abadias, G. 2008. « Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings ». *Surface and Coatings Technology* 202 (11) (février 25): 2223-2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.029.
- Abermann, R., R. Kramer, et J. Mäser. 1978. « Structure and internal stress in ultra-thin silver films deposited on MgF₂ and SiO substrates ». *Thin Solid Films* 52 (2) (juillet 15): 215-229. doi:10.1016/0040-6090(78)90140-2.
- Davis, C.A. 1993. « A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment ». *Thin Solid Films* 226 (1) (avril 15): 30-34. doi:10.1016/0040-6090(93)90201-Y.
- Fu, T., Z.F. Zhou, K.Y. Li, et Y.G. Shen. 2005. « Structure, stress and hardness of sputter deposited nanocomposite W-Si-N coatings ». *Surface and Coatings Technology* 200 (7) (décembre 21): 2525-2530. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.04.024.
- Kim, Jung Wook, Kwang Ho Kim, D.B. Lee, et J.J. Moore. 2006. « Study on high-temperature oxidation behaviors of Cr-Si-N films ». *Surface and Coatings Technology* 200 (24) (août 1): 6702-6705. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.10.004.
- Martinez, E., R. Sanjinés, O. Banakh, et F. Lévy. 2004. « Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrNy and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films ». *Thin Solid Films* 447-448 (janvier 30): 332-336. doi:10.1016/S0040-6090(03)01113-1.
- Mayrhofer, P.H, et C Mitterer. 2000. « High-temperature properties of nanocomposite TiB_xN_y and TiB_xC_y coatings ». *Surface and Coatings Technology* 133-134 (novembre): 131-137. doi:10.1016/S0257-8972(00)00887-2.
- Mientus, R., et K. Ellmer. 1999. « Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N₂ mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides ». *Surface and Coatings Technology* 116-119 (septembre): 1093-1101. doi:10.1016/S0257-8972(99)00124-3.
- Morgiel, Jerzy, Justyna Grzonka, Ryszard Mania, Sławomir Zimowski, Janos L. Labar, et Zsolt Fogarassy. 2013. « Relation between microstructure and hardness of nanocomposite CrN/Si₃N₄ coatings obtained using CrSi single target magnetron system ». *Vacuum* 90 (avril): 170-175. doi:10.1016/j.vacuum.2012.03.043.
- Moulder, J. 1992. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Division.
- Musil, J., et J. Vlček. 1999. « A perspective of magnetron sputtering in surface engineering ». *Surface and Coatings Technology* 112 (1-3) (février): 162-169. doi:10.1016/S0257-8972(98)00748-8.
- Nouveau, C., B. Tlili, H. Aknouche, Y. Benlatreche, et B. Patel. 2012. « Comparison of CrAlN layers obtained with one (CrAl) or two targets (Cr and Al) by magnetron sputtering ». *Thin Solid Films* 520 (7) (janvier 31): 2932-2937. doi:10.1016/j.tsf.2011.11.049.
- Park, Jong Hyun, Won Sub Chung, Young-Rae Cho, et Kwang Ho Kim. 2004. « Synthesis and mechanical properties of Cr-Si-N coatings deposited by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques ». *Surface and Coatings Technology* 188-189 (novembre): 425-430. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.045.
- Péllisson, A., M. Parlinska-Wojtan, H.J. Hug, et J. Patscheider. 2007. « Microstructure and mechanical properties of Al-Si-N transparent hard coatings deposited by

- magnetron sputtering ». *Surface and Coatings Technology* 202 (4-7) (décembre 15): 884-889. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.05.094.
- Sandu, C.S., F. Medjani, R. Sanjinés, A. Karimi, et F. Lévy. 2006. « Structure, morphology and electrical properties of sputtered Zr-Si-N thin films: From solid solution to nanocomposite ». *Surface and Coatings Technology* 201 (7) (décembre 20): 4219-4223. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.002.
- Schmitt, T. 2010. « Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture ».
- Steyer, Ph., A. Mege, D. Pech, C. Mendibide, J. Fontaine, J.-F. Pierson, C. Esnouf, et P. Goudeau. 2008. « Influence of the nanostructuring of PVD hard TiN-based films on the durability of coated steel ». *Surface and Coatings Technology* 202 (11) (février 25): 2268-2277. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.073.
- Thobor-Keck, A., F. Lapostolle, A.S. Dehlinger, D. Pilloud, J.F. Pierson, et C. Coddet. 2005. « Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings ». *Surface and Coatings Technology* 200 (1-4) (octobre 1): 264-268. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.02.029.
- Tien, Shih-Kang, Chih-Hsiung Lin, Yan-Zuo Tsai, et Jenq-Gong Duh. 2007. « Effect of nitrogen flow on the properties of quaternary CrAlSiN coatings at elevated temperatures ». *Surface and Coatings Technology* 202 (4-7) (décembre 15): 735-739. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.06.042.
- Vepřek, S., S. Reiprich, et Li Shizhi. 1995. « Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system ». *Applied Physics Letters* 66 (20) (mai 15): 2640-2642. doi:doi:10.1063/1.113110.
- Wang, Qi Min, et Kwang Ho Kim. 2009. « Microstructural control of Cr-Si-N films by a hybrid arc ion plating and magnetron sputtering process ». *Acta Materialia* 57 (17) (octobre): 4974-4987. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.001.
- Wo, P.C., P.R. Munroe, Z. Li, Z.-T. Jiang, Z.H. Xie, Z.F. Zhou, et K.Y. Li. 2012. « Factors governing the mechanical behaviour of CrSiN coatings: Combined nanoindentation testing and transmission electron microscopy ». *Materials Science and Engineering: A* 534 (février 1): 297-308. doi:10.1016/j.msea.2011.11.072.
- Yoo, Y.H., J.H. Hong, J.G. Kim, H.Y. Lee, et J.G. Han. 2007. « Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution ». *Surface and Coatings Technology* 201 (24) (octobre 15): 9518-9523. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.04.005.

Conclusion Générale

A l'issue de ce travail, il convient de rappeler les objectifs initiaux et les principaux résultats obtenus. Nous avons pour objectif de réaliser des couches minces à base de chrome par pulvérisation cathodique résistant à l'oxydation à haute température. Le réacteur dont nous disposions s'est vite avéré trop limité (absence de polarisation du substrat, faible volume...) pour mener à bien cette étude. Nous avons donc conçu et réalisé un nouveau dispositif expérimental. En parallèle, après une étude de marché que nous avons réalisée, le CEA a investi dans une alimentation HiPIMS de type industriel, les nôtres étant limitées en puissance et donc incompatibles avec des cibles de grandes dimensions. Nous avons ensuite identifié quatre matériaux : Cr, CrN, CrSi et CrSiN susceptibles de répondre à la problématique industrielle. Pour chacun de ces matériaux, nous avons réalisé une étude en dcMS afin d'obtenir des éléments de comparaison à l'état de l'art par rapport aux résultats de la bibliographie. Ensuite nous avons utilisé l'HiPIMS pour améliorer les propriétés de ces matériaux. Pour l'interprétation des résultats relatifs au dépôt du Cr et du CrN, nous nous sommes appuyés sur un diagnostic plasma : la spectrométrie de masse résolue en énergie et en temps. Nous avons aussi utilisé cette technique pour trouver des points de fonctionnement pour des revêtements de $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{N}$. Après avoir élaboré ces différents matériaux et les avoir caractérisés par des techniques qui vont du MEB à l'XPS en passant par la DRX, la WDS et le MET, nous avons déterminé leurs propriétés d'usage. Dans le cadre de l'application envisagée, les propriétés fonctionnelles qui nous paraissaient importantes sont les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation.

Propriétés mécaniques

Afin de comparer les contraintes des films de chrome et de nitrure de chrome obtenus sans et avec ajout de silicium, nous avons rassemblé les résultats sur la figure 37 qui donne les contraintes en fonction du pourcentage d'azote. Il s'avère que l'ajout de silicium fait passer la contrainte en tension pour les films de CrSi et la réduisent significativement puisqu'elle reste inférieure à 1 GPa en compression pour le CrSiN. Il est déjà étonnant d'obtenir des contraintes aussi faibles pour des films élaborés en dcMS

et l'est d'autant plus lorsqu'ils sont déposés en HiPIMS. En effet, l'ionisation plus importante des espèces du plasma et l'énergie qui leur est conférée par ce dernier devrait, selon le modèle de Davis, générer des contraintes importantes. De plus, nous avons constaté que même la polarisation du substrat, susceptible de conférer aux espèces incidentes une énergie plus grande n'a eu aucun effet sur la contrainte dans ces films reste de l'ordre de quelques centaines de MPa. Il est probable que le caractère nanocristallin du CrN ainsi que la phase Si_3N_4 permettent de réduire la contrainte dans les films malgré le fort bombardement ionique. Cette faible contrainte nous a permis de déposer des films de 4 μm sans aucun problème d'adhérence.

En ce qui concerne la dureté des films, les mesures faites au SPCTS à Limoges par nano-indentation sont regroupées dans le Tableau 1. Nous constatons que le chrome déposé par HiPIMS possède une dureté de 10 GPa. Lorsque les films contiennent 5% de silicium la dureté passe à 16,7 GPa et à 20,1 GPa à 15% de silicium dans le film. Cette valeur de 20 GPa est relativement élevée comparée aux valeurs de la littérature mais elle est similaire à la dureté du chrome optimisée. Elle peut s'expliquer par la diminution des tailles des cristallites constatée par analyse DRX. En ce qui concerne les nitrures, une légère amélioration est apportée par l'HiPIMS puisque nous passons d'une dureté de 22 à 24 GPa. Par contre l'ajout de 5% de silicium n'améliore pas cette dureté et la détériore même lorsque le taux de silicium passe à 15%.

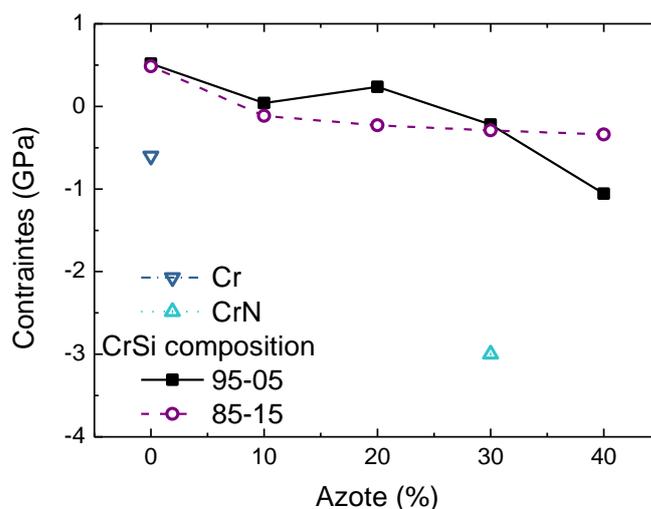


Figure 1, Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la teneur en silicium et en azote des films minces de Cr-Si-N.

		Dureté (GPa)	+/-	Module d'Young (GPa)	+/-
HiPIMS	Cr	9			
HiPIMS	Cr _{max}	19,5	2,4		
dcMS	CrN	22,1	0,7	293,8	9,7
HiPIMS	CrN	24,6	0,9	308	8
HiPIMS	Cr ₉₅ Si ₅	16,7	1,5	276	25
HiPIMS	Cr ₉₅ Si ₅ N	25,2	2,6	306	32
HiPIMS	Cr ₈₅ Si ₁₅	20,1	0,5	277	7
HiPIMS	Cr ₈₅ Si ₁₅ N	17,4	0,5	218	6
dcMS	Cr ₈₅ Si ₁₅ N	18,3	0,6	231	7

Tableau 1, Récapitulatif des propriétés mécaniques des dépôts de Cr, CrN, CrSi et CrSiN.

Résistance à l'oxydation

Les revêtements de chrome, de CrN et de Cr-Si-N pour deux concentrations de silicium ont subi des recuits thermiques sous air. Après chaque recuit, des analyses DRX, MEB, EDX et pour certains échantillons XPS et TEM ont été effectuées. Cette étude permis d'obtenir bon nombre d'informations sur le comportement en température de ces films et leur résistance à l'oxydation. Afin de synthétiser toutes ces d'informations, nous avons fait le choix d'établir un diagramme (figure 2) résumant les différentes phases cristallographiques existant initialement dans le film, les nouvelles phases qui apparaissent et à quelle température. Ce diagramme nous permettra de dresser un tableau global du comportement de nos films avec la température de recuit.

Le chrome est bien cristallisé à température ambiante, il s'affine avec le recuit et cristallise graduellement jusqu'à 800°C. A partir de 500°C, nous commençons à voir apparaître une couche de Cr₂O₃, des analyses MEB montrent qu'elle est plutôt en surface. Son épaisseur augmente jusqu'à 800°C même si la phase chrome reste prédominante. Après 800°C, le revêtement de chrome se détache complètement du substrat probablement en raison de contraintes mécaniques ou thermiques. Les films de chrome élaborés en HiPIMS tiennent donc jusqu'à 800°C. Le deuxième revêtement est constitué d'une bi-couche de Cr/CrN déposé par HiPIMS. Nous constatons que ce film est initialement très bien cristallisé et possède une orientation préférentielle (110) pour le Cr et (200) pour le CrN. Avec la température de recuit, la qualité cristalline s'améliore. L'apparition de la phase de Cr₂N, représentative de la diffusion de l'azote intervient à

550°C. Le Cr_2O_3 représentatif de l'oxydation du chrome apparaît quant à lui à 800°C. Cette couche est superficielle et protège le CrN qui reste majoritaire. La couche tampon de chrome paraît être le maillon faible de la structure car elle a tendance à s'oxyder et à devenir très poreuse. Son optimisation a permis de faire tenir le CrN jusqu'à 1000°C sans aucune délamination. L'ajout de 5% de Silicium tant dans la couche d'accroche de chrome que de CrN a permis de décaler la température d'apparition du Cr_2N de 300°C mais pas celle du Cr_2O_3 qui apparaît également à 800°C. Le revêtement reste stable jusqu'à 1000°C avec une phase de CrN majoritaire, même à cette température extrême. Par contre, nous observons l'apparition de « whiskers » à partir de 800°C. Une concentration de silicium de 15 %, engendre la formation de films très peu cristallisés. Avec le recuit, le film cristallise mais il n'est possible de distinguer les différentes phases en présence qu'à partir de 700°C. Nous pouvons néanmoins observer que les phases Cr_2N et Cr_2O_3 apparaissent plus tôt que pour les films de CrN et de $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5\text{N}$ en l'occurrence à 700°C. A 800°C, nous voyons apparaître des « whiskers » mais en moindre proportion que précédemment. Par ailleurs, ces derniers n'augmentent pas avec la température de manière aussi importante que pour le film de $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5\text{N}$. A 950°C, nous commençons à voir apparaître une phase CrSi_2 qui est sûrement liée à une diffusion du silicium du substrat vers la couche d'accroche de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}$ dans un premier temps, puis vers la couche de $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}\text{N}$ car cette phase gagne beaucoup en intensité et masque la phase Cr_2N . A 1100°C, les phases CrN, Cr_2O_3 et CrSi_2 coexistent et le film garde son intégrité. Par contre, à 1200°C, le film est fortement altéré, la phase CrN disparaît et il ne reste plus que du Cr_2O_3 et du CrSi_2 .

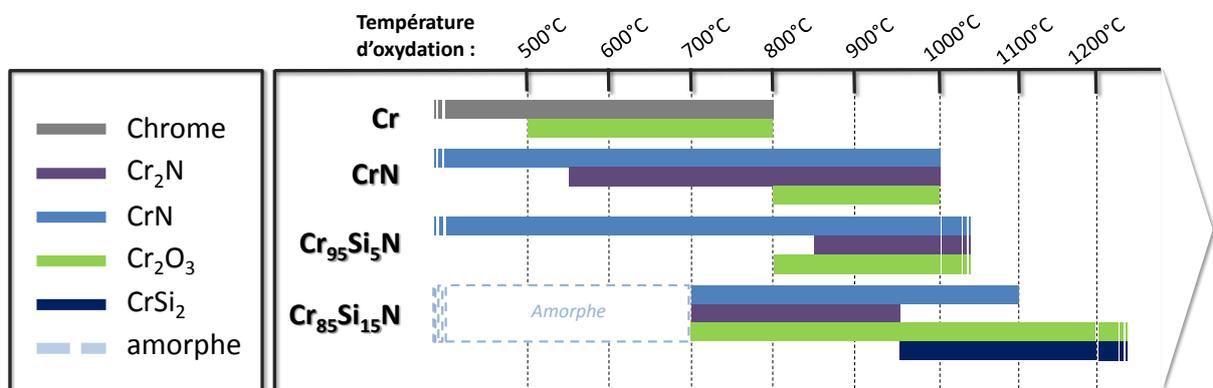


Figure 2, représentation schématique de l'évolution des phases avec la température.

Nous avons donc vu que les revêtements de chrome déposés par HiPIMS tenaient jusqu'à 800°C et ceux de CrN jusqu'à 1000°C. En revanche les dépôts $\text{Cr}_{95}\text{Si}_5\text{N}$ et $\text{Cr}_{85}\text{Si}_{15}\text{N}$ tiennent jusqu'à 1000°C pour les premiers et 1200°C pour les seconds. Par contre, nous observons l'apparition de « whiskers » qui peut être problématique ainsi que la diffusion du silicium dans la couche d'accroche et le revêtement. Ces derniers de $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{N}$ n'ont pas été optimisés, nous pourrions donc y travailler en fonction des conditions expérimentales et de la concentration en silicium. En effet, étudier la plage de 0 à 5 % de silicium paraît être intéressant. Mais à notre sens, la voie la plus prometteuse est d'utiliser des multicouches de $\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{N}/\text{CrN}/\text{Cr}_x\text{Si}_y\text{N}/\text{CrN}$ pour, renforcer la couche d'accroche en adaptant les contraintes et diminuer la diffusion en utilisant du CrN très bien cristallisé qui permettra d'éviter la croissance de « whiskers ».

Annexe :

Comparaison Arc-HiPIMS

A.1	Introduction	232
4.2	Dépôts de nitrure de chrome par Arc.....	233
1.2.1	Dépôt par arc : généralités.....	233
1.2.2	Description du dispositif expérimental	233
1.2.3	Résultats.....	234
1.2.3.1	Effet de la tension de polarisation : 2.10^{-2} mbar	234
1.2.3.2	Effet de la tension de polarisation : 1.10^{-2} mbar	236
1.2.3.3	Influence de la température	238
4.3	Dépôts nitrure de chrome par HiPIMS.....	239
1.3.1	Dépôts par HiPIMS : Généralités.....	239
1.3.2	Description du dispositif expérimental	240
1.3.3	Résultats.....	241
1.3.3.1	Influence du décapage.....	242
1.3.3.2	Influence du flux d'azote	242
1.3.3.3	Effet de la tension de polarisation du substrat.....	245
4.4	Comparaison ARC-HiPIMS	246
4.5	Conclusion.....	248

A.1 Introduction

Ce chapitre est le fruit d'une collaboration entre l'IMN (Nantes) et le LERMPS (Montbéliard) établie au cours de cette dernière année. L'étude préliminaire présentée ici vise à comparer la technologie HiPIMS à une technique faisant référence en la matière dans le monde industriel : le dépôt par évaporation par arc cathodique. Le LERMPS possède une expertise certaine dans le domaine. En s'appuyant sur une série d'équipements PVD tant de laboratoire que semi-industriel, le Pr. Alain BILLARD et son équipe ont réalisé des études fondamentales et les ont appliquées sur des revêtements élaborés par cette technique.

Nous avons fait le choix au cours de cette étude de n'utiliser que des bâtis industriels tant pour l'arc que pour l'HiPIMS. Nous avons fait varier plusieurs paramètres expérimentaux afin de trouver des points de fonctionnement en vue de notre comparaison. Ces deux techniques étant reconnues pour être fortement créatrices d'ions métalliques, notre étude s'est naturellement reposée sur l'effet de la tension de polarisation sur les revêtements déposés afin de modifier l'énergie de ces ions.

	Fe	C	Cr	W	Mo	V
M2	82,1	0,9	4,0	6,0	5,0	2,0

Tableau 1, Composition chimique du substrat d'acier M2 utilisé.

Dans cette étude, les substrats d'acier utilisés sont de type M2 (Tableau 1 et Figure 1) et polis miroir pour les essais mécaniques. Le diagramme de la Figure 1 est celui du substrat nu dont les pics de diffraction (provenant principalement du fer) pourront être décelés lorsque les revêtements ne seront pas suffisamment épais.

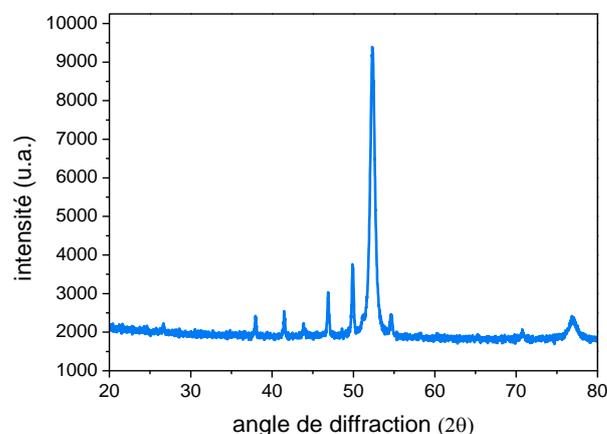


Figure 1, Diagramme de diffraction X du substrat d'acier M2.

A.2 Dépôts de nitrure de chrome par Arc

A.2.1 Dépôt par arc : généralités

L'évaporation par arc cathodique est une technique permettant la synthèse de films minces depuis de nombreuses années^(Randhawa 1988). Elle présente plusieurs avantages parmi lesquels figurent la vitesse de dépôt (pouvant atteindre une dizaine de microns par heure) et le taux d'ionisation qui est conséquent et rend les dépôts plus denses.

Gautier et Machet ont publié une comparaison des techniques d'évaporation par arc et de pulvérisation classique (dcMS) pour le dépôt de CrN^(Gautier 1997). Quelle que soit la technique d'élaboration, les revêtements déposés ont des propriétés structurales similaires et possèdent de faibles contraintes résiduelles compressives. Le coefficient d'usure est semblable mais la micro dureté est supérieure pour les films évaporés par arc par rapport aux films pulvérisés.

La technique d'évaporation par arc cathodique lorsqu'elle n'est pas munie de filtre, engendre la création de « droplets » au sein des films. Ces macro-particules proviennent de l'éjection de matière de la cathode sous l'effet de l'augmentation de la pression du plasma et se déposant directement sur le substrat^(Sanchette 2011). Par ailleurs, ces défauts sont majoritairement constitués du métal évaporé comme l'ont déjà mis en évidence Randhawa *et al.*

A.2.2 Description du dispositif expérimental



Décapage (15 min)	Pression :	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Cathode :	-18 V / 60 A (1 kW)
	Substrat :	-600 V
Accroche (10 min)	Pression :	$2 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Cathode :	-20 V / 100 A (2kW)
	Substrat :	-100 V
Dépôt	Pression :	10 à $20 \cdot 10^{-3}$ mbar
	Cathode :	-20 V / 100 A (2 kW)
	Substrat :	variable (-0 à 150 V)
	Flux d'azote :	200 sccm

Figure 2, Photographie du bâti d'évaporation par arc cathodique (DIVA) et procédure de dépôt.

Le réacteur semi-industriel d'évaporation par arc cathodique utilisé pour cette campagne de dépôts a été conçu par l'entreprise Plassys (Diva). Il est équipé de quatre cathodes disposées par deux sur chacune des deux portes de l'enceinte. Deux filaments chauffants enroulés permettent d'élever la température pendant le dépôt par rayonnement. La distance cible-substrat est de 100 mm et la procédure de dépôt est résumée dans le tableau de la Figure 2.

A.2.3 Résultats

La première série de dépôts par arc, a permis de mesurer l'influence de la polarisation du substrat à partir de conditions « standards » (80 A, $P=2.10^{-2}$ mbar, 100 % N_2 , $T=0^\circ C$). La seconde partie a évalué l'influence de la pression sur la croissance des films et la dernière, l'effet de la température du substrat.

A.2.3.1 Effet de la tension de polarisation : 2.10-2 mbar

D'après la Figure 3, nous pouvons clairement constater que la tension de polarisation permet de contrôler l'état de surface des films minces déposés. En l'absence de polarisation, la surface est très rugueuse. En augmentant la tension au niveau du substrat les « droplets » sont fortement réduits probablement sous l'effet du bombardement ionique qui a tendance à éroder les défauts de surface. Sanchette *et al.* indiquent que cet effet est dû à une différence de taux de pulvérisation entre le métal (constituant les « droplets ») et le nitrure (constituant le revêtement). Par contre du point de vue de l'adhérence, l'effet est contraire. L'empreinte laissée par le test Mercedes montre un certain nombre d'écailles (radiales) lorsque le dépôt est polarisé négativement tandis que le revêtement déposé au flottant est très adhérent et n'est pas impacté car les bords sont lisses. Ceci pourrait s'expliquer par des contraintes plus faibles dans ce dernier cas, le dépôt est moins fragile/sensible aux efforts et les déformations moindres.

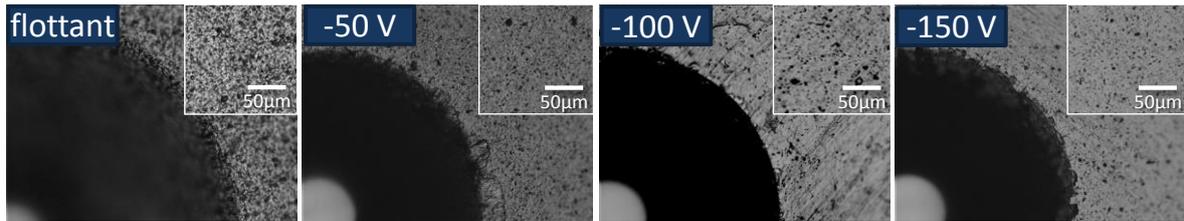


Figure 3, Influence de la polarisation du substrat sur l'état de surface macroscopique et sur l'adhérence du film à 2.10^{-2} mbar.

La polarisation du substrat induit un changement d'orientation préférentielle ainsi qu'une forte diminution de la cristallinité des films minces (Figure 4). Les dépôts réalisés sans tension de polarisation sont fortement cristallisés selon la direction (200). Dès -50 V, nous observons une amorphisation/diminution de la taille des cristallites et à mesure que l'on augmente la tension, une recristallisation des films opère, jusqu'à obtenir à -150 V des films cristallisés et orientés selon la direction (220).

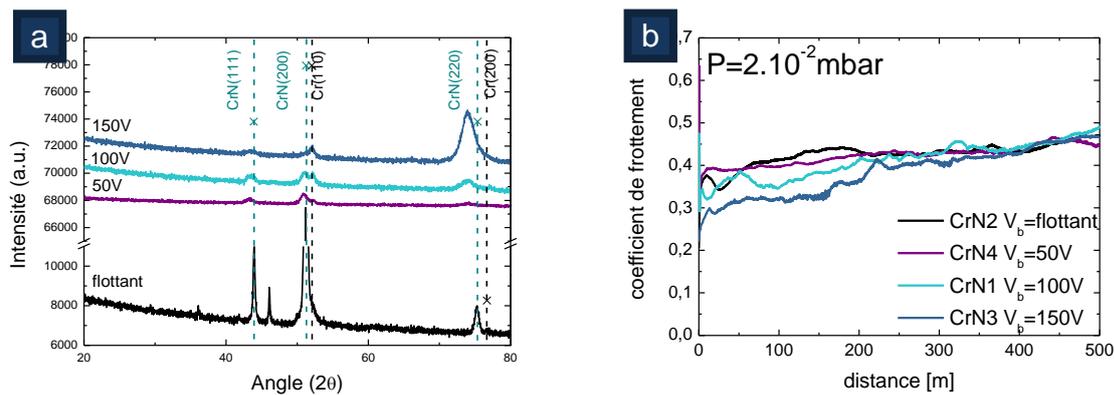


Figure 4, Influence de la polarisation du substrat sur la cristallinité (a) et le coefficient de frottement (b) des films à 2.10^{-2} mbar.

Les valeurs de dureté ont été mesurées au LERMPS par nano-indentation. Ces échantillons déposés par Arc semblent posséder des duretés importantes, comprises entre 28 et 41 GPa. Malgré tout, nous devons relativiser ces résultats car même si les échantillons sont polis (après dépôt) pour effectuer les mesures, les « droplets » restent présents et peuvent perturber les mesures. En revanche, nous pouvons remarquer une augmentation de la dureté avec celle de la tension de polarisation. Ceci peut être attribué à une diminution de la taille des cristallites et une augmentation des contraintes intrinsèques. Dans ce cas, -50 V s'avèrent suffisants pour avoir une dureté relativement importante car elle a ensuite tendance à stagner.

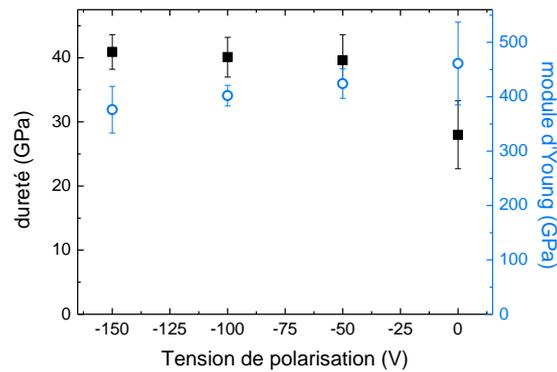


Figure 5, Mesures de dureté et du module d'Young des films minces de CrN déposés par Arc à 2.10^{-2} mbar.

A.2.3.2 Effet de la tension de polarisation : 1.10^{-2} mbar

Pour une pression de 1.10^{-2} mbar, la tension de polarisation modifie de façon plus prononcée les propriétés mécaniques des films minces déposés. En effet, si les revêtements sont toujours bien adhérents, les écailles sont plus nombreuses sur le bord des empreintes laissées par les tests Mercedes. Ceci est provoqué par une augmentation des contraintes internes qui rendent les films plus fragiles. Pour ce qui est de l'état de surface, les dépôts sont plus rugueux lorsqu'ils sont déposés au potentiel flottant mais la tension de polarisation n'a ensuite que peu d'importance.

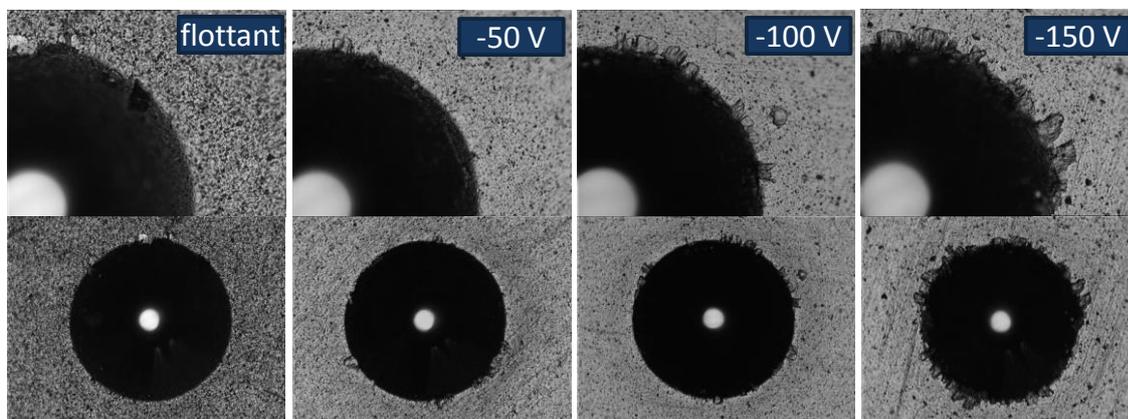


Figure 6, Influence de la polarisation du substrat sur l'état de surface macroscopique et sur l'adhérence du film à 1.10^{-2} mbar.

Sur la Figure 7, nous pouvons observer que sans polarisation, même si nous distinguons les orientations (111) et (220) du CrN, les films déposés sont préférentiellement orientés selon la direction (200) de cette même phase. L'application d'une tension de -50 V au niveau du substrat réduit fortement la cristallinité et les trois orientations sont d'intensité égale jusqu'à -100 V. A tel point que nous pouvons désormais distinguer le

pic provenant du substrat (masqué auparavant). Par contre, à -150 V l'orientation (220) devient majoritaire et le film recristallise.

Il apparaît assez clairement qu'en diminuant la pression et sans appliquer de polarisation, les dépôts sont moins bien cristallisés car les intensités sont plus faibles que pour les dépôts réalisés à 2.10^{-2} mbar. Ceci nous indique que les conditions d'élaboration sont alors plus énergétiques (le nombre de collisions est plus important) et semblent plus favorables à la croissance de l'orientation (200), (la mobilité est plus importante) mais ont donc tendance à amorphiser les revêtements. En revanche, lorsque la tension de polarisation augmente, les films ont le même comportement. Ils sont d'abord amorphisés puis recristallisent selon l'orientation (220) du CrN. La deuxième constatation concerne le décalage des pics de diffraction par rapport à leur position théorique. Nous voyons nettement que ce dernier est loin d'être négligeable notamment sur l'orientation (220). Il est plus important pour le film déposé à -150 V, ce qui indique la présence de contraintes compressives au sein des films et confirme bien la présence de conditions plus énergétiques.

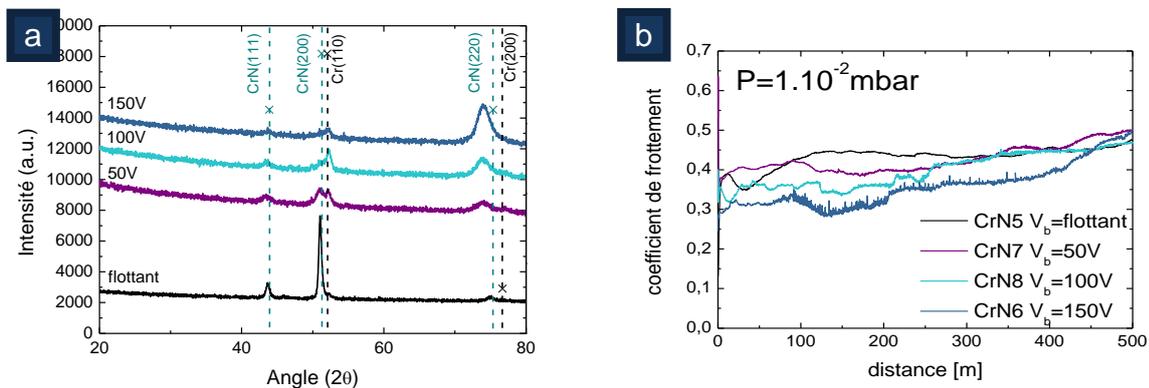


Figure 7, influence de la polarisation du substrat sur la cristallinité (a) et le coefficient de frottement (b) des films à 1.10^{-2} mbar.

Nous pouvons corréliser ce dernier résultat avec les mesures du coefficient de frottement de la Figure 7b. En effet, à mesure que nous augmentons la tension de polarisation, le coefficient de frottement diminue de façon assez prononcée. Ce résultat peut s'expliquer par l'augmentation des contraintes qui comme nous le savons, sont bénéfiques pour la dureté et s'avère l'être également pour l'adhérence des revêtements. Il y a aussi le fait que la rugosité des films est plus faible dans ces conditions ce qui augmente les propriétés de lubrification de ces derniers. Sur les 300 premiers mètres parcourus, les droplets engendrent une augmentation du coefficient de frottement. Passé cette

distance, ils doivent être suffisamment amoindris puisque le coefficient de frottement rejoint celui du revêtement polarisé à -150 V.

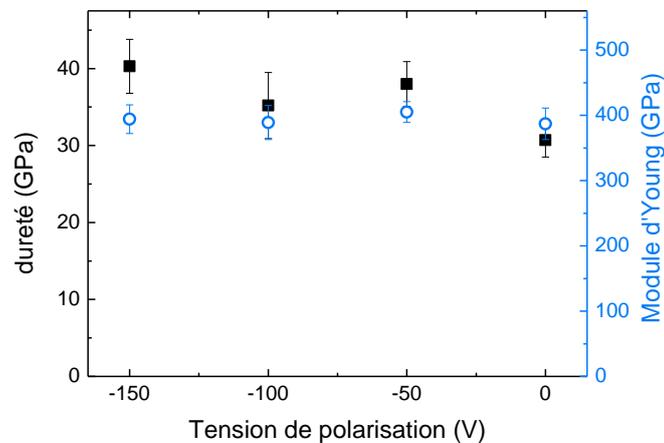


Figure 8, Mesures de dureté et du module d'Young des films minces de CrN déposés par Arc à 10 mT.

La réduction de la tension de polarisation du substrat n'influence pas la dureté des échantillons qui reste comprise entre 30 et 40 GPa. De la même manière qu'à plus forte pression (20.10^{-3} mbar), la polarisation a tendance à augmenter la dureté probablement sous l'effet des contraintes résiduelles.

A.2.3.3 Influence de la température

Le fait de chauffer les substrats pendant les dépôts peut entraîner une amélioration de la cristallinité des films cristallisés initialement mais n'influence en rien celle des revêtements peu cristallisés à la base.

D'après la Figure 9, le fait d'élever la température pendant le dépôt de CrN conduit à une augmentation importante du coefficient de frottement. Ce changement peut être attribué à des défauts moins nombreux au sein des revêtements et des contraintes plus faibles qui rendent les films minces moins performants.

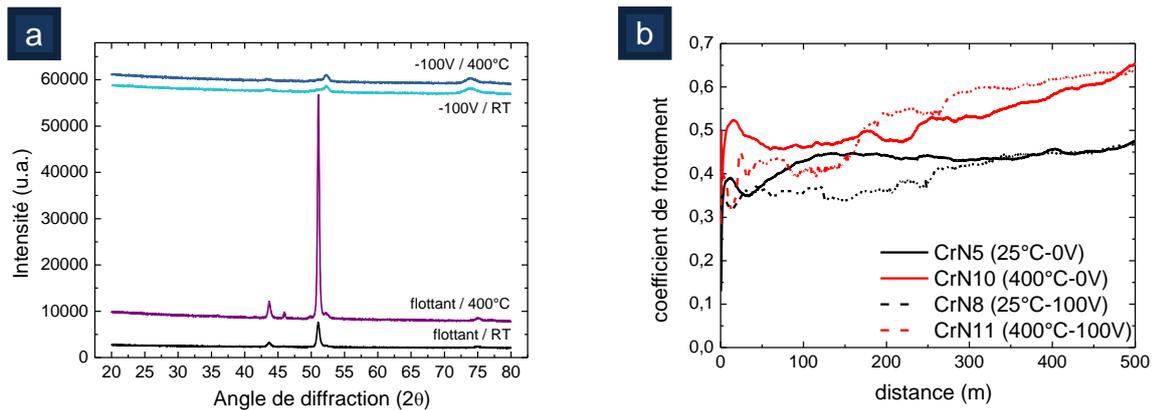


Figure 9, Influence de la tension de polarisation du substrat sur la cristallinité et le coefficient de frottement des films de CrN déposés à température ambiante et à 400°C.

Ce paramètre expérimental ne permet donc pas d'améliorer les propriétés mécaniques.

A.3 Dépôts nitrure de chrome par HiPIMS

A.3.1 Dépôts par HiPIMS : Généralités

Comme nous avons pu le souligner dans le troisième chapitre, le CrN développé par HiPIMS a déjà démontré de fortes potentialités comparé aux revêtements déposés par évaporation par arc cathodique^(Ehiasarian 2004). Munz *et al.* ont par la suite démontré la faisabilité de l'utilisation de l'HiPIMS sur une échelle industrielle^(Münz 2008). Il est notamment fait référence de l'utilisation d'une cathode rectangulaire pouvant atteindre un mètre de long (par la mise en série de carreaux). Moyennant une diminution de la vitesse de dépôt, les revêtements de CrN ont une très bonne résistance à l'usure comparés aux dépôts par UBM ou par Arc. Pour conclure, les auteurs indiquent que l'utilisation d'une telle technologie est coûteuse et doit être utilisée, là où les applications nécessitent de très bons revêtements ou sur de faibles épaisseurs. Une solution industriellement intéressante consiste à coupler la pulvérisation magnétron classique à l'HiPIMS^(Paulitsch 2010; Samuelsson 2012). De cette façon il devient possible de profiter des avantages des deux techniques. Paulitsch *et al.* ont pu démontrer qu'il était possible d'augmenter la vitesse de dépôt grâce au dcMS et de profiter du taux important d'ionisation de la vapeur métallique de l'HiPIMS induisant une densité des films supérieure. Dans cette étude, les auteurs obtiennent une vitesse de dépôt qui croît de façon linéaire avec la part de « puissance dcMS » appliquée. Le couplage augmente les propriétés des films par rapport au dcMS mais détériore la qualité des films par rapport à l'HiPIMS seul.

Revêtir des pièces à géométrie complexe nécessite souvent la mise en rotation du substrat ce qui peut engendrer une dégradation des propriétés fonctionnelles. La mise en rotation du substrat peut parfois altérer les propriétés des films en dcMS mais d'après ces mêmes travaux, l'HiPIMS permet de les maintenir grâce à la forte densité ionique^(Paulitsch 2010). Enfin, Samuelsson *et al.* montrent qu'une certaine quantité de « puissance HiPIMS » suffit à améliorer les propriétés des dépôts.

Même si cette technologie est récente d'une dizaine d'années, la qualité des revêtements fonctionnels ainsi que les propriétés améliorées ont incité les industriels à se tourner vers cette technique. Ainsi, plusieurs entreprises comme Ionautics, Hauzer, Franhofer Ist proposent à l'heure d'aujourd'hui des revêtements durs (« hard coatings ») synthétisés par HiPIMS pour la mécanique et les outils de coupe notamment.

A.3.2 Description du dispositif expérimental

L'enceinte utilisée pour le dépôt de CrN par HiPIMS est un réacteur semi industriel d'environ 700 x 700 x 500 mm³ (Figure 10a). Un vide résiduel d'environ 5.10⁻⁶ mbar est atteint grâce à une pompe à diffusion associée à une pompe à palettes. Le réacteur est équipé de deux magnétrons (255 x 125 mm²) placés en vis-à-vis entre lesquels est placé un porte substrat en rotation à 60 mm de chacune des deux cathodes (Figure 10b). Chaque magnétron possède une configuration magnétique différente. En effet, dans le premier (Mag.1), les aimants sont immergés dans l'eau pour assurer le refroidissement de la cible. Elle-même faisant directement l'étanchéité sur la cathode (sans pièce intermédiaire, les aimants sont donc plus proches et le champ magnétique plus intense). Tandis que pour le deuxième magnétron (Mag.2), les aimants sont isolés de l'eau par l'intermédiaire d'une pièce en inox. La pièce intermédiaire les éloigne donc et le champ est moins fort. L'injection des gaz se fait par un orifice situé dans le bas de l'enceinte via des débitmètres de masse. Afin d'alimenter chaque magnétron, ce réacteur est pourvu de deux générateurs HiPIMS ainsi que d'une alimentation en courant continu pour assurer la polarisation du substrat lors du décapage mais aussi pendant les dépôts. Les générateurs HiPIMS sont de marque Hüttinger et peuvent développer une puissance de 10 kW chacun. Les gammes de largeurs d'impulsion peuvent varier de 10 à 200 µs pour une fréquence de répétition allant de 10 à 500 Hz.

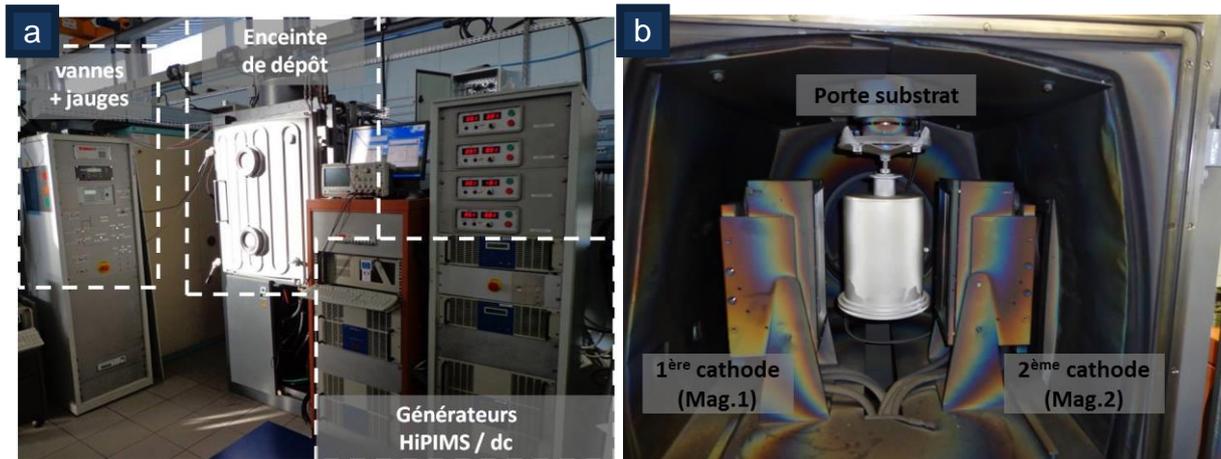


Figure 10, Photographies de l'enceinte de dépôt "Balzers" (a) et des cathodes (b) utilisées pour les dépôts HiPIMS.

La procédure de dépôt utilisée pour la synthèse des revêtements par HiPIMS est résumée dans le Tableau 2. Dans un premier temps, les substrats d'acier sont décapés par un flux d'ions métalliques pendant quinze minutes. Ensuite, une couche d'accroche de chrome est déposée avec une tension de polarisation du substrat de -50 V. Au cours de cette étape, l'azote est introduit progressivement pour atteindre le flux souhaité et finalement déposer le nitrure de chrome.

Décapage (15min)	Pression :	0,6 Pa
	Cathode :	-600 V / 2A (60 μ s/500 Hz)--
	Substrat :	800 V
Accroche (10min)	Pression :	0,6 Pa
	Cathode :	-600V / 2A (60 μ s/500 Hz)
	Substrat :	-50 V
Dépôt CrN	Pression :	0,6 Pa
	Cathode :	-600 V / 2A (60 μ s/500 Hz)
	Substrat :	variable (0 à -50 V)
	Flux d'azote :	variable (30 à 50 sccm)

Tableau 2, Procédure de dépôt HiPIMS.

A.3.3 Résultats

Dans cette partie, nous tacherons de mettre en évidence le rôle du décapage ionique mais aussi l'influence du flux d'azote sur les films déposés ainsi que celle de la tension de polarisation du substrat pendant le dépôt de CrN.

A.3.3.1 Influence du décapage

L'influence de la configuration magnétique sur le décapage ionique est représentée sur la Figure 11. Nous y voyons clairement que le dépôt de gauche n'est pas adhérent, contrairement à celui de gauche pour lequel le décapage a été réalisé avec la configuration magnétique 1.

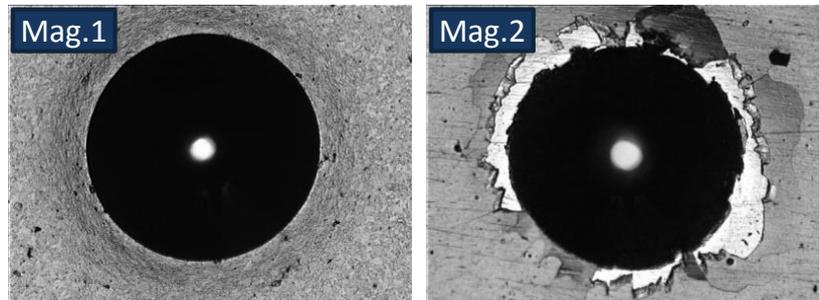


Figure 11, Microscopie optique de tests Mercedes réalisés sur des échantillons de CrN en fonction de la configuration magnétique utilisée lors du décapage.

Nous remarquons que le champ magnétique de la seconde configuration n'est pas suffisant et le nombre d'ion créés est probablement atténué voire fortement réduit car dans les deux cas, la puissance appliquée est identique. Pour obtenir un décapage efficace, l'énergie transmise aux espèces ne semble donc pas être un paramètre suffisant, il y a aussi le nombre d'ions créés. En effet, une tension plus basse (-600V) est requise pour maintenir la puissance constante dans la première configuration. Le piégeage des électrons est donc plus efficace et le courant augmenté. Nous sommes ainsi parvenus à la conclusion qu'une seule des deux cathodes n'est en réalité efficace pour le décapage. La différence entre ces deux dernières réside dans l'épaisseur de métal séparant les aimants de la cible. Le système de refroidissement se faisant différemment, l'écart n'est que de 6 mm mais suffit à atténuer le champ magnétique et le rend inefficace pour le décapage du substrat.

La configuration magnétique s'avère donc être un paramètre fondamental pour la tenue et la résistance des films minces sur des substrats d'acier.

A.3.3.2 Influence du flux d'azote

Nous avons fait varier le flux d'azote pour tenter de déterminer un point de fonctionnement pour la synthèse de CrN par HiPIMS. Les revêtements sont ici déposés avec une tension de polarisation de -50 V au niveau du substrat. Sur la Figure 12, nous pouvons constater que quel que soit le flux d'azote introduit, la surface des échantillons est relativement plane et exempte de défauts majeurs. Sur ces clichés, les dépôts

épousent presque parfaitement la topographie initiale du substrat (les rainures venant du polissage notamment, sont toujours présentes).

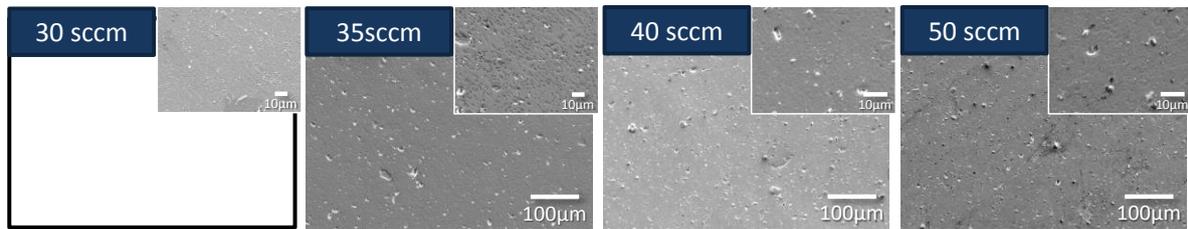


Figure 12, Clichés MEB de la surface des dépôts réalisés par HiPIMS en fonction du flux d'azote.

Sur la Figure 13a, nous remarquons que de 30 à 35 sccm, les films sont peu cristallisés mais sont orientés selon la direction (200) du nitrure de chrome. En augmentant le flux d'azote les films prennent un caractère polycristallin et à 50 sccm, nous constatons une augmentation de la texturation des films selon la direction (220) du CrN. La composition chimique mesurée par WDS (Figure 13b) indique que les films deviennent stœchiométriques passés 40 sccm d'azote introduit dans la décharge.

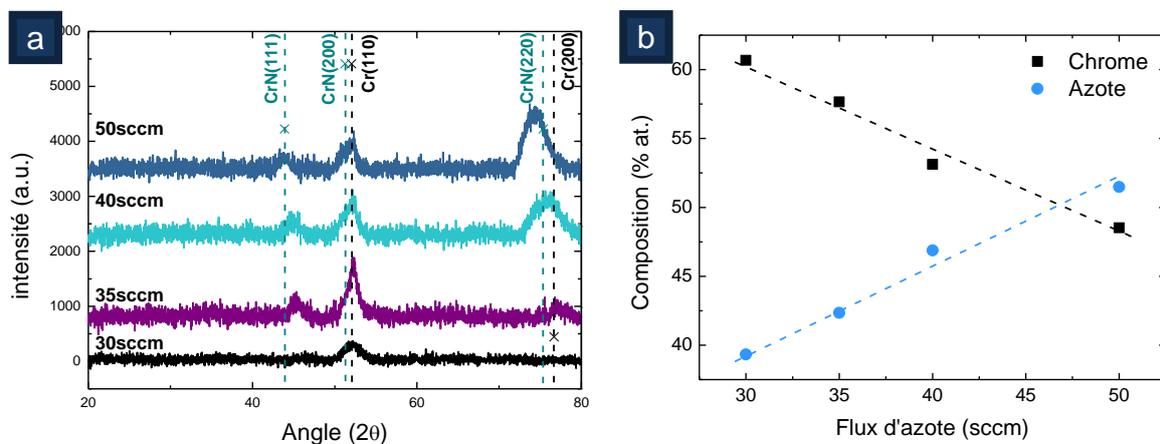


Figure 13, Diagramme de diffraction X (a) et composition chimique mesurée par WDS (b) des échantillons de CrN synthétisés par HiPIMS en fonction du flux d'azote introduit.

Sur la Figure 14 est représentée l'évolution du coefficient de frottement des dépôts « HiPIMS » en fonction du flux d'azote introduit dans le mélange gazeux. Ces résultats sont à prendre avec précaution puisque le décapage de ces dépôts n'était alors pas suffisamment efficace. Les valeurs en tant que telles ne sont pas comparables à celles des dépôts synthétisés par arc mais sont à comparer sur cette série de films minces. Il

s'avère que plus les dépôts contiennent d'azote plus ils possèdent un coefficient de frottement faible. En revanche un pourcentage d'azote plus élevé conduit à une détérioration de ce dernier, 35 sccm d'azote semblent être un bon compromis.

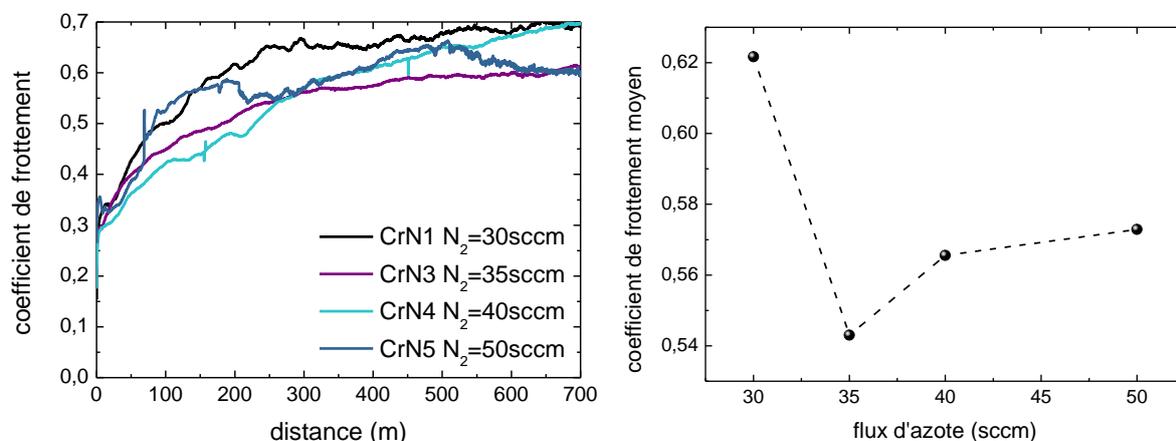


Figure 14, Coefficient de frottement des films minces de CrN déposés par HiPIMS en fonction du flux d'azote introduit dans la décharge.

Les valeurs de dureté présentées sur la Figure 15 sont comprises entre 16 et 31 GPa. Ces duretés sont donc globalement inférieures à celles que nous avons pu mesurer pour les revêtements déposés par arc. Les duretés les plus importantes sont relevées pour les échantillons contenant moins d'azote et pourraient s'expliquer par la présence éventuelle de Cr₂N au sein des films minces. Par contre la détérioration de la dureté pour l'échantillon déposé avec 50 sccm d'azote reste incomprise et pourrait provenir d'une erreur de mesure.

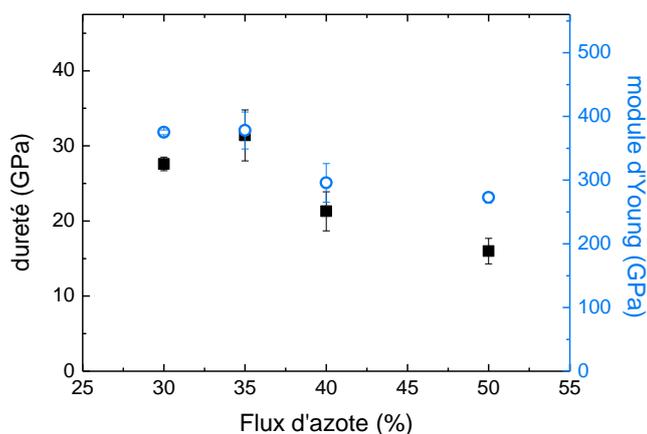


Figure 15, Dureté des films minces de CrN déposés par HiPIMS en fonction du flux d'azote introduit dans la décharge.

A.3.3.3 Effet de la tension de polarisation du substrat

Contrairement aux dépôts par arc, la tension de polarisation du substrat impacte fortement la vitesse dépôt en HiPIMS (Figure 16a). Elle est pratiquement divisée par deux lorsqu'une tension de -40 V est appliquée au substrat.

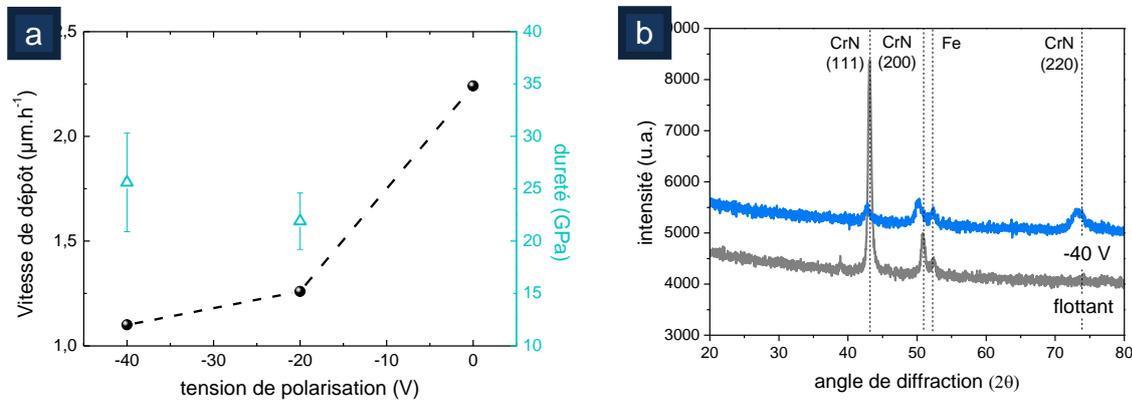


Figure 16, Influence de la tension de polarisation sur la vitesse de dépôt, la dureté et la cristallinité des films synthétisés par HiPIMS.

Les analyses de diffraction X des échantillons de CrN déposés au potentiel flottant et à -40V sont présentés sur la Figure 16b. Nous constatons que le revêtement déposé au potentiel flottant est cristallisé et qu'il croît selon les orientations (111) et (200) du CrN mais l'orientation (111) est majoritaire (contrairement à ce que nous avons pu observer au laboratoire). Par contre, la tension de polarisation de -40 V suffit à diminuer fortement la cristallinité et le film perd toute orientation préférentielle.

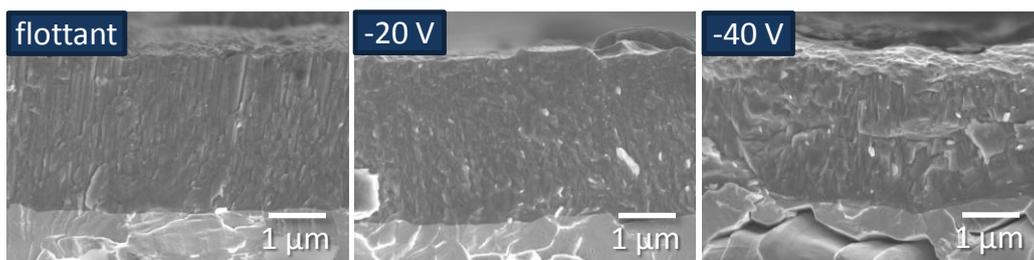


Figure 17, Clichés MEB en section transverse des dépôts de CrN réalisés par HiPIMS en fonction du potentiel appliqué au niveau du substrat.

Cette fois, ces substrats ont subi un décapage ionique avant de déposer le CrN. Les coefficients de frottement sont donc inférieurs par rapport aux échantillons déposés en fonction du flux d'azote Figure 18.

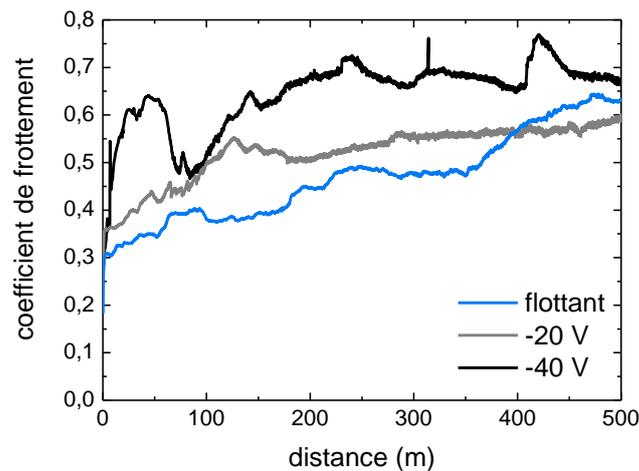


Figure 18, Coefficient de frottement des films minces de CrN déposés par HiPIMS en fonction de la tension de polarisation du substrat.

Contrairement aux échantillons déposés par Arc, l'application d'une tension de polarisation agit de façon opposée, le coefficient de frottement augmente. Dans ce cas, il n'est donc pas nécessaire de polariser le substrat mais ce paramètre expérimental ne peut donc pas être utilisé pour améliorer cette propriété des revêtements.

A.4 Comparaison ARC-HiPIMS

Nous avons ici volontairement choisi les dépôts réalisés par arc et par HiPIMS sans appliquer de tension de polarisation au niveau du substrat pendant le process. Pour tenter de comparer objectivement les deux technologies. Il ne s'agit donc pas des meilleurs dépôts en termes de performance mécanique.

Nous avons pu constater en premier abord l'un des principaux avantages de l'évaporation par arc, la vitesse de dépôt atteint près de $2,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ (alors que le substrat est en rotation et ne passe finalement que peu de temps devant la cible). Par HiPIMS la vitesse est moindre puisqu'elle est de $1,2 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

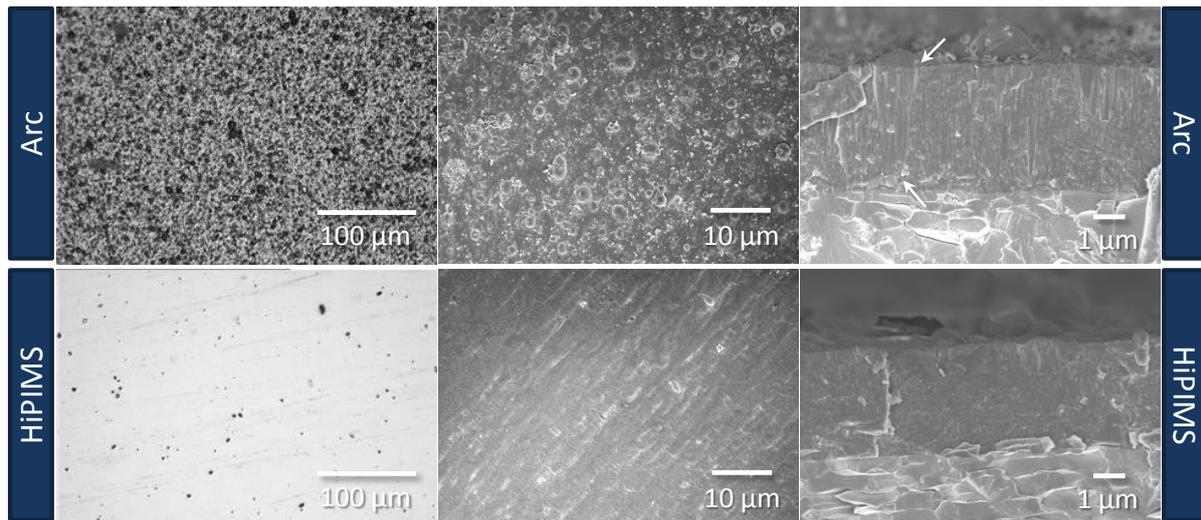


Figure 19, Photographies de la surface et images MEB de la tranche des échantillons déposés par évaporation par arc (a) et par HiPIMS (b).

D'un point de vue purement qualitatif, il apparaît clairement que les dépôts "HiPIMS" sont beaucoup plus lisses, le nombre de droplets est fortement diminué (Figure 19). Les coupes transverses indiquent que les dépôts par Arc sont plus colonnaires et relativement moins denses lorsqu'aucune tension n'est appliquée au substrat. Les droplets sont nombreux et peuvent atteindre plusieurs microns de large (pour une longueur de l'épaisseur du dépôt voir les flèches blanches). La cristallinité des films déposés par HiPIMS est semblable à celle que nous avons observée par arc avec l'application d'une tension de polarisation au niveau du substrat.

Pour ce qui est de la composition, il semble que la technique d'élaboration induise plusieurs changements. A noter qu'elle est mesurée ici par XPS et qu'il s'agit d'une méthode localisée (quelques nanomètres d'épaisseur sur une surface de 3 mm^2). Comme nous avons pu le constater, la présence de « droplets » peut en effet perturber la mesure puisque seuls quelques nanomètres sont analysés en épaisseur. Il est donc possible que la surface analysée soit plus importante et contienne donc plus d'oxygène.

Néanmoins, nous pouvons constater que les dépôts contiennent une part importante d'oxygène liée à la pression résiduelle de l'enceinte avant dépôt d'autant plus prononcé par arc. Les concentrations relatives indiquent que les films minces réalisés par HiPIMS semblent contenir une proportion d'azote plus grande que les dépôts réalisés par arc.

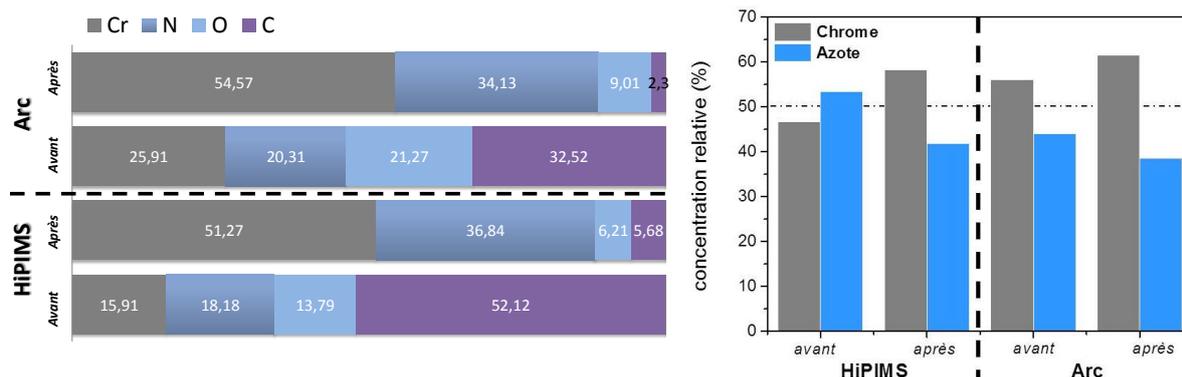


Figure 20, Composition chimique mesurée par XPS des films élaborés par évaporation par arc et par HiPIMS.

Ceci peut s'expliquer par les « droplets » qui seraient uniquement constitués de chrome et rehausserait alors sa quantité. Nous pouvons confirmer cela par les mesures de composition en volume, faites par WDS. En effet, pour les deux films élaborés par arc et par HiPIMS, les concentrations relatives en azote sont proches de 50 % (49,5 % pour le premier et 50,3 % pour le second).

Comme nous avons pu le souligner, les revêtements déposés par arc possèdent une dureté plus importante (jusqu'à 39 GPa) que les dépôts réalisés par HiPIMS, bien que ces derniers aient une dureté qui peut atteindre près de 31 GPa (sans avoir été réellement optimisés). Par ailleurs, le coefficient de frottement des dépôts est sensiblement identique, aux environs de 0,4 quelle que soit la technique utilisée (pourvu qu'un décapage ait eu lieu au préalable).

A.5 Conclusion

Les dépôts « HiPIMS » présentent donc un avantage majeur du point de vue de la morphologie. En effet, pour des applications nécessitant une bonne résistance à l'oxydation/corrosion, il a déjà été prouvé que les droplets générés par la technique d'évaporation par arc cathodique étaient la source de la dégradation des revêtements puisqu'ils constituent une brèche par laquelle l'oxygène pénètre à l'intérieur des films. Dans les conditions que nous avons mises en évidence, il apparaît également que quelque soit le procédé d'élaboration, les films sont très denses, même si l'aspect colonnaires semble moins marqué pour les dépôts élaborés par HiPIMS. Si les substrats possèdent une morphologie complexe et qu'il est nécessaire d'obtenir des revêtements conforme, il peut être intéressant d'envisager une solution HiPIMS.

Pour ce qui est des propriétés d'usage telles que la dureté ou encore le coefficient de frottement, les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que l'évaporation par arc semble faire la différence. Néanmoins, lors de cette étude, nous avons comparé des revêtements obtenus avec des conditions optimisées par Frédéric Sanchette et Alain Billard depuis quelques années avec des revêtements élaborés par HiPIMS sous des conditions non encore optimisées. En effet, vu le nombre des paramètres du procédé HiPIMS, une étude plus longue est nécessaire avant de statuer sur l'apport de l'HiPIMS à l'amélioration de ces propriétés d'usage.

Quoiqu'il en soit, pour une meilleure résistance à l'oxydation, des tests doivent être entrepris pour le confirmer mais il semble, au vu de la morphologie des films obtenus par HiPIMS/Arc et des problèmes rencontrés par d'autres équipes (notamment l'INSA de Lyon) ainsi que les résultats que nous avons pu mettre en évidence à l'Institut des Matériaux de Nantes, que les dépôts HiPIMS (voire dcMS) permettraient de mieux répondre à de telles problématiques.

Références

- Ehiasarian, A.P, P.Eh Hovsepien, L Hultman, et U Helmersson. 2004. « Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique ». *Thin Solid Films* 457 (2) (juin 15): 270-277. doi:10.1016/j.tsf.2003.11.113.
- Gautier, C., et J. Machet. 1997. « Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation ». *Thin Solid Films* 295 (1-2) (février 28): 43-52. doi:10.1016/S0040-6090(96)09164-X.
- Münz, W.-D., M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch, et K. Bewilogua. 2008. « Industrial Applications of HIPIMS ». *Journal of Physics: Conference Series* 100 (8) (mars 1): 082001. doi:10.1088/1742-6596/100/8/082001.
- Paulitsch, J., M. Schenkel, Th. Zufraß, P.H. Mayrhofer, et W.-D. Münz. 2010. « Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit ». *Thin Solid Films* 518 (19) (juillet 30): 5558-5564. doi:10.1016/j.tsf.2010.05.062.
- Randhawa, H. 1988. « Cathodic arc plasma deposition technology ». *Thin Solid Films* 167 (1-2) (décembre 15): 175-186. doi:10.1016/0040-6090(88)90494-4.
- Samuelsson, Mattias, Daniel Lundin, Kostas Sarakinos, Fredrik Bjorefors, Bengt Walivaara, Henrik Ljungcrantz, et U. Helmersson. 2012. « Influence of ionization degree on film properties when using high power impulse magnetron sputtering ». *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (3): 031507. doi:10.1116/1.3700227.
- Sanchette, F., C. Ducros, T. Schmitt, P. Steyer, et A. Billard. 2011. « Nanostructured hard coatings deposited by cathodic arc deposition: From concepts to applications ». *Surface and Coatings Technology* 205 (23-24) (septembre 25): 5444-5453. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.06.015.

Dépôt et caractérisation de métaux et de nitrures à base de chrome par pulvérisation magnétron pulsée (HiPIMS)

La pulvérisation magnétron est une technique largement utilisée à l'échelle industrielle pour la croissance de films métalliques ou de nitrures. Ces travaux de thèse portent sur l'élaboration de revêtements à base de chrome pour sa qualité de résistance à l'oxydation en environnement hostile. Pour ce faire, nous avons étudié les potentialités d'une nouvelle technique d'élaboration de pulvérisation magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS).

Nous sommes partis d'une analyse du plasma par spectrométrie de masse pour tenter de mettre en évidence les phénomènes fondamentaux et expliquer ainsi les propriétés particulières des matériaux obtenues par ce procédé d'élaboration. Partant d'un matériau de chrome relativement simple, déposé par dcMS, nous l'avons optimisé grâce à la comparaison entre les décharges dcMS et HiPIMS. Les films de chromes synthétisés en HiPIMS ont montré une résistance à l'oxydation jusqu'à 700°C. Nous avons ensuite déposé du CrN, qui après optimisation, a permis d'accroître la résistance à l'oxydation jusqu'à 900°C. En parallèle de cette étude menée au laboratoire, nous avons réalisés des essais industriels qui ont confirmés ces résultats. Pour terminer, nous avons également étudié l'effet d'un troisième élément, en vu d'augmenter d'avantage les performances. L'ajout du silicium s'est avéré concluant car une température maximale de 1200°C à pu être atteinte.

Mots-Clés : Pulvérisation magnétron, HiPIMS, chrome, CrN, CrSiN, oxydation

Deposition and characterization of chromium based metallic and nitride thin films by pulsed magnetron sputtering (HiPIMS)

High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS) is an innovative technique which begins to be used at industrial scale for functional film deposition. This Thesis aims to use such technique for synthesis of based chromium coatings and improve their oxidation resistance. In order to assess advantages and drawbacks of HiPIMS technique, a comparison will be done with conventional magnetron sputtering technique.

Beginning from in situ diagnostics such as mass spectrometry, we highlighted the discharge behavior and established a relationship between the plasma parameters and film's properties. The comparison of two techniques shows that thanks to the higher ionization rate and to species energy in HiPIMS, one can obtain denser, harder and more crystallized coatings. Starting from a relatively simple material, we have synthesized and optimized by HiPIMS chromium thin films with an oxidation resistance up to 700°C. Moreover, adding a second and third element as nitrogen and silicon increases the oxidation resistance up to 900°C for CrN films and 1200°C for CrSiN one.

Key-words : Magnetron sputtering, HiPIMS, chromium, CrN, CrSiN, oxidation