



### **Science Arts & Métiers (SAM)**

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/10030>

#### **To cite this version :**

F.-Z. MAMMERI, Yacine BENLATRECHE, H. BERKANE, Lounis CHEKOUR, Nadjet ROUAG, Corinne NOUVEAU - Analyse morphologique de films CrN. Corrélation entre contrainte résiduelle et résistivité de films de chrome - In: 2ème Congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques CMSM'2008, Tunisie, 2008 - CMSM 2008 - 2008

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [scienceouverte@ensam.eu](mailto:scienceouverte@ensam.eu)





## Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers ParisTech researchers and makes it freely available over the web where possible.

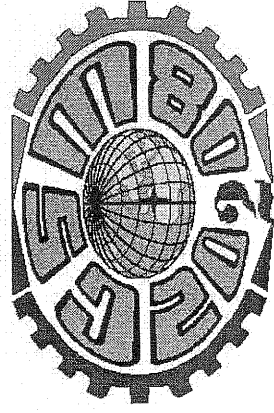
This is an author-deposited version published in: <http://sam.ensam.eu>  
Handle ID: [.http://hdl.handle.net/null](http://hdl.handle.net/null)

### To cite this version :

F.-Z. MAMMERI, Yacine BENLATRECHE, H. BERKANE, Lounis CHEKOUR, Nadjat ROUAG, Corinne NOUVEAU - Analyse morphologique de films CrN. Corrélation entre contrainte résiduelle et résistivité de films de chrome - In: 2ème Congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques CMSM'2008, Tunisie, 2008 - CMSM 2008 - 2008

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [archiveouverte@ensam.eu](mailto:archiveouverte@ensam.eu)



## Analyse morphologique de films Cr-N. Corrélation entre contrainte résiduelle et résistivité de films de chrome.

F.-Z. MAMMERI <sup>1,a</sup>, Y. BENLATRECHE<sup>2,b</sup>, H. BERKANE<sup>1,c</sup>, L. CHEKOUR <sup>1,d</sup>, N. ROUAG <sup>1,e</sup>, C. NOUVEAU<sup>2,f</sup>

1 - Laboratoire Microstructures et Défauts, Université Mentouri Constantine, Algérie.

2 - LaBoMap, CER - Ensam de Cluny, France.

3 - L-PCM, Institut des Matériaux UMR 6502, 2 rue de la Houssière BP 32229, 44322 Nantes, France.

(a) [mammeri\\_f@yahoo.fr](mailto:mammeri_f@yahoo.fr) ; (b) [benlatreche@yahoo.fr](mailto:benlatreche@yahoo.fr) ; (c) [berkanehayet@yahoo.fr](mailto:berkanehayet@yahoo.fr) ;

d) [chekourl@yahoo.fr](mailto:chekourl@yahoo.fr) ; (e) [nadroul@wissal.dz](mailto:nadroul@wissal.dz) ; (f) [corinne.nouveau@cluny.ensam.fr](mailto:corinne.nouveau@cluny.ensam.fr).

### Résumé

*Les films minces de nitrure de chrome ont sensiblement attiré l'attention, ces dernières années. Attrait du à leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Une partie de cette étude a porté sur la caractérisation morphologique de couches minces dures de nitrure de chrome (Cr-N), élaborées par PVD sur substrats de silicium{100} par pulvérisation magnétron. Nous avons considéré l'influence de la température de recuit sur l'adhérence et la stabilité thermique de ces films. Nous avons procédé à des caractérisations en microscope électronique à balayage (MEB) équipé en microanalyse X (EDX). Des recuits d'une heure, entre 600°C et 1000°C sous azote N<sub>2</sub>, effectués sur des revêtements CrN, de différentes épaisseurs entre 0.5 µm et 1 µm, ont montré la stabilité thermique de ces revêtements aux basses températures. Les analyses en MEB montrent que les films CrN présentent une faible adhérence aux hautes températures. Les résultats obtenus en MEB et EDX sont comparés aux résultats en DRX.*

*Cette étude porte aussi sur des dépôts de couches de chrome élaborés par pulvérisation RF cathodique (PVD). L'analyse des contraintes résiduelles par le dispositif des anneaux de Newton, pour différentes épaisseurs, montre l'existence d'un pic de contraintes entre 170 et 200nm. La méthode des quatre pointes a été utilisée pour déterminer la résistivité des couches de chrome. La résistivité décroît fortement pour les petites épaisseurs (<100nm), pour ensuite se stabiliser à une valeur moyenne de 30µΩcm. Une corrélation entre la l'évolution des contraintes et de la résistivité nous a permis de faire un essai d'interprétation sur la croissance des films.*

---

*Mots-clés : Films minces, CrN, pulvérisation magnétron, MEB, EDX.*

## Introduction

Les nitrures sont connus pour avoir des applications technologiques très intéressantes grâce à leurs propriétés physiques exceptionnelles dans des domaines à utilisation où la réduction de frottement, la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion sont exigées [1]. Les nitrures de chrome CrN et Cr<sub>2</sub>N sont utilisés comme revêtements durs, pour améliorer la performance de divers outils de coupe, et particulièrement en coupe de bois. Ils sont devenus attrayants dans les applications techniques et industrielles, pour leurs excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Durant l'opération d'usinage, le revêtement doit être résistant à l'oxydation qui modifierait ses propriétés de résistance et de friction. Durant l'utilisation, à des températures élevées, ces revêtements sont exposés à des atmosphères hostiles et oxydantes.

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

L'oxydation des revêtements de nitrure est un mécanisme important menant à la dégradation des propriétés mécaniques aux températures élevées [4, 5].

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

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à la stabilité thermique des revêtements Cr-N au cours de recuits entre 600 et 1000°C. Nous avons considéré en premier lieu l'influence de la température de recuit sur la morphologie

des films, par des observations en microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons également effectué des caractérisations chimiques par microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray) sur la surface des films. La première technique utilisée pour l'étude des propriétés structurales des films minces est la diffraction des rayons X (DRX). Les études de caractérisation des changements de structure, au cours de l'élaboration des films, sont encore actuellement menées, en général, sur la base de cette technique. Equipés en microanalyse X (EDX).

## 2. Procédure expérimentale

### 2.1- revêtement Cr-N

Nous avons utilisé des films minces Cr-N, de différentes épaisseurs entre 0.5 µm et 1 µm, déposés sur des substrats de silicium par pulvérisation magnétron. L'encreinte de dépôt est constituée d'une cathode magnétron plane circulaire munie d'une cible de chrome pur à 99.98 % et de 10.16cm de diamètre. La décharge magnétron est obtenue à l'aide d'un générateur R.F. 13.56 MHz (0 – 1250 W). Les substrats utilisés sont des carrés de silicium monocristallin d'orientation {100}, d'épaisseur 350 µm et de surface 1 cm<sup>2</sup>. Les conditions d'élaboration des dépôts sont regroupées dans le tableau 1.

| Temps dépôt (mn) | Tension (V) | Intensité (A) | Pression Ar (Pa) | N <sub>2</sub> (%) | Ar (%) | Pression Ar (10 <sup>-3</sup> Pa) |
|------------------|-------------|---------------|------------------|--------------------|--------|-----------------------------------|
| 7.5              | 364         | 0.5           | 0.3              | 30                 | 70     | 0.4                               |

Tableau 1 : Conditions de dépôt de Cr-N

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

Les observations par microscope électronique à balayage (MEB) et les microanalyses X (EDX) montrent l'influence de la température de recuit sur

la morphologie et la stabilité thermique des films minces de Cr-N.

| Echantillon | Recuits         |                  |             | Analyse        |
|-------------|-----------------|------------------|-------------|----------------|
|             | Cr- Temps dépôt | Température (°C) | Temps (h)   |                |
| A.1         |                 | brut             | -           | -              |
| A.2         | 7.5mm           | 600              | 1           | N <sub>2</sub> |
| A.3         |                 | 700              |             |                |
| A.4         |                 | 800              |             |                |
| A.5         |                 | 1000             |             |                |
| B.1         |                 | 600              |             |                |
| B.2         | 90mm            | 700              | MEB/<br>EDX |                |
| B.3         |                 | 800              |             |                |
| B.4         |                 | 1000             |             |                |

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

## 2.2 - Revêtement Cr

Les couches de chrome ont été déposées en utilisant un pulvérisateur Rf du type Alcatel.

Un pompage primaire de 1,3 Pa est assuré par une pompe à palettes reliée à une pompe à diffusion qui assure un vide secondaire de l'ordre de  $1,3 \cdot 10^{-5}$  Pa. L'enceinte de dépôt est constituée d'une cathode plane circulaire munie d'une cible de chrome pure à 99,99% et de 15 cm de diamètre. Les échantillons à revêtir sont placés sur un porte-substrats horizontal situé à une distance de 5 cm de la cible. La décharge électrique est obtenue à l'aide d'un générateur RF-13,56 MHz dont la puissance peut varier de 0 à 1100 W.

| Temps de dépôt (min) | Pression Ar (mbar) | Puissance cible (W) | Tension cible (-V) |
|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|                      |                    |                     |                    |
|                      | $10^{-2}$          | 200                 | 1120               |

Tableau 3 : Conditions de dépôt des couches de Chrome

## 3. Résultats et discussions : Revêtements Cr-N

### 3.1. Adhérence des films CrN

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche ne peut disposer des meilleures propriétés, que si elle adhère parfaitement au substrat.

### 3.1.1. Effet de la température de recuit

La figure 1 montre des micrographes en MEB effectués sur les tranches des films minces CrN ( $t_d = 7.5$ min), recuits entre 600 et 1000 °C (cf. tableau 2).

Nous pouvons remarquer que l'adhérence des films au substrat diminue quand la température augmente. La figure 1e montre un décollement de la couche de CrN, pour l'échantillon recuit à 1000°C, l'adhérence du film recuit à 600°C semble par contre parfaite (figure 1b).

### 3.1.2. Effet de l'épaisseur des films

Des films de CrN de différentes épaisseurs (correspondant à différents temps de dépôt, cf. tableau 2) ont été recuits à 1000°C, pendant 1 heure sous azote. Les micrographies reportées sur la figure 2 montrent les différences morphologiques qui existent entre les dépôts de 7.5 mn et de 90 mn

Il est généralement admis que l'adhésion des couches minces est d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible [9, 10]. Des films de (Ti, Al)N avec un champ de contraintes résiduelles en compression peuvent avoir une adhésion jusqu'à trois fois supérieure à celle de films sollicités en traction [10]; par contre, les contraintes résiduelles diminuent si ce type de films est soumis à une atmosphère oxydante (hautes températures), ce qui rend le film moins adhérent.

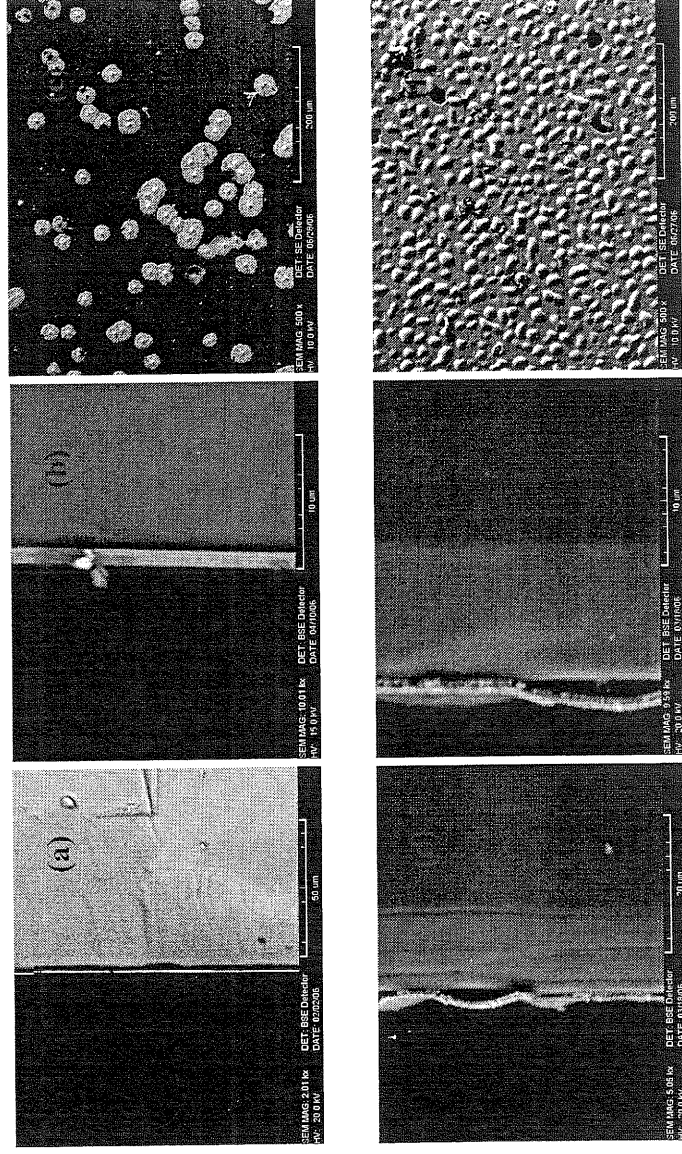
Il faut souligner que les contraintes interfaciales sont influencées par l'épaisseur, la rugosité, les porosités et les arêtes [11]; plus un revêtement est épais, moins il résiste en fatigue. L'épaisseur des revêtements sera donc un paramètre important pour les applications industrielles.

### 3.2. Stabilité thermique des films CrN

La figure 3 montre les micrographies de films minces de CrN d'épaisseur 530nm (temps de dépôt  $t_d = 7.5$  min), recuits sous azote pendant 1 heure entre 600 et 1000°C (cf. tableau 2).

Les analyses EDX sont regroupées sur la figure 4. On peut noter sur l'ensemble des spectres la présence du pic d'oxygène, on observe une diminution du pic d'azote quand la température du recuit augmente, il disparaît complètement à 1000°C. La transformation  $\text{CrN} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$  est associée à une diminution de  $\text{N}_2$  [9] ; par conséquent, la teneur en nitrure du revêtement doit diminuer et celle de l'oxyde augmenter, quand la température d'oxydation augmente. En effet, on peut voir sur la figure 2 que le pic d'oxygène augmente avec l'augmentation de la température de recuit, alors que le pic d'azote diminue, il disparaît complètement à 1000°C.

Nos observations sont en accord avec celles obtenues à partir de spectres DRX par Lu et ses collaborateurs [6]. Ils ont effectué des analyses par diffraction de rayons X sur des films de CrN recuits entre (400 – 1200°C) pendant 2 heures sous air, sous  $\text{N}_2$  et sous atmosphère  $\text{N}_2/\text{H}_2 = 9$ . Leurs résultats indiquent que la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  apparaît au-dessus de 700°C pour toutes les atmosphères mais, pour une température donnée, son intensité relative diminue avec l'augmentation du rapport ( $\text{P}_{\text{N}_2}/\text{P}_{\text{O}_2}$ ). La phase CrN disparaît complètement à 1200°C et est remplacée en totalité par la phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Leurs observations pour les recuits sous air ont été confortées par des travaux plus récents [8].



**Figure 1 :** Micrographies (MEB) des films CrN ( $t_d = 7.5$  mn) recuits pendant 1 heure à : -600°C {(a) coupe transversale G = 2000x, (b) coupe transversale G = 25000x, (c) surface} -1000°C {(d) coupe transversale G = 5000x, (e) coupe transversale G = 25000x, (f) surface}.

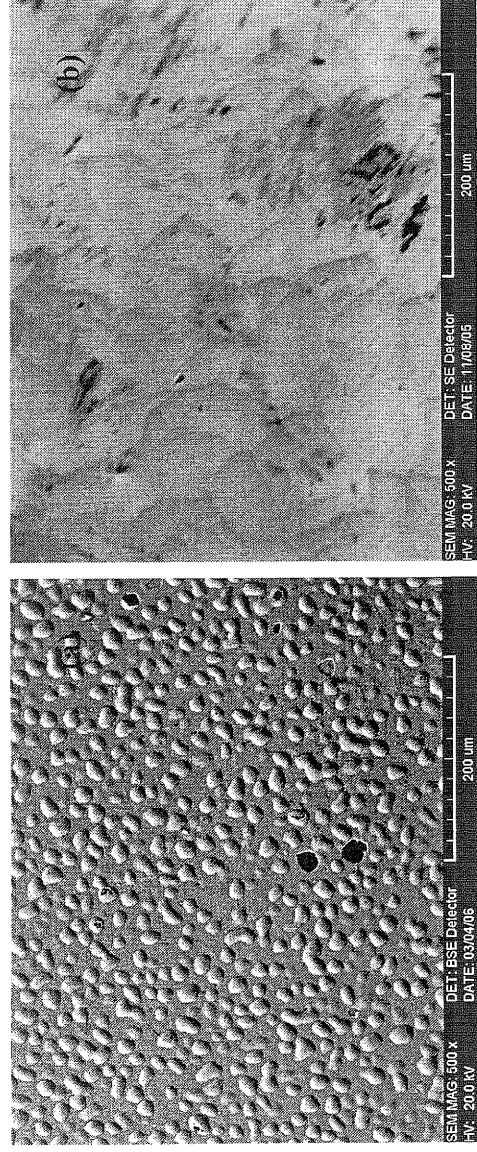


Figure 2 : Micrographie (MEB) : surfaces des films de CrN recuits à 1000°C pendant 1 heure ;  $t_d = 7.5$  mn (-a -),  $t_d = 90$  mn (-b-).

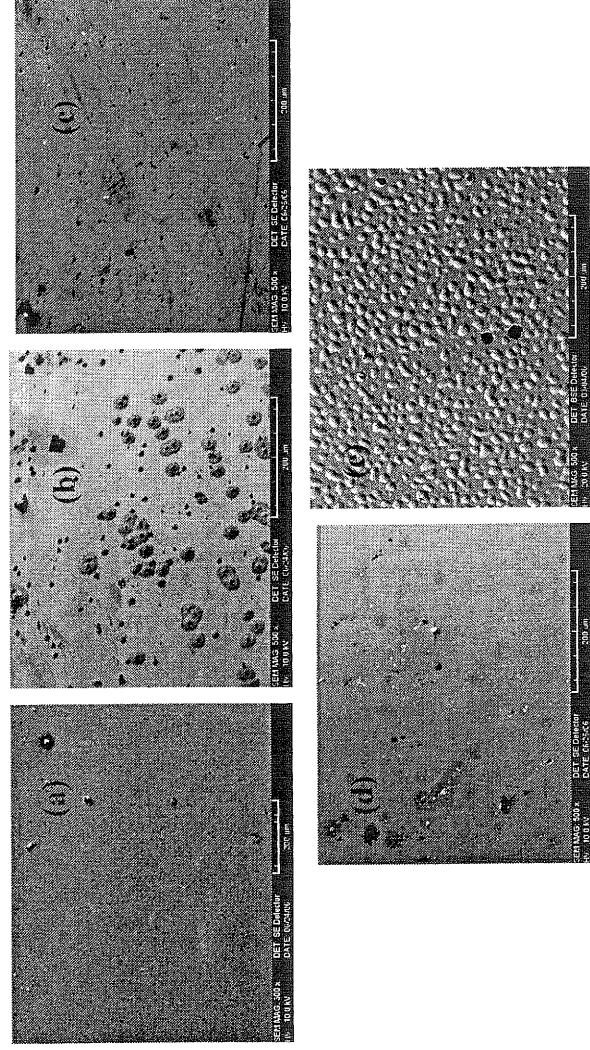


Figure 3 : Micrographies en MEB sur des films CrN à l'état brut (a) et après recuit à 600°C (b), 700°C (c), 800°C (d) et 1000°C (e).

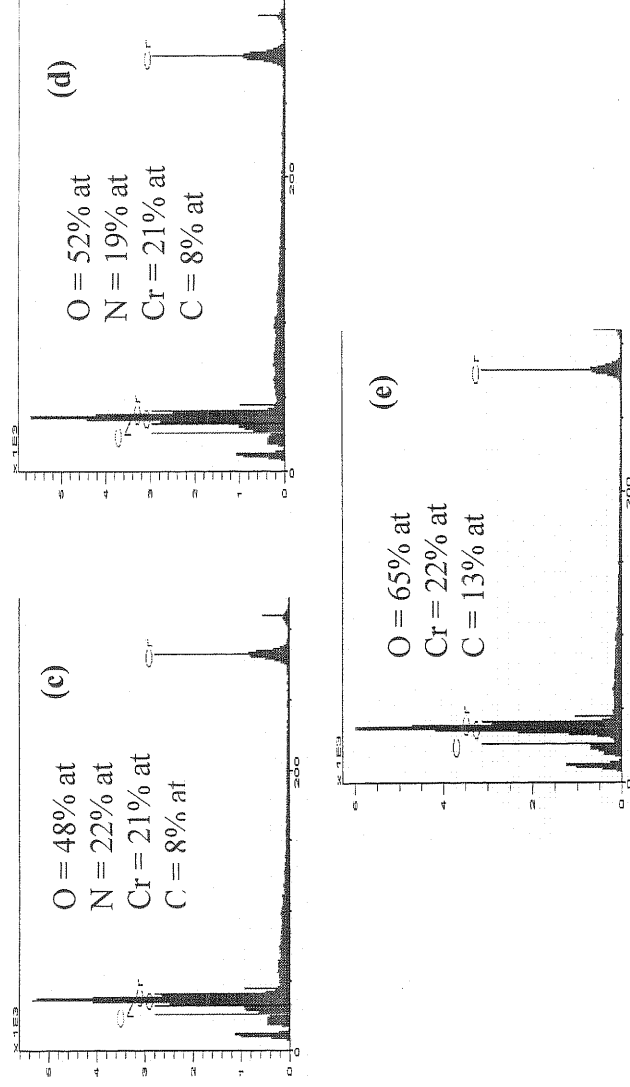


Figure 4: Microanalyses X sur des films CrN ( $t_d = 7.5\text{nm}$ ) recuits pendant 1h sous  $N_2$  à : 700°C (c), 800°C (d), 1000°C (e).

### 3. 2 - Résultats et discussions : Revêtements Cr

La contrainte n'est pas constante (fig.5a) quand l'épaisseur du film varie. Elle augmente jusqu'à -12 GPa environ pour une épaisseur de l'ordre de 170 nm puis décroît au-delà.

Le pic de contrainte peut être expliqué par différents effets : la création de défauts, le changement d'orientation cristalline, la densification et autres, en cours de croissance de la couche [14,15]. La diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement à la

manière dont se poursuit la croissance du film.

La résistivité électrique des couches de chrome par la méthode des quatre pointes Elle décroît fortement (Fig.5b) pour les petites épaisseurs (<100nm), pour ensuite se stabiliser à une valeur moyenne de  $30\mu\Omega\text{cm}$ . C'est le comportement qui a été observé par certains auteurs [16] dans une variété de films minces métalliques.

Une comparaison des variations de la contrainte et de la résistivité en fonction de l'épaisseur des films peut nous faire un parallèle et une corrélation (fig.5 a) et b)) entre les deux grandeurs et le phénomène de croissance des couches décrit par différents auteurs [17,18]. La croissance colonnaire



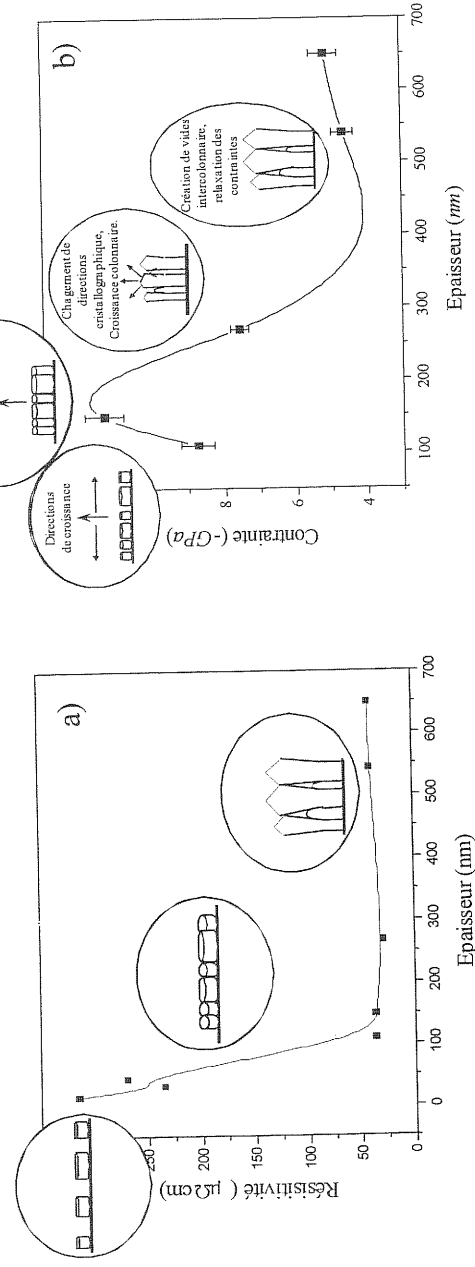


Fig. 5 - Variation de la résistivité (a) et de la contrainte (b) en fonction de l'épaisseur des films

## Conclusions

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

Les films  $\text{CrN}$  montrent une excellente adhérence aux substrats aux basses températures et pour les faibles épaisseurs. L'analyse EDX a montré que : à partir de  $700^\circ\text{C}$ , il y a apparition d'oxygène dans les films de  $\text{CrN}$ , jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ ; l'azote est remplacé par l'oxygène, la phase  $\text{CrN}$  disparaît et est transformée en phase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Les films de nitrure de chrome sont stables thermiquement jusqu'à environ  $700^\circ\text{C}$ .

## Références

- [1] Zhao Z. B., Rek Z. U., Yallisoze S. M., Bilello J. C., Thin Solid Films xx, xxx-xxx, (2004).
- [2] Balzers B., site web [www.balinit.balzers.com](http://www.balinit.balzers.com), 21 mars (2001).
- [3] Almer J., Oden M., Hultman L., Håkansson G., Journal of Vacuum Science and Technology A 18, 121, (2000).
- [4] Huber E., Hofmann S., Surf. Coat. Technol. 68 – 69, 64 – 69, (1994).

- [5] Panjan P., Navinšek B., Cvelbar A., Zalar A., Milošev I., Surf. Coat. Technol. 281 – 282, 298 – 301, (1996).
- [6] Lu F. -H., Chen H. -Y., Thin Solid Films 398-399, 368-373, (2001).
- [7] Hsieh W. P., Wang C. C., Lin C. H., Shieu F. S., J. Electrochem. Soc. 149, 234 – 238, (2002).
- [8] Chang K.-L., Chung S.-C., Lai S.-H., Shih H.-C., Applied Surface Science 236, 406-415, (2004).
- [9] Rech J., Thèse de doctorat, ENSAM Cluny, (2002).
- [10] Schaffer E., Kleer G., Mechanical behavior of (Ti, Al)N coatings exposed to elevated temperatures and an oxidative environment, Surface & Coatings Technology, n° 133-134, pp. 215 – 219, (2000).
- [11] Bhushan B., Modern Tribology Handbook-Tome 2, Editions CRC Press, ISBN 0-8493-8403-690000, (2001).
- [12] Milošev I., Strehblow H.-H., Navinšek B., Thin Solid Films 303, 246 – 254, (1997).
- [13] Nouveau C., « Etude de revêtements durs ( $\text{Cr}_x\text{N}_y$ ) obtenus par méthodes PVD : réalisation et caractérisations, applications à l'usinage du bois », Thèse de doctorat n°21-2001, CER ENSAM Cluny, France
- [14] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, Rehn LE, Baldo PM, J.Appl. Phys., 75(7), p 3446-3455, 1994
- [15] Meng WJ, Sell JA, Perry TA, J. Appl. Phys., 74(4), p 2411-2414, 1993.
- [16] L. Holland. Vacuum deposited thin films, Champman et Hall, London (1966).
- [17] P. Hones, Thèse de doctorat n°2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000
- [18] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala. C. Labidi, N. Rouag, M. A. Djouadi, Surface and coatings technologie (2005)