

ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ THIN FILMS

DESBORDES Guillaume^{1,2}, JAOUL Cédric¹, DUBLANCHE-TIXIER Christelle¹,
HUSSON Fabien², TRISTANT Pascal¹

¹ Université de Limoges, CNRS, Institut de recherche sur les céramiques IRCER, UMR
7315, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges

² Centre d'ingénierie en traitements et revêtements de surfaces avancés CITRA, 16 rue
Atlantis, 87068 Limoges

Abstract: Titanium nitride is a ceramic coating where titanium and nitrogen form a crystalline compound with a face-centered cubic structure that has a relatively high hardness (25 GPa) and good adhesion on many substrates. However, temperature stability is limited to about 500 °C. Among the elements to improve this property (like Al, Si, ...) it was decided to study the influence of hafnium. Ti-Hf-N thin films were deposited on Si substrates by reactive co-sputtering with a fixed power on the Ti target and variable power on the Hf target. This led to the formation of $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ single-phase coating with a variable composition. The $\text{Hf} / (\text{Ti} + \text{Hf})$ ratio was varied between 0.23 and 0.70. When the titanium is substituted by the hafnium, the conical columnar microstructure is replaced by a dense and amorphous-like microstructure. The maximum hardness (30 GPa) is reached for a ratio $\text{Hf} / (\text{Ti} + \text{Hf}) = 0.51$.

Keywords: Reactive Sputtering; Thin films; Titanium nitride; Hafnium nitride; Hardness

1. INTRODUCTION

Le frottement et l'usure sont des problématiques récurrentes dans de nombreux milieux industriels où l'augmentation de la durée de vie des assemblages est une préoccupation technologique forte. Afin d'augmenter la durabilité des surfaces, il est primordial d'utiliser des revêtements (notamment sous la forme de films minces) qui permettent de protéger les surfaces contre l'usure.

A l'heure actuelle, les évolutions dans le secteur des matériaux permettent de disposer d'alliages métalliques pouvant atteindre des températures de fonctionnement de plus de 800 °C. L'association d'un traitement de surface à de tels matériaux doit permettre de répondre aux sollicitations mécaniques qui ont lieu à ces températures [1]. Un tel revêtement constituerait ainsi une innovation par rapport aux solutions tribologiques existantes dont les températures maximales d'utilisation sont données entre parenthèses : DLC (350 – 400 °C), $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ (250°C à 1000 °C), WS_2 (450 °C) et MoS_2 (350 °C). De plus, dans le cas où le revêtement doit résister à des pressions de contact élevées, les revêtements tribologiques actuels ne présentent pas les caractéristiques mécaniques (module d'Young et dureté) suffisantes.

L'objectif de la présente étude est une première étape vers une solution performante en étudiant de nouvelles compositions de films minces obtenus par pulvérisation cathodique magnétron.

2. DÉMARCHE SCIENTIFIQUE

2.1. Choix du type de revêtement

De nos jours, de nombreux revêtements sont disponibles (TiN , TiC , CrN , TiAlN , ...) pour diverses applications. Cependant, les différentes conditions de fonctionnement requièrent que les revêtements présentent une combinaison de propriétés d'adhérence, de dureté, de ductilité, de résistance à l'abrasion, de résistance aux hautes températures.

Ainsi, pour une application en température, le revêtement doit d'une part avoir un coefficient d'expansion thermique proche de celui du substrat afin d'éviter toute délamination due aux contraintes thermiques, et d'autre part former une barrière de diffusion à l'oxygène sans présenter de transformations de phases afin d'éviter des variations volumiques.

Une étude bibliographique a ainsi permis de déterminer qu'un revêtement de carbonitride de titane et d'hafnium pouvait répondre aux objectifs de cette thèse. En effet, l'ensemble des travaux portant sur le domaine des films

minces à base de nitrure de titane associé à l'élément hafnium [2] ont montré une amélioration générale des propriétés mécaniques en dureté et en résistance à l'usure, associée à une augmentation des performances des revêtements à haute température. L'étude concernera des mélanges ternaires Ti-Hf-N.

2.2. Elaboration des revêtements

Les revêtements TiN, $Ti_xHf_{1-x}N$ et HfN ont été élaborés par co-dépôt en pulvérisation cathodique magnétron dans le réacteur de dépôt sous vide de l'IRCER représenté en figure 1. Les éléments titane et hafnium ont été introduits à partir de cibles métalliques de diamètre 2'' et de haute pureté, alimentées respectivement en DC et en RF. L'azote provient du gaz N_2 dissocié dans le plasma. Le porte substrat est polarisé en RF.

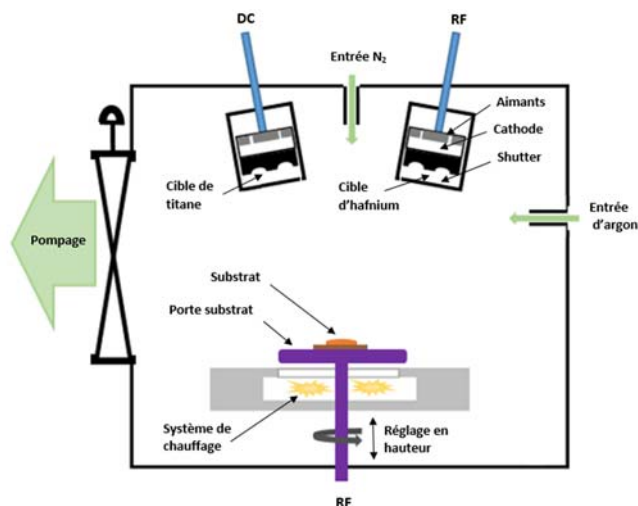


Fig.1. Schéma du réacteur PVD utilisé

Une première série de dépôts a permis d'identifier les paramètres de dépôt conduisant à un revêtement de nitrure de titane stœchiométrique et optimisé en dureté ; ils sont présentés dans le tableau 1.

Pression de travail (mBar)	Cible Ti / W (DC)	dn_2 mesuré / sccm	Porte substrat / W (RF)	Porte substrat / V	Epaisseur / nm	Temps / min	Vitesse de dépôt / nm.min ⁻¹
$3,0 \cdot 10^{-3}$	200	0,40	40	- 295	700	210	3,3

Tab 1. Paramètres de dépôts utilisés pour l'élaboration des revêtements TiN

Une seconde série de dépôts a permis l'élaboration de revêtements $Ti_xHf_{1-x}N$ à partir des paramètres de dépôt de TiN et en augmentant la concentration en hafnium dans les couches à partir de la puissance appliquée sur la cible d'hafnium.

Des analyses par spectroscopie des électrons (XPS) et par microanalyse X (EDS) ont permis de déterminer le ratio titane/hafnium présent dans les couches. Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont permis d'identifier la nature des phases cristallines formées. La dureté des revêtements élaborés a été caractérisée par nanoindentation (MTS systems Nanoindenter XP).

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation de la composition des revêtements par EDS / XPS

Les revêtements $Ti_xHf_{1-x}N$ ont été élaborés sur substrat silicium à partir des paramètres des dépôts du nitrure de titane donnés dans le tableau 1. Des analyses de composition ont été réalisées par XPS et EDS afin d'étudier la stœchiométrie des couches élaborées et deux ratios représentatifs $N/(Ti+Hf+N)$ et $Hf/(Ti+Hf)$ ont été choisis (Figure 2 et 3).

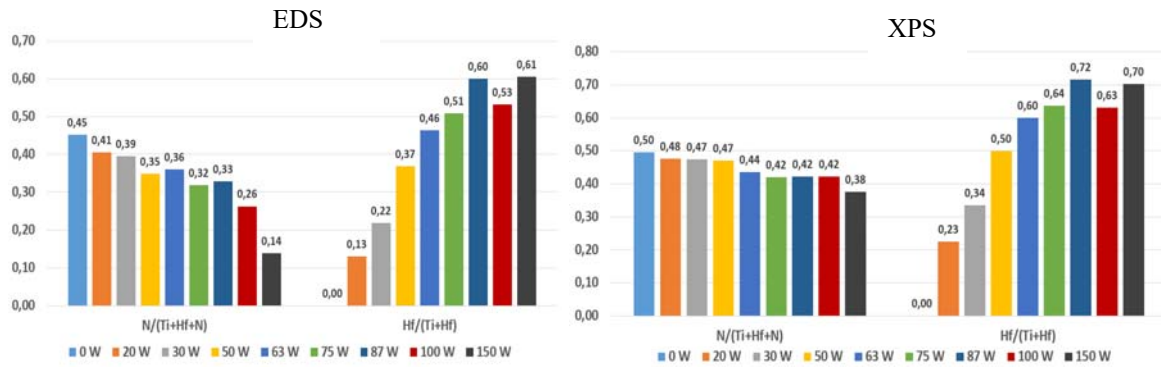


Fig 2 et 3. Estimation de la composition des couches $Ti_xHf_{1-x}N$ par analyses EDS et XPS

On constate une augmentation de la quantité d'hafnium et une diminution de la quantité de titane dans les couches avec l'augmentation de la puissance sur la cible d'hafnium. Le taux d'azote dans les couches diminue également avec l'augmentation de la puissance en raison d'une pression partielle d'azote constante alors que la cible d'hafnium est de plus en plus pulvérisée.

Les tendances entre les analyses EDS et XPS sont similaires mais les valeurs sont différentes. Le dosage de l'azote est très imprécis en EDS. Cependant, les résultats XPS tendent à démontrer que la quantité d'azote introduite a permis d'élaborer des couches proches de la stœchiométrie ($N/(Ti+Hf) \sim 1$).

3.2. Caractérisation de la structure des revêtements par observations MEB-FEG et analyses DRX

Des observations par fractographie ont permis de mettre en évidence la structure des couches réalisées (Figure 4).

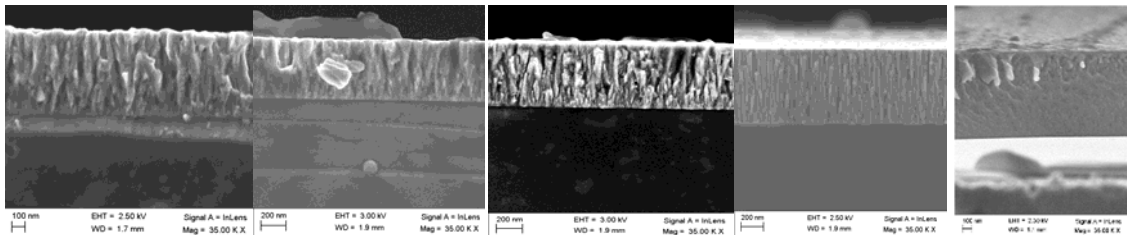


Fig 4. Observations par MEB-FEG de fractographies sur les couches élaborées respectivement à 0 W, 20 W, 50 W, 75 W et 150 W sur la cible d'hafnium.

On observe pour de faibles puissances sur la cible d'hafnium une structure colonnaire caractéristique des couches TiN réalisées par PVD. A partir de 75 W, un amincissement des colonnes conduit à une densification de la structure et à 150 W la forme colonnaire est perdue et une structure dense est observée.

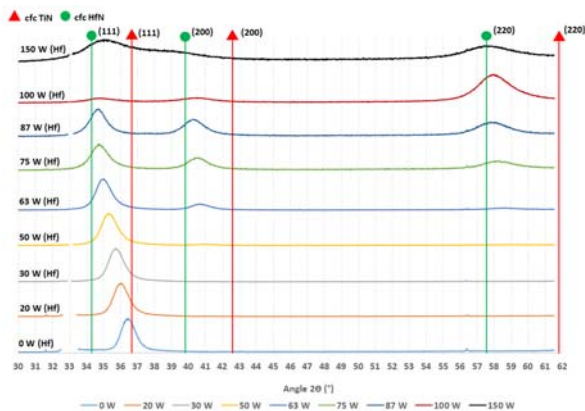


Fig 5. Résultats des analyses par DRX

L'analyse des différents revêtements par DRX a permis de mettre en évidence l'obtention d'une seule phase cubique faces centrées pour tous les films (Figure 5). Les atomes de Hf venant se substituer aux atomes de Ti dans cette phase $(Ti,Hf)N$ lorsque la puissance augmente (décalage des pics vers les angles plus faibles). Il n'est pas exclu que l'introduction d'Hf conduise également à une augmentation des contraintes résiduelles et donc à un décalage des pics. L'élargissement des pics témoigne d'une diminution de la taille des cristaux.

3.3. Caractérisation de la dureté des revêtements par nanoindentation

La figure 6 représente l'évolution de la dureté des couches ainsi que la vitesse de dépôt en fonction de la puissance appliquée sur la cible d'hafnium.

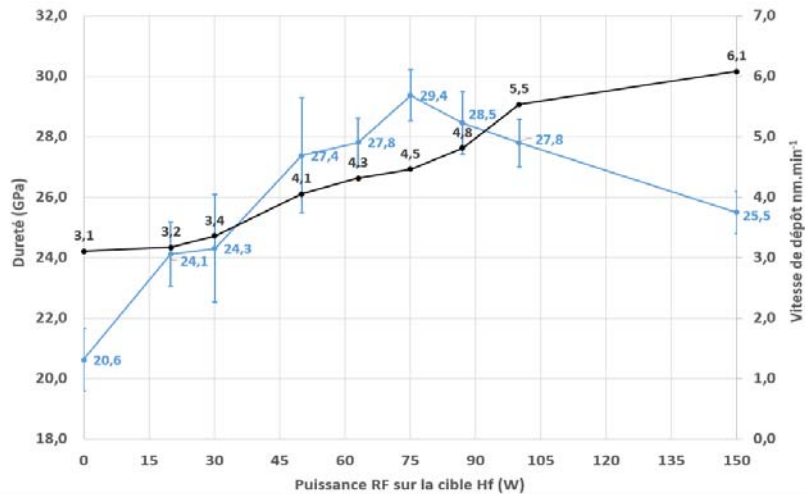


Fig 6. Evolution de la vitesse de dépôt et de la dureté des couches de $Ti_xHf_{1-x}N$

Il apparaît ainsi que la vitesse de dépôt augmente logiquement avec la puissance appliquée sur la cible d'hafnium puisque plus de matière est pulvérisée et donc plus de matière se dépose sur le substrat. L'évolution de la dureté démontre que l'introduction d'hafnium conduit au durcissement des couches jusqu'à une certaine limite en teneur en hafnium (à 75 W). Un ajustement de la stœchiométrie des couches par l'augmentation du débit d'azote de 0,40 sccm à 0,70 sccm a permis d'optimiser la dureté du revêtement (Figure 7).

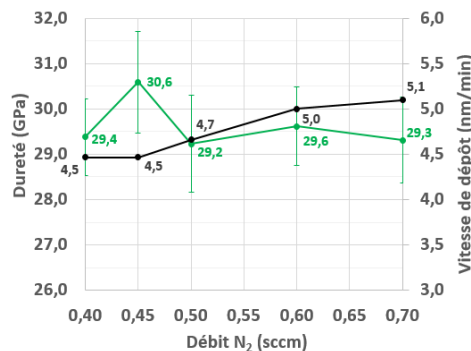


Fig 7. Evolution de la vitesse de dépôt et de la dureté des couches optimisées de $Ti_xHf_{1-x}N$

L'effet de l'ajout d'azote n'apporte pas une réelle influence sur la dureté, cependant une légère augmentation de la dureté jusqu'à 30,6 GPa peut être constatée pour un débit d'azote de 0,45 sccm. Ainsi, un gain en dureté de plus de 40% est obtenu entre le revêtement TiN de référence dans le réacteur (20,6 GPa) et le revêtement le plus dur de $Ti_xHf_{1-x}N$ (30,6 GPa) élaboré à 75 W (RF).

4. CONCLUSIONS

L'élaboration de revêtements $Ti-Hf-N$ par co-pulvérisation avec une puissance fixe sur la cible de Ti et variable sur la cible d' Hf a conduit à l'obtention de films monophasé $Ti_xHf_{1-x}N$ (cubique faces centrées) avec une composition variable conduisant à un ratio $Hf/(Ti+Hf)$ compris entre 0,23 et 0,70. L'hafnium vient en substitution du titane et conduit à une évolution d'une microstructure colonnaire conique vers une microstructure dense et amorphe. Le maximum de dureté (30 GPa) est atteint pour un ratio $Hf/(Ti+Hf) = 0,51$.

RÉFÉRENCES

- [1] S. M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, T. W. Scharf, and C. Muratore, "Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 257, pp. 266–277, Oct. 2014.
- [2] R. Rachbauer, A. Blutmager, D. Holec, and P. H. Mayrhofer, "Effect of Hf on structure and age hardening of $Ti-Al-N$ thin films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 10, pp. 2667–2672, Jan. 2012.