

COUCHES MINCES NANOCOMPOSITES DE TiN/SiN_x DÉPOSÉES PAR PULVÉRISATION MAGNÉTRON RÉACTIVE: PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES, MÉCANIQUES ET RÉSISTANCE À L'OXYDATION

THÈSE N° 2129 (2000)

PRÉSENTÉE AU DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Matthieu DISERENS

Ingénieur en sciences des matériaux diplômé EPF
de nationalité suisse et originaire de Savigny (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. F. Lévy, directeur de thèse
Prof. D. Landolt, rapporteur
Dr J. Patscheider, rapporteur
Dr J. Perrin, rapporteur
Dr C. Rousselot, rapporteur

Lausanne, EPFL
2000

VERSION ABRÉGÉE

Les couches minces de nitrures de titane sont largement utilisées comme revêtements protecteurs pour les outils de coupe en raison de leur haute valeur de dureté et de leur bonne résistance à l'usure. Leur stabilité chimique est toutefois insuffisante pour les applications à haute vitesse de coupe. La température peut alors localement atteindre 900°C et entraîner l'oxydation et l'endommagement de la couche mince de TiN. Dans le but d'augmenter cette résistance à l'oxydation, l'effet de l'incorporation de silicium dans TiN est examiné.

Ce travail de thèse est donc consacré aux propriétés des couches minces Ti-Si-N. Ces couches sont produites par pulvérisation magnétron réactive à partir de deux cibles opposées de titane et de silicium. Un plasma dense autour des échantillons est obtenu grâce à l'utilisation de magnétrons non-équilibrés en champ fermé. Cette configuration permet la préparation de couches denses au-dessous de 300°C. Leur composition chimique est mesurée par spectroscopie des photoélectrons X. Les concentrations atomiques de silicium varient de 0 à 33 % et celles d'azote de 43 à 52 %.

Les propriétés structurales et morphologiques des couches sont étudiées par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à balayage et à transmission. TiN est la seule phase cristalline décelée dans ces couches et les faibles variations de la taille de sa maille cubique faces centrées permettent d'exclure l'incorporation d'atomes de silicium, aussi bien en substitution du titane que de l'azote. Les couches minces sont donc constituées de nanocristallites de nitrure de titane prises dans une matrice amorphe de nitrure de silicium. L'incorporation de 5 % at. de silicium dans TiN suffit à modifier fondamentalement la morphologie des couches. Ainsi, la morphologie colonnaire à forte texture {111}, caractéristique de TiN, laisse place à une microstructure finement cristallisée et aléatoirement orientée. La taille des grains de TiN est alors inférieure à 10 nm et les couches biphasées TiN/SiN_x peuvent être qualifiées de nanocomposites.

Les propriétés mécaniques des revêtements TiN/SiN_x sont étudiées par nanoindentation. Alors que la dureté de TiN est d'environ 28 GPa, elle atteint 38 GPa dans les couches minces de TiN/SiN_x contenant 7 % at. de silicium et diminue de manière importante à partir d'une concentration de seuil de 10 % at Si. L'étude de la structure électronique de TiN/SiN_x par spectroscopie des photoélectrons X démontre que la dureté augmente avec le degré de covalence des liaisons atomiques. Ces liaisons fortes se traduisent aussi par une haute ténacité comme le montre la résistance à l'abrasion de TiN/SiN_x qui est 2 à 6 fois supérieure à celle de TiN déposé dans les mêmes conditions. Les contraintes résiduelles dans les couches sont principalement mesurées par diffraction de rayons X. L'intégration de silicium dans TiN entraîne un accroissement important de la contrainte en compression. Celle-ci peut atteindre 8 GPa après pulvérisation sous bombardement ionique élevé.

L'étude de la résistance à l'oxydation des couches minces de TiN/SiN_x démontre que la présence de la phase amorphe SiN_x aux joints de grains de TiN y empêche la diffusion d'oxygène. Ainsi, entre 750 °C et 900°C sous air, la couche TiN/SiN_x la plus dure (7 % at. Si) présente une vitesse d'oxydation réduite d'un ordre de grandeur par rapport à celle de TiN. Cette résistance à l'oxydation est encore supérieure à plus haute concentration de silicium. Par ailleurs, la microstructure et les propriétés mécaniques de TiN/SiN_x ne sont pas altérées par un traitement thermique à 950°C sous vide.

KURZFASSUNG

Dünne Schichten aus Titanitrid sind wegen ihrer hohen Härte und ihrer Abriebfestigkeit weitverbreitet als Schutzschichten für Schneidwerkzeuge. Allerdings ist ihre chemische Stabilität nicht ausreichend für Anwendungen bei hoher Schneidgeschwindigkeit. Dabei können örtlich Temperaturen bis zu 900°C auftreten, die zur Oxidation und zur Beschädigung der TiN-Schutzschicht führen. Um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen, wird in dieser Arbeit der Einfluss der Zugabe von Si in TiN untersucht.

Diese Doktorarbeit ist den Eigenschaften von Ti-Si-N Dünnschichtfilmen gewidmet. Die Schichten werden mittels reaktiver Magnetron-Kathodenzerstäubung mit zwei entgegengesetzten Titan- und Silizium-Kathoden abgeschieden. Ein dichtes Plasma im Bereich der Substrate wird durch die Verwendung von unbalancierten Magnetrons mit geschlossenen Feldlinien erreicht. In dieser Konfiguration können dicht gepackte Schichten bei Substrattemperaturen unterhalb von 300°C abgeschieden werden. Ihre chemische Zusammensetzung wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmt. Der Gehalt an Silizium variierte zwischen 0 und 33 % und der Stickstoffgehalt zwischen 43 und 52 %.

Die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Schichten wurden mit Röntgenstrukturanalyse, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die kubische flächenzentrierte Modifikation von TiN ist die einzige kristalline Phase, die nachgewiesen wurde. Die nur geringen Abweichungen des Gitterparameters erlauben es auszuschließen, daß Silizium an Stelle von Titan oder Stickstoff in das Atomgitter eingebaut wurde. Die dünnen Schichten sind aus TiN-Nanokristalliten aufgebaut, die in einer Matrix aus amorphem Siliziumnitrid eingebettet sind. Die Aufnahme von 5 Atomprozent Silizium in TiN genügt, um die Morphologie der Schichten grundlegend zu verändern. An die Stelle der kolumnaren Morphologie mit einer ausgeprägten {111} Textur, die charakteristisch für TiN ist, tritt eine feinkristalline Mikrostruktur ohne Vorzugsorientierung. Die Korngröße der TiN-Kristallite liegt unter 10 nm; deshalb können die zweiphasigen TiN/SiN_x Schichten als Nano-Komposite bezeichnet werden.

Die mechanischen Eigenschaften der TiN/SiN_x Schichten wurden mit Nanoindentation untersucht. Während die Härte von TiN bei ungefähr 28 GPa liegt, erreicht sie 38 GPa in den TiN/SiN_x Schichten mit 7 at.% Siliziumgehalt und nimmt bei einer Si-Konzentration über 10 at.% signifikant ab. Die Analyse der elektronischen Struktur von TiN/SiN_x mittels XPS zeigt, daß die Härte in direktem Zusammenhang mit dem Kovalenzgrad der chemischen Bindung steht. Diese starken und gerichteten Bindungen führen auch zu einer hohen Zähigkeit der Schichten. Dies erklärt die verbesserte Abrasionsbeständigkeit von TiN/SiN_x, die zwei bis sechsmal höher ist als die von TiN, das unter den selben Bedingungen abgeschieden wurde. Die Eigenspannungen der Schichten wurden vor allem mittels Röntgenbeugung gemessen. Der Einbau von Silizium in den Schichten führt zu einer starken Erhöhung der Druckeigenspannung. Diese kann bei der Abscheidung unter einem intensiven Ionenbombardement bis zu 8 GPa betragen.

Die Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit der dünnen Schichten aus TiN/SiN_x zeigt, daß die amorphe SiN_x-Phase in den Korngrenzen von TiN-Kristalliten die Diffusion von Sauerstoff entlang der Korngrenzen unterdrückt. Im Vergleich zu TiN, weist die härteste TiN/SiN_x-Schicht (7 at.% Si) eine um eine Größenordnung geringe Oxidationsgeschwindigkeit auf, wenn die Schichten bei einer Temperatur zwischen 750 °C und 900°C in Luft oxidiert werden. Die Oxidationsbeständigkeit ist noch ausgeprägter bei noch höheren Siliziumkonzentrationen in den dünnen Schichten. Eine Wärmebehandlung bei 950°C in Vakuum verringert die Eigenspannungen auf unter 2 GPa, wobei die Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften von TiN/SiN_x nicht verändert werden.

ABSTRACT

Titanium nitride thin films are widely used as protective coatings for cutting tools, because of their high hardness and good wear resistance. However, their chemical stability is insufficient for applications at high cutting speed. The temperature can then locally reach 900°C and thus cause oxidation and damage of the TiN coatings. Silicon has been incorporated into TiN to possibly improve the resistance to oxidation.

This thesis analyses the properties of Ti-Si-N thin films. These films are deposited by reactive magnetron sputtering from two opposite silicon and titanium targets. A high-density plasma is obtained around the samples by using closed-field unbalanced magnetrons. This configuration enables the deposition of dense thin films below 300°C. Their chemical composition is determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The atomic concentrations of silicon and nitrogen vary respectively from 0 to 33 % and from 43 to 52%.

Structural and morphological properties of the coatings are studied using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). TiN is the only crystalline phase detected in the coatings and the small variations of the fcc lattice parameter exclude a possible incorporation of silicon atoms in substitution of either titanium or nitrogen. These thin films consist therefore in TiN crystallites embedded in an amorphous silicon nitride matrix. Incorporation of 5 at. % silicon in TiN is enough to modify fundamentally the morphology of the coating. The characteristic highly {111} textured columnar structure of the TiN thus transforms into a finely grained microstructure with random crystallographic orientation. The typical size of the TiN grains is then smaller than 10 nm so the TiN/SiN_x coating can be considered a nanocomposite.

The mechanical properties of the TiN/SiN_x coating are characterized using nanoindentation techniques. While hardness is about 28 GPa for TiN, it reaches 38 GPa in TiN/SiN_x films containing 5 at.% silicon, and decreases steeply above 10 at.% Si. Thus, unlike the conventional nanocrystalline materials, TiN/SiN_x seems not to suffer from the grain boundary sliding, which we think is due to the strong and stable interfaces between the amorphous and the crystalline phases. This could be confirmed by the XPS measure of the TiN/SiN_x electronic structure, which we showed to be directly related to hardness. The amorphous phase therefore reduces the free energy at the TiN grain boundaries. These strong bondings result in an improvement of the toughness. For this reason, the abrasion resistance of TiN/SiN_x is 2 to 6 times higher than that of TiN deposited in the same conditions. Residual stress in the thin films is measured by XRD. Incorporation of Si in TiN increases strongly the compressive residual stress, which can reach up to 8 GPa in thin films deposited under high ion bombardment.

We have also showed that the resistance to oxidation of TiN/SiN_x thin films is gradually enhanced by increasing the silicon concentration. At 800°C in the air, films with a silicon content as low as 7 at.% exhibit an oxidation rate one order of magnitude lower than that of TiN. This significant improvement is explained by the presence of the amorphous SiN_x phase at the TiN grain boundaries, which limits the oxidation in these high diffusion paths and prevents the recrystallisation of rutile. Furthermore, the TiN/SiN_x microstructure and mechanical properties are not altered by a heat treatment at 950°C under vacuum.

TABLE DES MATIÈRES

Version abrégée	I
Kurzfassung	II
Abstract	III
Table des matières	V

CHAPITRE 1

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

1.1 Couches dures de nitrure de titane	1
1.2 Couches composites TiN/Si₃N₄	2
1.3 But de ce travail de recherche	3

CHAPITRE 2

DÉPÔT PAR PULVÉRISATION MAGNÉTRON	5
--	----------

2.1 Procédé de production des couches minces	5
2.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron	5
2.1.2 Cathodes magnétrons non-équilibrées en champ fermé	6
2.1.3 Pulvérisation réactive	7
2.2 Préparation des couches minces	8
2.2.1 Système et conditions de dépôt	8
2.2.2 Contrôle de la pulvérisation réactive	13

CHAPITRE 3

SPECTROSCOPIE DES PHOTOÉLECTRONS X	17
---	-----------

3.1 Introduction	17
3.1.1 Principe de la spectroscopie des photoélectrons X	17
3.1.2 Justification du choix de la méthode d'analyse chimique	21
3.2 Conditions d'analyse des couches minces	22
3.2.1 Paramètres expérimentaux	22
3.2.2 Etalonnage des facteurs de sensibilité	24
3.2.3 Modifications induites par le décapage ionique	26

3.3	Etat de liaison des éléments	35
3.3.1	Niveaux de cœur	35
3.3.2	Bande de valence	40
3.4	Influence des paramètres de pulvérisation sur la composition chimique	44
3.5	Conclusions	46
CHAPITRE 4		
MORPHOLOGIE ET STRUCTURE CRISTALLINE		49
<hr/>		
4.1	Méthodes d'analyse	49
4.1.1	Diffraction de rayons X	49
4.1.2	Microscopie électronique	52
4.2	Morphologie et microstructure	53
4.2.1	Texture	53
4.2.2	Taille des grains	55
4.3	Déformation du réseau cristallin	59
4.3.1	Méthode de mesure des déformations	59
4.3.2	Anisotropie des propriétés élastiques	62
4.3.3	Paramètre de maille	66
4.4	Conclusions	67
CHAPITRE 5		
PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES		69
<hr/>		
5.1	Contraintes internes	69
5.1.1	Détermination par diffraction de rayons X	69
5.1.2	Détermination par mesure de la courbure du substrat	70
5.1.3	Résultats	70
5.2	Nanoindentation	72
5.2.1	Théorie de la nanoindentation	73
5.2.2	Appareillage et étalonnage	74
5.2.3	Résultats	77
5.2.4	Dureté après traitement thermique	80
5.3	Résistance à l'abrasion	82
5.3.1	Système expérimental et méthode de mesure.	82
5.3.2	Résultats et discussion	85
5.4	Conclusions	86

CHAPITRE 6	
RÉSISTANCE À L'OXYDATION	87
<hr/>	
6.1 Introduction	87
6.2 Méthode expérimentale	88
6.2.1 Traitements thermiques	88
6.2.2 Détermination du taux d'oxydation	88
6.3 Résultats	90
6.3.1 Oxydation à temps constant	90
6.3.2 Cinétiques de croissance de l'oxyde	92
6.3.3 Evolution microstructurale durant l'oxydation	95
6.3.4 Composition de l'oxyde	99
6.4 Conclusions	101
CHAPITRE 7	
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	103
<hr/>	
Bibliographie	107
Remerciements	113
Curriculum vitae & Publications	115
