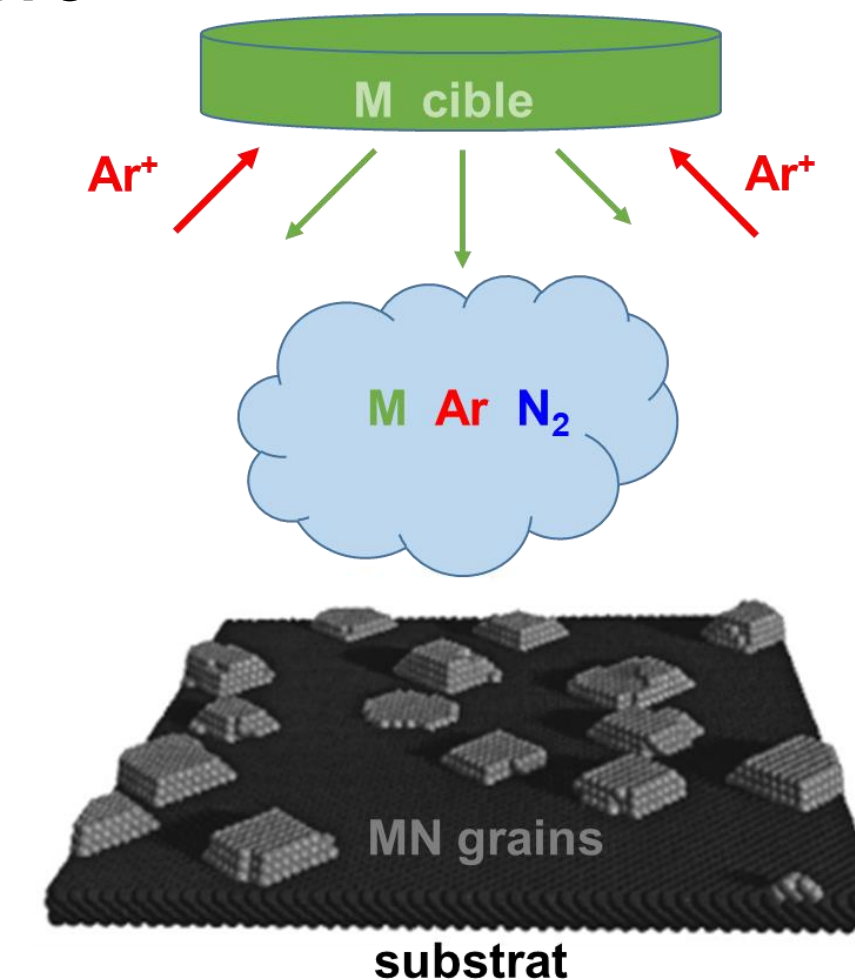


Context and motivations

Les nitrures de métaux de transition (TMN) sont des composés réfractaires, caractérisés par une bonne stabilité chimique, une dureté élevée et une résistance à l'usure. Ils sont principalement utilisés comme revêtements durs résistants à l'usure dans les outils de coupe, comme barrières de diffusion ou contacts de grille métallique en microélectronique et comme couches biocompatibles [1]. Ils sont également utilisés comme blindages résistants aux radiations [2].



Croissance de films minces de nitrures de métaux de transition déposés par pulvérisation réactive

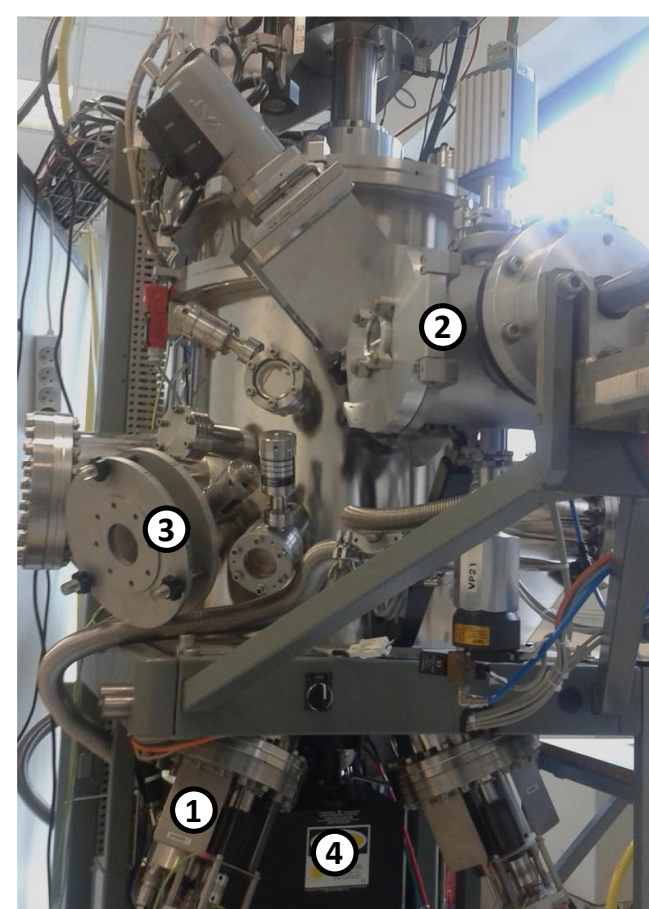


L'objectif de ce travail est de comparer les propriétés morphologiques et microstructurales des films TMN déposés en incidence rasante ($\alpha=85^\circ$).

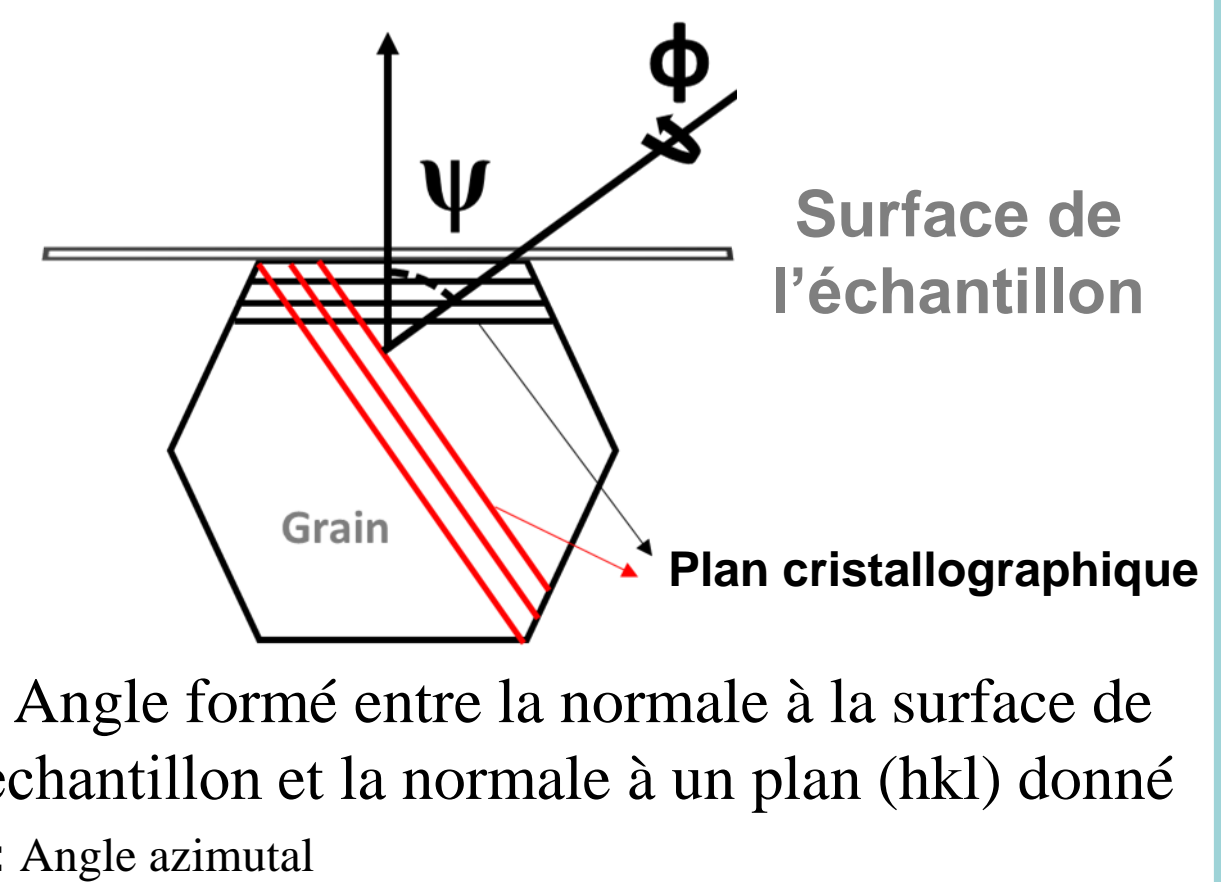
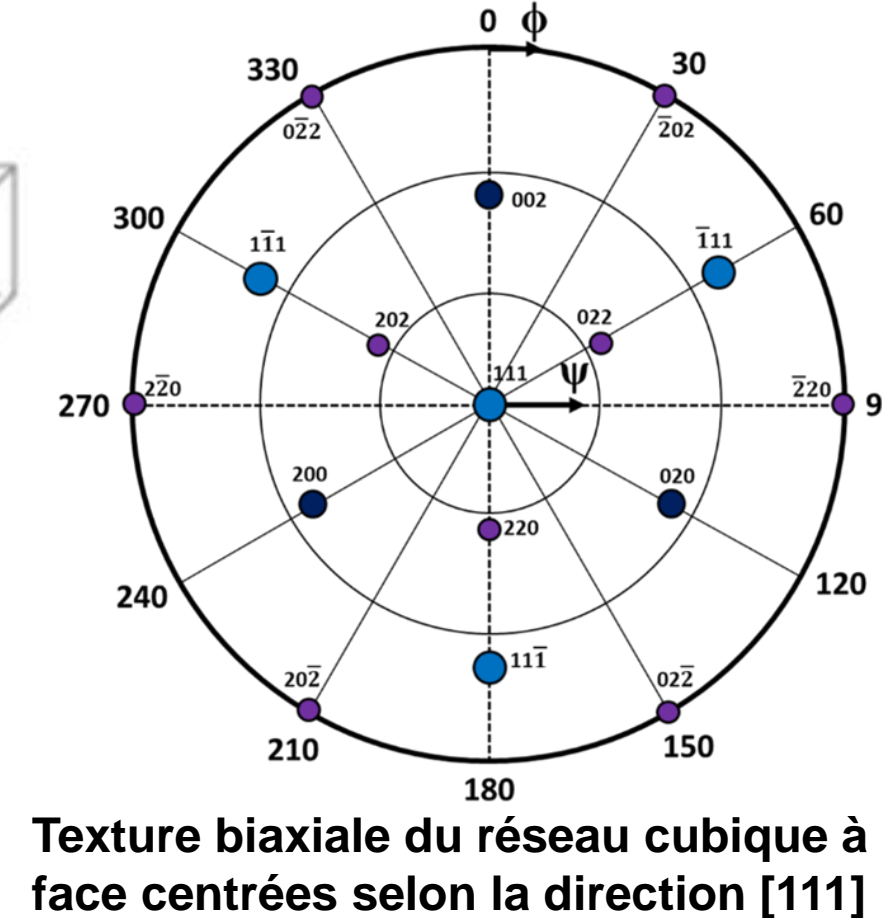
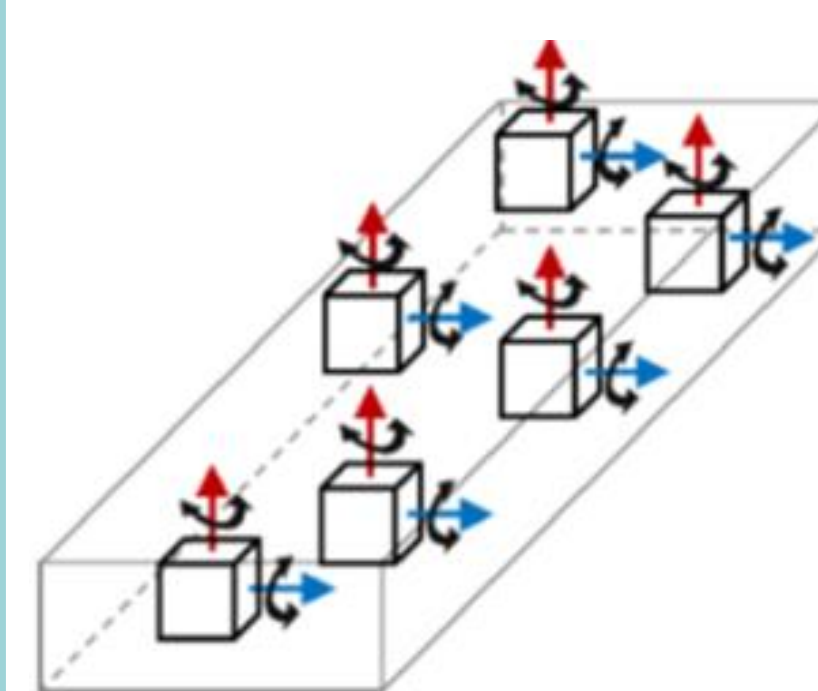
Pulvérisation magnétron réactive en incidence oblique

Conditions de dépôt

- Pression de base : $p_0 \leq 6 \cdot 10^{-6}$ Pa
- Cible : Ti, Zr and Hf
- Alimentation en DC : 300 W
- Distance cible-substrat : $d=18$ cm
- Plasma : Ar+N₂
- Pression de travail Ar : 0.3 Pa
- Substrats Si (001)
- Température du substrat : 300° C
- Epaisseur du film : $\geq 1\mu\text{m}$

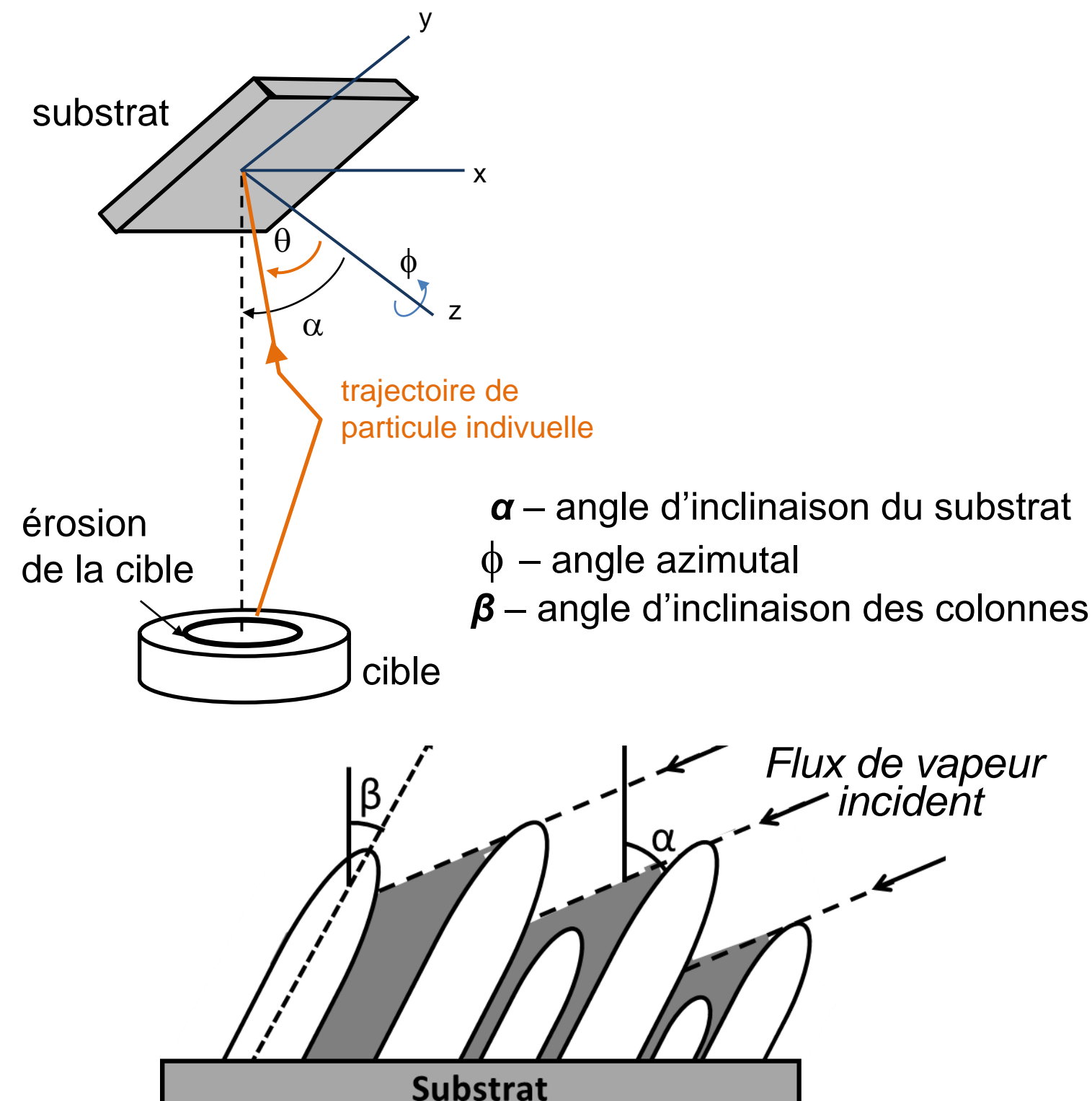


Caractérisation de texture



Dépôt en incidence oblique (OAD)

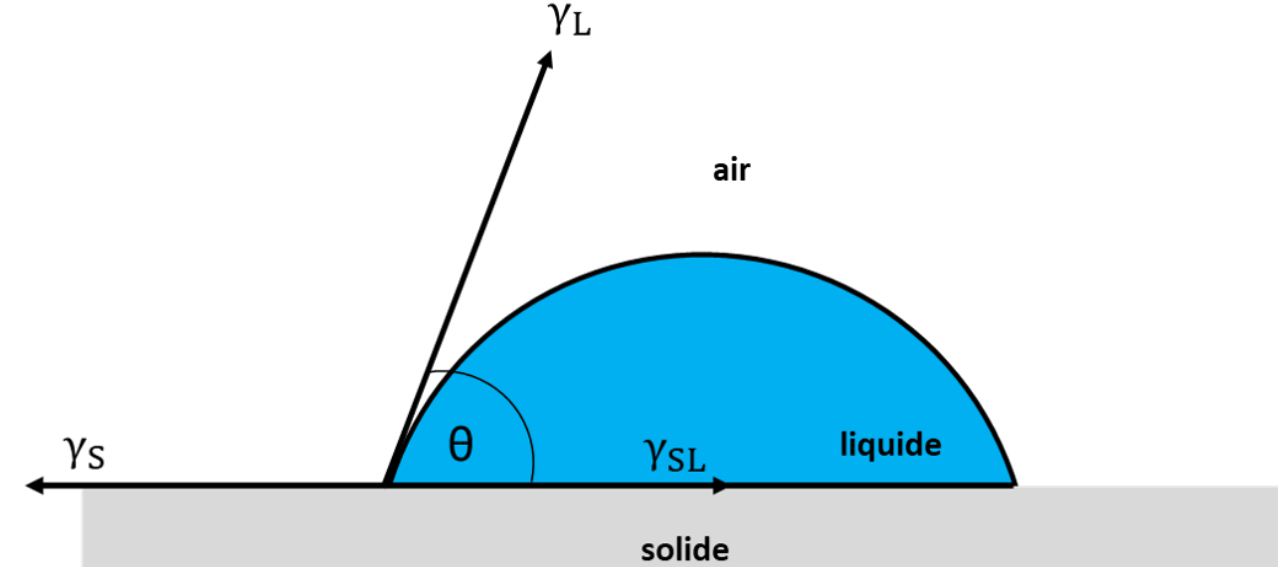
Schéma de principe la technique OAD [3]



Phénomène d'ombrage et compétition de croissance des colonnes sous un flux de vapeur en incidence oblique

Méthode de la goutte posée

Angle de contact θ



Représentation de l'angle de contact θ formé par une goutte liquide déposée sur un solide

Équation de Young-Dupré

$$\gamma_S = \gamma_L \times \cos\theta + \gamma_{SL}$$

γ_S : énergie de surface du solide
 γ_{SL} : énergie interfaciale liquide-solide
 γ_L : l'énergie de surface du liquide

Énergie de surface libre

Modèle OWRK: OWENS, WENDT, RABEL, KAELEBLE

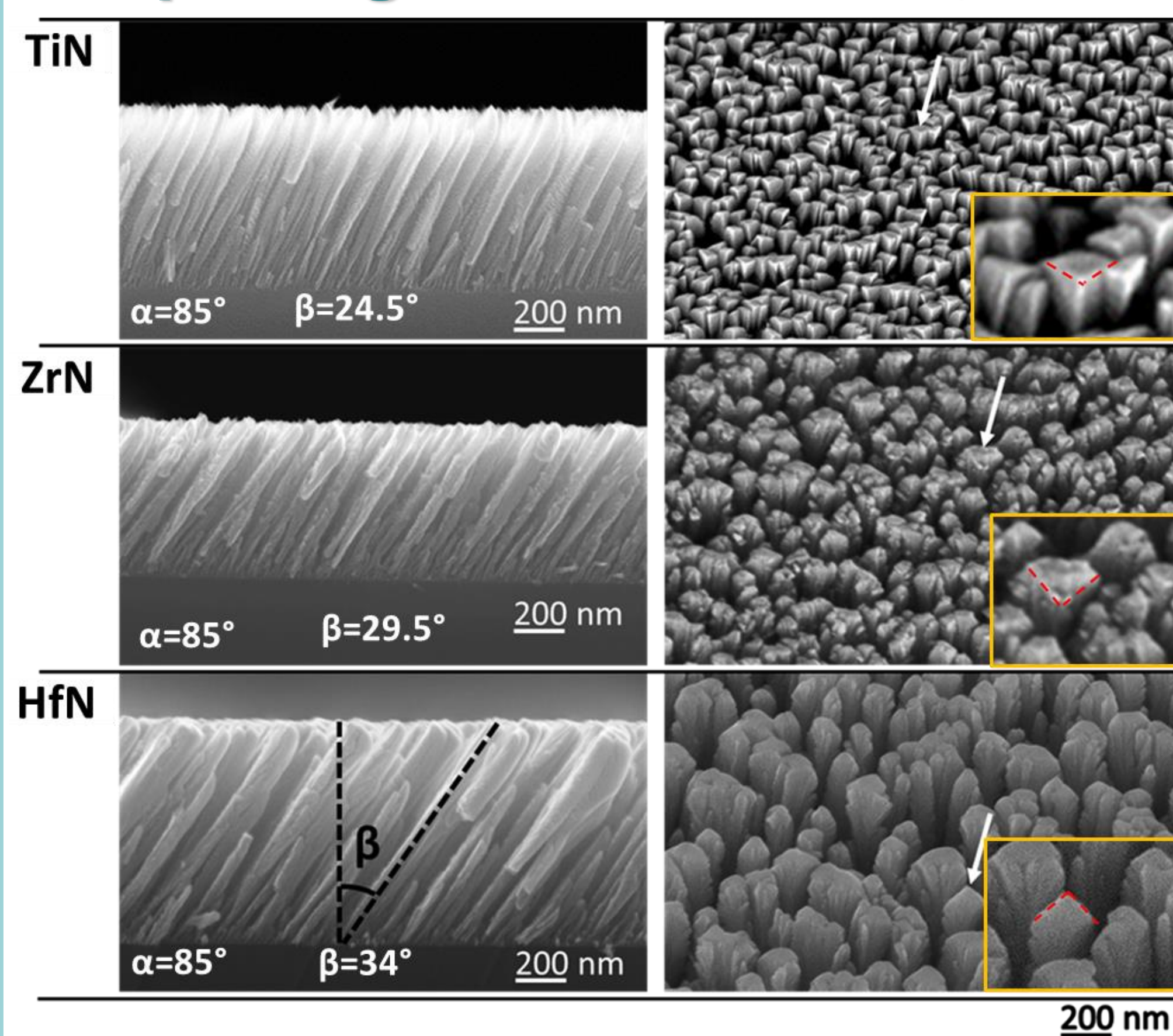
$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$$

γ_s^p : composante polaire; γ_s^d : composante dispersive

Equation de Young modifiée:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p} + 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_L^d}$$

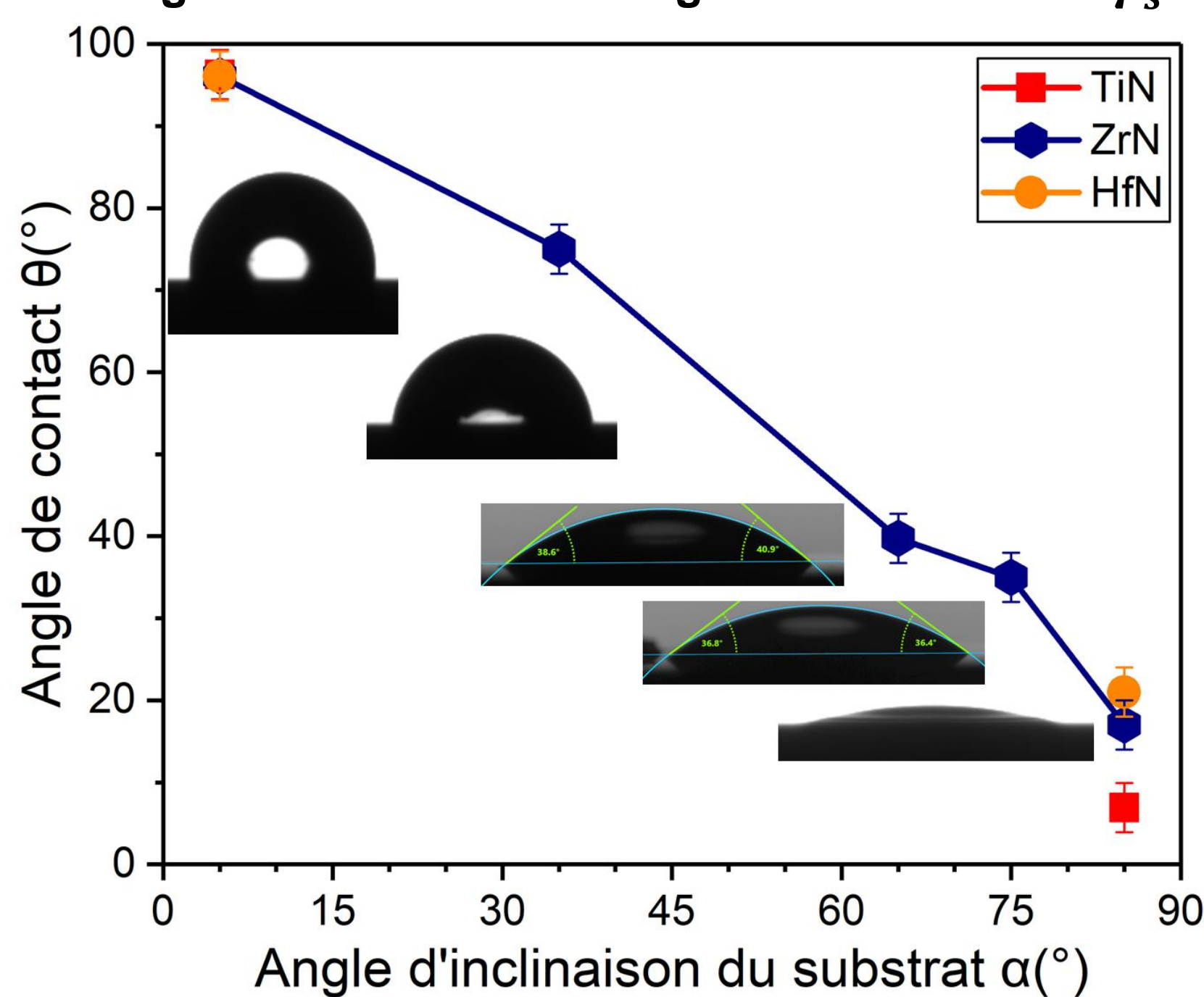
Morphologie des films TiN, ZrN et HfN [4]



- Microstructures colonnaires avec une augmentation de β allant de TiN à HfN
- Sommets des colonnes qui émergent en surface apparaissent comme des pyramides à base triangle
- Les pyramides ont un côté ou un coin (cas de HfN) tourné vers la projection du flux incident

Mouillabilité des films TiN, ZrN et HfN

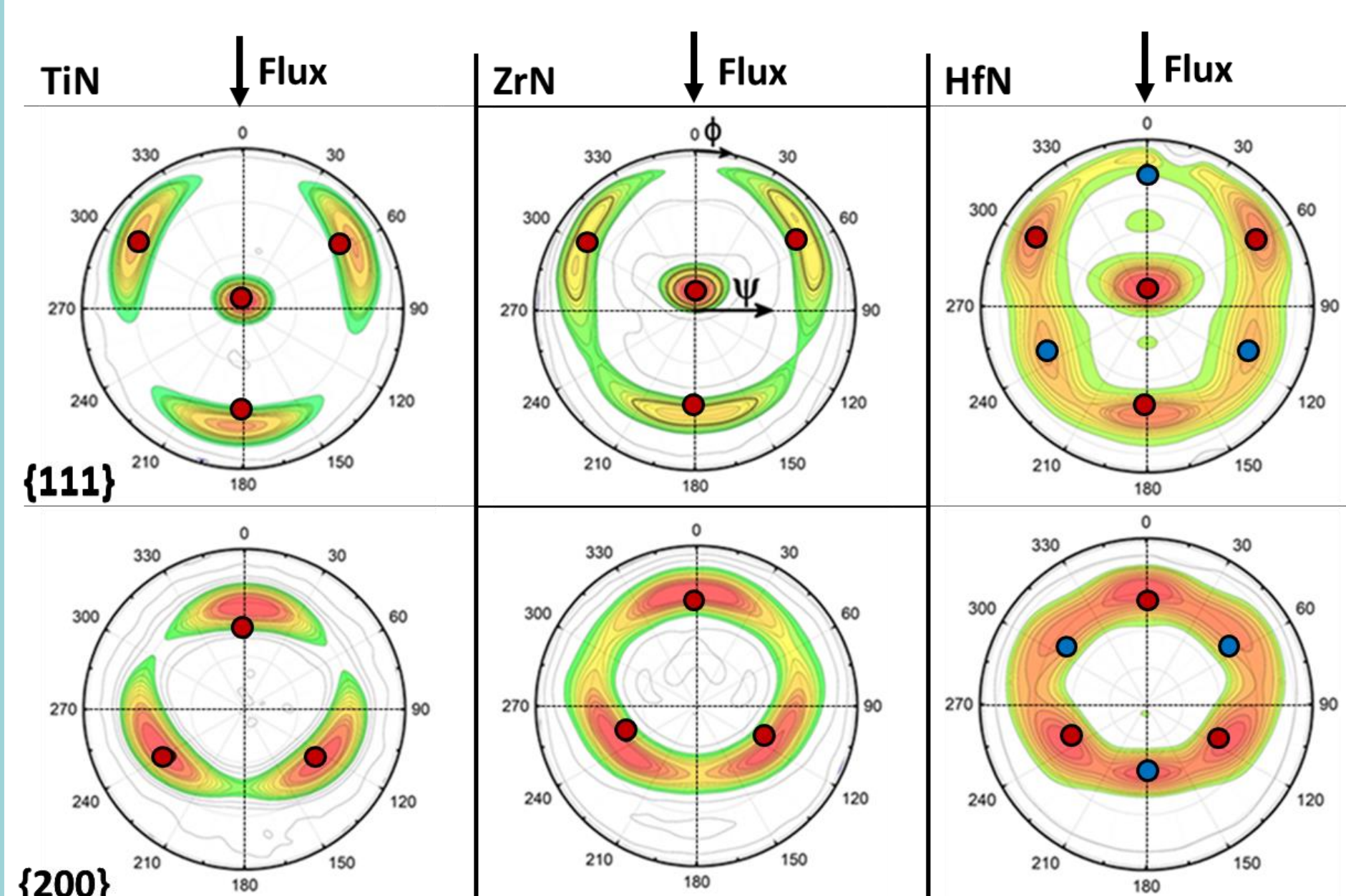
Angle de contact θ et énergie de surface libre γ_s des TMN



$\alpha=5^\circ$	TiN	ZrN	HfN
$\gamma_s(\text{mJ/m}^2)$	44.2±1.4	38.1±1.2	33.2±2.8
$\alpha=85^\circ$	TiN	ZrN	HfN
$\gamma_s(\text{mJ/m}^2)$	70.5±1.3	65.4±3.8	56.1±1.2

- Contrôle de la mouillabilité de surface des films
- Films GLAD s'avèrent hydrophiles par rapport aux mêmes films de référence obtenus en incidence quasi normale ($\alpha=5^\circ$)
- Parmi les TMN, le film TiN s'avère être le revêtement le plus mouillant obtenu en GLAD

Texture des films TiN, ZrN et HfN [4,5]



- **Texture biaxiale** avec une symétrie d'ordre trois dans le plan de croissance pour les trois systèmes TMN
- Pôles d'intensité sont en bon accord avec les pôles d'intensité théorique calculés à l'aide de logiciel CarIne
- **Second variant** de croissance est observé dans le cas de HfN tourné dans le plan du cristal à 180° par rapport à l'axe [111]

Conclusion

- Les microstructures analysées au MEB sont colonnaires
- L'angle d'inclinaison des colonnes augmente de TiN à HfN
- L'analyse des figures de Pôles DRX révèle que les cristaux en croissance sont constitués de pyramides triangulaires avec une orientation unique dans le plan pour TiN et ZrN, et un double alignement dans le cas de HfN
- Les mesures réalisées à l'aide de la méthode de la goutte posée montrent que le film TiN est le plus mouillant obtenu en GLAD

References

[1] W. Wu et al., Surf. Coat. Technol. 362 (2019) 167
 [2] O.U. Ojeda Mota et al., Physics Procedia 66 (2015) 576
 [3] B. Bouaouina et al., Mat. & Design 160 (2018) 338
 [4] R. Mareus et al., Surf. Coat. Technol. 399 (2020) 126130
 [5] G. Abadias et al., Coatings. 9 (2019) 712