Caractérisation par émission X de films d'oxyde et d'oxynitride de chrome déposés par pulvérisation magnétron réactive

J. Baborowski, M. Charbonnier, M. Romand

► To cite this version:

J. Baborowski, M. Charbonnier, M. Romand. Caractérisation par émission X de films d'oxyde et d'oxynitride de chrome déposés par pulvérisation magnétron réactive. *Journal de Physique IV Proceedings*, 1996, 06 (C4), pp.C4-429-C4-439. 10.1051/jp4:1996439 . jpa-00254322

HAL Id: jpa-00254322

<https://hal.science/jpa-00254322>

Submitted on 1 Jan 1996

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractérisation par émission X de films d'oxyde et d'oxynitride de chrome déposés par pulvérisation magnétron réactive

J. Baborowski, M. Charbonnier et M. Romand

Laboratoire de Sciences et Ingénierie des Surfaces, ERS 069 du CNRS, Université Claude Bernard - Lyon 1, 69622 Villeurbanne cedex, France

Résumé : Ce travail est consacré à la caractérisation, par spectrométrie d'émission de rayons X, de films minces d'oxyde et d'oxynitride de chrome déposés sur des substrats d'acier au carbone par pulvérisation magnétron réactive. Les épaisseurs ont été déterminées par XRFS en mesurant l'intensité des radiations $\text{Cr K}\alpha$ émises par les films, le calibrage étant réalisé par gravimétrie. Les variations de composition des films, en fonction de différents paramètres expérimentaux de dépôt, ont été évaluées par spectrométrie d'émission de rayons X induite par des électrons de faible énergie (LEEIXS). La méthode, très performante quant à l'analyse des éléments légers, en particulier oxygène et azote dans le cas présent, a permis de mettre en évidence d'importantes variations de stoechiométrie d'une part, et l'existence de gradients de composition en profondeur d'autre part. Cette inhomogénéité de composition a été mise en évidence en exploitant les capacités de la méthode LEEIXS à sonder des épaisseurs variables par simple ajustement de l'énergie d'excitation des électrons incidents. Les résultats obtenus ont été confirmés par spectrométrie XPS et spectrométrie AES (tracé de profils élémentaires).

Abstract: The present work is devoted to the characterization by X-ray emission spectrometry of thin chromium oxide and oxynitride films deposited onto low carbon steel substrates by reactive magnetron sputtering. Film thicknesses were determined by XRFS through measurement of the intensity of the $\text{Cr K}\alpha$ radiations, the calibration being performed by gravimetry. The composition variations of the films obtained in different experimental conditions were studied by low energy electron induced X-ray spectrometry (LEEIXS). The method, which is very efficient towards the detection of light elements, oxygen and nitrogen in the present case, has pointed out significant stoichiometric variations on the one hand, and the presence of in-depth composition gradients on the other. This inhomogeneous composition was shown using the capability of LEEIXS to probe variable thicknesses merely by adjusting the excitation energy of the incident electrons. The results obtained were confirmed by X-ray Photoelectron Spectrometry and Auger Electron spectrometry (plots of elementary in-depth profiles in the last case).

1. INTRODUCTION

Les méthodes physiques de dépôt de films minces (PVD, PACVD, ablation laser ...) qui sont aujourd'hui en plein développement permettent d'élaborer des composés bien souvent non-stoechiométriques car ces derniers sont obtenus dans des conditions hors équilibre thermodynamique. Il est par conséquent important de pouvoir contrôler facilement la composition de ces composés car c'est elle qui gouverne leurs propriétés. Parmi les méthodes d'analyse non destructive utilisables, citons les méthodes nucléaires qui nécessitent des installations lourdes et les méthodes d'émission de rayons X. Ce sont ces dernières qui ont été mises en œuvre dans ce travail pour caractériser des films minces de chrome et d'oxydes et d'oxynitrides de chrome déposés sur des substrats d'acier au carbone par pulvérisation magnétron non réactive (dépôt de chrome) ou réactive (dépôt d'oxyde et d'oxynitride). Les mesures d'épaisseur ont été réalisées par spectrométrie de fluorescence X (XRFS), les études

concernant la composition, par spectrométrie d'émission X induite par excitation électronique de basse énergie (LEEIXS) [1-5], cette dernière méthode étant particulièrement bien adaptée à la détection des éléments légers (O, N dans cette étude).

2. METHODES EXPERIMENTALES

Les études XRFS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Philips (PW 1320) dispersif en longueur d'onde, équipé d'un tube à anticathode de molybdène. Les analyses LEEIXS ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre développé au laboratoire dont le principe est présenté dans une publication de cette même série [6]. Cet instrument est équipé d'un tube à décharge fonctionnant dans le vide primaire du spectromètre et délivrant un faisceau d'électrons quasi monocinétiques non focalisé de faible énergie (1-5 keV). La différence de potentiel appliquée aux bornes du tube permet d'ajuster l'énergie des électrons donc leur profondeur de pénétration dans le matériau à analyser. Cette dernière est déterminée à l'aide de la relation semi-empirique de Reuter [7] qui fournit, pour les faibles énergies utilisées, des résultats tout à fait satisfaisants. L'aire analysée étant de l'ordre de 1 cm^2 , et la profondeur sondée de 200 nm au maximum pour les matrices légères, le volume émissif est important par rapport à celui fournissant l'information en microsonde électronique, si bien que la méthode est très sensible notamment vis-à-vis de la détection des éléments légers [4, 5].

Les analyses par spectrométrie Auger (AES) et par spectrométrie de photoélectrons (XPS) ont été réalisées en utilisant un spectromètre VG équipé d'un analyseur hémisphérique CLAM 2. Le dépôt des films a été réalisé dans un réacteur décrit par ailleurs [8, 9], par pulvérisation d'une cible de chrome par des ions Ar^+ (dépôt de Cr métal), par pulvérisation par des ions issus de l'ionisation de l'air utilisé à la fois comme gaz de pulvérisation et comme gaz réactif (dépôt des oxydes de chrome), par pulvérisation par des ions Ar^+ , le gaz réactif, introduit au niveau du substrat, étant constitué par de l'azote chargé en vapeur d'eau (dépôt des oxynitrides de chrome) [9]. Tous les dépôts étudiés dans ce travail et concernant soit le chrome soit ses composés ont été réalisés dans les mêmes conditions expérimentales en faisant varier un seul paramètre d'élaboration, à savoir la polarisation du substrat en cours de dépôt ou la puissance fournie à la décharge, les autres paramètres (pression, débit de gaz et temps de dépôt) étant maintenus constants.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Application de la spectrométrie de fluorescence X à la mesure des épaisseurs de films minces

La détermination de l'épaisseur des différents films minces obtenus a été réalisée par mesure de l'intensité de la radiation caractéristique $\text{Cr K}\alpha$ ($\lambda = 0,229 \text{ nm}$) (dispersion par un cristal de LiF (110) et détection par un compteur proportionnel à flux gazeux). L'étalonnage a été fait par gravimétrie en utilisant pour les dépôts de chrome et d'oxyde de chrome (Cr_xO_y) les masses volumiques de Cr et Cr_2O_3 respectivement égales à $7,2$ et $5,2 \text{ g.cm}^{-3}$ et pour les dépôts d'oxynitride ($\text{Cr}_x\text{O}_y\text{N}_z$) la moyenne des masses volumiques de Cr_2O_3 et CrN à savoir $5,5 \text{ g.cm}^{-3}$ quelle que soit la stoechiométrie des oxynitrides formés. Cette approximation se justifie par la faible différence des masses volumiques relatives à Cr_2O_3 ($5,2 \text{ g.cm}^{-3}$) et à CrN ($5,7 \text{ g.cm}^{-3}$). La figure 1 montre les variations d'épaisseur obtenues en faisant varier la polarisation du substrat entre -150 et $+100 \text{ V}$. Dans les 3 cas, on observe une diminution régulière plus ou moins marquée de l'épaisseur des films déposés quand la polarisation tend vers des valeurs positives. Ce comportement s'explique par un changement dans les conditions de fonctionnement de la décharge. En effet, lorsque le substrat est chargé négativement, il repousse les électrons vers le plasma si bien que ceux-ci sont disponibles en plus grand nombre pour ioniser le gaz de pulvérisation donc pour augmenter la vitesse de pulvérisation de la cible. La figure 1 montre également une forte diminution des épaisseurs des oxydes obtenus (courbe

c) par comparaison avec celles des dépôts de chrome pur (courbe a). Ce phénomène traduit un empoisonnement de la cible de chrome (oxydation) par le gaz de pulvérisation (air), cet empoisonnement ayant pour résultat une forte diminution de la vitesse de pulvérisation de la cible [10, 11]. Enfin, dans le cas des oxynitrures (courbe b), l'empoisonnement de la cathode est limité du fait de la séparation dans le réacteur des arrivées des gaz de pulvérisation et de réaction, le gaz de réaction étant introduit au voisinage du substrat.

Figure 1 : Variation d'épaisseur des films minces de chrome (a), d'oxynitride de chrome (b), d'oxyde de chrome (c) en fonction de la polarisation appliquée au substrat en cours de dépôt.
Thickness variation of thin films of (a) chromium, (b) chromium oxynitride, (c) chromium oxide versus the polarization applied to the growing film.

3.2 Application de la spectrométrie LEEIXS à la détermination des écarts à la stoechiométrie

Les capacités de la spectrométrie LEEIXS sont mises en évidence par caractérisation d'oxydes de chrome d'une part, d'oxynitrures d'autre part.

3.2.1 Variation de composition des oxydes de chrome en fonction de la tension de polarisation (V_b) appliquée au substrat

Les films d'oxyde de chrome, dont l'épaisseur a été déterminée au paragraphe précédent, ont été caractérisés par la mesure de l'intensité des radiations $\text{Cr } L_{\alpha}$ et $\text{O } K_{\alpha}$ émises par le film lui-même et des radiations $\text{Fe } L_{\alpha}$ émises par le substrat. L'excitation des échantillons a été réalisée avec des électrons de 4 keV, la dispersion des radiations par un cristal de TIAP et leur détection par un compteur proportionnel à flux gazeux (mélange P 10) équipé d'une fenêtre de polypropylène ultra-mince. La figure 2 représente, en fonction de la tension de polarisation du substrat (V_b), la variation (a) de l'épaisseur des films, (b) des intensités des radiations $\text{Cr } L_{\alpha}$, $\text{O } K_{\alpha}$ et $\text{Fe } L_{\alpha}$, (c) du rapport des intensités $\text{O } K_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$. Compte tenu de la diminution d'épaisseur des films (courbe a), l'intensité du signal du chrome émis par le film diminue et l'intensité du signal du fer émis par le substrat augmente quand la tension de polarisation

Figure 2 : Variation, en fonction de la polarisation appliquée au substrat en cours de dépôt, (a) de l'épaisseur des films d'oxyde, (b) des intensités des radiations Cr L α , O K α , Fe L α , (c) du rapport des intensités O K α / Cr L α .

Variation, versus the polarization applied to the growing film of, (a) the oxide film thickness, (b) the Cr L α , O K α , Fe L α radiation intensities, (c) the O K α / Cr L α intensity ratio.

augmente. Contrairement à toute attente, le signal de l'oxygène ne suit pas la variation de celui du chrome auquel il est associé, mais augmente lorsque ce dernier diminue. Le rapport $O K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ (courbe c, figure 2) met en évidence un saut brutal. Ce comportement semblerait traduire la formation d'oxydes sur-stoechiométriques pour les valeurs élevées de la polarisation. Cependant, l'oxyde Cr_2O_3 , susceptible de se former au cours de la pulvérisation réactive et dont le point représentatif du rapport $O K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ apparaît sur la courbe c de la figure 2, correspond à la forme stable du chrome oxydé et l'existence d'un composé suroxydé paraît peu vraisemblable même si les films déposés par PVD sont obtenus hors équilibre thermodynamique. D'autre part, il est intéressant de remarquer que l'épaisseur des films diminue quasi linéairement quand la polarisation du substrat augmente alors que l'on constate une variation brutale des intensités des signaux $Cr L_{\alpha}$ et $O K_{\alpha}$ et dans une moindre mesure des signaux $Fe L_{\alpha}$ quand le potentiel appliqué au substrat passe des valeurs négatives aux valeurs positives.

Pour essayer de comprendre l'évolution du signal de l'oxygène et l'apparente sur-stoechiométrie des oxydes correspondants, nous avons entrepris une étude par spectrométrie LEEIXS en faisant varier l'énergie des électrons incidents, donc en faisant varier leur profondeur d'excitation. Le tableau I fournit les valeurs, calculées à partir de la relation de Reuter [7], de la profondeur de pénétration des électrons (R_p) et de la profondeur d'émission (R_e) de $Cr L_{\alpha}$ et $O K_{\alpha}$ dans Cr_2O_3 en fonction de l'énergie incidente E_0 pour un angle d'incidence de 50° (mesuré par rapport à la surface de l'échantillon). La relation de Reuter permettant de calculer R_p tient compte de la perte d'énergie des électrons incidents d'énergie initiale E_0 lorsque ceux-ci pénètrent dans le matériau. De même, le calcul de R_e prend en compte le seuil d'ionisation des niveaux L du chrome et K de l'oxygène qui sont respectivement de 0,57 et 0,53 keV.

Tableau I : Profondeur de pénétration des électrons (R_p) et profondeur d'émission (R_e) des radiations $Cr L_{\alpha}$ et $O K_{\alpha}$ dans Cr_2O_3 pour différentes valeurs de l'énergie incidente.

Electron penetration depth (R_p) and $Cr L_{\alpha}$ and $O K_{\alpha}$ radiation emission depth (R_e) in Cr_2O_3 for different values of the incident energy.

E_0 (keV)	R_p (nm)	$R_e (CrL_{\alpha})$ (nm)	$R_e (OK_{\alpha})$ (nm)
1,5	37,3	26,6	25,6
2	54,2	43,5	44,6
2,5	72,5	61,8	62,8
3	91,9	81,2	82,2
3,5	112,3	101,6	102,6
4	133,4	122,9	123,9

La figure 3 représente la variation d'épaisseur des films d'oxyde de chrome en fonction du potentiel appliqué au substrat et la profondeur de pénétration R_p des électrons en fonction de leur énergie. Il est clair qu'une grande partie des électrons d'énergie initiale 4 keV atteint le substrat d'acier et que les électrons d'énergie initiale ≤ 2 keV ne l'atteignent jamais. Intermédiairement, les électrons de 3 keV pénètrent toujours dans l'acier pour les échantillons élaborés à un potentiel supérieur ou égal à - 50 V ainsi que les électrons de 2,5 keV pour les échantillons élaborés à un potentiel supérieur à + 40 V.

La figure 4a montre, sous forme d'histogrammes, les intensités des radiations $Cr L_{\alpha}$ émises par les différents échantillons bombardés respectivement par des électrons d'énergie E_0 égale à 4 ; 3 ; 2,5 ; 2 et 1,5 keV. Comme on peut le constater, la profondeur sondée diminuant quand E_0 diminue, l'intensité de $Cr L_{\alpha}$ diminue également. Cependant, pour les potentiels de polarisation positifs, les signaux $Cr L_{\alpha}$ émis par les différents échantillons (40, 75 et 100 V) bombardés par des électrons de même énergie, à condition que celle-ci soit inférieure à 4 keV, sont identiques malgré la diminution régulière d'épaisseur des films. Pour expliquer ce

phénomène, il est important de remarquer ici qu'il y a exaltation des signaux $\text{Cr } L\alpha$ ($\lambda_{L \text{ Cr}} = 2,16 \text{ nm}$) et $\text{O } K\alpha$ ($\lambda_{K \text{ O}} = 2,33 \text{ nm}$) par les radiations $\text{Fe } L\alpha$ ($\lambda_{\text{Fe } L\alpha} = 1,76 \text{ nm}$) émises par le substrat et que ce phénomène est d'autant plus marqué que le parcours des électrons dans le substrat est plus grand.

La figure 4b fournit les mêmes renseignements que la figure 4a, mais pour les radiations $\text{Fe } L\alpha$ émises par le substrat. Quand E_0 diminue, la profondeur sondée diminuant, si on se réfère à la figure 3, on ne devrait plus détecter les radiations $\text{Fe } L\alpha$ pour les énergies et les échantillons marqués d'un astérisque. Or, on détecte un signal qui n'est pas négligeable. D'autre part, pour les échantillons élaborés en polarisant le substrat positivement, on constate que, pour les énergies E_0 inférieures à 4 keV, les intensités des signaux $\text{Fe } L\alpha$ mesurées pour une énergie donnée sont les mêmes quel que soit l'échantillon considéré (40, 75 ou 100 V). Toutes ces constatations laissent supposer la présence de fer dans les couches d'oxyde formées et sa migration vers les films à partir du substrat, probablement sous l'effet de l'augmentation de température de ce dernier en raison de son bombardement par des électrons issus de la décharge.

Figure 3 : Schéma représentant les épaisseurs d'oxyde en fonction de la polarisation appliquée au substrat et montrant le gradient de composition des films (dédit des analyses LEEIXS) et la profondeur de pénétration (R_p) des électrons d'énergie variable.

Scheme representing the oxide thicknesses versus the polarization applied to the substrate and showing the in-depth composition gradient of the films (deduced from the LEEIXS analyses) and the penetration depth (R_p) of variable energy electrons.

Figure 4 : Variation d'intensité des radiations Cr $L\alpha$ (a), Fe $L\alpha$ (b) et de leur rapport Fe $L\alpha$ / Cr $L\alpha$ (c) en fonction de la polarisation appliquée au substrat en cours de dépôt et pour des énergies variables (entre 1,5 et 4 keV) des électrons incidents.

Variation of the Cr $L\alpha$ (a) and Fe $L\alpha$ (b) radiation intensities and variation of their Fe $L\alpha$ / Cr $L\alpha$ ratio (c) versus the polarization applied to the growing film and for variable energies (in the 1.5-4 keV range) of the incident electrons.

La figure 4c représente les rapports $\text{Fe } L_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$ obtenus pour les échantillons précédents. Si on ne considère pas le cas des électrons de 4 keV qui pénètrent profondément dans le substrat pour tous les échantillons élaborés avec une polarisation supérieure à - 50 V, on remarque des comportements différents selon la polarité appliquée au substrat en cours d'élaboration. Pour les polarisations négatives, le rapport $\text{Fe } L_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$ diminue quand E_0 diminue donc quand l'épaisseur sondée diminue. On peut donc en conclure que la répartition du fer dans la couche de Cr_2O_3 n'est pas homogène, que le gradient de concentration en fer diminue quand on se rapproche de la surface et que le fer est absent sur une épaisseur d'environ 30 à 35 nm sous la surface. En effet, pour les échantillons polarisés négativement, le signal $\text{Fe } L_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$ émis lors du bombardement des échantillons par des électrons de 1,5 keV est faible voire même inexistant. En revanche, pour tous les échantillons polarisés positivement, les rapports $\text{Fe } L_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$ sont élevés et constants pour des énergies d'excitation identiques de 2 ; 2,5 et 3 keV. Pour $E_0 = 1,5$ keV, ces mêmes rapports sont quasiment constants pour tous les échantillons, mais leur intensité est plus faible. On peut en conclure que tous les échantillons polarisés positivement pendant le dépôt contiennent du fer en quantité importante dans la couche de Cr_2O_3 , que le fer affleure très probablement à la surface ($\text{Fe } L_{\alpha} / \text{Cr } L_{\alpha}$ relativement élevé pour $E_0 = 1,5$ keV) et que, au-delà d'une profondeur sondée d'environ 50 nm ($E_0 = 2$ keV), la teneur en fer dans l'oxyde est pratiquement constante. La répartition du fer en fonction de l'épaisseur des films et de leurs conditions de polarisation pendant le dépôt, déduite des mesures LEEIXS est représentée sur la figure 3.

Figure 5 : Profils Auger de la répartition élémentaire en profondeur de Fe et Cr pour des films d'oxyde obtenus en soumettant le substrat (a) au potentiel flottant (- 28 V), (b) à + 100 V.
Auger profiles of the in-depth elementary distribution of Fe and Cr for oxide films obtained by subjecting the substrate (a) to a floating potential (- 28 V), (b) to + 100 V.

Notons enfin pour conclure que l'augmentation du signal $O K_{\alpha}$, en fonction de la polarisation du substrat au cours des dépôts (figure 2), résulte d'une part de l'incorporation de fer dans la couche formée, celui-ci étant très vraisemblablement présent sous forme d'oxyde Fe_2O_3 , d'autre part de l'exaltation de son signal par les radiations $Fe L_{\alpha}$ émises par le substrat. Nous avons donc montré par des analyses LEEIXS plus poussées que l'hypothèse, peu vraisemblable d'ailleurs, de l'existence d'un oxyde de chrome sur-stoechiométrique devait être éliminée.

Pour confirmer ces résultats, certains échantillons (- 150, - 28 et + 100 V) de cette série ont été analysés par spectrométrie Auger (AES) et ont été décapés par bombardement ionique à l'argon pendant 2 h pour tracer des profils élémentaires en profondeur. Au bout de 2 h, l'échantillon élaboré à - 150 V (épaisseur 108 nm) présente toujours les mêmes spectres qu'en surface, ces spectres montrant les pics OKLL et CrLMM. L'échantillon obtenu à potentiel flottant (- 28 V) ne présente pas de fer en surface. Celui-ci n'apparaît qu'après un décapage ionique de 110 min, le chrome disparaissant pour laisser place au substrat après environ 2 h d'érosion (figure 5a). Enfin, la figure 5b, qui représente les profils élémentaires relatifs à l'échantillon obtenu lors d'une polarisation à 100 V, montre la présence de fer en surface et l'augmentation rapide de sa concentration dès que le carbone de contamination disparaît. Sa teneur au sein de la couche d'oxyde est relativement constante tout comme celle du chrome.

Les profils Auger obtenus confirment les conclusions tirées des résultats LEEIXS et montrent que la diffusion du fer en provenance du substrat est très importante lorsque le substrat est polarisé positivement.

3.2.2 Variation de composition des oxynitrides de chrome en fonction de la puissance fournie au réacteur

Les dépôts d'oxynitrides ont été caractérisés par spectrométrie LEEIXS en mesurant l'intensité des radiations $Cr L_{\alpha}$, $O K_{\alpha}$ et $N K_{\alpha}$ émises par les films étudiés. Les radiations $Cr L_{\alpha}$ et $O K_{\alpha}$ ont été dispersées à l'aide d'un cristal de TIAP, les radiations $N K_{\alpha}$ à l'aide d'un miroir multicouches (OV 45) de distance interréticulaire 4,5 nm. Les radiations $Fe L_{\alpha}$ émises par le substrat n'ont pas été détectées en raison de la trop forte épaisseur des films d'oxynitrides formés.

La figure 6 représente, pour une énergie $E_0 = 4$ keV, la variation des rapports $N K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ et $OK_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ mesurés sur des films obtenus à différentes valeurs de la puissance alimentant la décharge. Elle met en évidence l'augmentation de la teneur en azote et la diminution concomitante de la teneur en oxygène quand la puissance injectée dans le plasma augmente. Ce résultat s'explique par une augmentation du taux de fractionnement des molécules d'azote lorsque l'énergie des particules présentes dans le plasma augmente. Compte tenu du faible taux de vapeur d'eau transportée par le flux d'azote, les atomes d'azote s'incorporent au film au détriment des atomes d'oxygène.

La spectrométrie LEEIXS met donc en évidence la variation de composition des films, mais, en l'absence d'étalons de même nature, ne permet pas de déterminer la stoechiométrie. Celle-ci a été mesurée de façon tout à fait satisfaisante par spectrométrie photoélectronique (XPS). En effet, les conditions analytiques sont particulièrement favorables pour ce type de composés dans la mesure où les photopics pris en compte ($Cr 2p_{1/2, 3/2}$, $O 1s$, $N 1s$) sont d'énergie très voisine. Dans ces conditions, l'incertitude habituellement rencontrée, en ce qui concerne en particulier le libre parcours moyen des photoélectrons et le coefficient de transmission de l'analyseur, est éliminée ce qui améliore de façon considérable la précision des résultats. Le tableau II fournit la composition atomique superficielle (sur une épaisseur d'environ 8 nm) des échantillons précédemment analysés par LEEIXS. Dans tous les cas, les échantillons ont été décapés in-situ par bombardement ionique (Ar^+) afin d'éliminer la contamination d'extrême surface par le carbone et d'obtenir des résultats aussi représentatifs que possible de la composition à cœur. Les rapports stoechiométriques indiqués au tableau II confirment les résultats LEEIXS et montrent que la teneur en oxygène décroît, donc que la teneur relative en azote augmente quand la puissance de la décharge augmente.

Figure 6 : Variation des rapports d'intensité $O K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ et $N K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ pour des films d'oxynitride de chrome obtenus en faisant varier la puissance délivrée.

$O K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ and $N K_{\alpha} / Cr L_{\alpha}$ intensity ratio variation for chromium oxynitride films obtained by varying the power delivered.

Tableau II : Composition atomique superficielle déterminée par XPS pour des oxynitrides de chrome élaborés à différentes valeurs de la puissance délivrée.

Surface atomic composition determined by XPS for chromium oxynitrides obtained using different values of the power delivered.

Puissance (W)	Cr %	O %	N %	formule stoechiométrique
52	28,9	66,5	4,6	$Cr_2O_{4,6}N_{0,3}$
112	32,5	62,6	4,9	$Cr_2O_{3,8}N_{0,3}$
180	34,3	59,8	5,9	$Cr_2O_{3,5}N_{0,3}$

4. CONCLUSIONS

Le présent travail consacré à la caractérisation de films minces d'oxyde et d'oxynitride de chrome met en évidence les capacités des méthodes d'émission X dans ce domaine. La spectrométrie de fluorescence X est un outil d'utilisation simple et rapide pour mesurer les épaisseurs de films minces à condition qu'un élément marqueur de la couche (le chrome dans le cas présent) soit absent du substrat. La spectrométrie LEEIXS s'avère, quant à elle, très performante pour sonder des épaisseurs nettement plus faibles et pour caractériser des films minces contenant des éléments légers (oxygène et azote dans la présente étude). Sa capacité à analyser des épaisseurs variables en faisant varier l'énergie des électrons incidents a également été mise à profit pour caractériser les gradients de concentration existant dans certaines couches d'oxydes. Les résultats obtenus ont été confirmés par le tracé de profils Auger. Enfin, la spectrométrie LEEIXS a permis de caractériser les variations de stoechiométrie de couches d'oxynitride élaborées dans des conditions expérimentales variables.

Références

- [1] Romand M., Bador R., Charbonnier M., Gaillard F., *X-Ray Spectrom.* **16** (1987) 7-16.
- [2] Romand M., Gaillard F., Charbonnier M., Urch D.S., *Adv. in X-Ray Anal.* **34** (1991) 105-121.
- [3] Romand M., Gaillard F., Charbonnier M., *Adv. in X-Ray Anal.* **35 B** (1992) 767-781.
- [4] Charbonnier M., Romand M., Roche A., Terrat J.P., *Adv. in X-Ray Analysis* **35** (1992) 819.
- [5] Charbonnier M., Romand M., *Spectra 2000* **169** (1992) 34.
- [6] Romand M., Charbonnier M., Baborowski J., *Les Editions de physique* (ce volume).
- [7] Reuter W., Kuptsis J.D., Lurio A., Kyser D.F., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **11** (1978) 2633.
- [8] Baborowski J., Charbonnier M., Romand M., *Surf. and Coating Technol.* (sous presse).
- [9] Baborowski J., Charbonnier M., Romand M., *Surf. and Coating Technol* (soumis).
- [10] Rothhaar U., Oechsner H., *Surf. and Coating Technol.* **59** (1993) 183.
- [11] Howson R.P., Spencer A.C., Oka K., Lewin R.W., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 7** (3) (1989) 1230.