



**HAL**  
open science

# Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son rôle sur l'indentation

Maria Gîrleanu

► **To cite this version:**

Maria Gîrleanu. Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son rôle sur l'indentation. Autre [cond-mat.other]. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH3709 . tel-00604272

**HAL Id: tel-00604272**

**<https://theses.hal.science/tel-00604272>**

Submitted on 28 Jun 2011

**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.

Année 2010

N° d'ordre : 2010/14

# THESE

Présentée à :

**L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

Pour l'obtention du titre de

*DOCTEUR EN PHYSIQUE – MILIEUX DENSES ET  
MATERIAUX*

Par

**Maria GÎRLEANU**

**Etude de la structure de films minces de nitrure de  
titane et d'aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) et de son  
rôle sur l'indentation**

Soutenance le **9 septembre 2010** à Mulhouse devant le jury d'examen :

Pr. Bernard PICHAUD	Rapporteur
Pr. Geneviève LOUPIAS	Rapporteur
Pr. Bernard DURAND	Examineur
Dr. Christophe ROUSSELOT	Examineur
Pr. Marie-Hélène TUILIER	Directeur de thèse
Dr. Marie-José PAC	Co-encadrant de thèse
Dr. Ovidiu ERSEN	Invité



# Sommaire

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I PRESENTATION DES FILMS <math>Ti_{1-x}Al_xN</math>.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Présentation des revêtements durs à base de TiN.....</b>	<b>3</b>
I.1.1 Qu'est ce qu'un revêtement ? .....	3
I.1.2 Court historique des revêtements pour les outils de coupe.....	3
I.1.3 Autres domaines d'application des revêtements à base de TiN.....	5
I.1.4 Couches nanostructurées et multicouches .....	5
<b>I.2 Revêtements de (Ti,Al)N.....</b>	<b>6</b>
I.2.1 Structure de TiN et d'AlN.....	6
I.2.2 Multicouches TiN/AlN .....	7
I.2.3 Films de $Ti_{1-x}Al_xN$ .....	8
<b>I.3 Conclusion.....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>11</b>
<b>II.1 Dépôt des films.....</b>	<b>12</b>
II.1.1 Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur .....	12
II.1.2 Elaboration des couches $Ti_{1-x}Al_xN$ .....	13
II.1.2.1 Préparation des substrats .....	13
II.1.2.2 Dépôt des films $Ti_{1-x}Al_xN$ .....	14
<b>II.2 Caractérisation mécanique par micro-indentation .....</b>	<b>18</b>
II.2.1. L'indentation .....	18
II.2.2 Exploitation des courbes effort – pénétration.....	19
II.2.3 Conditions expérimentales des essais.....	21
<b>II.3 Diffraction des rayons X .....</b>	<b>24</b>
II.3.1 Conditions de diffraction pour les réseaux direct et réciproque.....	24
II.3.1.1 Loi de Bragg – réseau direct.....	24
II.3.1.2 Sphère d'Ewald – réseau réciproque .....	25
II.3.2 Géométries utilisées.....	27
II.3.2.1 Diffraction en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$ ( $\omega = \theta$ ) .....	27
II.3.2.2 Diffraction en géométrie asymétrique $\omega - 2\theta$ .....	29
II.3.2.3 Rocking-curve.....	30
II.3.3 Calcul des paramètres de maille .....	31
II.3.4 Traitement des données .....	32
II.3.4.1 Configuration $\theta-2\theta$ et $\omega-2\theta$ .....	32
II.3.4.2 Configuration rocking-curve .....	34
<b>II.4 Spectrométrie d'absorption des rayons X.....</b>	<b>36</b>
II.4.1 Principe de l'EXAFS .....	36

II.4.2 Conditions expérimentales .....	39
II.4.2.1 Description de la Ligne LUCIA .....	39
II.4.2.2 Conditions expérimentales pour les films $Ti_{1-x}Al_xN$ .....	41
II.4.3 Exploitation des spectres d'absorption .....	43
II.4.3.1 XANES .....	43
II.4.3.2 EXAFS .....	45
<b>II.5 Microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>47</b>
II.5.1 Microscopie électronique en transmission .....	47
II.5.2 Microscopie électronique à balayage en transmission .....	51
II.5.3 Analyse des diagrammes de diffraction d'électrons .....	51
II.5.4 Préparation des échantillons .....	54
II.5.4.1 Amincissement par la méthode tripode .....	55
II.5.4.2 Amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB) .....	57
II.5.4.3 Amincissement par rayure de la surface de l'échantillon .....	57
II.5.4.4 Amincissement par bombardement ionique .....	57
II.5.5 Conditions expérimentales .....	58
<b>CHAPITRE III MICRO- ET NANO-STRUCTURE DES FILMS <math>Ti_{1-x}Al_xN</math> .....</b>	<b>60</b>
<b>III.1 Structure des films <math>Ti_{1-x}Al_xN</math> et paramètres de maille .....</b>	<b>60</b>
<b>III.2 Réseau cristallin et ordre local pour les films de référence TiN et AlN .....</b>	<b>63</b>
<b>III.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K de Ti et Al .....</b>	<b>66</b>
III.3.1 Région du seuil d'absorption .....	66
III.3.2 Synthèse des résultats de l'analyse EXAFS .....	68
<b>III.4 Influence de l'épaisseur sur la structure des films <math>Ti_{1-x}Al_xN</math> .....</b>	<b>70</b>
III.4.1 DRX $\omega - 2\theta$ .....	70
III.4.1.1 Influence de l'angle $\omega$ .....	70
III.4.1.2 Influence de l'épaisseur de la couche sur la largeur des pics .....	71
III.4.2 EXAFS .....	72
<b>III.5 Microstructure – étude par microscopie électronique en transmission .....</b>	<b>74</b>
III.5.1 TiN .....	74
III.5.2 $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ .....	77
III.5.3 $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .....	79
III.5.4 $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .....	80
III.5.5 AlN .....	85
<b>III.6 Orientation moyenne des domaines cristallins .....</b>	<b>86</b>
<b>CHAPITRE IV INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR L'ENDOMMAGEMENT</b>	
<b>DES COUCHES <math>Ti_{1-x}Al_xN</math> MICRO-INDENTEES .....</b>	<b>88</b>
<b>IV.1 Essais d'indentation .....</b>	<b>88</b>
<b>IV.2 Etude MEB .....</b>	<b>90</b>
IV.2.1 Couches riches en Ti .....	90

IV.2.2 Couches riches en Al.....	90
<b>IV.3 Etude MET .....</b>	<b>92</b>
IV.3.1 TiN .....	93
IV.3.2 $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ .....	94
IV.3.3 $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .....	96
IV.3.4 $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .....	98
IV.3.5 AlN.....	100
IV.3.6 Variation de l'épaisseur .....	101
<b>IV.4 Endommagement et ordre local.....</b>	<b>102</b>
<b>CHAPITRE V DISCUSSION ET CONCLUSION .....</b>	<b>105</b>
<b>V.1 Discussion .....</b>	<b>105</b>
V.1.1 Structure et épaisseur.....	105
V.1.2 Endommagement.....	107
<b>V.2 Conclusion et perspectives .....</b>	<b>109</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>111</b>
<b>Annexe I Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur .....</b>	<b>111</b>
I.1 Mécanisme du dépôt .....	111
I.2 Dispositif d'alimentation de la cible.....	112
I.3 Cibles utilisées pour la pulvérisation magnétron .....	113
<b>Annexe II Diffraction des rayons X .....</b>	<b>115</b>
II.1 Les composants d'un diffractomètre .....	115
II.2 Identification des phases et calcul des paramètres de maille.....	115
<b>Annexe III Microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>117</b>
III.1 Microscopie électronique en transmission .....	117
III.2 Microscopie électronique à balayage en transmission .....	118
<b>Annexe IV Amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB) .....</b>	<b>120</b>
<b>Annexe V Calculs dans le réseau hexagonal .....</b>	<b>122</b>
V.1 Calcul des angles entre les plans du réseau hexagonal .....	122
V.2 Calcul des distances entre l'atome central et ses voisins – structure hexagonale ...	126
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>128</b>
<b>ARTICLES PUBLIES .....</b>	<b>139</b>



## Résumé

Une série de films  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ , teneur en Al) de différentes épaisseurs (300 – 500 et  $\sim 2000$  nm) a été déposée par pulvérisation magnétron en atmosphère réactive sur des substrats en Si(100) et en acier rapide. Des indentations Vickers ont été réalisées sur les films déposés sur acier à des charges de 0,5 et 3 N. Différents techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation structurale et microstructurale des films : diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission. En DRX, la composition intermédiaire  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  marque le passage entre la symétrie cubique observée pour les films riches en Ti ( $x \leq 0,50$ ) et la symétrie hexagonale observée pour les films riches en Al ( $x > 0,68$ ). Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , DRX et EXAFS ont révélé la coexistence de domaines cubiques, probablement localisés dans les joints de grain, et de domaines hexagonaux bien cristallisés. La microstructure analysée en MET est colonnaire pour toute la série des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ . L'examen des empreintes d'indentation réalisées à différentes charges montre que les couches de  $Ti_{1-x}Al_xN$  deviennent de plus en plus fragiles avec l'augmentation de la teneur en Al. Pour les films riches en Ti, la grande proportion de joints de grains permet le glissement des colonnes les unes contre les autres. Pour les films riches en Al, le nombre des fissures dans l'épaisseur augmente avec la proportion d'Al dans le film. De plus, une courbure des colonnes, constituées par des grains de symétrie hexagonale, sous la pointe de l'indenteur induit une désorientation de quelques degrés de ces cristallites autour de la direction principale de croissance.

**Mots clé :** nitrures métalliques, films minces, diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission, indentation.

## Abstract

A set of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films ( $0 \leq x \leq 1$ , Al content) with different thicknesses (300 – 500 and  $\sim 2000$  nm) was deposited by magnetron sputtering in reactive atmosphere onto both Si(100) and speed steel substrates. Vickers indentation tests were carried out on films deposited on speed steel substrate at 0.5 and 3 N load. X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy and transmission electron microscopy techniques were used for the structural and microstructural characterization. The intermediate composition  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  marks the transition from cubic symmetry observed in Ti rich films ( $x \leq 0.50$ ) to hexagonal symmetry observed in Al rich films ( $x > 0.68$ ). For  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , DRX and EXAFS probes revealed the coexistence of cubic TiN-like areas, probably located in grain boundaries, and hexagonal well crystallized AlN-like areas. Columnar growth of all  $Ti_{1-x}Al_xN$  films is highlighted by TEM study. The indentation print examination shows that the  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings become more and more brittle as increasing Al content. For Ti-rich films, the high proportion of grain boundaries allows sliding of columns against each other. For Al-rich films, the number of cracks within thickness increases with Al content. Moreover, the columns, which consist of hexagonal symmetry grains, are bent under the indentation tip, and few-degree displacement of the crystallites around their principal growth direction is observed.

**Key-words:** metallic nitrides, thin films, X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy, transmission electron microscopy, indentation.





# Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué dans l'équipe Mécanique, Matériaux et Procédés de Fabrication du Laboratoire du Physique et Mécanique Textile (LPMT – CNRS EAC7189). Il a pu être réalisé grâce au soutien financier du Conseil Scientifique de l'Université de Haute Alsace.

Je tiens à remercier le Pr. M.-H. Tuilier, responsable de l'équipe MMPF, de m'avoir accueillie dans l'équipe et de m'avoir encadrée pendant toute cette période comme directrice de thèse. Je tiens tout particulièrement à exprimer ma grande gratitude pour m'avoir donnée la possibilité de découvrir le monde expérimental à travers l'utilisation d'instruments « *prestigieux* » comme Swiss Light Synchrotron.

J'adresse mes remerciements au Dr. M.-J. Pac pour son co-encadrement durant cette période de recherche ainsi que pour tous les conseils et les discussions que nous avons eu l'occasion d'avoir au cours de mes années de doctorat.

Je suis très honorée de l'intérêt que les professeurs G. Loupias de l'Université Pierre et Marie Curie, B. Pichaud de l'Université Paul Cézanne de Marseille et B. Durand de l'Université de Haute Alsace ont montré pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie vivement le Dr. C. Rousselot du Département Micro Nano Sciences et Systèmes, Université de Franche-Comté, pour avoir jugé ce travail et pour la réalisation des échantillons utilisés dans ce travail de recherche.

Je remercie vivement les Dr. O. Ersen et Dr. J. Werckmann de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg pour leur collaboration dans l'étude par microscopie électronique en transmission.

J'aimerais aussi remercier le Dr. M. Soulard de l'Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse pour son aide dans la réalisation des expériences de diffraction des rayons X.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Mlle. M. Brosse pour son immense amabilité et sa grande sollicitude ; amabilité et sollicitude dont elle a fait preuve à de très nombreuses reprises que cela soit au cours des essais d'indentation ou au cours de moments agréables que nous avons pu partager.

Je remercie tous mes collègues du laboratoire ainsi que toutes les personnes du Département de Génie Mécanique de L'IUT de Mulhouse pour leur sympathie et pour la bonne ambiance.

Je tiens à remercier ma famille, qui même qu'étant loin physiquement, m'a soutenu tout le temps et m'a encouragé de suivre mes rêves.

Je tiens à adresser un grand merci à tous mes amis pour leur soutien et pour leur bonne humeur. Tout particulièrement Alban, Andra, Ciprian, Cristian, Milèna, Nicoleta, Raluca, Ramona, Raphael et Sorina ; qu'ils trouvent ici ma grande reconnaissance pour leur amitié et leurs encouragements.

Ce manuscrit est dédié à la mémoire de ma mère et de Mme. M. Ivanovici, les deux personnes qui ont marqué mon existence et grâce auxquelles j'ai eu l'opportunité de poursuivre mon chemin. Je ne vous oublierai jamais.

# **INTRODUCTION**



L'évolution des technologies de ces dernières années a conduit à un développement majeur des matériaux utilisés dans tous les domaines de l'ingénierie. Dans le domaine mécanique, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 60. Les recherches effectuées sur les propriétés des outils de coupe (résistance à l'usure, résistance à l'oxydation, durée de vie) ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire TiN. Nous pouvons ainsi citer l'ajout de l'aluminium qui a conduit à l'obtention de revêtements de nitrure de titane et aluminium (Ti,Al)N. Les propriétés structurales (structure atomique, microstructure) et mécaniques (ténacité, dureté) de ces revêtements entrent en jeu pendant le processus d'utilisation. Une meilleure compréhension de l'interdépendance entre ces deux types de propriétés influence de manière positive le choix des films en fonction de leurs domaines d'utilisation.

Dans ce contexte, le but de mon travail a été

- de caractériser la structure de revêtements durs de nitrure de titane et d'aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  en fonction de la teneur  $x$  en Al,
- d'analyser l'endommagement subi par ces films lors d'essais d'indentation.

Pour ce faire, nous avons étudié un ensemble de films  $Ti_{1-x}Al_xN$  de différentes épaisseurs déposés sur silicium et sur acier (où  $0 \leq x \leq 1$ ). Plusieurs méthodes d'investigation (diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission) ont été utilisées pour la caractérisation de ces films. Les investigations par diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X avaient commencé avant mes travaux de recherche. Une grande partie de mon travail s'est donc focalisée sur la mise en œuvre de l'étude microstructurale à l'aide de la microscopie électronique en transmission.

Le premier chapitre est consacré à une présentation succincte de l'évolution des revêtements TiN et  $Ti_{1-x}Al_xN$  et de leurs différents domaines d'applications. Un accent particulier est mis sur la présentation des propriétés de films TiN et AlN qui représentent les composés binaires de référence de nos revêtements ternaires.

Les conditions de dépôt par pulvérisation magnétron réactive des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  sont présentées dans le deuxième chapitre. Comme elles avaient déjà été fixées avant le début de ce travail de recherche, seule une présentation concise est faite dans ce manuscrit. Une présentation détaillée des méthodes d'investigation (diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission et microscopie électronique à balayage en transmission) est faite dans ce chapitre. Ces méthodes de caractérisation nous ont permis d'étudier à différentes échelles la structure des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  (structure atomique, cristallographique, et microstructure). Des indentations ont été faites pour endommager les films à l'échelle microstructurale. L'essai d'indentation instrumentée est décrit dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats des caractérisations structurales des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Dans un premier temps, nous abordons la structure cristalline des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  avec un accent particulier pour les couches de référence TiN et AlN. Comme une première série d'expériences sur le synchrotron avait été menée en 2005 à Swiss Light Source (Paul Scherrer Institut, Suisse) avant le commencement de mon travail, les résultats obtenus sont rappelés dans la suite du chapitre. De plus, l'influence de l'épaisseur sur la structure est présentée. Dans un deuxième temps, les informations sur la structure cristalline et l'ordre local sont complétées par des résultats sur la microstructure des films obtenus par microscopie électronique en transmission.

Le quatrième chapitre est dédié à l'observation de l'influence de la structure des films sur leur endommagement lors d'une indentation. Des observations de la surface (microscopie électronique en balayage) et de l'épaisseur de la couche (coupe transverse) après indentation (microscopie électronique en transmission) nous ont permis d'analyser cette influence. Par la suite, les informations microstructurales obtenues par microscopie ont été complétées par une étude à l'ordre local à partir d'essais de spectroscopie d'absorption des rayons X enregistrées au niveau des empreintes d'indentation.

Dans le cinquième chapitre, les discussions soulevées par les résultats des chapitres trois et quatre ainsi que les conclusions de mon travail sont présentées.

Les résultats obtenus durant ce travail de recherche ont fait l'objet des deux articles publiés dans deux journaux internationaux, à savoir : *Journal of Applied Physics* et *Surface and Coatings Technology* ; ces deux articles sont insérés à la fin de ce manuscrit.

# **CHAPITRE I**

## **PRESENTATION DES FILMS $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$**





Après une présentation générale de l’historique, des domaines d’application et des différents types de revêtements à base de nitrure de titane (TiN), une attention particulière sera portée sur l’élaboration, la structure et les propriétés des films de nitrure de titane et d’aluminium ( $Ti_{1-x}Al_xN$ ), ce type de films faisant l’objet de cette étude.

## **I.1 Présentation des revêtements durs à base de TiN**

### **I.1.1 Qu’est ce qu’un revêtement ?**

Un revêtement est un matériau ou une substance déposé uniformément sur une surface pour la couvrir ou entre deux surfaces pour les délimiter. L’utilisation des revêtements pour les pièces mécaniques est dans le but de les protéger de l’oxydation, de la corrosion, des températures extrêmes et de l’usure. En fonction de leurs applications, il existe deux types de revêtements [Moo03] :

- les revêtements de protection : ils ont un rôle de protection du substrat. Parmi eux, on rencontre les films résistant à l’usure ou à l’oxydation et les films décoratifs,
- les revêtements fonctionnels : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, micro-électronique ou magnétique spécifique.

### **I.1.2 Court historique des revêtements pour les outils de coupe**

Les conditions thermiques, tribologiques ainsi que les efforts développés pendant le processus d’usinage entraînent l’usure des outils de coupe. La durée de vie des outils de coupe peut être améliorée par le dépôt d’un film mince à la surface de ceux-ci. Ce film doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels : une bonne résistance à l’usure, une très bonne stabilité thermique, une bonne adhésion au substrat et une dureté élevée.

Les carbures, les nitrures et les oxydes sont les composés céramiques les plus utilisés comme revêtements de protection. Les premiers films de nitrure de titane TiN ou de carbure

de titane TiC ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans les années 60, pour revêtir les outils de coupe en carbure de tungstène. Le dépôt CVD est une méthode dans laquelle les composants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide à la surface d'un substrat. En raison de la contamination des films ainsi obtenus par les gaz très réactifs résultant de la réaction chimique, une nouvelle méthode de dépôt a été utilisée, le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Par cette méthode, la couche est déposée sous vide par condensation d'un flux d'atomes métalliques neutres ou ionisés. Le dépôt PVD a permis d'élaborer des films denses et de bonne qualité, ce qui constitue une étape importante dans l'histoire de l'utilisation des revêtements [Moo03]. Des films comme TiN, ZrN ou NbN ont pu être obtenus par cette technique. Les couches de TiN se sont révélées les mieux adaptées aux outils de coupe lors du processus d'usinage. Cependant, TiN s'oxyde à assez basse température, ce qui limite son utilisation.

L'ajout d'un troisième élément au film binaire a marqué une nouvelle étape dans l'histoire des revêtements dans les années 80-90. L'oxydation des couches TiN à partir de 500°C représente un gros inconvénient, car les températures peuvent atteindre 700°C pendant le processus d'usinage. Le premier film de nitrure de titane et d'aluminium a été préparé par PVD par W.D. Münz au milieu des années 80 [Mün86]. Il a constaté une amélioration des performances de perçage, ainsi qu'une meilleure résistance à l'oxydation des forêts revêtus d'une couche de (Ti,Al)N. Ensuite d'autres éléments ont été ajoutés pour améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques de la couche de TiN. Ainsi, des revêtements de Ti-C-N, Ti-Zr-N, Ti-Hf-N, Ti-V-N, Ti-Cr-N ou bien Ti-In-N ont été obtenus [Don95, Gul09, Kno90, Pan96, Por90, Ran88]. Les essais tribologiques de la couche de Ti-B-N ont révélé une légère diminution des performances par rapport aux films de TiN ou TiAlN, malgré une grande dureté et une bonne adhérence aux substrats métalliques [Gis94].

L'amélioration des performances en usinage a fortement accru l'utilisation des revêtements à base de (Ti,Al)N pour les outils de coupe. Dans l'espoir de meilleures propriétés, un quatrième élément a été ajouté au film ternaire. L'un des premiers éléments ajoutés a été le vanadium [Mol87], suivi par d'autres éléments comme par exemple Si, B, Cr [Der06, Dur03, Pfe09a]. L'ajout de ces éléments n'a pas toujours été bénéfique, car l'amélioration de certaines propriétés s'est accompagnée par la détérioration d'autres. Ces dernières années, les recherches dans le domaine de l'usure ont mis en évidence l'influence positive sur le coefficient de frottement de l'ajout du V ou du C aux films de (Ti,Al)N [Hua06a, Pfe09b, Zim08].

### **I.1.3 Autres domaines d'application des revêtements à base de TiN**

L'utilisation de ces revêtements n'est pas limitée uniquement aux outils de coupe, car la résistance à l'usure ainsi qu'à la corrosion ou à l'oxydation sont des propriétés qui trouvent des applications dans d'autres domaines : l'instrument dentaire, les implants chirurgicaux, les moules et les matrices de forgeage, les engrenages, les valves ou les éléments décoratifs. Des études récentes ont montré une amélioration de la biocompatibilité des alliages à base de nickel ainsi qu'une diminution de la corrosion des alliages dentaires recouverts par une couche de TiN ou (Ti,Al)N [Chi08, Liu05]. Ces dernières années la couche de (Ti,Al)N a trouvé des applications aussi dans le domaine des cellules à combustible solide ou dans le domaine des absorbeurs solaires [Bar08, Liu08a].

La couleur jaune de la couche de TiN a favorisé, à partir des années 80, son utilisation dans l'industrie de la joaillerie et des montres permettant ainsi de remplacer le placage traditionnel en or [Con99]. La qualité de la surface finale ainsi que la combinaison entre la résistance à l'abrasion et à la corrosion de ces revêtements a conduit à leur utilisation pour les revêtements décoratifs durant ces dernières années. La diversification des couleurs de ces couches est faite par l'addition d'autres éléments dans le film de TiN.

### **I.1.4 Couches nanostructurées et multicouches**

Pour continuer à améliorer les propriétés des revêtements, soumis à différentes contraintes environnementales et pour développer leurs applications courantes, de nouveaux concepts dans la technologie de production des couches ont été proposés : multicouches et couches nanostructurées. Les couches nanostructurées sont formées par des cristallites de 2 à 5 nm entourées par un matériau amorphe d'une épaisseur de 0,3 à 0,5 nm [Moo03]. Les meilleurs candidats pour la phase nanocristalline sont les nitrures de Ti, V, W, (Ti,Al). La phase amorphe peut être constituée par B, Ge, Si [May06, San06, Vep07]. Par opposition aux nanocomposés, un système multicouche est formé de plusieurs couches différentes, déposées les unes après les autres. La première étape dans la réalisation de ce type de multicouches a été l'utilisation du film de TiN en combinaison avec un deuxième film en métal ou en nitrure métallique. Ainsi des multicouches de TiN/Pt [He97], TiN/AlN [Ers05, God99, Kar06, Tho00], TiN/NbN [Zen99], TiN/TaN [Nor99], TiN/CrN [Bar04, Sri07] ou TiN/W [Yao10] ont été obtenues. Ces multicouches présentent de meilleures propriétés de dureté, résistance à

l'usure et à l'oxydation ou un meilleur coefficient de frottement que les couches qui les composent. Le grand nombre d'interfaces qui se forment entre les couches individuelles des multicouches limite la propagation des fissures. Une deuxième étape a été l'utilisation de la couche de TiAlN. Ainsi des multicouches de TiAlN/SiNx [Sak08], TiSiN/TiAlN [Cha07], TiB<sub>2</sub>/TiAlN [Liu08b], TiAlN/VN [Luo05, Zho04] ou TiAlN/CrN [Bar05, Pan07, San04a] ont été obtenues. On peut noter que dans certains cas comme TiN/C [Kup95], TiN/TiC [Zha09] ou TiAlN/Cu [Leu06], l'agencement en multicouches n'apporte aucune amélioration des propriétés.

## I.2 Revêtements de (Ti,Al)N

### I.2.1 Structure de TiN et d'AlN

Les principales caractéristiques cristallographiques de TiN et d'AlN massifs sont présentées dans le tableau I.1 ainsi que certaines de leurs propriétés. Dans la maille cubique de TiN, l'atome de Ti est entouré par 6 atomes d'azote, représentant les premiers voisins, et par 12 autres atomes de Ti, représentant les seconds voisins. Dans la maille hexagonale d'AlN, l'atome d'Al est entouré par 4 atomes N, représentant les premiers voisins, et par 12 atomes d'Al, représentant les seconds voisins.

	TiN	AlN
Structure cristallographique	cubique à faces centrées	hexagonale
Paramètre de maille	$a_c = 4,2417 \text{ \AA}$	$a_h = 3,1114 \text{ \AA}$ $c_h = 4,9792 \text{ \AA}$
Coordination	octaédrique	tétraédrique
Température de fusion (°C)	2950	2250
Température d'oxydation (°C)	550	700
Conductivité thermique (W/(m.°C))	19,2	90
Coefficient de dilatation thermique (mm/K)	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$

Tableau I.1 : Propriétés structurales et physiques des films binaires TiN et AlN.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un matériau réfractaire qui présente une bonne résistance à l'oxydation. En plus, AlN est un bon isolant électrique possédant une grande conductivité thermique. Il est utilisé avec GaN dans l'industrie des semi-conducteurs. L'utilisation d'AlN dans ce domaine explique le grand nombre des travaux effectués sur ses caractéristiques structurales.

### I.2.2 Multicouches TiN/AlN

Dans le cas des multicouches TiN/AlN, comme pour les multicouches en général, il est constaté une amélioration des propriétés (dureté, résistance à l'usure et à l'oxydation) par rapport aux couches qui les composent. Plusieurs études ont été consacrées à la compréhension de ces améliorations en fonction de la période et des épaisseurs des couches de TiN et AlN [Ers05, Set96, Tho00]. Une forte dépendance de la dureté avec l'épaisseur de la couche a été constatée, un maximum de la dureté étant obtenu pour une épaisseur de 2,5 nm de la couche d'AlN [Set96]. De plus, dans une étude sur des super-réseaux TiN/AlN (déposés sur MgO à 650°C), l'analyse par diffraction des rayons X a montré que les couches d'AlN présentent une structure cubique de type NaCl lorsque leur épaisseur est  $\leq 2$  nm [Mad97]. AlN cristallise à température ambiante dans une structure hexagonale de type wurtzite, la structure cubique de type NaCl étant obtenue à haute pression. Ainsi l'augmentation de la dureté pour les multicouches TiN/AlN est attribuée à la présence d'AlN cubique. Une autre étude portant sur des super-réseaux TiN/AlN (déposés sur MgO à 850°C) a montré la stabilisation d'une phase cubique du film AlN pour des couches d'AlN très minces [Ber00].

Des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X de multicouches AlN/TiN, pour lesquels l'épaisseur des couches TiN est constante alors que l'épaisseur des couches d'AlN varie entre 1 et 15 nm, ont donné les résultats suivants [Ers03] :

- pour les couches d'épaisseur d'AlN supérieure ou égale à 3 nm, la structure de la couche d'AlN est hexagonale, comme dans le volume. Cependant, une insertion progressive d'atomes de Ti dans les sites d'Al de la structure hexagonale a été mise en évidence.
- si l'épaisseur d'AlN est inférieure à 3 nm, le spectre d'absorption a pu être modélisé avec une structure cubique de type NaCl, comme pour la couche de TiN, mais avec 30 % des atomes d'Al substitués par des atomes de Ti ; le paramètre de maille estimé à partir des distances interatomiques est proche de celui de la phase cubique AlN stabilisée sous haute pression.

Ces résultats laissent comprendre l'existence d'une transition de phase dans la couche d'AlN lorsque son épaisseur diminue dans les multicouches. En réalité, il ne s'agit pas vraiment d'une réelle transition de phase, mais de la stabilisation d'un composé ternaire ( $Ti_{1-x}Al_x$ )N à l'interface AlN-TiN [Ers03, Ers05]. Ces dernières années, des multicouches de films ternaires avec différentes concentrations en Ti et Al :  $Ti_{39}Al_{61}N/Ti_{56}Al_{44}N$  [Man02] ou

$Ti_{0,7}Al_{0,3}N/Ti_{0,3}Al_{0,7}N$  [Ten09] ont été préparées dans le but d'augmenter la dureté ainsi que le module d'Young des films.

L'amélioration des propriétés mécaniques par la formation d'un composé ternaire justifie une étude plus complète sur le lien entre les propriétés structurales et mécaniques des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

### I.2.3 Films de $Ti_{1-x}Al_xN$

L'évolution de la structure cristallographique pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en Al est représentée dans la figure I.1. Ainsi nous constatons une transition entre la structure cubique à celle hexagonale. La teneur en Al pour laquelle s'opère ce changement de structure varie entre 52% [Wah93] et 70% Al [Raf04, Zho99]. Cela peut s'expliquer en partie par les différentes techniques de dépôts utilisées. La coexistence des deux structures cristallographiques a été observée par diffraction des rayons X pour une teneur en Al d'environ 70% [Shu04a, Zho99].

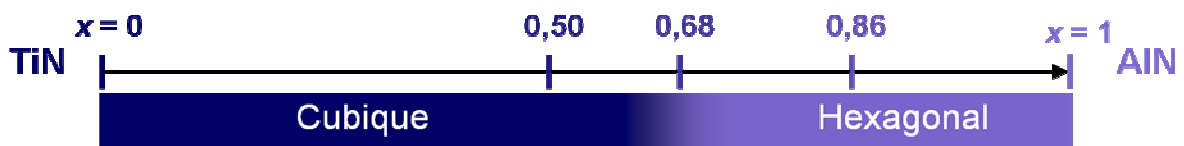


Fig. I.1 : Evolution de la structure cristallographique des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

P.H. Mayrhofer et ses collaborateurs ont observé la décomposition de  $Ti_{0,34}Al_{0,66}N$  en nitrures binaires sous l'effet d'un recuit [May03]. F. Adibi et ses collaborateurs ont observé cette décomposition pour  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  sous l'effet de l'augmentation de la température du dépôt [Adi91]. Les calculs de l'énergie de formation de  $Ti_{1-x}Al_xN$  ont mis en évidence la stabilité de la structure cubique de type NaCl jusqu'à environ 70% Al. Au-delà de cette valeur, la structure hexagonale de type ZnS devient plus stable [Hug03].

L'ajout de l'aluminium favorise une augmentation de la dureté et du module d'Young des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ , mais jusqu'à une certaine teneur en Al, généralement comprise entre 50 et 60 % Al [Hör05, San04b, Shu04a-b, Zho99]. Un ajout trop important d'aluminium par la suite entraîne une dégradation de ces propriétés [Kut05].

En plus des changements structuraux et l'amélioration de la dureté, l'addition d'Al entraîne une meilleure résistance à l'oxydation [Hug00, Kim97, McI89, Zho99].

L'augmentation de la température d'oxydation avec l'addition d'Al est expliquée par la diffusion des ions d'Al à la surface et la formation d' $Al_xTi_yO_z$  [Kim97] ou de  $Ti_{1-x}Al_xN_yO_z$  [Hug00] en plus de l'alumine  $Al_2O_3$ . Ces composés jouent le rôle de barrière contre la diffusion des atomes d'oxygène protégeant ainsi la couche nitrurée des oxydations ultérieures. L'augmentation de la résistance à l'oxydation a amélioré la durée de vie des outils de coupe, par contre, et comme pour la dureté, l'apparition de la phase h-AlN semble responsable de la dégradation accélérée des revêtements d'outils [Hör05].

En dehors de la méthode de dépôt utilisée pour l'obtention des revêtements, les conditions de dépôt (la température du substrat, la pression partielle d'azote, la tension appliquée au substrat (bias), la puissance appliquée à la cathode, l'existence d'une couche tampon) influencent la composition, la microstructure, la morphologie ainsi que les propriétés des couches. Parmi les nombreux facteurs qui influencent la croissance des revêtements, la pression partielle du gaz, la puissance appliquée à la cathode, la température et la tension bias appliquées au substrat sont les paramètres les plus importants influençant la composition, la microstructure et la morphologie des revêtements [Com96, Wuh02a, Wuh02b, Pal03]. Les paramètres du dépôt, qui jouent un rôle important dans la microstructure des films, influencent les propriétés mécaniques de ceux-ci [Pan98, San05 Vaz03]. Parmi les plus importants paramètres on peut mentionner la tension appliquée à la cathode, la tension bias et le rapport N/Ti.

Le choix des conditions optimales du dépôt par pulvérisation permet l'obtention de films avec une structure densifiée [Che09, Wuh02b], avec des grains fins et une surface lisse [Wuh02b]. Cela améliore leurs propriétés et les recommande pour les applications nécessitant un revêtement protecteur et résistant à l'usure.



### **I.3 Conclusion**

Ce court historique sur l'évolution des revêtements à base de nitrure de titane et d'aluminium met en évidence la complexité d'un tel système. Malgré cette complexité, les revêtements présentent un grand intérêt pour des applications dans différents domaines. Les propriétés et les performances de ces revêtements dépendent de la structure atomique, de la composition, de la microstructure, de l'orientation préférentielle des domaines cristallins et des défauts. C'est la raison pour laquelle une étude approfondie sur la structure cristallographique, la microstructure et l'endommagement de films  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) fait l'objet de ce travail.

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



L'utilisation des revêtements  $Ti_{1-x}Al_xN$  dans différents domaines d'application nécessite une bonne connaissance de leurs propriétés structurales et de leur comportement mécanique. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD), utilisé comme technique de dépôt pour nos couches, est présenté dans ce chapitre. Ensuite, les divers moyens expérimentaux utilisés sont décrits :

- pour la caractérisation structurale et microstructurale des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  :
  - la diffraction des rayons X ;
  - la spectroscopie d'absorption des rayons X ;
  - la microscopie électronique en transmission ;
  - la microscopie électronique à balayage en transmission ;
- pour endommager les couches :
  - l'indentation instrumentée.

Un accent particulier est mis sur la présentation détaillée de la diffraction des rayons X (notamment les différentes géométries utilisées) et sur la microscopie électronique en transmission. Les informations recueillies à partir de la microscopie, ont permis d'établir la microstructure des films et d'analyser son influence sur l'endommagement. Ainsi une grande partie de mes travaux a consisté à faire les expériences (diffraction des rayons X, préparation des échantillons par amincissement mécanique et acquisition des images pour la microscopie) et le traitement des données obtenues par les deux techniques d'analyse. J'ai participé aux essais d'indentation instrumentée et aux campagnes de spectroscopie d'absorption des rayons X.

## II.1 Dépôt des films

### II.1.1 Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur

L'obtention d'un film par PVD, c'est à dire le dépôt sous vide d'un film par condensation à partir d'un flux d'atomes métalliques neutres ou ionisés, peut se faire par plusieurs procédés :

- procédés thermiques (faisceau d'électrons, laser, épitaxie par jet moléculaire) où le matériau à déposer est évaporé ou sublimé sous vide en le chauffant à haute température ;
- procédés de pulvérisation (diode en courant continu ou haute fréquence, triode en courant continu ou haute fréquence) qui est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau lors de son bombardement par un flux de particules énergétiques.

Ces deux procédés diffèrent par le type de production des espèces métalliques et par les conditions utilisées pendant le processus du dépôt par plasma [Pal03]. La transition du composant métallique de la phase solide à celle de vapeur peut se produire par [Bil05]:

- effet thermique quand on parle de **l'évaporation** ;
- effet mécanique quand il s'agit de la **pulvérisation**.

Les deux techniques permettent l'évaporation des métaux avec des points de fusion différents comme par exemple dans le cas de Ti (1668°C) et Al (660°C) d'une cible Ti-Al [Bil05, Pal03]. La pulvérisation semble être la plus appropriée dans le cas de dépôts de revêtements multicomposés car la transformation du composant initial en phase gazeuse n'implique pas le passage par une phase liquide intermédiaire.

La méthode par pulvérisation est limitée par le faible taux d'ionisation du plasma. Pour résoudre ce problème, de nouveaux concepts ont été proposés pour augmenter le bombardement ionique : des processus duplex et hybrides. Le processus duplex [Bat02, Sta93] suppose la combinaison d'une nitruration plasma avec le dépôt PVD, destiné à améliorer l'adhésion du film au substrat. Le processus hybride [Yu08] suppose l'utilisation de deux ou plusieurs procédés de dépôt PVD afin d'obtenir des couches dures, adhérentes et denses. La pulvérisation pulsée à haute fréquence proposée par Kouznetsov et al. [Kou99] est

employée depuis ces dernières années [Ala09, Bar09, Boh06] pour augmenter l'ionisation du plasma.

### II.1.2 Elaboration des couches $Ti_{1-x}Al_xN$

La synthèse des revêtements céramiques peut être réalisée soit par pulvérisation d'une cible du composé céramique concerné soit par pulvérisation d'une cible métallique en présence d'un gaz réactif (ex :  $N_2$ ,  $O_2$ ) [Bil05]. Les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  qui font l'objet de cette étude, ont été obtenus par pulvérisation en atmosphère réactive d'azote. Les échantillons ont été préparés par le Dr. C. Rousselot au Laboratoire FEMTO-ST (UMR CNRS 6174). Il s'agit de :

- couches fines déposées sur Si (100) en vue de mesure de spectroscopie d'absorption des rayons X ;
- couches plus épaisses :
  - déposées sur Si(100) pour la caractérisation structurale ;
  - déposées sur acier rapide pour les tests mécaniques.

Les étapes du dépôt d'un film sont :

- formation des ions lors de l'introduction d'un mélange Ar +  $N_2$  pendant l'application d'une charge entre la cathode (cible) et l'anode (substrat) ;
- interaction entre les ions  $Ar^+$  et la surface de la cible → espèces métalliques ;
- réactions des espèces métalliques avec l'azote → nitrures métalliques ;
- transport et dépôt des nitrures à la surface du substrat.

Plus de détails sur le dépôt des films minces par PVD (mécanisme de dépôt, dispositif d'alimentation de la cible ainsi que sur les différents types de cibles utilisées) sont donnés dans l'Annexe I.

#### II.1.2.1 Préparation des substrats

Les substrats en acier ont été découpés dans un barreau de 10 mm d'épaisseur en acier rapide M2. Les dimensions des substrats sont :  $20 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ . La composition de l'acier correspond à celle de l'acier fortement allié X90WMoCrV6.5.4.2, utilisé particulièrement

pour la fabrication d'outils (forêts, broches, fraises, etc.). Cette nuance d'acier constitue un excellent substrat pour les films durs fabriqués par PVD.

Après la découpe en vue de conférer à l'acier une dureté plus élevée, les substrats ont subi un traitement thermique composé de plusieurs étapes [Arn07] :

- chauffage (vitesse de montée en température :  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ ) jusqu'à  $1150^{\circ}\text{C}$  ;
- maintien à la température d'austénisation : palier de 10 mn (de façon à ce que la température de l'échantillon soit uniforme) ;
- refroidissement continu et naturel par trempe à l'air ;
- chauffage (vitesse de montée en température  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{mn}^{-1}$ ) jusqu'à  $530^{\circ}\text{C}$  ;
- maintien à  $530^{\circ}\text{C}$  pendant 1h15mn ;
- refroidissement continu et naturel par trempe à l'air.

Après le traitement thermique, les substrats sont rectifiés et polis avec du papier SiC à l'eau et sur feutre à suspension diamantée de quelques  $\mu\text{m}$ . La coupe et la rectification ont été faites au département Génie Mécanique et Productique ; le traitement thermique et le polissage au département Sciences et Génie des Matériaux de l'IUT de Mulhouse.

Un wafer Si(100) de  $300\ \mu\text{m}$  d'épaisseur a été utilisé pour les dépôts sur silicium, les dimensions de ces substrats sont de  $10\times 10\ \text{mm}^2$  ou  $20\times 10\ \text{mm}^2$ .

### II.1.2.2 Dépôt des films $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$

Les deux séries des films (fins et épaisses) ont été déposées à l'aide d'un appareillage de dépôt Alliance Concept AC450 (enceinte d'environ 70 L), présenté dans la figure II.1. Le vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}\ \text{Pa}$  est obtenu à l'aide d'un système de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbomoléculaire.

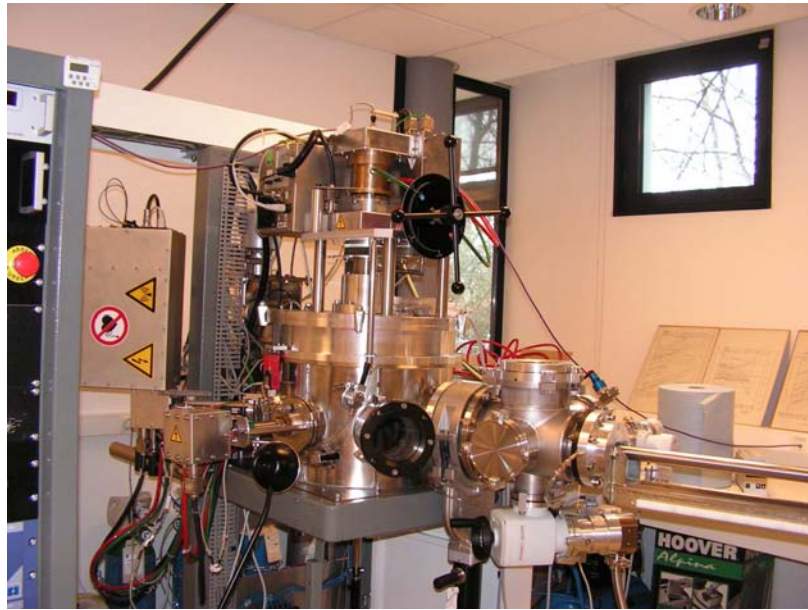


Fig. II.1 : Enceinte de dépôt Alliance Concept AC450.

Pour le dépôt des films de  $Ti_{1-x}Al_xN$ , une cible compartimentée en 12 parties égales a été utilisée, le diamètre de la cible est de 200 mm [Rau02, Pet08]. Pour le titane métallique (pur à 99,6%) ainsi que pour l'aluminium (pur à 99,9%) 12 quartiers ont été découpés à partir du métal massif. Ces quartiers permettent un ajustement facile de la teneur en Al par un changement du rapport de surface  $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$ . La distance entre la cible et le substrat est de 60 mm pour les deux enceintes. La figure II.2 présente schématiquement la disposition des quartiers pour l'obtention des films. L'utilisation d'une cible en quartier facilite l'ajustement de la composition du revêtement à déposer et stabilise la composition durant le processus de dépôt. Plus de détails sur les types des cibles utilisées dans les dépôts PVD sont présentés dans l'Annexe I.

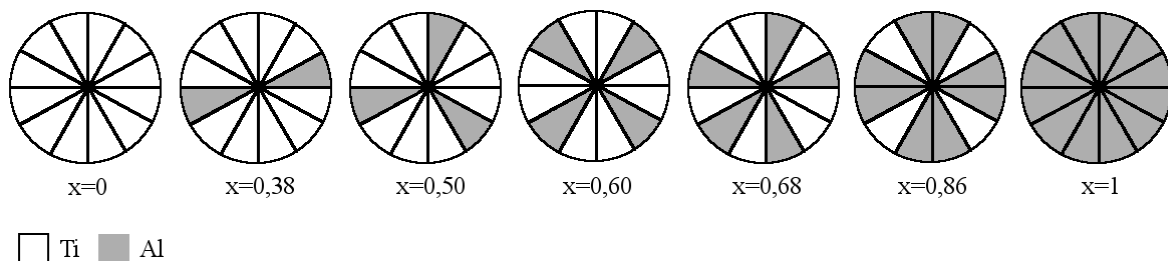


Fig. II.2 : Partition des cibles utilisées pour les dépôts des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

La teneur  $x$  en Al des revêtements  $Ti_{1-x}Al_xN$  est fonction du rapport  $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$  de la cible et des rendements de pulvérisation  $Y_{Al}$  et  $Y_{Ti}$ , qui représentent le nombre d'atomes



éjectés par particule incidente [Rau02]. Ces rendements dépendent de la nature du matériau et de la nature et de l'énergie des ions incidents. Pour l'obtention de nos échantillons dont la pulvérisation se fait en mode nitruré, il est préférable d'utiliser les rendements de pulvérisation d'AlN et TiN. Comme l'évaluation de ces rendements est difficile, en première approche, ils sont considérés en fonction des taux de dépositions des films Al et AlN ou Ti et TiN obtenus dans les mêmes conditions de pulvérisation et des rendements  $Y_{Al}$  et  $Y_{Ti}$  [Rau02].

Le tableau II.1 présente les caractéristiques des cibles et le pourcentage d'Al pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Composition	Quartiers de Ti	Quartiers d'Al	$S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$	x (%at Al)
TiN	12	0	0	0
$Ti_{0,62}Al_{0,38}N$	10	2	0,17	0,38
$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	9	3	0,25	0,50
$Ti_{0,40}Al_{0,60}N$	8	4	0,33	0,60
$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	7	5	0,42	0,68
$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	4	8	0,67	0,86
AlN	0	12	1	1

Tableau II.1 : Nombre de quartiers métalliques, rapport de surfaces  $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$  pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Les conditions de dépôt (température ambiante, polarisation du substrat de -6 V) ont été choisies avant le début de mes travaux de recherche, en vue d'obtenir des couches denses et peu contraintes sur tout le domaine de composition. La puissance appliquée sur la cible par le générateur radiofréquence (RF 13,56 MHz) est de 80 W. Les débits de l'argon et de l'azote sont contrôlés avec un débitmètre massique Brooks, la pression totale pendant le processus de pulvérisation est maintenue constante à 0,65 Pa. La pression de travail de l'argon est maintenue constante à 0,55 Pa avec une vitesse de pompage constante de  $S = 10 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ . La pression partielle de l'azote est fixée à 0,1 Pa pour obtenir des films stœchiométriques en azote.

Le temps de dépôt est ajusté en fonction de l'épaisseur des films. Pour ce travail, des films fins de 0,3 – 0,5  $\mu\text{m}$  ont été réalisés sur Si(100) et des films épais ( $\sim 1,8 \mu\text{m}$ ) ont été déposés simultanément sur Si(100) et acier M2. Pour améliorer l'adhérence des films au substrat, des sous-couches métalliques de composition  $Ti_{1-x}Al_x$ , de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur, ont été déposées. Cette opération n'a été réalisée que pour les couches épaisses. Une sous-couche en Ti, déposée à l'interface TiN/substrat, augmente

l'adhésion et la résistance à la corrosion de la couche [Ger08, Hua07] et n'affecte pas la texture du film déposé par pulvérisation [Hua06b, Shi97].

Plusieurs séries de couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  avec des épaisseurs différentes ont été préparées durant ces dernières années. Les valeurs d'épaisseur pour les couches fines et épaisses, utilisées dans ce travail, ont été enregistrées par profilométrie par le Dr. C. Rousselot et sont présentées dans le tableau II.2.

Composition		Epaisseur (nm)	Temps de dépôt (mn)	Vitesse de dépôt (nm/h)
TiN	fin	210	40	318
	épais	1297	360	216
$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	fin	245	45	327
	épais	1960	345	341
$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	fin	320	45	427
	épais	1845	215	515
$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	fin	270	33	491
	épais	1890	199	570
AlN	fin	510	30	1020
	épais	1758	124	851

Tableau II.2 : Dépôt des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  : épaisseur, temps et vitesse de dépôt.

Après un nettoyage à l'acétone et à l'alcool, les substrats sont soumis à un bombardement ionique dans une atmosphère pure d'argon avec une tension de polarisation négative de 220 V pendant 40 mn. Ce bombardement ionique est effectué pour éliminer les molécules adsorbées à la surface des substrats pendant l'exposition à l'air. La même procédure de nettoyage par bombardement ionique est appliquée à la cible, pendant ce processus le substrat est protégé par un écran cache. Un refroidissement à l'eau est utilisé pour maintenir constante la température du porte-substrat à  $T_S = 25^\circ C$ .

Pendant le dépôt, le porte-substrat est connecté à un générateur RF supplémentaire (13,56 MHz) et une puissance de 1 W lui est appliquée entraînant l'apparition d'une tension de polarisation de -6 V. A la surface du substrat arrivent des molécules de nitrure métallique qui forment le revêtement et des ions d'argon avec une faible énergie. Dans ces conditions les ions  $Ar^+$  provoquent la désorption des impuretés adsorbées à la surface ou piégées dans l'épaisseur du film [Tho01]. La faible énergie de bombardement favorise la croissance des films de nitrure avec une orientation préférentielle et avec de faibles contraintes internes. Les contraintes internes restent faibles avec l'augmentation de l'épaisseur ce qui permet la comparaison des films de différentes épaisseurs.

## II.2 Caractérisation mécanique par micro-indentation

### II.2.1. L'indentation

Le revêtement étant par définition un matériau déposé sur une surface pour la couvrir, la mesure de la dureté est utilisée pour évaluer une de ses propriétés mécaniques. L'essai de dureté consiste à appliquer un effort croissant sur un indenteur qui laisse une empreinte dont les dimensions sont mesurées. La valeur de la dureté représente le rapport entre la force normale maximale  $F_n$  appliquée et la surface projetée de l'empreinte [Fra05, Mac07]. Cette valeur dépend de la géométrie de l'indenteur, de la structure cristallographique et de la microstructure du matériau ce qui permet à cet essai de traduire une réponse spécifique composée de différentes contributions. Ainsi la dureté peut être définie comme étant la mesure de la résistance d'un matériau à la pénétration.

Le développement des couches minces, pour lesquelles la mesure de dureté nécessite l'application de forces plus faibles que dans le cas d'un massif (à cause des faibles épaisseurs), a conduit à l'apparition des essais de pénétration instrumentée de manière à s'affranchir de la mesure optique de l'empreinte rémanente. Dans un essai d'indentation instrumentée, le contrôle continu de l'application de la charge ainsi que de la profondeur de pénétration de l'indenteur permet les calculs de la dureté et du module d'élasticité [Fra05]. En plus de l'empreinte qui peut être observée dans le cas d'un essai d'indentation traditionnel, l'indentation instrumentée permet l'enregistrement de la courbe effort  $F$  - pénétration  $h$  utilisée pour le calcul des grandeurs mécaniques ci-dessus.

En fonction de la charge utilisée, on peut distinguer trois techniques : la macro-, la micro- et la nano-indentation. La gamme d'effort pour la macro-indentation est supérieure à quelques dizaines de newtons, pour la micro-indentation l'effort appliqué est compris entre 0,1 et une dizaine de newtons et pour la nano-indentation la charge est inférieure à 1 N.

Les pointes le plus souvent utilisées pour l'essai d'indentation instrumentée sont la pointe Vickers (pyramide à base carrée), la pointe Berkovich (pyramide à base triangulaire) et la pointe sphérique. Les pointes d'indentation sont fabriquées à partir de matériaux très durs, généralement du diamant, un schéma de ces indenteurs est présenté dans la figure II.3. Le pénétrateur Berkovich est conçu pour avoir la même aire de surface de contact que le pénétrateur Vickers pour toute profondeur de pénétration.

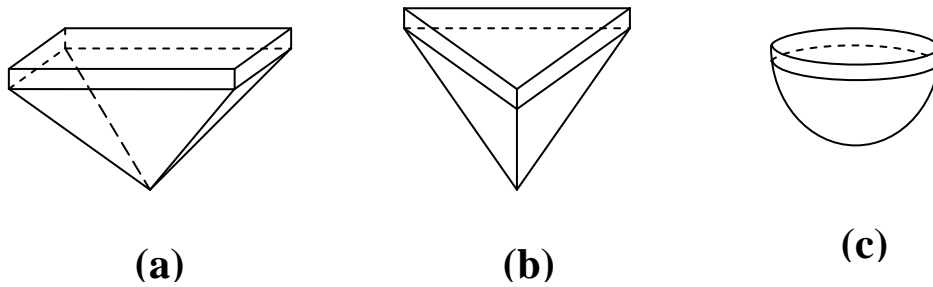


Fig. II.3 : Schéma des indenteurs utilisés dans l'indentation : (a) indenteur Vickers ; (b) indenteur Berkovich ; (c) indenteur sphérique.

### II.2.2 Exploitation des courbes effort – pénétration

L'évolution de la surface d'un matériau soumis à un test d'indentation ainsi que la courbe charge-décharge sont présentées dans la figure II.4. L'augmentation de la charge appliquée entraîne la pénétration de l'indenteur dans le matériau qui subit des déformations. Le retour du matériau vers l'état initial pendant la décharge de l'indenteur se réalise principalement par des processus de déformation élastique.

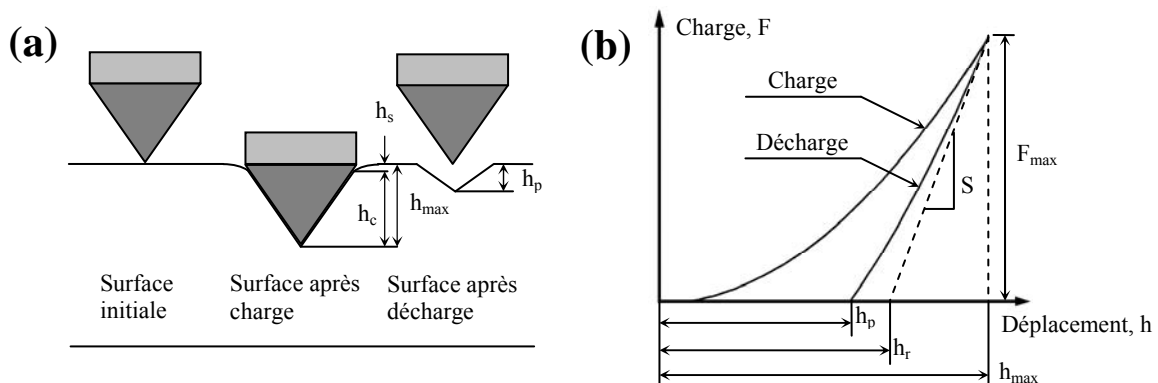


Fig. II.4 : Représentation schématique : (a) des étapes charge – décharge lors d'un essai indentation ; (b) d'une courbe effort – pénétration.

L'addition du déplacement de la surface au périmètre du contact  $h_s$  à la profondeur de contact  $h_c$  représente la profondeur de pénétration  $h_{max}$  obtenue pour une force  $F$  appliquée :  $h_{max} = h_s + h_c$ . La profondeur de l'empreinte restant à la surface du revêtement après décharge est représentée par la profondeur résiduelle  $h_p$  [Mac07].

L'enregistrement de la charge normale  $F$  en fonction du déplacement  $h$  de la pointe traduit une réponse globale du matériau. L'analyse de la courbe de décharge permet de remonter à des paramètres comme la surface de contact projetée  $A_p$ , la dureté  $H_{IT}$ , le module

d'Young  $E$  ou la rigidité du contact  $S$ . Parmi un grand nombre de modèles développés pour l'analyse des données provenant d'un essai d'indentation instrumentée, le plus utilisé pour nos matériaux [Fra05] est celui d'Oliver et Pharr.

Dans ces modèles, la pente de la droite au sommet de la courbe de décharge représente la rigidité  $S$  qui dépend de la rigidité de l'appareil et de celle du couple échantillon-pointe. L'intersection de la tangente à la courbe de décharge à  $F_{max}$  avec l'axe de profondeur de pénétration est désignée par  $h_r$ .

La dureté est définie par le rapport entre la force maximale appliquée  $F_{max}$  et l'aire de la surface de contact projetée sur la surface du spécimen  $A_p$  à une distance  $h_c$  de la pointe :

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad \text{avec} \quad A_p = f(h_c) \quad (\text{Eq. II.1})$$

Il est montré que pour un indenteur Vickers  $A_p = 24,50 \cdot h_c^2$  et la profondeur  $h_c$  peut être calculée par la formule :  $h_c = h_{max} - \varepsilon (h_{max} - h_r)$ ,  $\varepsilon = 3/4$  pour les pénétrateurs pyramidaux [Fra05].

Le module d'Young ou module d'élasticité  $E_{IT}$  est calculé à partir de la pente de la tangente au sommet de la courbe de décharge.

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}} \quad (\text{Eq. II.2})$$

où : –  $E_i$  est le module d'élasticité de l'indenteur (pour le diamant : 1141 GPa) ;

–  $\nu_i$  est le coefficient de Poisson de l'indenteur (pour le diamant : 0,07) ;

–  $\nu_s$  est le coefficient de Poisson du matériau étudié ;

–  $E_r$  est le module d'Young réduit prenant en compte la rigidité du couple indenteur-échantillon ; il est défini par :  $E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}}$ , où  $\beta$  est une constante qui dépend

de la géométrie de l'indenteur (1,012 pour l'indenteur Vickers) [Mac07].

Les grandeurs mécaniques mesurées, dans le cas des couches minces peuvent être influencées par la réponse du substrat au cours de l'essai. Pour s'affranchir de l'influence du substrat sur ces grandeurs il faut que l'épaisseur de la couche étudiée soit 10 fois plus grande que la profondeur maximale  $h_{max}$  [ISO14577].

### II.2.3 Conditions expérimentales des essais

Les tests de micro-indentation sur les couches épaisses de  $Ti_{1-x}Al_xN$  déposées sur un substrat en acier ont été réalisés à l'aide d'un micro-indenteur Micro-Combi-Tester CSM dont le laboratoire est équipé.

L'appareil est formé de trois parties principales :

- une tête d'indentation équipée d'un indenteur Vickers : l'indenteur est monté sur une colonne suspendue par des ressorts flexibles de faible raideur. Une photo ainsi qu'un schéma de l'appareil sont montrés dans la figure II.5. La force appliquée est générée par un électro-aimant, le courant électrique traverse la bobine mobile et sous l'action du champ magnétique intense de l'entrefer déplace le support de la pointe. La plage des forces qui peuvent être appliquées est comprise entre 0,03 et 30 N avec une résolution de 300  $\mu N$ . Le contrôle du déplacement de l'indenteur se fait à l'aide d'un capteur de déplacement linéaire avec une résolution de 0,3 nm. La particularité de l'appareil d'indentation utilisé dans cette étude est la fourche de référence qui entoure l'indenteur et fournit une référence constante sur la profondeur de pénétration du matériau (figure II.5 (b)).
- un système d'observation optique par caméra CCD (x5, x20, x50, x100) permettant l'observation des empreintes après essais. Ce système permet également de choisir la zone où l'indenteur viendra pénétrer la surface.
- une table sur coussin d'air équipée d'un contrôle des déplacements en x et y (figure 5 (a)) avec une résolution de 0,25  $\mu m$ .

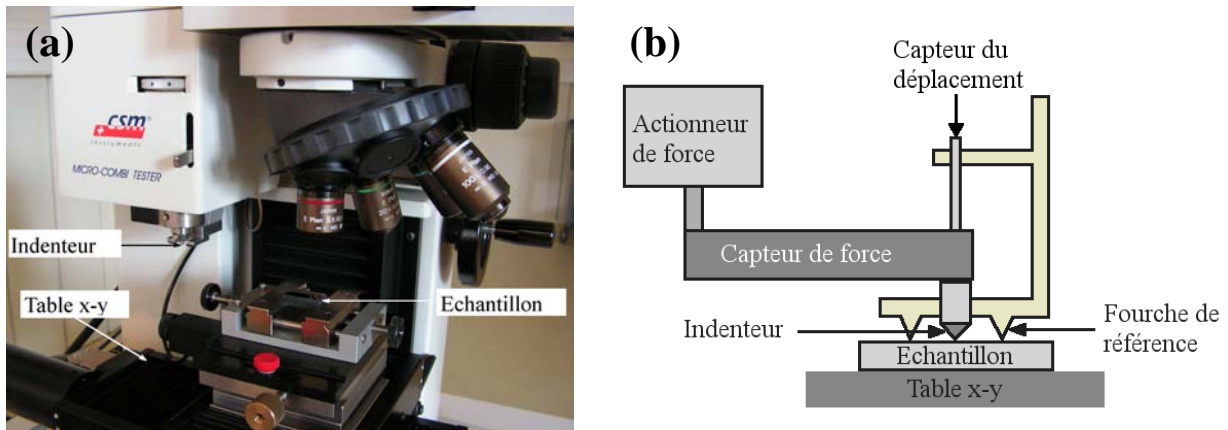


Fig. II.5 : (a) Image du micro-indenteur Micro-Combi-Tester – CSM ; (b) Schéma du système d'indentation instrumentée.

Les analyses structurales par microscopie électronique et par spectroscopie d'absorption des rayons X des couches indentées ont déterminé les charges à utiliser : 0,5 et 3 N. La taille des empreintes d'indentation obtenues à une charge de 0,5 N a été suffisante pour les caractérisations par microscopie. Pour les analyses de spectroscopie d'absorption X, la taille du microfaisceau et la difficulté de localisation de l'empreinte ont conduit à utiliser des empreintes obtenues après chargement à 3 N (cf. Ch.II.4.2.2).

Les conditions d'un essai d'indentation sont :

- échantillonnage : 10 Hz ;
- vitesse de charge et de décharge : 1 N/mn pour un chargement à 0,5 N et 6 N/mn pour un chargement à 3 N (un profil de chargement est présenté dans la figure II.6) ;
- durée du palier : 15 s.

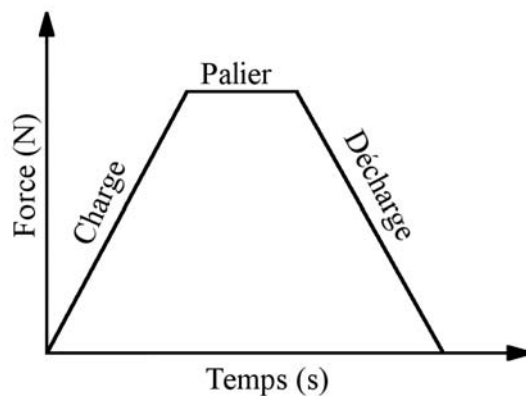


Fig. II.6 : Profil de chargement.

L'enregistrement de la force et de la pénétration en fonction du temps  $F(t)$  et  $h(t)$  est présenté dans la figure II.7 (a). La courbe effort – pénétration  $F(h)$  (figure II.7 (b)) est construite à partir de ces courbes.

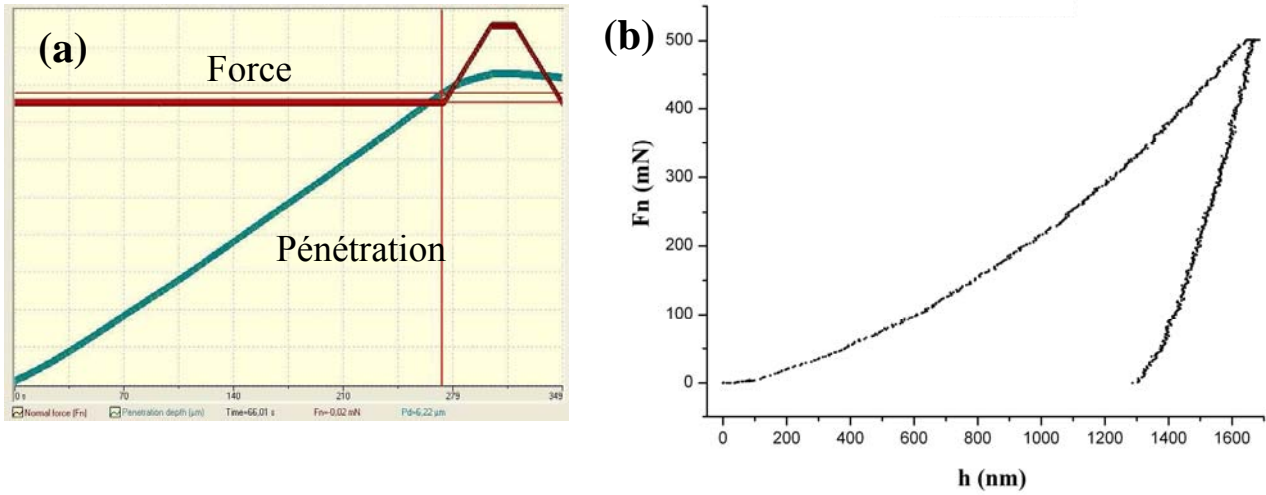


Fig. II.7 : (a) Courbes effort – temps et pénétration – temps ; (b) courbe effort – pénétration de la couche de TiN pour une force maximale de 0,5 N.



## II.3 Diffraction des rayons X

Si on soumet un atome à un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'atome peuvent diffuser élastiquement tout ou une partie du rayonnement, à la fréquence du rayonnement incident. La diffusion du rayonnement des électrons d'un atome conduit à des ondes d'amplitudes faibles, par contre la diffusion d'un ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes cohérentes diffusées par chaque atome [Bro96, Kit72]. L'angle sous lequel une onde est diffractée par un cristal dépend de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation.

Le diffractomètre PANalytical's X'Pert PRO de l'Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée de IS2M à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse a été utilisé pour les expériences de diffraction des rayons X de cette étude, avec l'assistance du Dr. M. Soulard.

### II.3.1 Conditions de diffraction pour les réseaux direct et réciproque

#### II.3.1.1 Loi de Bragg – réseau direct

Soit une famille de plans  $\{hkl\}$  d'un cristal, caractérisée par une distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , la diffraction se réalise si la différence de marche  $\Delta$  (équation II.3 et II.4) entre deux plans est égale à un multiple de la longueur d'onde  $\lambda$  (figure II.8).

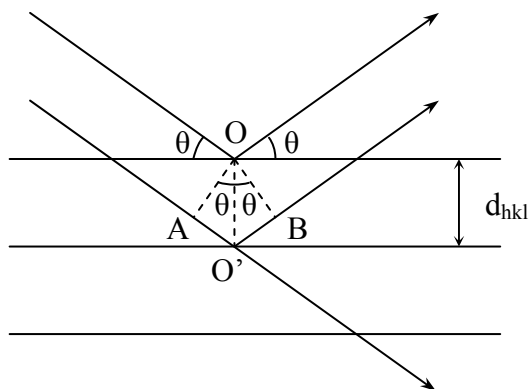


Fig. II.8 : Théorie de la diffraction.

$$\Delta = AO' + O'B = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Eq. II.3})$$

où  $\theta$  : l'angle de diffraction ;

$d_{hkl}$  : distance interréticulaire entre les plans de la famille  $\{hkl\}$ .

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Eq. II.4})$$

Cette relation représente la loi de Bragg, où  $n$  est l'ordre de diffraction ( $n \in N$ ) et  $h, k, l$  représente les indices de Miller (nombre premiers entre eux).

La longueur d'onde pour laquelle se produit la réflexion de Bragg est  $\lambda \leq 2d_{hkl}$ , ainsi elle doit être du même ordre de grandeur que les valeurs des distances interréticulaires [Gui06, Kit72].

### II.3.1.2 Sphère d'Ewald – réseau réciproque

Le cristal est obtenu par la répétition de la maille élémentaire selon les trois vecteurs fondamentaux qui la définissent ( $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ). Les nœuds du réseau cristallin sont donnés par le vecteur :

$$\vec{r} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (\text{Eq. II.5})$$

avec  $u, v, w$  entiers.

La construction d'Ewald permet de schématiser la condition de diffraction dans le réseau réciproque d'un cristal dans le cas de la DRX et de la microscopie électronique en transmission (figure II.9). En effet, le vecteur d'onde diffracté  $\vec{k}$  s'exprime en fonction du vecteur d'onde incident  $\vec{k}_0$  et des vecteurs fondamentaux  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  en introduisant les vecteurs du réseau réciproque  $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ , définis comme dans l'Annexe V :

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0 = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Sachant que :

$$\begin{array}{lll} \vec{A} \cdot \vec{a} = 1 & \vec{B} \cdot \vec{a} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{b} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} = 1 & \vec{C} \cdot \vec{b} = 0 \\ \vec{A} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{B} \cdot \vec{c} = 0 & \vec{C} \cdot \vec{c} = 1 \end{array} \quad (\text{Eq. II.7})$$

$$\vec{K} \cdot \vec{r} = (h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}) \cdot (u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}) = hu + kv + lw = m \quad (\text{Eq. II.8})$$

$m$  entier.

La condition de diffraction est :

$$\vec{k} = \vec{K} + \vec{k}_0 \quad (\text{Eq. II.9})$$

$$\|\vec{k}\|^2 = (\vec{K} + \vec{k}_0)^2 = \|\vec{K}\|^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{k}_0 + \|\vec{k}_0\|^2 \quad (\text{Eq. II.10})$$

Si le détecteur est suffisamment éloigné du centre diffractant,  $\|\vec{k}\| = \|\vec{k}_0\| = \frac{1}{\lambda}$  :

$$\|\vec{K}\|^2 + 2\vec{K} \cdot \vec{k}_0 = 0 \quad (\text{Eq. II.11})$$

Le vecteur  $\vec{k}_0$  est parallèle au faisceau incident de rayons X (figure II.9), son extrémité est située sur un nœud du réseau réciproque. On trace une sphère de rayon  $\|\vec{k}_0\| = \frac{1}{\lambda}$  dont le centre O est l'origine de  $\vec{k}_0$ . On obtient un rayonnement diffracté si la sphère intersecte un autre nœud du réseau réciproque [Ebe89, Gui06].

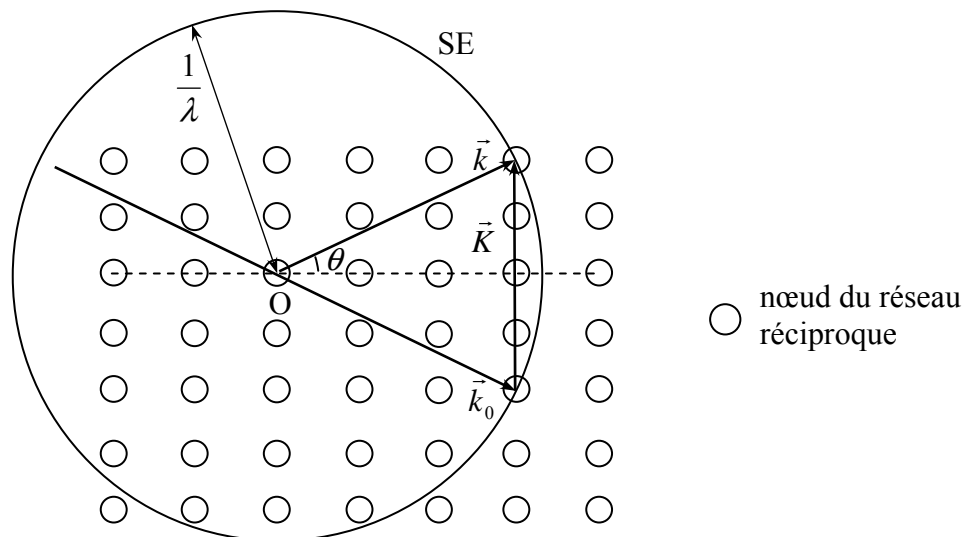


Fig. II.9 : Sphère d'Ewald.

Pour qu'il y ait diffraction du nième ordre sur une famille de plans  $\{hkl\}$ , il faut que le nième nœud de la rangée  $[hkl]^*$  du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald, le rayon diffracté correspondant passe alors par ce nœud.

Les conditions de diffraction dans le cas d'un faisceau d'électrons sont semblables à celles des rayons X. Pour une longueur d'onde très petite, rencontrée dans la microscopie électronique en transmission, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand par rapport aux distances entre les plans réticulaires. Le diagramme de diffraction observé représente une section plane du réseau réciproque, ce qui nous permet d'associer la sphère avec son plan tangent.

### II.3.2 Géométries utilisées

#### II.3.2.1 Diffraction en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$ ( $\omega = \theta$ )

Le faisceau divergent généré par un tube de rayons X est focalisé sur l'échantillon. S'il existe des plans réticulaires espacés d'une distance qui correspond à l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et l'échantillon, le rayon diffracté converge en un point F situé sur le cercle de focalisation. De plus la configuration Bragg-Brentano suppose aussi que la distance échantillon-détecteur est constante quel que soit l'angle  $\theta$  ce qui implique que le diamètre du cercle de focalisation, qui est tangent à l'échantillon et qui passe par le point S, soit différent pour chaque  $\theta$  comme le montre la figure II.10 [Gui06, Klu74].

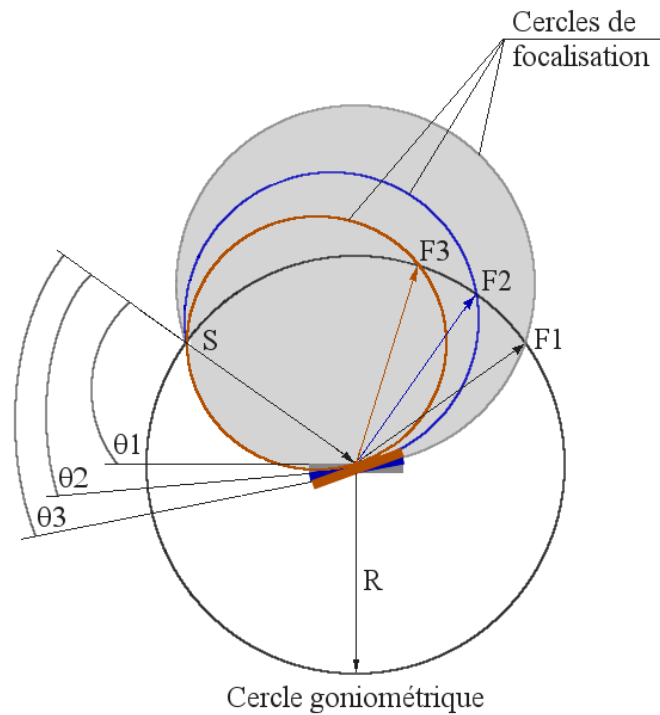


Fig. II.10 : Principe de la diffraction Bragg-Brentano [Gui06].

Pour satisfaire le principe de la diffraction Bragg-Brentano, l'échantillon tourne sur lui-même avec une vitesse  $\dot{\theta}$  tandis que le détecteur se déplace avec une vitesse  $2\dot{\theta}$  sur un cercle centré sur l'échantillon. Le schéma d'un montage Bragg-Brentano est présenté dans la figure II.11. Des informations supplémentaires sur les composants d'un diffractomètre sont présentées dans l'Annexe II.

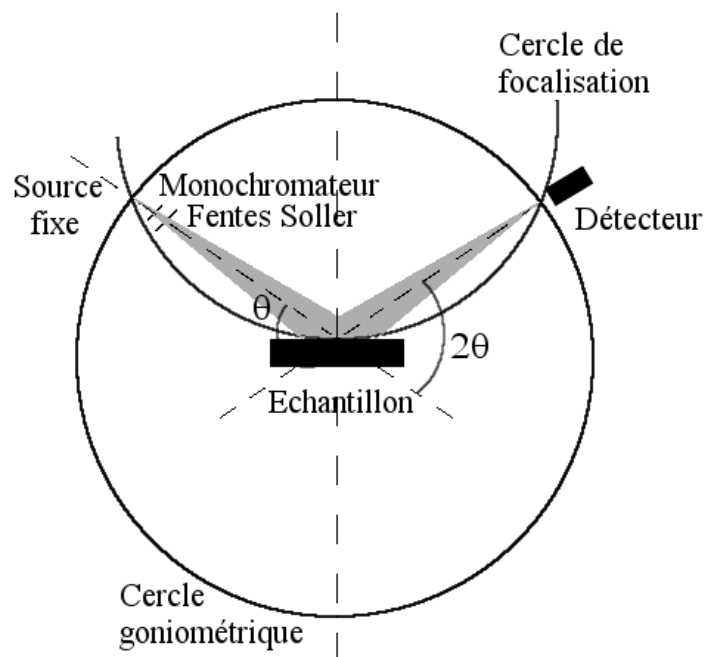


Fig. II.11 : Schéma d'un diffractomètre Bragg-Brentano [Gui06].

La caractéristique de cette géométrie est représentée par l'égalité entre l'angle incident (angle formé par le faisceau incident avec la surface de l'échantillon) et l'angle émergent (angle formé par le faisceau divergent et la surface de l'échantillon), permettant l'observation de l'empilement des plans atomiques suivant l'axe de croissance.

Le tube à rayons X, utilisé pour cette étude, est une source de cuivre équipée d'un monochromateur afin de ne garder que l'émission de la raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ). Un détecteur RTMS (Real Time Multiple Strip) de type X'Ceerator mesure l'intensité du faisceau diffracté sur une plage angulaire centrée sur  $2\theta$ . Le détecteur des rayons X est utilisé pour compter le nombre de photons provenant de l'échantillon après diffraction à une certaine position  $2\theta$  du goniomètre. La technologie RTMS permet la détection directe des rayons X diffractés avec un temps d'acquisition rapide diminuant le temps d'enregistrement. Ceci est possible grâce au détecteur qui comptabilise l'intensité des faisceaux diffractés en plusieurs positions  $2\theta$  en même temps.

L'enregistrement des diagrammes de diffraction a été effectué à température ambiante en continu sur une plage angulaire comprise entre  $30$  et  $70^\circ$  avec un pas de  $0,017^\circ$ . La tension appliquée entre le filament et l'anode du tube de rayons X était de  $45 \text{ kV}$  et le courant de  $35 \text{ mA}$ .

Des fentes de divergence de  $1^\circ$  ainsi qu'un masque de  $2^\circ$  et des fentes de Soller de  $0,02$  rad ont été utilisées pour le faisceau incident. Pour le faisceau diffracté seulement des fentes de Soller de  $0,02$  rad ont été introduites.

### II.3.2.2 Diffraction en géométrie asymétrique $\omega - 2\theta$

Un faisceau de rayons X parallèle est mieux adapté pour l'étude d'échantillons polycristallins. Les sources conventionnelles fournissent un faisceau divergent, la transformation d'un faisceau divergent en un faisceau parallèle monochromatique se réalise par l'introduction entre la source et l'échantillon d'un monochromateur hybride. Ce monochromateur est composé d'un miroir parabolique qui a le rôle de transformer le faisceau divergent en un faisceau parallèle et d'un cristal channel-cut qui permet le passage seulement de la radiation  $\text{Cu K}\alpha_1$ . L'intensité du faisceau diffracté est enregistrée à l'aide du détecteur de type RTMS X'celerator qui se déplace sur un cercle centré sur l'échantillon comme dans la configuration  $\theta$ - $2\theta$ . Le schéma du principe d'un tel diffractomètre est présenté dans la figure II.12.

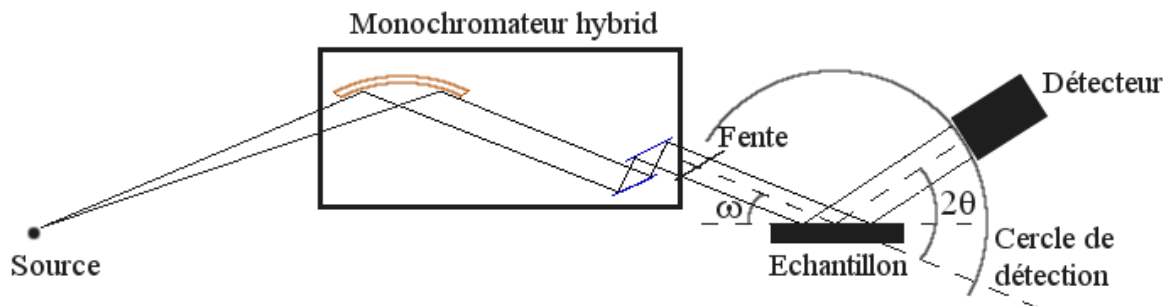


Fig. II.12 : Schéma d'un diffractomètre en géométrie asymétrique [Gui06].

A l'aide de cette géométrie on obtient des informations sur les plans inter-réticulaires qui ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. En maintenant fixe l'angle d'incidence  $\omega$  et en balayant  $2\theta$  il est possible d'observer les plans atomiques inclinés d'un angle  $\theta - \omega$  par rapport à la surface comme le montre la figure II.13.

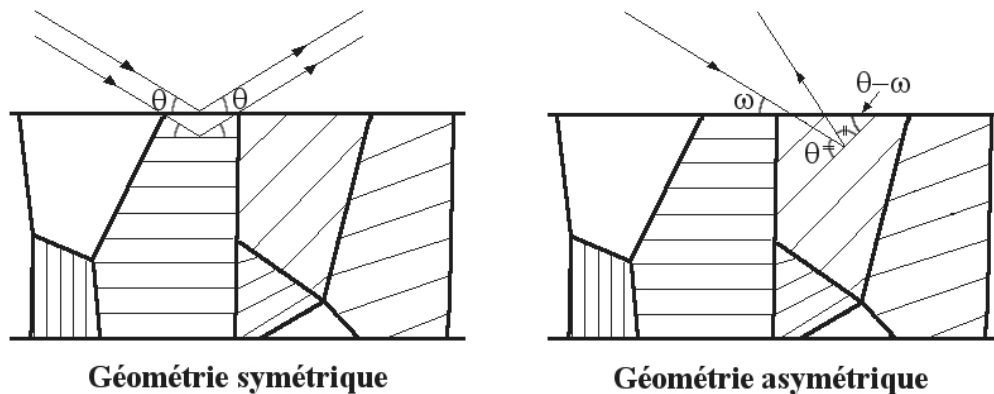


Fig. II.13 : Illustration des géométries symétrique ( $\theta$ - $2\theta$ ) et asymétrique ( $\omega$ - $2\theta$ ).

Dans cette configuration, l'enregistrement des diagrammes de diffraction a été effectué dans les mêmes conditions de température, plage angulaire et tension du tube de rayon X que pour la configuration  $\theta$ - $2\theta$ . L'obtention du faisceau parallèle a été réalisée à l'aide d'un monochromateur PreFIX Hybrid Monochromator 2X constitué d'un miroir parabolique et d'un cristal channel-cut en germanium. Pour le faisceau incident il y a seulement une fente de divergence de  $1/16^\circ$  et dans le faisceau diffracté des fentes de Soller de  $0,02$  rad.

### II.3.2.3 Rocking-curve

Le but de l'analyse dans cette géométrie est de mesurer la désorientation relative des grains constitutifs d'une couche texturée en variant l'angle du faisceau d'incidence et en maintenant le détecteur en position angulaire fixe, position déterminée préalablement par un balayage  $\theta - 2\theta$ . Si on considère que le faisceau incident est strictement parallèle et monochromatique alors pour une valeur donnée  $\omega$  de l'angle d'incidence seulement les grains qui se trouvent strictement en position de Bragg diffractent. La variation de  $\omega$  sur une certaine plage angulaire entrainera la diffraction d'autres grains qui sont légèrement désorientés par rapport à ceux en position de Bragg [Ers01, Gui06]. La mesure de la largeur de la raie du diffractogramme obtenu dans cette géométrie permet l'évaluation directe de la désorientation relative des grains autour de l'orientation moyenne.

Le diffractomètre que nous avons utilisé ne permet pas l'enregistrement direct de la courbe de rocking-curve, c'est pourquoi celle-ci a été reconstruite à partir de plusieurs courbes expérimentales enregistrées en configuration  $\omega$ - $2\theta$ .

Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante. La tension du tube à rayons X a été de 45 kV et le courant de 40 mA. La fente de divergence présente dans le faisceau incident a été de  $1/4^\circ$  et dans le faisceau diffracté des fentes de Soller de 0,02 rad.

L'angle d'incidence  $\omega$  varie entre  $2$  et  $30^\circ$ ; pour chaque valeur de  $\omega$  nous enregistrons un diffractogramme sur une plage angulaire de  $5^\circ$  centrée sur la position  $2\theta$  du maximum du pic qui nous intéresse. Ensuite, à partir de chaque diffractogramme on relève l'intensité maximale diffractée (cf. Ch.II.3.4.2).

### II.3.3 Calcul des paramètres de maille

A l'aide de l'expression de la distance inter-réticulaire en fonction des indices de Miller (hkl) et de la loi de Bragg (Eq. II.4), il est possible de calculer les paramètres de maille des réseaux cristallins [Klu74]. Plus de détails sur l'identification des phases sont donnés dans l'Annexe II.

Nous donnerons ci dessous les formules pour le calcul des paramètres de maille des deux systèmes d'intérêt de cette étude, cubique et hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{a_c}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a_c = \frac{n\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta} \quad (\text{système cubique}) \quad (\text{Eq. II.12})$$

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a_h^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_h^2}}} \quad (\text{système hexagonal}) \quad (\text{Eq. II.13})$$

- où
- $a_c$  : paramètre de maille du système cubique
  - $a_h$  et  $c_h$  : paramètres de maille du système hexagonal, sur les axes x et y, respectivement z ;
  - hkl : indices de Miller pour le plan considéré.



### II.3.4 Traitement des données

#### II.3.4.1 Configuration $\theta$ - $2\theta$ et $\omega$ - $2\theta$

La géométrie Bragg-Brentano a été utilisée pour le calcul des paramètres de maille et pour déterminer les directions de croissance des couches polycristallines de  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Un enregistrement fournit un diffractogramme, c'est à dire une courbe nombre de coups reçus par le détecteur (représentant l'intensité des photons X) en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Le profil des raies de diffraction est influencé par les défauts structuraux et par les réglages de l'appareil car quel que soit la qualité des réglages réalisés, la géométrie des montages de diffraction introduit un certain nombre d'aberrations provoquant la modification de la distribution de l'intensité. Les plus importants facteurs qui peuvent affecter la distribution de l'intensité sont :

- facteur de Lorentz : facteur multiplicatif afin d'exprimer la largeur du pic dans l'espace réciproque à partir de celle déterminée expérimentalement ;
- facteur de polarisation : la radiation caractéristique d'un tube à rayons X est considérée non-polarisée, mais après diffusion ou diffraction elle est polarisée.

Après l'enregistrement des données, les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel ORIGIN. Le traitement consiste à faire une extraction du fond continu sur la courbe expérimentale. L'approximation du fond continu a été effectuée à l'aide de polynômes du premier ou second degré. Le fond continu est dû à la diffusion des faisceaux incidents et diffractés par l'air entourant l'échantillon et à une éventuelle excitation de la fluorescence X de l'échantillon par le rayonnement incident [Gui06]. Dans certains cas une normalisation de l'intensité par rapport à l'intensité de la raie la plus intense a été réalisée. Le but de la normalisation est de mieux comparer les intensités des pics entre elles. Un exemple du traitement des données est présenté dans la figure II.14 pour la couche de TiN.

Comme nous avons vu auparavant, le profil d'un pic observé est le résultat de la convolution du profil du pic réel et de la fonction d'appareil. Pour extraire le profil du pic réel et estimer précisément la position du maximum de la raie, des simulations à l'aide de différents types de fonctions ont été développées, parmi lesquelles on peut citer la fonction pseudo-Voigt [Gou06]. La fonction pseudo-Voigt (PV) est la combinaison linéaire d'une fonction gaussienne (G) et d'une fonction lorentzienne (L) :

$$PV = \eta \cdot L + (1 - \eta) \cdot G \quad (\text{Eq. II.14})$$

$\eta$  est le facteur de forme. Pour  $\eta = 1$  nous retrouvons une lorentzienne et pour  $\eta = 0$  nous retrouvons une gaussienne.

Premièrement, des corrections sur l'intensité des raies de diffractions ont été effectuées au sein de notre laboratoire, prenant en considération les facteurs de Lorentz et de polarisation. L'effet de ces corrections est négligeable. Ensuite, des simulations à l'aide du logiciel MATEMATICA en utilisant une fonction pseudo-Voigt ont été effectuées. Après simulation, la position du pic a été trouvée identique à celle trouvée avec ORIGIN. La largeur des raies expérimentales est importante et on peut en général négliger les élargissements instrumentaux. La procédure établie à l'aide du logiciel ORIGIN est retenue pour le traitement des diffractogrammes présentés dans ce manuscrit.

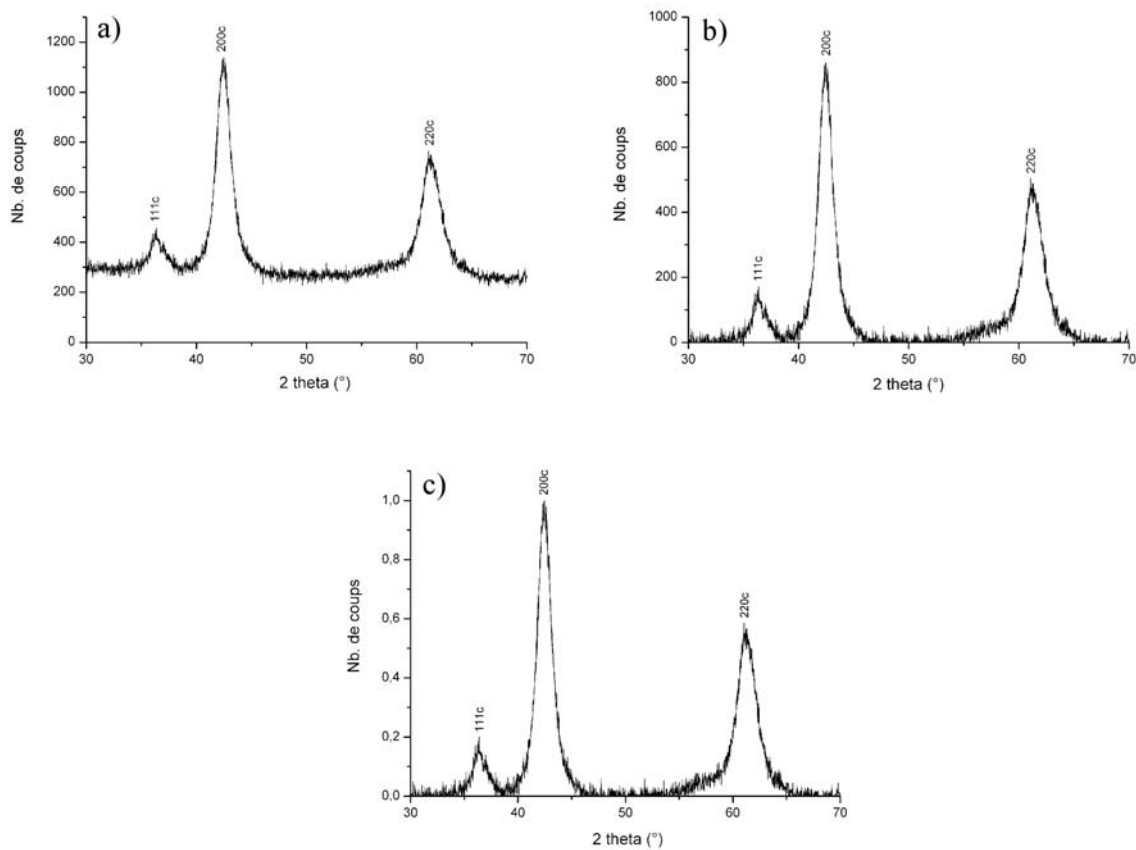


Fig. II.14 : Exemple de traitement des données d'un diffractogramme enregistré pour la couche de TiN en configuration  $\omega$ - $2\theta$  : (a) courbe des données brutes ; (b) courbe après extraction du fond continu ; (c) courbe normalisée.

II.3.4.2 Configuration rocking-curve

Un exemple de la reconstruction d'une courbe rocking-curve est présenté dans la figure II.15 pour la composition  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ . La figure II.15 (a) présente le diffractogramme en configuration  $\theta$ - $2\theta$ . La figure II.15 (b) présente tous les diffractogrammes enregistrés pour chaque  $\omega$ .

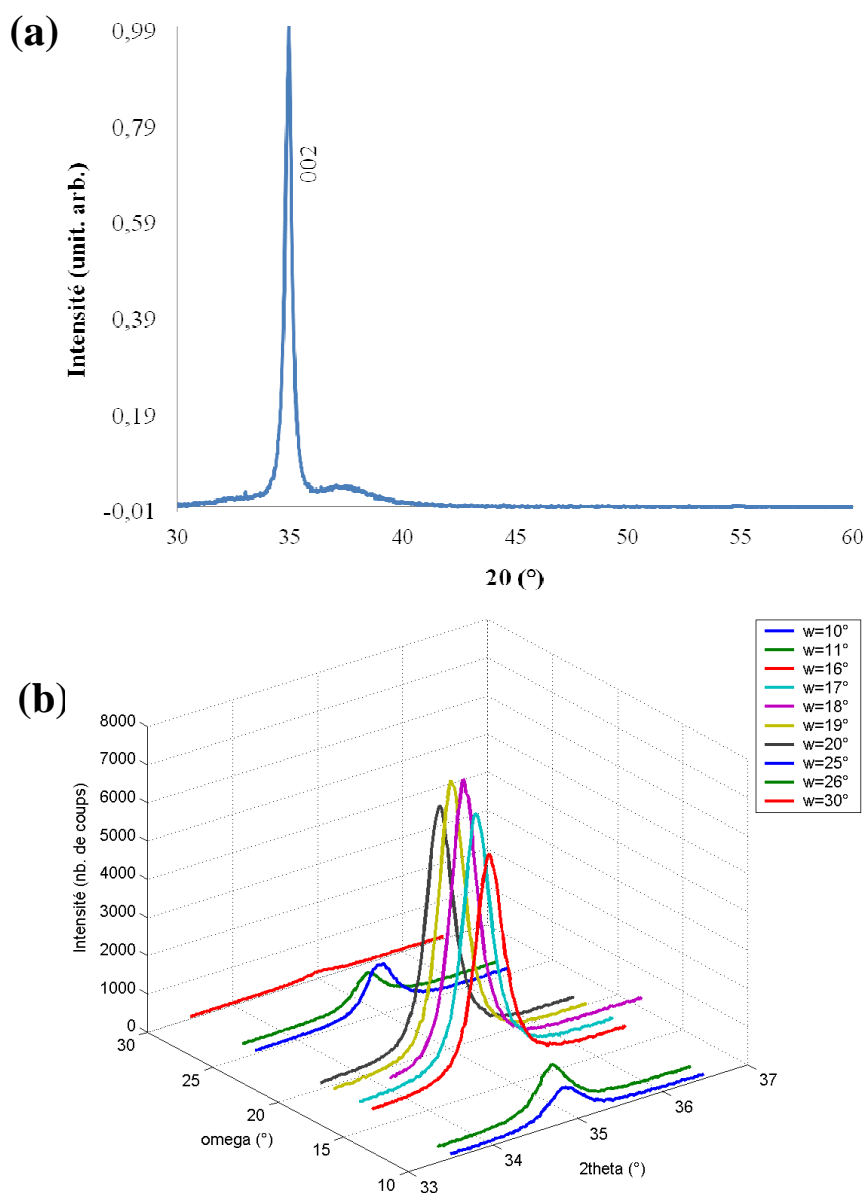


Fig. II.15 : Diffractogrammes enregistrés : (a) en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  ; (b) intensité diffractée en fonction de  $\omega$  et  $2\theta$  pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

La valeur maximale de l'intensité pour chaque  $\omega$  a été ensuite reportée dans le tableau II.3. La courbe de rocking-curve normalisée est tracée sur la figure II.16 à partir des valeurs de ce tableau.

$\omega$ (°)	Intensité (nb. de coups)	Int. norm (unit. arb.)
10	932	0,124
11	1332	0,177
16	5906	0,786
17	6802	0,905
18	7515	1
19	7282	0,969
20	6425	0,855
25	1323	0,176
26	900	0,120
30	182	0,024

Tableau II.3 : Intensité du faisceau diffracté par les plans (002)*h* en fonction de  $\omega$ .

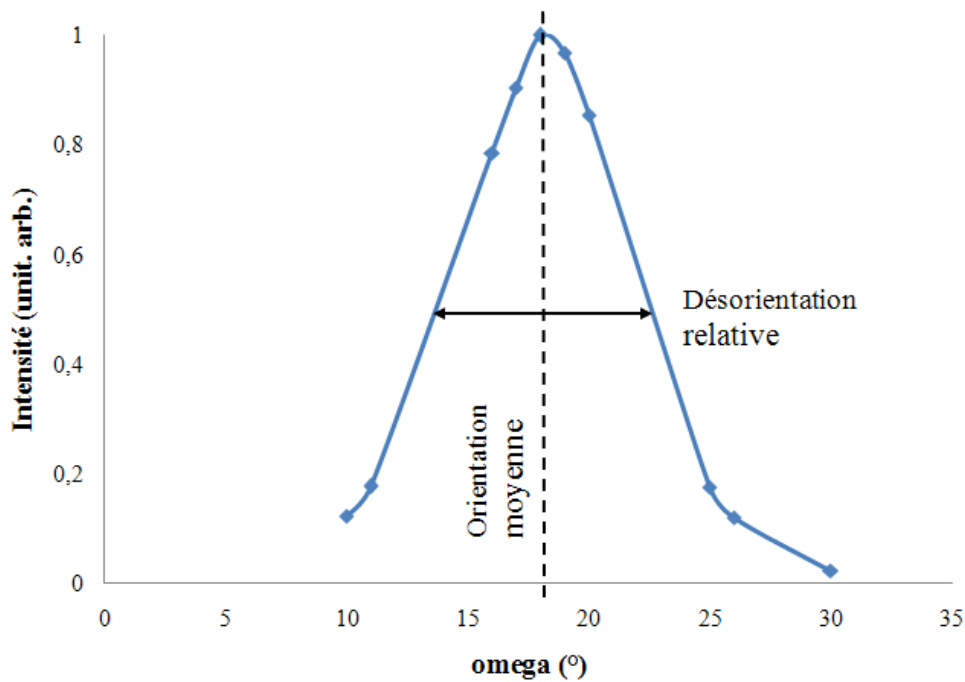


Fig. II.16 : Courbe rocking-curve de la couche  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

La figure II.16 met en évidence les deux informations sur les domaines cristallins qui sont fournies par une courbe rocking-curve :

- l'orientation moyenne, elle est donnée par la différence  $\theta - \omega$ . Dans cet exemple l'orientation moyenne est  $-0,5^\circ$  car  $\theta = 17,47^\circ$  et  $\omega = 18^\circ$ .
- la désorientation relative, elle est donnée par la largeur à mi-hauteur du pic et représente la désorientation des domaines cristallins par rapport à l'orientation moyenne. Dans cet exemple, la désorientation relative est de  $9^\circ$ .

## II.4 Spectrométrie d'absorption des rayons X

La spectrométrie d'absorption des rayons X (SAX) est une méthode d'analyse utilisée en vue d'obtenir des informations sur l'environnement atomique d'un élément donné, dans notre cas il s'agit des atomes de Ti et Al. Le gros avantage de SAX par rapport à la DRX est la possibilité d'analyse sur des matériaux moins bien cristallisés. Ainsi, dans notre cas il est possible d'obtenir des informations sur l'ensemble du matériau qui complètent les informations des domaines cristallisés obtenus par DRX.

### II.4.1 Principe de l'EXAFS

Lorsque l'énergie d'un faisceau de rayons X qui éclaire un échantillon, correspond à l'énergie de transition d'un électron de niveau de cœur vers un niveau de continuum, on observe un seuil absorption correspondant à l'éjection d'un électron. Cette absorption (exprimée par le coefficient d'absorption  $\mu$ ) peut être déterminée par la mesure de la diminution de l'intensité des rayons X après l'interaction avec l'échantillon. La spectroscopie d'absorption X est la mesure de coefficient  $\mu$  en fonction de l'énergie de photon incident  $E$ . Une augmentation du coefficient  $\mu$  est enregistrée si  $E$  est comparable avec l'énergie de liaison au niveau de cœur profond de l'atome étudié. Cette augmentation est représentée sur le spectre d'absorption par l'apparition d'une arête (seuil d'absorption) à l'énergie correspondante.

Le spectre d'absorption d'un élément donné présente trois zones distinctes en fonction de l'énergie  $E$  du faisceau incident, comme montre la figure II.17 :

- le pré-seuil ;
- le seuil d'absorption XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ;
- l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

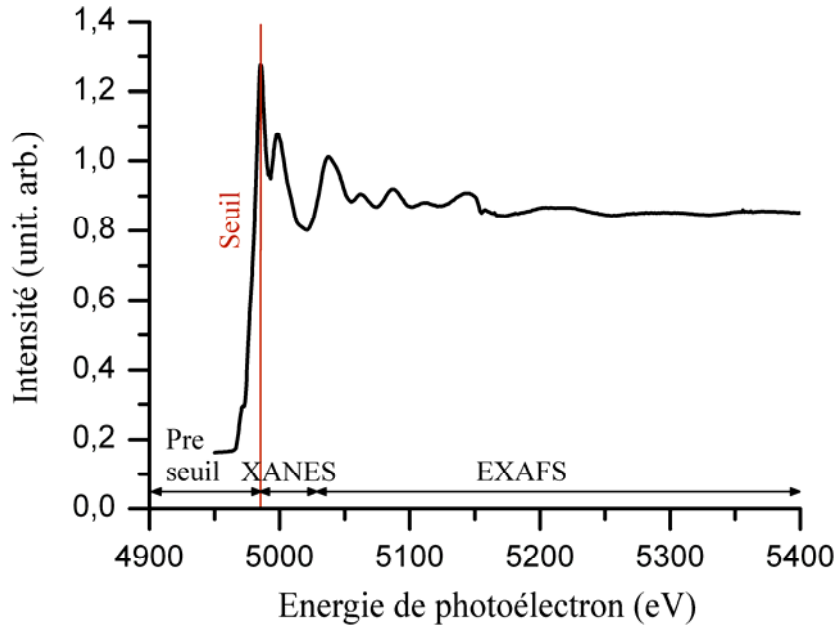


Fig. II.17 : Spectre brut d'absorption (seuil K de Ti) de la couche TiN présentant les trois zones d'énergie : le pré-seuil, le seuil avec le XANES et l'EXAFS.

Dans la région du pré-seuil, l'énergie du photoélectron n'est pas suffisante pour exciter les électrons des niveaux de cœur de l'atome, l'absorption qui peut exister dans cette zone est due aux couches externes de l'atome ou à d'autres composants de l'échantillon. Ces interactions donnent des informations sur la configuration électronique, sur les sites de symétrie et sur les liaisons autour de l'atome absorbant.

La deuxième zone du spectre d'absorption (étendue sur 50 eV), située entre le pré-seuil et l'EXAFS représente le XANES. L'analyse des informations de ce domaine met en évidence des effets liés à la structure électronique de l'atome, à la diffusion multiple, à la densité des états, à la structure de bande [Ebe89, Teo86].

Le domaine EXAFS s'étend entre 50 et 1000eV après le seuil et représente l'état final de l'interférence impliquant la diffusion du photoélectron émis par les atomes voisins. L'énergie du photoélectron ( $E_e$ ) émis par l'atome absorbant est égale à la différence entre l'énergie du photon incident ( $E$ ) et l'énergie du seuil d'absorption ( $E_s$ ). Dans le cas où cette différence est importante (temps de vie court du photoélectron), le libre parcours moyen est petit et seulement la diffusion simple est prépondérante. Dans le cas où l'atome absorbant est entouré par des atomes voisins, l'onde sphérique sortant sera diffusée par l'atome voisin produisant une onde sphérique entrante [Reh00]. L'état final représente la somme de toutes

les ondes sortantes et entrantes de chaque atome voisin et leur interférence donne naissance à l'oscillation du coefficient d'absorption  $\mu$  [Teo86]. L'amplitude et la fréquence des oscillations du coefficient  $\mu$  sont dépendantes de la distance vis-à-vis de l'atome absorbant et de la nature des atomes voisins.

Il existe plusieurs méthodes de détection, l'enregistrement des intensités du faisceau incident  $I_0$  et de du faisceau transmis  $I$  pour la mesure du coefficient d'absorption de l'échantillon étant cependant la méthode la plus utilisée. Cette méthode est souvent accompagnée par d'autres méthodes de détection [Kon88] :

- en mode fluorescence : la fluorescence est déterminée par le remplissage du trou de niveau de cœur suite au départ d'un photoélectron, l'énergie à laquelle se produit ce phénomène est caractéristique de l'élément absorbeur ;
- en mode détection totale d'électrons : dans ce mode tous les électrons émis par l'échantillon (électrons Auger, photoélectrons et électrons diffusés inélastiquement) sont enregistrés. En pratique, seulement une petite partie des photoélectrons ou électrons Auger ne subissent pas une diffusion inélastique, raison pour laquelle la détection totale est dominée par les électrons diffusés inélastiquement ;

La fluorescence X et l'émission d'électrons sont des processus qui se produisent en même temps, leur intensité étant déterminée par le numéro atomique de l'élément absorbeur. Dans le cas des éléments légers l'émission d'électrons est plus probable, tandis que pour ceux lourds la fluorescence devient prédominante. Ainsi pour un seuil K d'absorption plus petit que 2000 eV, la probabilité de l'apparition de la fluorescence est petite et la détection d'électrons émis par l'échantillon est préférable [Kon88].

## II.4.2 Conditions expérimentales

### II.4.2.1 Description de la Ligne LUCIA

Les expériences d'absorption de rayons X pour les couches de  $Ti_{1-x}Al_xN$  ont été effectuées sur la Ligne micro-XAFS LUCIA – Swiss Light Source (SLS) au Paul Scherrer Institut en Suisse avec l'assistance des Dr. A.-M. Flank et P. Lagarde (figure II.18). Actuellement, la ligne se trouve au Centre de rayonnement synchrotron SOLEIL en France.

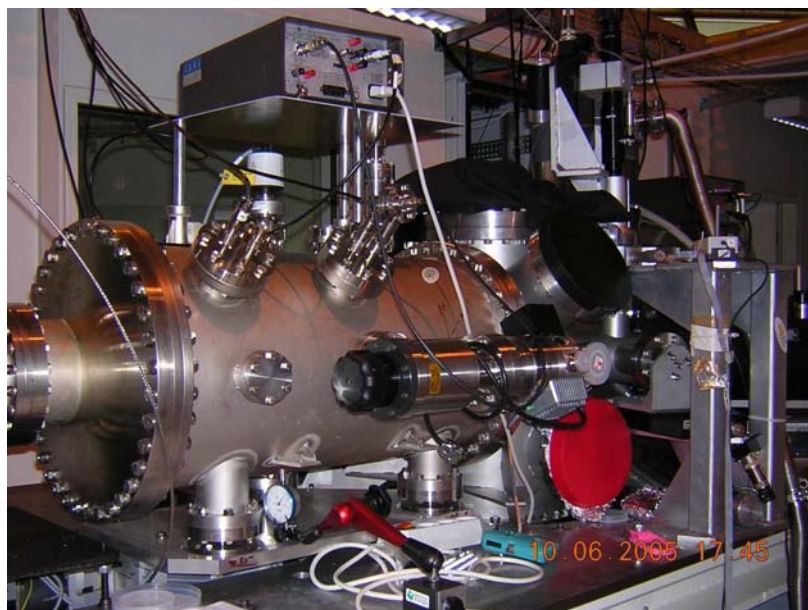


Fig. II.18 : Image de la ligne micro-XAFS LUCIA [Fla06].

La source de lumière est un onduleur de type APPLE-II avec 32 aimants disposés à un intervalle de 54 mm qui permet l'obtention d'un faisceau polarisé linéairement ou circulairement. Les dimensions de faisceau à la sortie de l'onduleur sont de  $200 \times 20 \mu\text{m}^2$  [Fla06].

Avant la monochromatisation, le faisceau est réfléchi par un miroir sphérique, puis par un ensemble de deux miroirs plans, tous les miroirs étant en Si revêtus de 70 nm de nickel, comme le montre la figure II.19. La gamme d'énergie du faisceau incident utilisé dans les analyses effectuées sur cette ligne a déterminé le choix d'un double cristal monochromateur qui permet la rotation (premier cristal) et la translation (deuxième cristal) de manière à maintenir le faisceau sortant à la même hauteur. Le monochromateur de la Ligne LUCIA est équipé avec 5 types de cristaux en fonction de l'énergie souhaitée : Si(111) pour une énergie supérieure à 2040 eV ; InSb (111),  $YB_{66}$ (400),  $KTiOPO_4$ (011) et Be(100) pour les énergies inférieures.



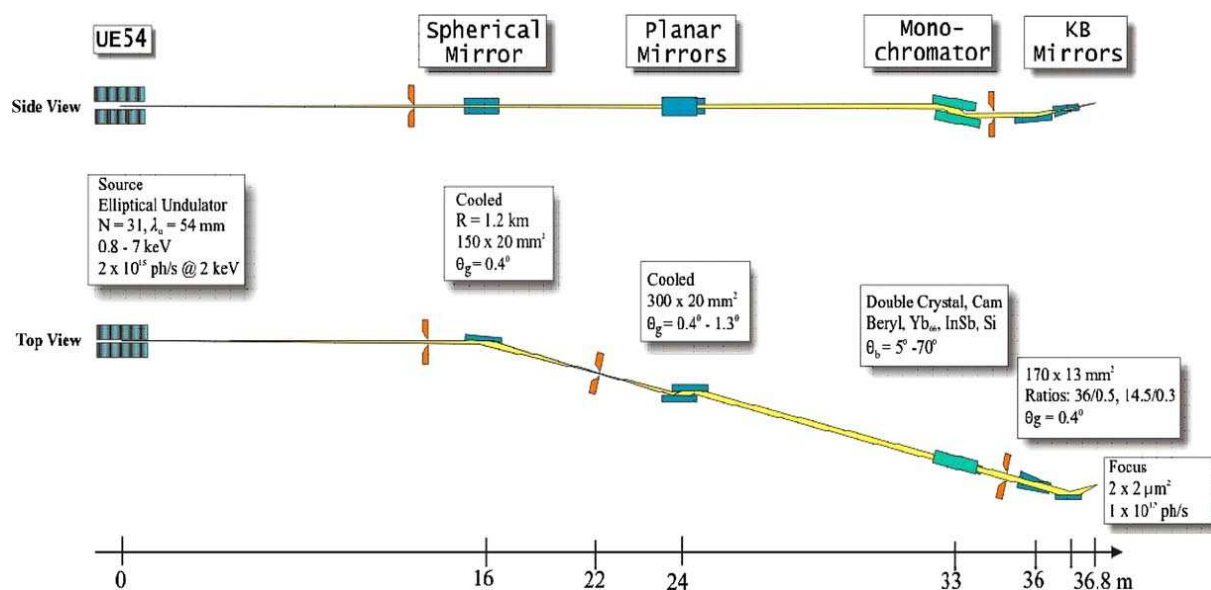


Fig. II.19 : Schéma de la ligne micro-XAFS LUCIA [Fla06].

La focalisation du faisceau sur l'échantillon est effectuée à l'aide d'un système à deux miroirs Kirkpatrick-Baez, qui assure un flux élevé et une position de faisceau stable sur l'échantillon. Le faisceau est ainsi focalisé à la surface de l'échantillon en un spot de dimensions  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Il est ainsi possible d'obtenir une cartographie de fluorescence de la surface à l'échelle du micron. Les spectres peuvent être enregistrés simultanément en mode fluorescence à l'aide du détecteur SDD (mono-element energy dispersive silicon drift diode), et en mode détection totale d'électrons. L'intensité  $I_0$  du faisceau incident sur l'échantillon est enregistrée en mesurant le courant total d'une couche de Ni d'épaisseur 50 nm, déposée sur un film de polymère et localisée à la sortie du dispositif Kirkpatrick-Baez. Plus d'informations sur les performances de la ligne sont données dans la référence Fla06.

#### II.4.2.2 Conditions expérimentales pour les films $Ti_{1-x}Al_xN$

Deux campagnes d'analyses ont été effectuées sur la ligne micro-XAFS LUCIA quand elle se trouvait à Swiss Light Source en Suisse :

- en 2005 : sur la série des échantillons  $Ti_{1-x}Al_xN$  d'épaisseur 300 nm déposés sur Si ;
- en 2007 : en dehors et dans l'empreinte d'indentation des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  microindentés d'épaisseur 2  $\mu m$  déposés sur acier.

La première campagne, effectuée en 2005, a eu pour but l'étude de l'ordre local ainsi que la structure électronique autour des atomes de Ti ou Al dans les films fins. L'épaisseur de 300 nm a été choisie après les calculs d'optimisation de celle-ci en fonction du coefficient d'absorption. Pour ce calcul on tient compte de la masse atomique de chaque élément chimique, de la densité de TiN et AlN et du pourcentage atomique. Ainsi une épaisseur de 300 nm a été considérée satisfaisante pour les deux seuils K d'absorption d'Al à 1560 eV et de Ti à 4965 eV.

L'effet de l'indentation, mais aussi l'influence de l'augmentation de l'épaisseur sur l'ordre local des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$ , ont été étudiés pendant la deuxième campagne d'analyses, effectuée en 2007. Initialement le but de l'analyse a été d'observer l'effet de l'indentation. Pour cette raison les échantillons choisis ont été déposés sur acier et ont subi des indentations à 3 N, ce qui conduit à des empreintes Vickers de l'ordre de  $\sim 15 \times 15 \mu m^2$ . La taille de microfaisceau de  $5 \times 10 \mu m^2$  permet ainsi de réaliser deux acquisitions : une au centre de l'indentation et une deuxième sur les bords de l'empreinte. Pour une évaluation correcte de ces résultats, des acquisitions en dehors de la zone indentée ont été réalisées pour référence.

Pour les deux campagnes d'analyses, les spectres XAFS ont été enregistrés à température ambiante aux seuils K d'Al et de Ti en utilisant comme monochromateurs le double cristal  $KTiOPO_4(011)$  et respectivement  $Si(111)$ . Les acquisitions ont été effectuées en mode fluorescence et en mode détection totale d'électrons. Cependant, la réabsorption du rayonnement de fluorescence a été observée dans les échantillons épais. Ainsi, les résultats présentés dans ce manuscrit sont ceux obtenus en détection totale d'électrons. L'angle d'incidence du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon a été de  $80^\circ$  pendant l'analyse. La variation de l'énergie a été effectuée par pas de 0,2 eV pour la zone XANES et par pas de 1 eV pour la zone EXAFS. Le temps d'accumulation par pas d'énergie a été de 10 s pour les deux zones.

La localisation des empreintes d'indentation à l'aide du microscope optique de la ligne LUCIA a été difficile. Nous avons relevé, à l'aide du microscope de notre appareil d'indentation, la position des rayures par rapport au bord du trou réalisé pour fixer l'échantillon dans l'enceinte de dépôt, puis, la position des indentations par rapport à celles des rayures (figure II.20 (a)). Après identification des coordonnées des rayures à LUCIA, nous les avons comparées avec celles réalisées auparavant dans notre laboratoire et ensuite nous avons recalculé les coordonnées des centres des empreintes d'indentation. Puis, en utilisant le faisceau de rayons X de LUCIA ( $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ ), des cartographies de l'intensité de fluorescence de la surface de l'échantillon ont été effectuées de manière à repérer plus précisément chacune des empreintes. Un exemple de cartographie de fluorescence pour la localisation de l'empreinte d'indentation de la couche TiN est présenté sur la figure II.20 (b). La variation d'intensité observée sur la cartographie est due à l'effet d'ombrage produit par le cratère de l'empreinte par rapport à la position du détecteur qui n'est pas perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Ainsi l'intensité de la fluorescence a été diminuée dans la zone ombrée par rapport à celle qui était face au détecteur. Le carré blanc (image II.20 (b) droite) représente l'empreinte d'indentation de l'image II.20 (b) gauche.

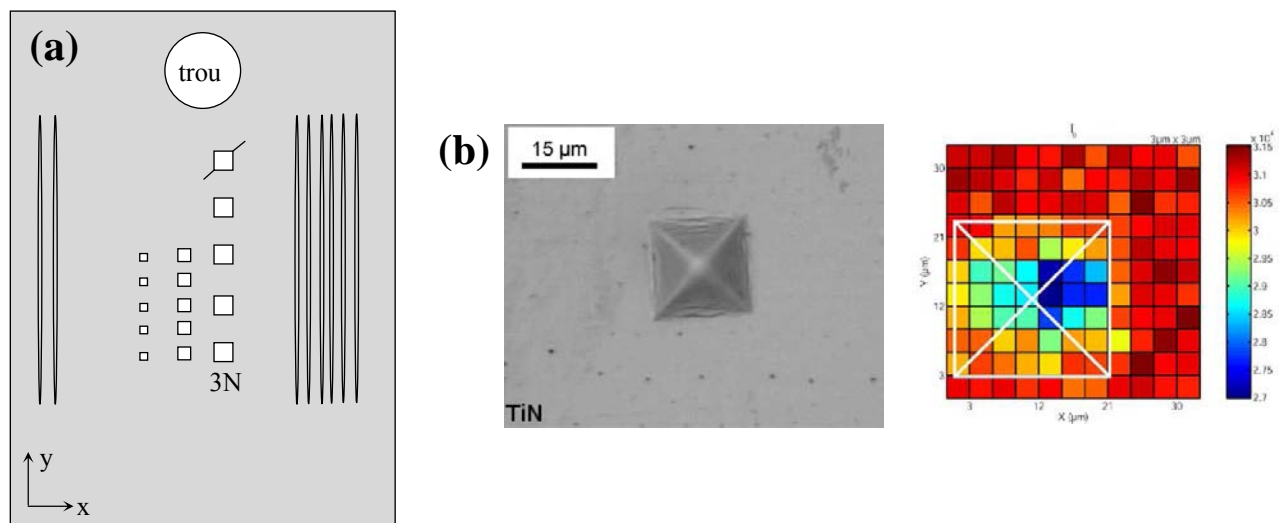


Fig. II.20 : (a) Schéma de positionnement des rayures et indentations ; (b) empreinte d'indentation (charge 3N) (gauche) ; cartographie de fluorescence au seuil K de Ti (droite) de la couche de TiN ( $10^4$ ).

Les spectres d'absorption enregistrés dans une zone hors indentation et au centre de l'empreinte d'indentation sont présentés dans la figure II.21.

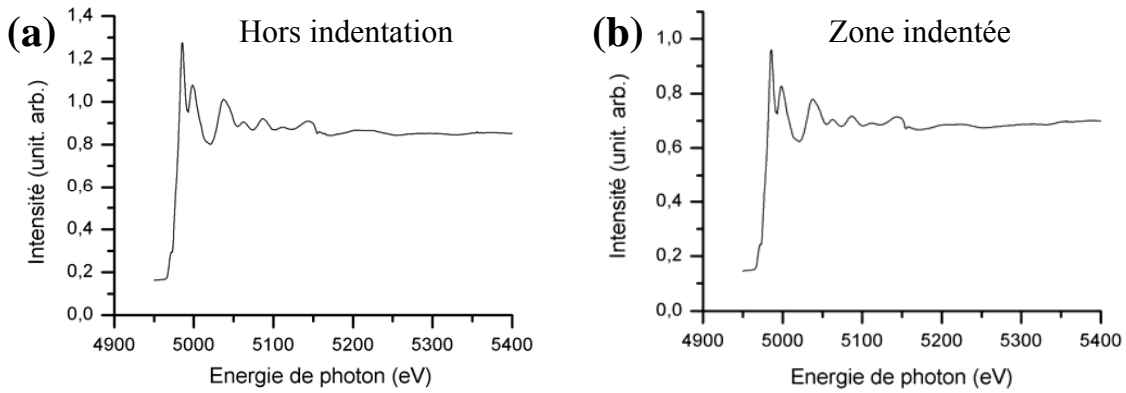


Fig. II.21 : Spectres EXAFS bruts enregistrés au seuil K de Ti pour (a) zone non-endommagée ; (b) zone indentée.

### II.4.3 Exploitation des spectres d'absorption

#### II.4.3.1 XANES

Un exemple du traitement appliqué sur l'ensemble d'un spectre enregistré est montré dans la figure II.22. L'intensité expérimentale montrée dans le spectre est divisée par l'intensité du faisceau mesurée avant l'échantillon  $I_0$ . L'exploitation des spectres d'absorption a été faite à l'aide du logiciel ORIGIN.

La première étape du traitement consiste à soustraire le fond continu du spectre brut enregistré en rendement total d'électrons. Pour cela nous soustrayons une valeur moyenne du fond continu avant seuil  $I_A$  de l'intensité expérimentale  $I_{exp}$  (figure II.22 (b)). Ensuite, la quantité obtenue est divisée par la valeur moyenne de l'intensité après seuil (figure II.22 (c)) :

$$I_{\text{norm}} = \frac{I_{\text{exp}}(E) - I_A}{I_B - I_A} \quad (\text{Eq. II.15})$$

où  $I_{exp}(E)$  : intensité expérimentale ;

$I_A$  : valeur moyenne du fond continu  $I_{exp}(E)$  avant seuil ;

$I_B$  : valeur moyenne de l'intensité après seuil.

Après normalisation, nous traçons le spectre XANES sur une plage de 50 eV autour du seuil d'absorption (figure II.22 (d)).

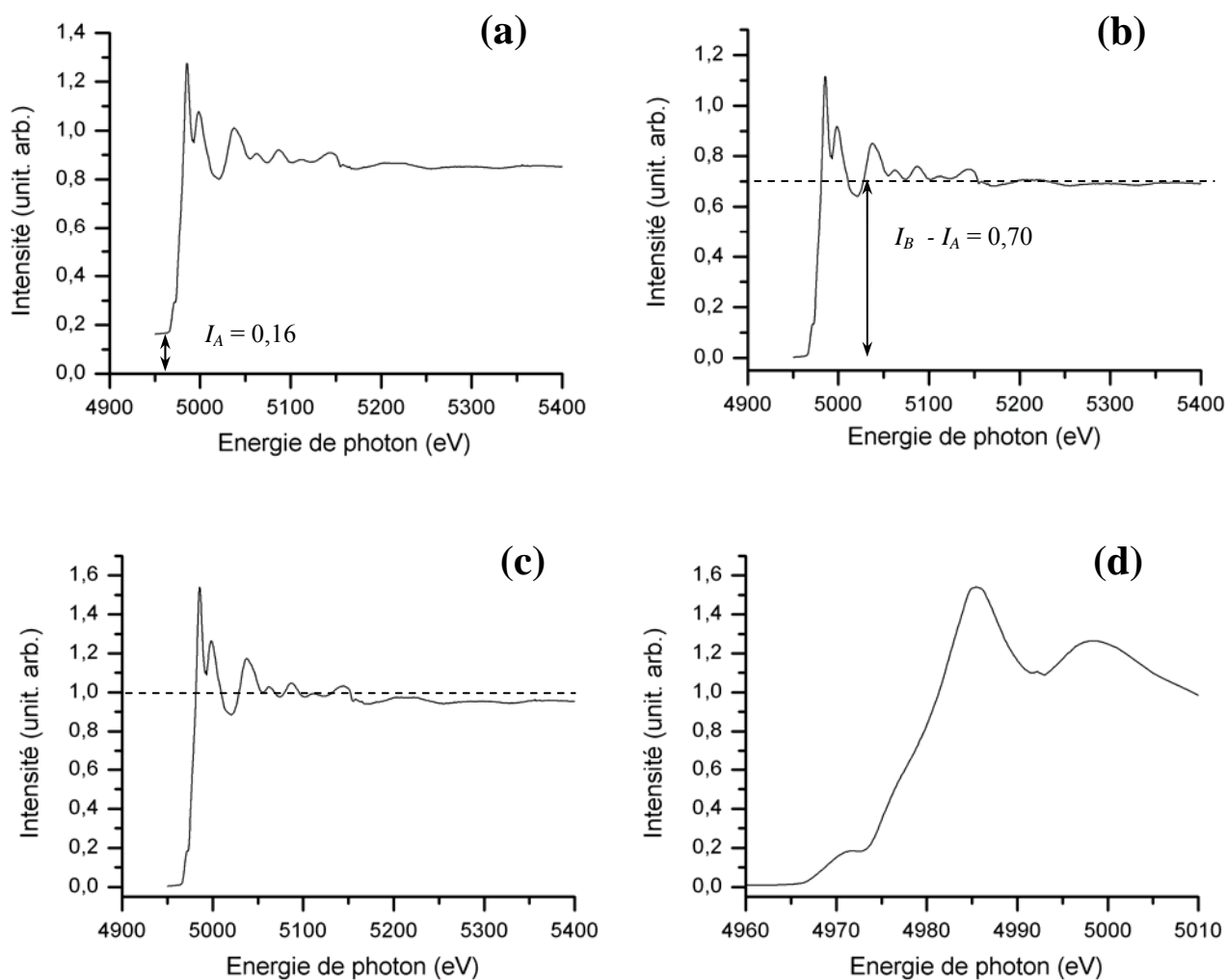


Fig. II.22 : Exemple de traitement des données d'un spectre d'absorption enregistré pour la couche de TiN au seuil K de Ti : (a) spectre des données brutes ; (b) spectre après extraction du fond continu ; (c) spectre normalisé ; (d) zone XANES du spectre.

II.4.3.2 EXAFS

Le spectre EXAFS est constitué des oscillations ( $\chi(E)$ ) du coefficient d'absorption, en fonction de l'énergie ( $\mu(E)$ ), par rapport au niveau moyen d'absorption sans interférences ( $\mu_0(E)$ ) :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (\text{Eq. II.16})$$

Pour l'extraction des informations quantitatives à partir des données EXAFS, le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel IFEFFIT [Rav05]. Dans un premier temps nous extrairons la partie oscillante  $\chi(E)$  à l'aide de logiciel ATHENA. Dans le cas de la détection en mode fluorescence, le fond continu avant seuil est réduit au bruit résiduel, assimilé à une constante.

Pour relier  $\chi(E)$  aux paramètres structuraux, il est nécessaire de convertir l'énergie en vecteur d'onde  $k$  du photoélectron avec la relation suivante :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_s)}{\hbar^2}} \quad (\text{Eq. II.17})$$

où  $m$  : masse de l'électron ;

$E$  : l'énergie du photon incident ;

$E_s$  : l'énergie du seuil d'absorption ;

$\hbar$  : constante de Planck réduite.

Après la conversion de l'énergie du photoélectron en vecteur d'onde (figure II.23 (a)) une première approche quantitative de l'analyse EXAFS implique l'isolation des couches de coordination dans le spectre par l'application:

- de la Transformée de Fourier (TF) ( $k \rightarrow R$ ) – les TF ainsi obtenues sont des pseudo-fonctions de distribution radiales autour de l'atome absorbant (figure II.23 (b)). La TF présente deux pics importants notés 1 et 2 et attribués aux atomes N représentant les premiers voisins (1) et aux atomes métalliques Ti représentant les seconds voisins (2).

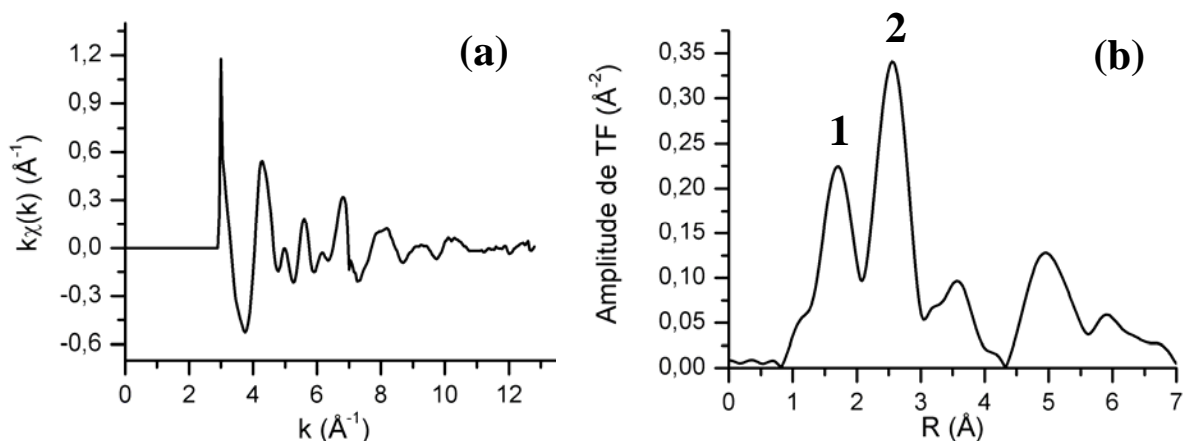


Fig. II.23 : Exemple de traitement des données enregistrées au seuil K de Ti à l'aide du logiciel ATHENA pour la composition TiN : (a) spectre  $k\chi(k)$  EXAFS ; (b) amplitude de la TF du spectre EXAFS calculée entre 3,6 et 10  $\text{\AA}^{-1}$ .

- d'un fenêtrage du spectre dans le domaine R autour du premier pic qui permet de limiter l'amplitude des pics secondaires qui apparaissent dans la TF à cause de la faible étendue en k du spectre EXAFS. Elle doit être optimisée de façon à donner lieu à une TF avec des pics bien séparés et un faible taux de pics secondaires.

Ensuite, une deuxième approche quantitative est la modélisation XAFS. La modélisation a été effectuée avec IFEFFIT [Rav05] et les détails sont présentés dans les références Tui07 et Tui08.

## II.5 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une méthode d'analyse largement utilisée pour l'étude structurale locale des matériaux. Elle permet d'obtenir des informations à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution jusqu'à l'échelle de quelques angströms en microscopie à haute résolution. Cette méthode d'investigation nous permet d'accéder à des informations sur les défauts, déformations, limites des grains, inclusions, précipités et germes de nouvelles phases [Ebe89, Wil01].

Pour l'étude morphologique des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ , nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique en transmission, et aussi la microscopie électronique à balayage en transmission. Les expériences ont été effectuées en collaboration avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg sous la responsabilité des Dr. O. Ersen et J. Werckmann. Dans ce paragraphe nous nous intéressons plus à la formation des images dans le microscope et aux informations qu'on peut obtenir à partir de ces images qu'aux parties composant le microscope. Une brève description des microscopes électronique en transmission et à balayage en transmission est donnée dans l'Annexe III.

### II.5.1 Microscopie électronique en transmission

L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon donne naissance à un faisceau transmis provoqué par le passage direct des électrons dans la matière selon l'axe optique et à des faisceaux provenant de la diffusion du faisceau incident par les atomes qui composent l'échantillon.

La figure II.24 montre la trajectoire des électrons à l'intérieur du microscope pour les deux modes de fonctionnement :

- mode image (figure II.24 (a)) : le faisceau d'électrons est incident sur l'échantillon placé au dessus de la lentille objective. Une première image se forme dans le plan où se trouve le diaphragme de sélection d'aire. La lentille intermédiaire agrandit l'image initiale, qui est projetée sur l'écran fluorescent à l'aide de la lentille de projection.



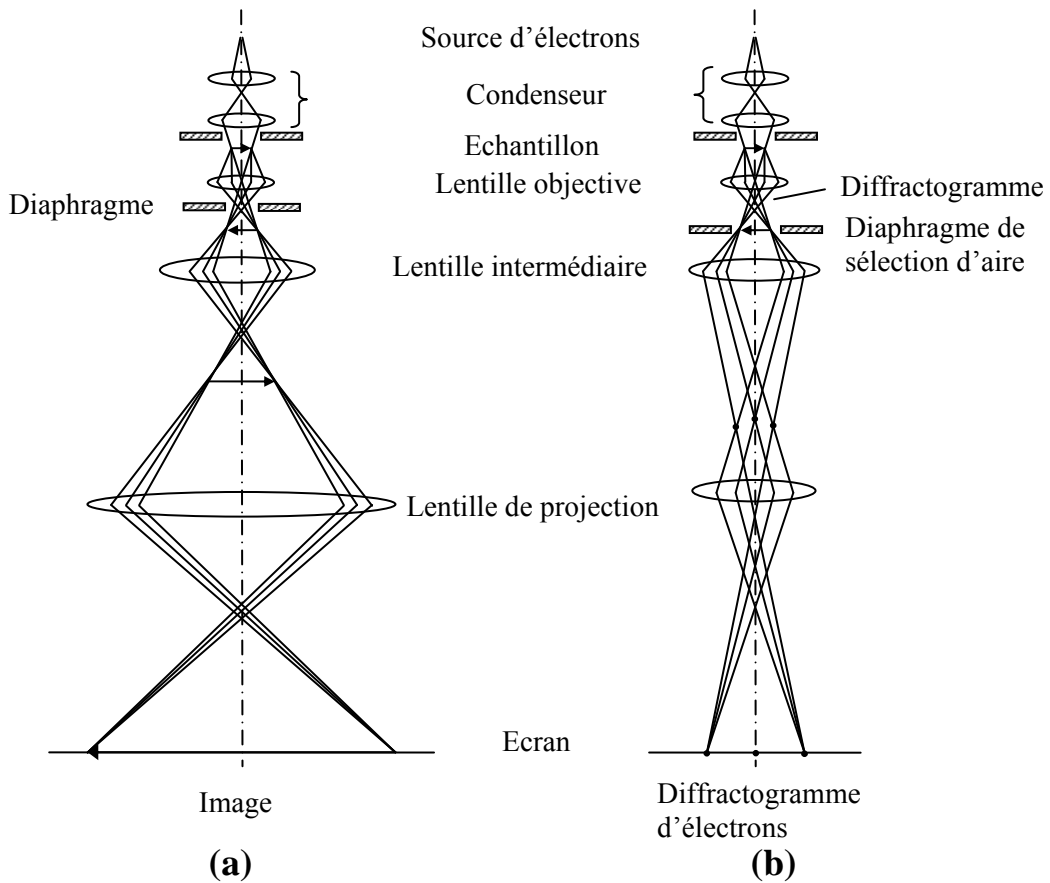


Fig. II.24 : Schéma de trajectoire des électrons dans un MET conventionnel : (a) mode image ; (b) mode diffraction [Hor94].

- mode diffraction (figure II.24 (b)) : la trajectoire des électrons pour le mode diffraction est identique avec celle dans le mode image jusqu'au plan focal de la lentille objective dans lequel il y a toujours la formation d'un diffractogramme. Le passage du mode image au mode diffraction se réalise par la modification des réglages des lentilles intermédiaires et celles de projection.

Nous avons utilisé les deux modes de fonctionnement (image et diffraction) pour l'analyse des échantillons. Le diaphragme de contraste derrière le plan focal de la lentille objective permet la sélection des électrons spécifiques pour la formation de l'image.

En fonction du type de faisceau utilisé nous avons obtenu :

- mode image :
  - image en champ clair : on sélectionne le faisceau transmis et on élimine les faisceaux diffractés en plaçant le diaphragme dans le plan focal de la lentille objective au centre de l'axe optique (figure II.25). Dans une telle image les zones qui laissent passer le faisceau

direct apparaissent très brillantes tandis que les zones de l'échantillon où il y a eu diffusion des électrons apparaissent sombres ;

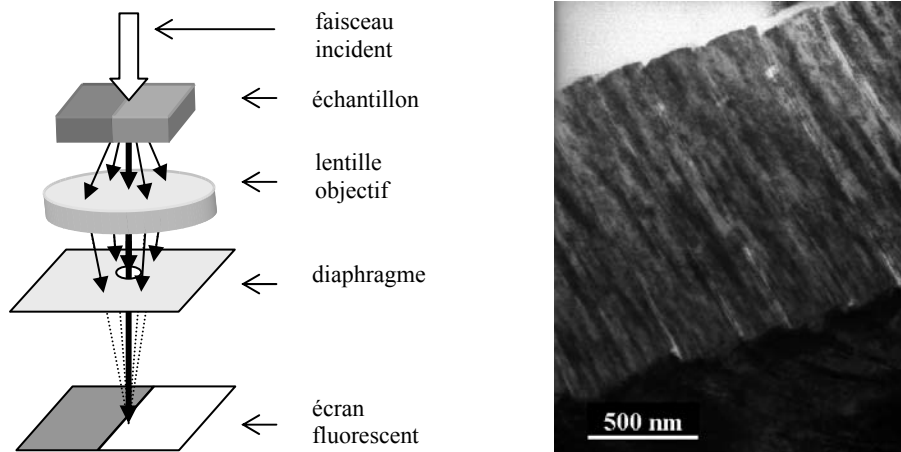


Fig. II.25 : Schéma de la formation d'une image en champ clair (gauche) ; image de la section transverse correspondante pour le film TiN (droite).

- image en champ sombre : on déplace le diaphragme de façon à sélectionner un faisceau diffracté. Les aires brillantes sont assignées aux régions cristallines diffractantes (figure II.26) ;

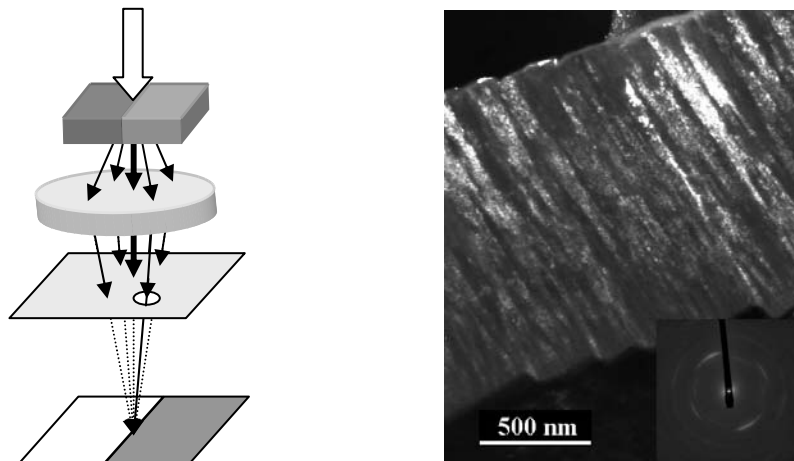


Fig. II.26 : Schéma de la formation d'une image en champ sombre (gauche) ; image de la section transverse correspondante pour le film TiN (droite).

- image à haute résolution : on sélectionne le faisceau transmis et des faisceaux diffractés, l'interférence entre ceux-ci permet d'obtenir des informations au niveau atomique (figure II.27).

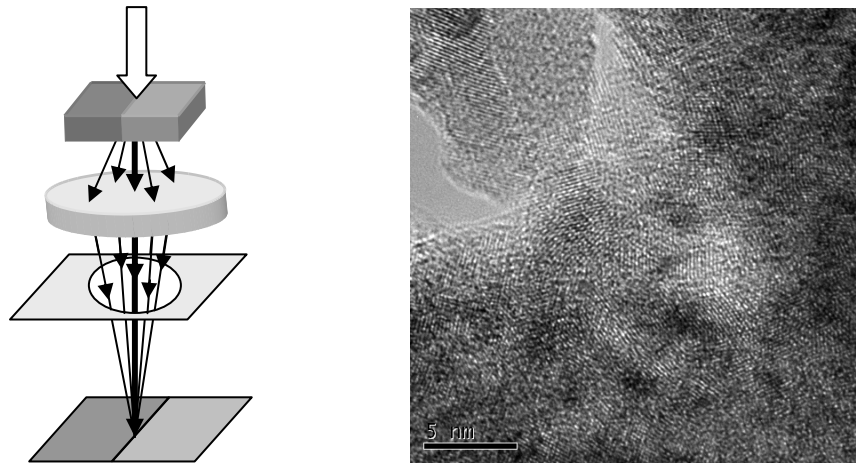


Fig. II.27 : Schéma de la formation d'une image haute résolution (gauche) ; image correspondante pour le film TiN (droite).

➤ mode diffraction :

- diffractogramme d'électrons : on sélectionne le faisceau transmis et les faisceaux diffractés et on modifie les réglages des lentilles intermédiaires et de projection (figure II.28), pour projeter sur l'écran d'observation le cliché de diffraction.

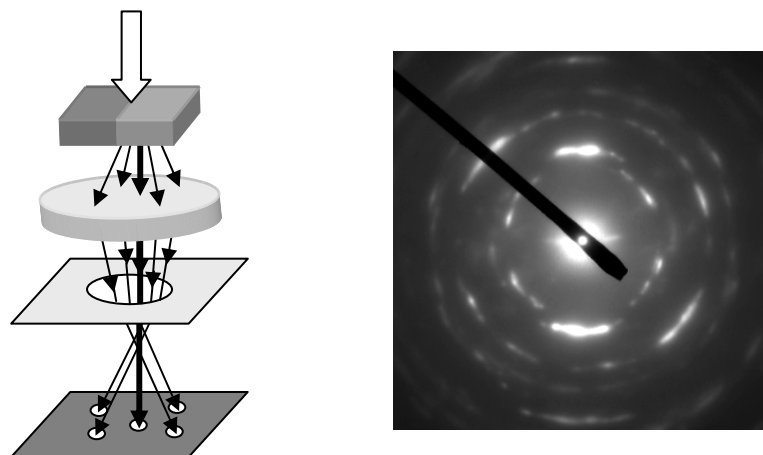


Fig. II.28 : Schéma de la formation d'un diffractogramme d'électrons (gauche) ; diffractogramme correspondant pour le film TiN (droite).

Les images en champ clair permettent d'observer la morphologie des couches tandis que les images en champ sombre donnent des informations sur la distribution spatiale des grains d'une orientation donnée [Ers01].

### II.5.2 Microscopie électronique à balayage en transmission

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) le faisceau d'électrons incident sur l'échantillon est convergent. L'échantillon est balayé par le faisceau. Plus de détails sont donnés dans l'Annexe III.

Un exemple d'image en champ clair de la surface du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  est présenté dans la figure II.29.

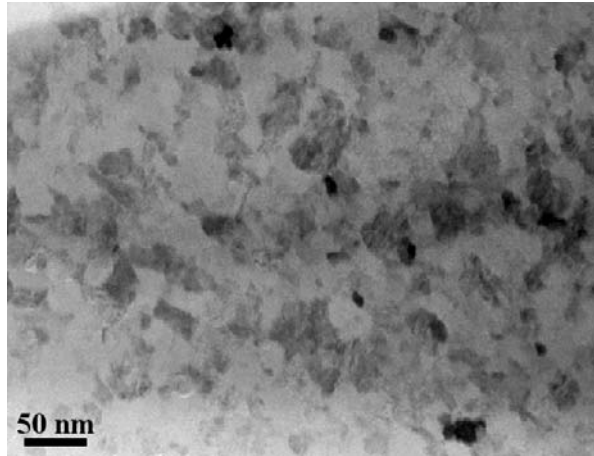


Fig. II.29 : Exemple d'image en vue plane obtenue par microscopie électronique à balayage en transmission pour le film de  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  (image en champ clair).

### II.5.3 Analyse des diagrammes de diffraction d'électrons

Après avoir traversé la lentille objective, les faisceaux (transmis et diffractés) convergent dans le plan focal de l'objectif où est obtenue la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus par diffraction classique des rayons X. Ainsi on peut visualiser les directions dans lesquelles diffractent les électrons et caractériser les cristaux. A partir des diffractogrammes d'électrons on peut obtenir des informations sur les distances interréticulaires ainsi que sur l'arrangement des domaines cristallins autour d'une orientation moyenne.

Une figure de diffraction d'un cristal est une section par le réseau réciproque du cristal, au contraire d'une image au microscope qui est une carte de la structure réelle du cristal [Kit72]. Dans une première approximation, le diagramme de diffraction représente une coupe de l'espace réciproque du cristal. Parce que la longueur d'onde est plus petite dans le cas de la diffraction d'électrons ( $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$  pour une tension de 200 kV) par rapport à la DRX dans le cas d'un anode de Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), le rayon de la sphère d'Ewald est plus grand par rapport aux distances entre les plans réticulaires. Ainsi, le diffractogramme d'électrons obtenu lors de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque montre de nombreuses taches de diffraction associées aux nœuds du réseau réciproque situés dans le même plan. Le diagramme est constitué d'une réflexion centrale intense qui représente l'origine O du diagramme. Les réflexions d'indices  $h_i k_i l_i$ , représentant des nœuds de l'espace réciproque, sont distribuées autour de cette origine. Le plus simple moyen d'indexation d'un cliché de diffraction est d'utiliser le réseau réciproque parce que les indices des réflexions présentes dans les diagrammes d'électrons sont identiques aux indices des nœuds du réseau réciproque et ces derniers sont égaux aux indices de Miller du plan diffractant.

La représentation schématique de la diffraction des électrons (Fig. II.30) permet d'écrire :

$$D_{hkl} = 2L \tan \theta \approx 2L\theta \quad (\text{Eq. II.18})$$

La loi de Bragg appliquée à des petits angles  $\theta$  permet décrire :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \approx 2d_{hkl} \theta \Rightarrow \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (\text{Eq. II.19})$$

La combinaison des deux formules permet d'écrire que :

$$D_{hkl} d_{hkl} = L\lambda \quad (\text{Eq. II.20})$$

$\lambda$  représente la longueur d'onde des électrons, L est une constante du microscope et  $D_{hkl}$  représente la distance mesurée en mm entre deux taches de type hkl symétriques par rapport à la tache centrale 0 sur le cliché de diffraction.

A l'aide de cette relation, il est possible de calculer les valeurs des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  des plans diffractants à partir d'un cliché de diffraction.

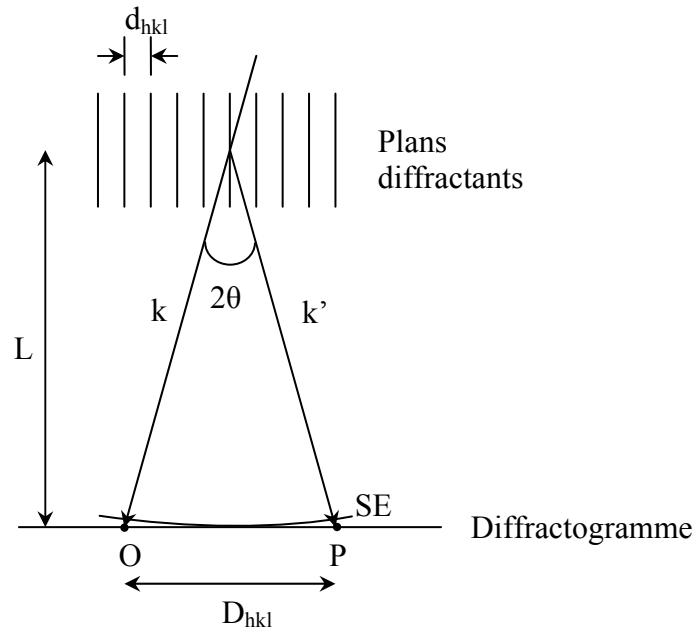


Fig. II.30 : Géométrie de la formation de diffractogramme d'électrons.

Les diffractogrammes d'électrons et les images en champ sombre obtenus à partir d'une tache de diffraction permettent l'obtention de renseignements sur l'évolution de l'organisation des domaines cristallins en fonction de l'épaisseur. L'organisation des cristallites avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche est représentée par l'évolution de l'étalement des taches de diffraction dans les diffractogrammes. La figure II.31 présente un schéma pour la mesure de l'étalement autour de l'orientation moyenne. L'angle correspondant à cet étalement est mesuré sur le diffractogramme en utilisant le logiciel ImageJ.

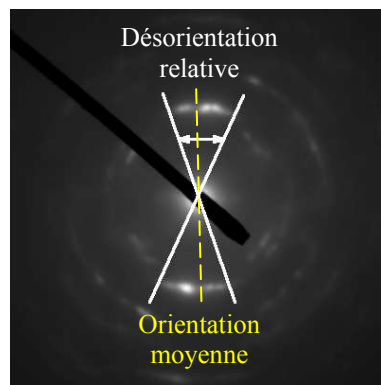


Fig. II.31 : Exemple de mesure de l'étalement d'une tache sur un diffractogramme d'électrons.

### II.5.4 Préparation des échantillons

L'observation par MET nécessite l'utilisation d'échantillons avec une épaisseur très fine (quelques dizaines de nanomètres) pour permettre le passage des électrons à travers l'échantillon. Pour atteindre une telle épaisseur plusieurs procédés d'amincissement existent : par voie chimique / électrolytique, ionique ou mécanique ; la technique de réplique ; les techniques spécifiques aux matériaux divisés ou techniques d'augmentation du contraste et de marquage [Aya07].

Pour la réalisation des lames de  $Ti_{1-x}Al_xN$  les techniques de préparation choisies ont été :

➤ MET :

- méthode tripode (amincissement mécanique) pour les couches fines ( $\sim 300 - 500$  nm) déposées sur Si ;
- découpe par faisceau d'ions focalisés (FIB) à l'intérieur de l'empreinte d'indentation pour les couches épaisses ( $\sim 2000$  nm) déposées sur acier ;

➤ MEBT :

- rayure de la surface de l'échantillon pour le film épais de TiN déposé sur Si ;
- amincissement ionique pour le film épais de  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  déposé sur Si.

Les lames des échantillons  $Ti_{1-x}Al_xN$  préparées par la méthode tripode, par rayure de la surface ou par amincissement ionique ont été élaborées à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg. Les lames découpées par FIB à l'intérieur de l'empreinte d'indentation ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M), Université d'Aix-Marseille.

Dans ce manuscrit un accent plus particulier est mis sur la présentation de la méthode tripode, des détails sur la méthode FIB étant donnés dans l'Annexe IV. Pour les analyses par MEBT, nous avons essayé en premier lieu l'amincissement par la méthode tripode. Mais cette technique a posé plusieurs problèmes lors de l'amincissement final. Nos collaborateurs de

Strasbourg nous ont proposé les deux autres techniques qui seront présentées succinctement plus loin.

#### II.5.4.1 Amincissement par la méthode tripode

Le but de cette méthode est d'amincir l'échantillon sous forme d'une lame en biseau. L'extrémité biseautée devient alors transparente aux électrons. L'amincissement se réalise par un polissage mécanique doux sur une surface légèrement inclinée.

Le porte-échantillon utilisé pour ce type de polissage mécanique (figure. II.32) porte le nom de tripode à cause des trois vis micrométriques avec lesquelles il est possible de régler l'inclinaison de l'échantillon.

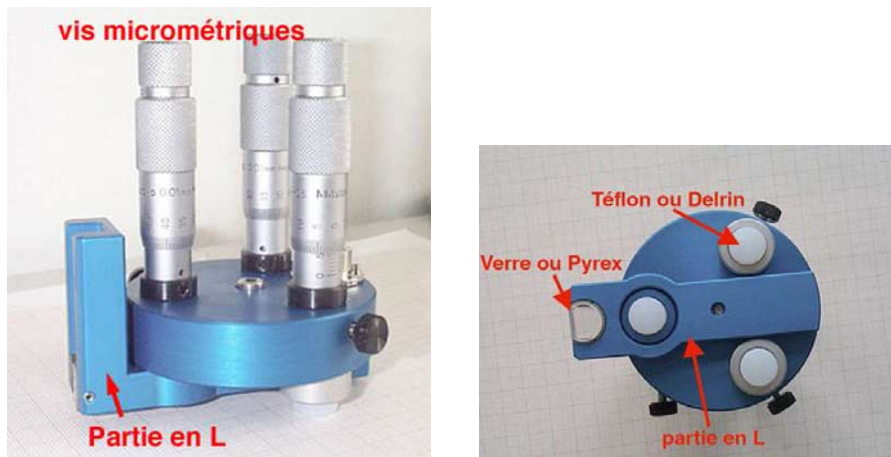


Fig. II.32 : Tripode (a) vue latérale ; (b) vue en dessus [Aya07].

Pour obtenir une vue transverse de la couche, il est nécessaire dans un premier temps de réaliser un sandwich à partir de l'échantillon à étudier (figure II.33 (a)). L'échantillon est coupé en morceaux de  $3 \times 0,5 \text{ mm}^2$  qui l'on colle face à face pour former le sandwich. Ultérieurement le sandwich est morcelé en tranches de  $300 \mu\text{m}$  (figure II.33 (a)). Ensuite, les tranches sont polies en deux étapes : un polissage plan d'une des facettes suivi d'un polissage légèrement incliné de l'autre facette pour l'obtention d'un biseau (figure II.33 (b)). Pour le polissage, l'échantillon est collé sur le support en verre de la tripode avec de la colle cyanoacrylate de manière à pouvoir récupérer la lame par immersion dans un bain d'acétone.



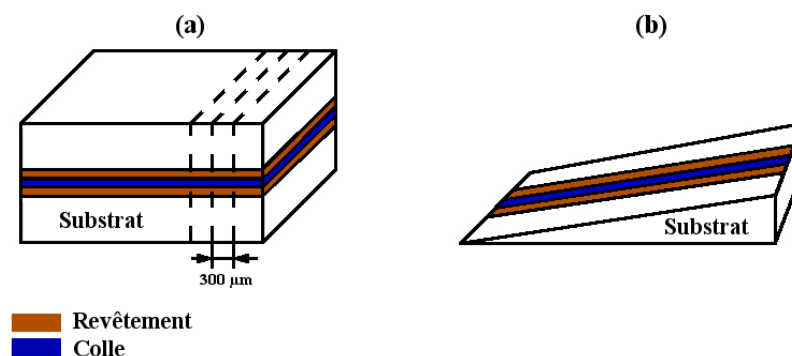


Fig. II.33 : Schémas : (a) du sandwich de l'échantillon ; (b) de l'extrémité biseautée préparée par polissage.

Avant de coller l'échantillon, on doit vérifier la planéité réalisée entre les trois vis micrométriques et le verre. Le polissage se fait avec des disques abrasifs en polymère incrustés de grains de diamant de granulométrie décroissante de 15 µm à 1 µm. Le polissage final est réalisé sur un disque en feutre imprégné d'une solution de silice colloïdale. Pour le polissage sur les disques en polymère une faible vitesse de rotation est utilisée.

La facette plane de l'échantillon est polie jusqu'à une épaisseur de 250 – 300 µm, l'épaisseur de l'échantillon est contrôlée à l'aide d'un microscope optique. La même procédure de polissage est utilisée pour l'obtention de la facette inclinée, l'inclinaison étant donnée à l'aide des vis micrométriques. Le polissage est effectué jusqu'à l'apparition de la première frange de Fresnel, indiquant le fait que le bord biseauté est transparent aux électrons.

La dernière étape dans le processus de préparation des lames consiste à coller une rondelle en cuivre sur l'échantillon aminci, l'échantillon étant introduit dans le microscope à l'aide de cette rondelle.

Par comparaison avec l'amincissement ionique, le polissage mécanique permet l'obtention d'une lame sans amorphisation avec une très grande surface observable, par contre la lame est très fragile et peut vibrer sous le faisceau d'électrons, inconvénient majeur de cette technique [Aya07].

#### II.5.4.2 Amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB)

L'aminçissement par FIB a été utilisé pour obtenir des coupes verticales au milieu d'une empreinte d'indentation. Cette technique permet à la lame de garder l'intégrité structurale, chimique et morphologique de l'échantillon et son épaisseur inférieure à 100 nm la rend observable par MET. L'obtention de la lame se fait par abrasion du matériau par le balayage d'un faisceau d'ions en creusant deux tranchées parallèles de part et d'autre de la zone à étudier. Au préalable, il est nécessaire de déposer une couche de 1  $\mu\text{m}$  de platine à la surface de la zone d'intérêt pour la protéger de l'attaque ionique.

Les lames ont été découpées avec un microscope Philips FIB 200 TEM, doté d'un canon à ions  $\text{Ga}^+$  et d'un injecteur de Pt. La tension d'accélération des ions a été maintenue constante pendant tout le processus à 30 kV. Au début du processus d'aminçissement le courant est de 7000 pA et le diamètre du faisceau d'ions est de 1  $\mu\text{m}$ . Le courant de finition d'aminçissement est de 50 pA (pour éliminer les artefacts : rugosité de la surface, implantation d'ions, etc.) et le diamètre du faisceau d'ions est compris entre 10 et 100 nm. Ces conditions assurent une épaisseur constante de la lame sur une profondeur de 2  $\mu\text{m}$  à partir de la surface libre.

#### II.5.4.3 Amincissement par rayure de la surface de l'échantillon

Pour l'analyse MEBT, l'échantillon est obtenu par la rayure de la surface de la couche avec une pointe fine en diamant. La technique consiste à déposer une goutte d'eau distillée sur la surface du film dans la région d'intérêt, puis de faire une rayure à l'intérieur de la goutte parallèle à la direction [100] de Si. Une grille de carbone pour MET à haute résolution (HRTEM) est glissée sous la goutte d'eau où des petits fragments de film sont confinés. Après le séchage de l'eau, la grille est prête à être utilisée. Seul TiN a été étudié par cette méthode et la préparation de l'échantillon a été effectuée par le Dr. J. Werckmann selon la procédure décrite plus en détails dans la référence Teo09.

#### II.5.4.4 Amincissement par bombardement ionique

Après un aminçissement mécanique par la méthode tripode, l'échantillon  $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$  a subi un bombardement ionique pour observer la vue plane. Cette technique d'aminçissement permet d'arracher des atomes de la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'ions

(généralement  $\text{Ar}^+$ ) accélérés et dirigés au centre de l'échantillon [Aya07]. Les inconvénients de cette technique sont la redéposition de la matière, l'attaque sélective, l'implantation d'ions d' $\text{Ar}^+$ . On peut limiter ces inconvénients par l'utilisation d'une faible tension d'accélération. L'échantillon a été préparé par Dr. J. Werckmann.

Le bombardement ionique a été effectué avec un système Precision Ion Polishing System GATAN. L'amincissement a été réalisé à une tension de 4 kV, une dernière étape de nettoyage a été effectuée à 0,5 kV pour éliminer la couche amorphe déposée pendant le processus antérieur d'amincissement.

### **II.5.5 Conditions expérimentales**

Les deux microscopes utilisés pour les observations sont présentés dans la figure II.34. Pour la microscopie électronique en transmission nous avons utilisé le microscope TOPCON-002B. La tension d'accélération des électrons a été de 200 kV. Les images en champ sombre, en champ clair et les diffractogrammes d'électrons des sections transverses ont été enregistrés sur plaques photos ou à l'aide d'une caméra analogique Sofretec.

Le microscope JEOL 2100FCs a été utilisé pour les analyses MEBT en vue plane. Il est équipé d'un canon à émission de champ fonctionnant à 200 kV, d'un détecteur post-colonne des pertes d'énergie ainsi que d'un détecteur de rayons X. Les images ont été enregistrées à l'aide d'une camera CCD. Ce microscope fait partie intégrante des services et plateformes technologiques du Centre International de Recherche aux Frontières de la Chimie et du réseau national de plateformes de Microscopie Electronique et Sonde Atomique.

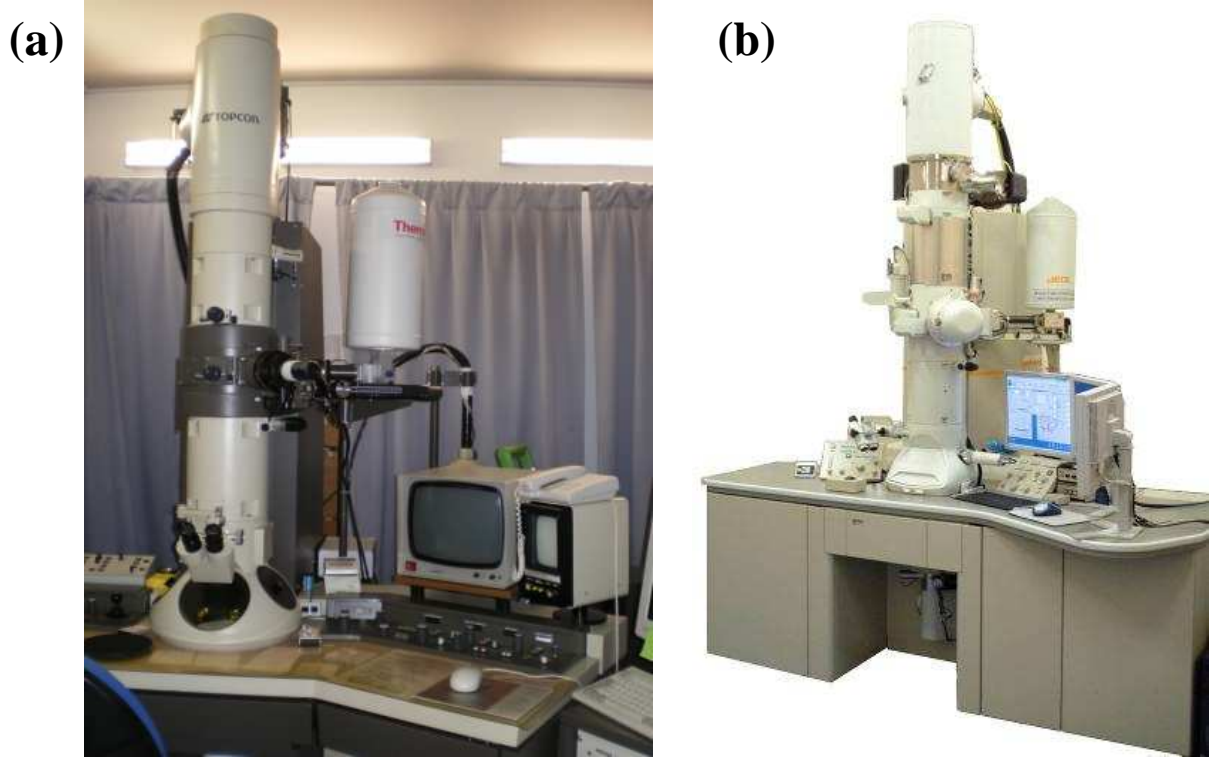


Fig. II.34 : Microscopes électroniques en transmission utilisés : (a) TOPCON-002B ; (b) JEOL 2100 FCs.



**CHAPITRE III**  
**MICRO- ET NANO-STRUCTURE DES**  
**FILMS  $Ti_{1-x}Al_xN$**



Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour établir la structure et la morphologie des films et leur évolution en fonction de l'épaisseur : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) et la microscopie électronique en transmission (MET). Dans un premier temps, nous présenterons la structure cristalline des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  avec un accent particulier pour les couches de références TiN et AlN. Par la suite, l'environnement local des atomes métalliques, la microstructure et la morphologie des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  seront étudiées pour différentes épaisseurs. La complémentarité des résultats obtenus par ces différentes techniques donne une caractérisation assez complète des couches en fonction de la teneur en Al.

### **III.1 Structure des films $Ti_{1-x}Al_xN$ et paramètres de maille**

Dans cette partie, l'étude DRX a été effectuée en configuration  $\theta$ - $2\theta$ . La figure III.1 (a) présente les diagrammes de diffraction des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  d'épaisseur  $\sim 2 \mu m$  pour les cinq compositions. Les positions angulaires  $2\theta$  et les largeurs à mi-hauteur ( $\Delta 2\theta$ ) des pics sont présentées dans le tableau III.1. Les diffractogrammes montrent deux types de structure cristalline : une structure cubique de type NaCl pour TiN et une structure hexagonale de type wurtzite pour AlN. Le passage entre ces deux structures dépend de la teneur en Al :

- jusqu'à  $x = 0,50$  (couches riches en Ti) la structure du film est cubique,
- à partir de  $x = 0,68$  (couches riches en Al) la symétrie du réseau devient hexagonale.



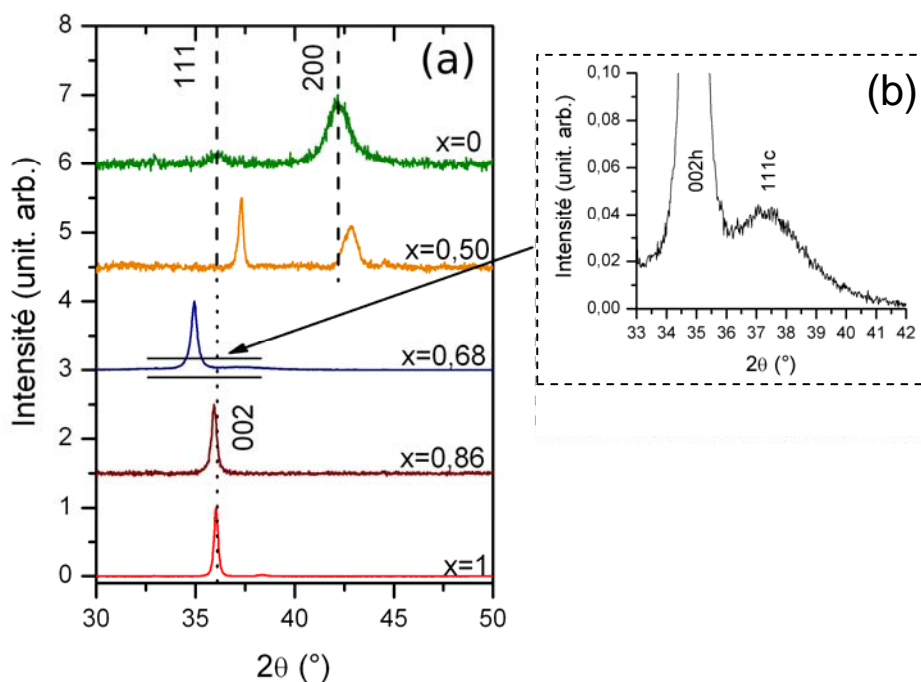


Fig. III.1 : (a) Diagrammes DRX des films épais de  $Ti_{1-x}Al_xN$  obtenus en configuration  $\theta - 2\theta$  ;  
(b) agrandissement de la zone angulaire entre  $33$  et  $42^\circ$  pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

Le diffractogramme du film TiN montre que la croissance s'effectue principalement selon la direction  $[200]_c$  de la maille cubique. Pour le film  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , un pic de diffraction attribué aux plans  $(111)_c$  apparaît en plus des  $(200)_c$  déjà présents pour TiN. Les films riches en Al ( $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ ,  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , AlN) présentent une croissance selon la direction  $[002]_h$  de la maille hexagonale. Pour la composition intermédiaire  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , un pic au voisinage de  $2\theta = 37,20^\circ$  c'est à dire au pied du pic indexé 002h est visible sur l'agrandissement (figure III.1(b)). Nous l'attribuons à la réflexion 111c provenant de domaines cubiques présents dans le film majoritairement de structure hexagonale [Tui07]. Cette interprétation sera confirmée par l'analyse EXAFS.

En plus de la transition entre la structure cubique et hexagonale, les diffractogrammes montrent un déplacement de la position des pics de diffraction en fonction de  $x$ . Pour le film  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , la position des pics 111c et 200c se déplace vers des valeurs de  $2\theta$  plus grandes par rapport à celles de TiN. Le même phénomène est observé pour les compositions riches en aluminium : au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en Al, la position du pic 002h se déplace vers les grands angles  $2\theta$ . Nous expliquons ce phénomène après avoir calculé les paramètres de maille des différents réseaux.

Composition	Structure cubique				Structure hexagonale	
	(111)c		(200)c		(002)h	
	2 $\theta$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	$\Delta 2\theta$ (°)
TiN	36,13 ± 0,10		42,37 ± 0,05	1,19 ± 0,05		
Ti <sub>0,50</sub> Al <sub>0,50</sub> N	37,31 ± 0,01	0,34 ± 0,01	42,82 ± 0,02	0,59 ± 0,02		
Ti <sub>0,32</sub> Al <sub>0,68</sub> N	37,20 ± 0,05				34,93 ± 0,02	0,35 ± 0,02
Ti <sub>0,14</sub> Al <sub>0,86</sub> N					35,93 ± 0,01	0,27 ± 0,01
AlN					36,03 ± 0,01	0,23 ± 0,01

Tableau III.1 : Position et largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des films épais  $Ti_{1-x}Al_xN$  (~ 2  $\mu m$ ).

Le tableau III.2 présente les valeurs des paramètres de maille. Ces valeurs ont été calculées à partir des positions angulaires des pics à l'aide des formules suivantes :

- plans (111)c et (200)c pour la structure cubique :

$$a_{111} = \frac{\lambda\sqrt{3}}{2\sin\theta} \quad a_{200} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{Eq. III.1})$$

- plans (002)h pour la structure hexagonale :

$$c_{002} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (\text{Eq. III.2})$$

avec  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

Dans le cas de la structure hexagonale le rapport entre les axes de la maille est ~ 1,6 [Kit72, Wyc60] ce qui nous permet de calculer dans notre cas :

$$a_{002} = \frac{c_{002}}{1,6} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Composition	Paramètre de maille		
	a <sub>c</sub> (Å)	a <sub>h</sub> (Å)	c <sub>h</sub> (Å)
TiN	4,26 ± 0,01		
Ti <sub>0,50</sub> Al <sub>0,50</sub> N	4,17 ± 0,01 (111c)* 4,22 ± 0,01 (200c)		
Ti <sub>0,32</sub> Al <sub>0,68</sub> N	4,18 ± 0,03	3,21 ± 0,01	5,13 ± 0,01
Ti <sub>0,14</sub> Al <sub>0,86</sub> N		3,12 ± 0,01	4,99 ± 0,01
AlN		3,11 ± 0,01	4,98 ± 0,01

Tableau III.2 : Paramètres de maille de la structure cubique (a<sub>c</sub>) et hexagonale (a<sub>h</sub> et c<sub>h</sub>) des films épais  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Le paramètre de maille calculé pour le film de TiN est légèrement plus grand que celui obtenu en état de poudre ( $a_c = 4,2417 \text{ \AA}$ ) répertorié dans les bases de données. Cette légère augmentation de  $a_c$  peut être expliquée par l'existence de contraintes induites par le dépôt. Pour la composition  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , nous constatons une diminution du paramètre de maille par rapport à celui du film TiN. Cette diminution est due à la substitution des atomes de Ti par ceux d'Al. En effet, le rayon covalent d'Al est plus petit que celui de Ti ( $R_{cAl} = 1,26 \text{ \AA}$  et  $R_{cTi} = 1,36 \text{ \AA}$ ). De plus, le paramètre de maille calculé à partir de la position du pic 111c (astérisque dans le tableau III.2) est plus petit que celui calculé à partir du pic 200c. La distorsion de la maille provoquée par la substitution mentionnée ci-dessus peut expliquer cette variation du paramètre  $a_c$ .

Les valeurs de  $a_h$  et  $c_h$  dans le cas des films  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  et AlN sont proches de celles des paramètres libres de contraintes de l'AlN ( $a_h = 3,1114 \text{ \AA}$  et  $c_h = 4,9792 \text{ \AA}$ ), malgré l'existence d'atomes de Ti dans la couche de  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ . Par contre, pour la couche  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  la substitution des atomes d'Al par ceux de Ti entraîne une augmentation plus importante des paramètres  $a_h$  et  $c_h$  de la maille.

### III.2 Réseau cristallin et ordre local pour les films de référence TiN et AlN

Le paragraphe précédent a mis en évidence que l'ajout d'aluminium à TiN, en vue d'obtenir des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ , s'accompagne de la modification de la structure cristalline. Dans ce qui suit, nous nous proposons de faire une présentation plus détaillée des deux structures de référence : TiN et AlN.

Le film de TiN cristallise dans une structure de type NaCl, groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , représenté dans la figure III.2 (a). La base de ce type de structure est formée par un atome Ti et un atome N séparés par une demi-diagonale du cube [Kit72].

La position des atomes dans la maille de TiN est :

$$N : 0 \ 0 \ 0 ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 ; \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} ; 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} ;$$

$$Ti : \frac{1}{2} \ 0 \ 0 ; 0 \ \frac{1}{2} \ 0 ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} ; 0 \ 0 \ \frac{1}{2} .$$

Les distances entre l'atome central et ses voisins peuvent être exprimées en fonction du paramètre de maille. Le paramètre de la maille cubique de TiN libre de contrainte est  $a_c = 4,2417 \text{ \AA}$ .

Dans le cas de la structure cubique, l'atome de Ti est entouré par :

- premiers voisins : 6 atomes N situés à  $\frac{a}{2} = 2,12 \text{ \AA}$
- seconds voisins : 12 atomes Ti situés à  $\frac{a\sqrt{2}}{2} = 3,00 \text{ \AA}$ .

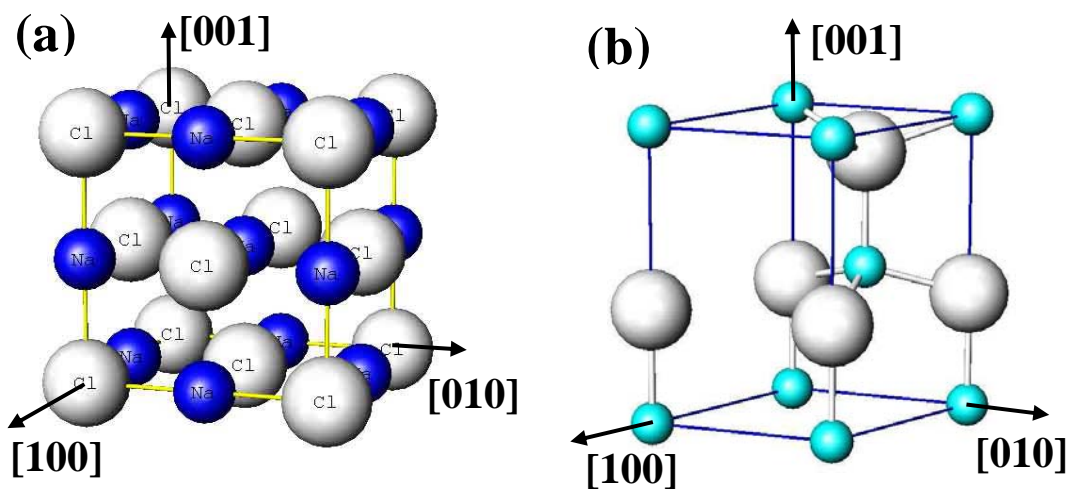


Fig. III.2 : Représentation des mailles élémentaires : (a) cubique à faces centrées TiN (type NaCl) ; (b) hexagonale compacte AlN (type wurtzite ZnO).

Le film AlN cristallise dans une structure de type wurtzite ZnO (figure III.2 (b)), groupe d'espace  $P6_3mc$ .

La position des atomes dans la maille d'AlN est [Wyc60] :

$$Al : 0 \ 0 \ 0 ; \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ \frac{1}{2} ;$$

$$N : 0 \ 0 \ u ; \frac{1}{3} \ \frac{2}{3} \ u + \frac{1}{2} ;$$

Les paramètres de la maille non-contrainte sont  $a_h = 3,1114 \text{ \AA}$  et  $c_h = 4,9792 \text{ \AA}$ . Les distances entre l'atome central Al et les voisins N ou Al peuvent être exprimées en fonction de  $a_h$  et  $c_h$ , avec  $u = 3c_h/8$ .

➤ premiers voisins :

- 1 atome N à  $\frac{3c}{8} = 1,87 \text{ \AA}$  le long de l'axe c de la maille ;
- 3 autres atomes N à  $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{64}} = 1,90 \text{ \AA}$ .

La distance moyenne entre l'atome central d'Al et les atomes N est de  $\frac{1,87 + 3 \cdot 1,90}{4} = 1,89 \text{ \AA}$ .

➤ seconds voisins :

- 6 atomes Al dans le plan à  $a = 3,11 \text{ \AA}$  ;
- 6 atomes Al à  $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 3,07 \text{ \AA}$ .

La distance moyenne entre l'atome central d'Al et les atomes Al est de  $\frac{3,11 + 3,07}{2} = 3,09 \text{ \AA}$ .

Dans le cas de TiN cubique, les 6 atomes N forment un octaèdre parfait autour de l'atome Ti, figure III.3 (a). Les 4 atomes N représentant les premiers voisins autour de l'atome Al forment un tétraèdre régulier légèrement déformé dans le cas de la structure hexagonale (figure III.3 (b)).

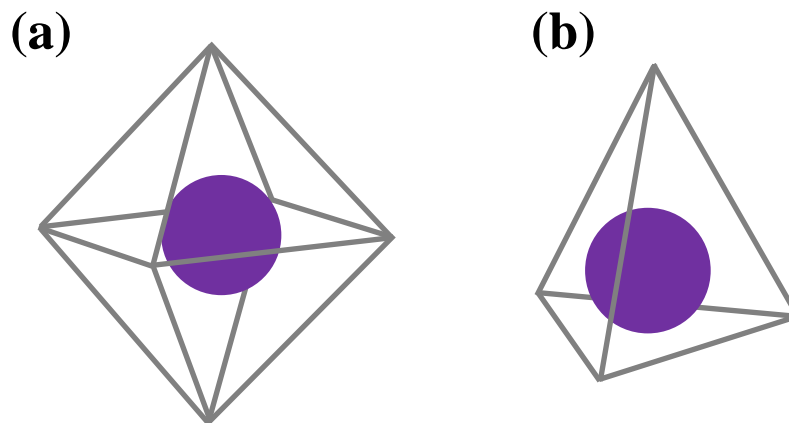


Fig. III.3 : Représentation (a) site octaédrique TiN ; (b) site tétraédrique AlN.

La figure III.3 met en évidence que le film de TiN cristallise dans une structure centrosymétrique tandis que la structure du film d'AlN ne présente pas de centre de symétrie.

### III.3 Etude par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils K de Ti et Al

Les résultats présentés dans ce paragraphe ont été obtenus à partir des expériences effectuées en 2005 sur la ligne LUCIA à Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Suisse, avant le début de mes travaux de recherche. Une synthèse de ces résultats est nécessaire à la compréhension ultérieure des effets que la structure locale peut induire au niveau micro ou macro de la structure.

#### III.3.1 Région du seuil d'absorption

Les spectres d'absorption au seuil K d'Al et de Ti pour les échantillons  $Ti_{1-x}Al_xN$  fins, d'épaisseur 300 – 500 nm, sont présentés dans la figure III.4. La région du seuil K correspond à la transition d'un électron 1s vers les états à caractère p.

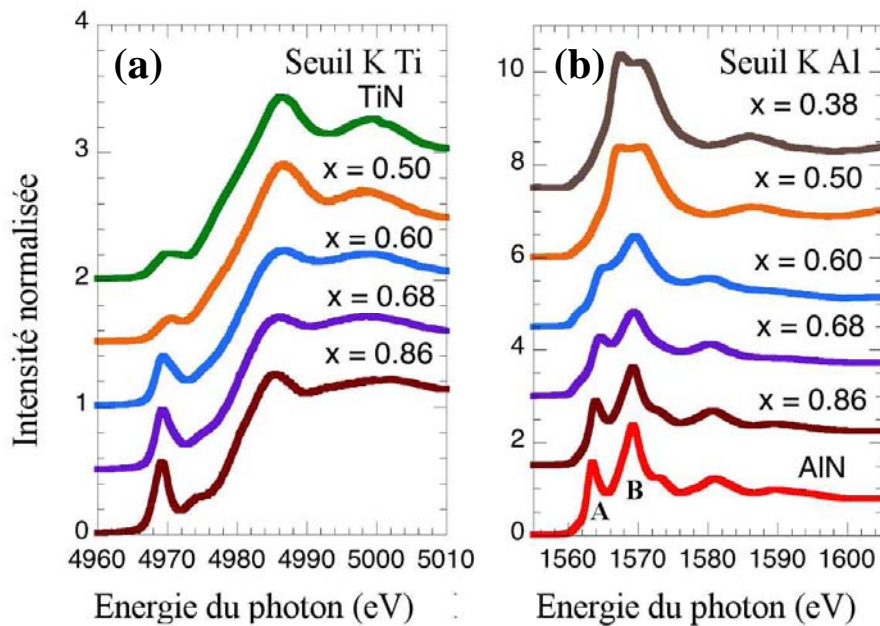


Fig. III.4 : Spectres d'absorption (pré-seuil et XANES) des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  d'épaisseur 300 - 500 nm aux seuils K (a) de Ti (4969 eV) et (b) d'Al (1561 eV).

Les spectres XANES enregistrés au seuil K de Ti sont présentés dans la figure III.4 (a). Les spectres présentent un pic en dessous du seuil d'absorption, appelé pic de pré-seuil. Des informations structurales importantes sont obtenues à partir de l'évolution de ce pic observé à une énergie voisine de 4969 eV. La région du pré-seuil correspond à la transition d'un électron 1s vers les états 3d inoccupés, transition interdite par les règles de sélection

dipolaire électriques. Cependant les orbitales moléculaires formées lorsque les atomes de Ti sont liés aux atomes de N voisins conduisent à un mélange d'états  $Ti(3d)-N(2p)$ . Dans ces conditions, les transitions électroniques sont désormais permises par les règles de sélection dipolaires. L'évolution du pré-pic, qui reflète le caractère tétraédrique, mais aussi la distorsion des sites octaédriques par rapport à ceux ayant symétrie parfaite, a été utilisée largement pour caractériser l'ordre local dans les oxydes [Gre83, Pou87]. En effet, lorsque l'atome absorbant est dans un environnement centrosymétrique comme pour un octaèdre, le pré-pic est peu intense, inversement lorsqu'il est dans un environnement tétraédrique sans centre de symétrie, le pré-pic est intense. La présence du pic de pré-seuil intense pour les films riches en Al est expliquée par l'incorporation d'atomes de Ti dans des sites tétraédriques. Ces expériences ont apporté la preuve de l'incorporation des atomes de Ti dans le réseau hexagonal de type AlN. Pour le film  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , l'intensité du pic du pré-seuil est faible car les atomes de Ti occupent les sites octaédriques du réseau cubique.

Au seuil K d'Al, la région proche du seuil d'absorption peut être divisée en deux parties : la région du seuil d'absorption (début de seuil 1560 jusqu'à 1575 eV) et le XANES (compris entre 1575 et 1600 eV). Pour le film d'AlN, la région du seuil d'absorption présente deux pics principaux notés A et B (figure III.4 (b)) à 1563,4 et 1569,2 eV et une petite raie à 1573 eV qui sont attribués aux transitions d'un électron 1s vers les états à caractère p. Les pics sont de moins en moins marqués lorsque la teneur en Al diminue jusqu'à une valeur  $x = 0,60$ . Pour les films  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,62}Al_{0,38}N$ , les positions des deux pics sont de plus en plus proches. Les résultats obtenus pour les oxydes d'aluminium peuvent aider à la compréhension de cette évolution [Bok99, Ild98]. Dans le cas des oxydes qui présentent une structure de type pérovskite (octaèdres réguliers d' $AlO_6$ ), les spectres enregistrés au seuil K d'Al montrent une seule raie dans la région du seuil d'absorption. Par contre, pour les matériaux dans lesquels les atomes d'Al se trouvent dans des sites octaédriques distordus, la raie observée dans la région du seuil se divise en deux [Bok99]. Les changements observés dans les spectres au seuil K d'Al sont reliés au passage de la structure hexagonale à celle cubique, ces changements sont en accord avec les changements sur l'évolution du pic de pré-seuil au seuil K de Ti.

### III.3.2 Synthèse des résultats de l'analyse EXAFS

L'analyse EXAFS a permis de trouver des informations quantitatives sur les longueurs des liaisons entre les atomes Ti, Al et N. La simulation des données enregistrées aux seuils K d'Al et de Ti, a été réalisée à l'aide du logiciel IFEFFIT (ARTEMIS) selon la procédure décrite dans les références Tui07 et Tui08.

Le tableau III.3 présente les longueurs des liaisons Ti-N, Ti-métal, Al-N et Al-métal et le facteur de Debey-Waller pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$ . La longueur de liaison dans la structure cubique est notée  $R_c$  et celle dans la structure hexagonale  $R_h$ .

Composition	Pair	$R_c$ (Å)	$R_h$ (Å)	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )
TiN	Ti-N	$2,11 \pm 0,02$	-	0,010
	Ti-Ti	$2,99 \pm 0,02$	-	0,014
$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	Ti-N	$2,10 \pm 0,02$	-	0,010
	Ti-métal	$2,96 \pm 0,04$	-	0,006
	Al-N	$2,10 \pm 0,05$	$1,94 \pm 0,04$	0,008
$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	Ti-N	$2,10 \pm 0,04$	$1,95 \pm 0,04$	0,004
	Ti-métal	$2,96 \pm 0,04$	$3,19 \pm 0,04$	0,012
	Al-N	-	$1,91 \pm 0,03$	0,008
	Al-métal	-	$3,11 \pm 0,04$	0,004
$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	Ti-N	-	$1,94 \pm 0,02$	0,006
	Ti-métal	-	$3,17 \pm 0,04$	0,012
	Al-N	-	$1,89 \pm 0,03$	0,008
	Al-métal	-	$3,09 \pm 0,04$	0,010
AlN	Al-N	-	$1,89 \pm 0,02$	0,006
	Al-Al	-	$3,09 \pm 0,04$	0,010

Tableau III.3 : Longueurs des liaisons obtenues à partir de l'analyse EXAFS au seuil K d'Al et de Ti.

Pour le film de TiN, les distances Ti-N et Ti-Ti sont très proches de celles de la maille non-contrainte : 2,12 Å pour les premiers voisins et 3,00 Å pour les seconds voisins.

Pour  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , les distances Ti-N et Ti-métal correspondent à la présence des atomes de Ti dans les sites octaédriques du réseau cubique dont le paramètre de maille enregistre une diminution de 0,04 Å par rapport à celui du TiN. Les résultats obtenus pour les expériences conduites au seuil K d'Al montrent que les atomes d'Al se trouvent dans les deux structures : cubique et hexagonale. La distance Al-N  $R_c$  est similaire avec celle de Ti-N ce qui montre une substitution des atomes de Ti dans les sites octaédriques par les atomes d'Al. En plus, par simulation il est possible de trouver une distance Al-N  $R_h$  qui est un peu plus élevée que la distance Al-N dans AlN non contraint (1,89 Å).



Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  la simulation des données EXAFS au seuil K de Ti met en évidence deux types d'environnements, cubique et hexagonal. Les longueurs des liaisons Ti-N sont d'une part,  $R_c = 2,10 \text{ \AA}$ , légèrement inférieure à la distance Ti-N dans TiN cubique, et d'autre part  $R_h = 1,95 \text{ \AA}$ , supérieure à la distance Al-N dans AlN hexagonal. Par contre, la longueur de la liaison Al-N obtenue en analysant les données EXAFS au seuil K d'Al est en bon accord avec celles d'AlN non contraint.

Pour les films  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  et AlN, les distances des liaisons Al-N et Al-métal sont les mêmes. Elles sont égales aux distances moyennes calculées ci-dessus pour la maille non-contrainte. Par contre les distances Ti-N et Ti-métal, observées pour  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , bien qu'elles soient de type hexagonal, sont plus grandes : 1,94 au lieu de 1,89 Å et 3,17 au lieu de 3,09 Å. Comme pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , cette augmentation des distances peut être expliquée par la différence entre les rayons covalents de Ti et Al.

Pour les compositions intermédiaires  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , la DRX et l'EXAFS ont révélé que les atomes d'Al et de Ti peuvent se trouver dans les deux types de sites : octaédrique et tétraédrique. L'EXAFS sonde aussi bien les domaines cristallisés que les domaines moins bien cristallisés. La DRX sonde seulement les domaines cristallisés. Pour  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , les atomes d'Al en site tétraédrique (réseau hexagonal) se trouvent probablement dans les domaines moins bien cristallisés. En effet, aucun pic de diffraction de la phase hexagonale n'apparaît dans le diffractogramme. Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , l'analyse EXAFS montre l'existence d'atomes de Ti en site octaédrique (réseau cubique) probablement localisés dans des zones mal cristallisées qui contribuent au diffractogramme de rayons X en formant un halo dont le maximum peut être indicé sur la réflexion 111c (figure III.1 (b)). Ainsi nous constatons une nano-structuration dans le film où des domaines cubiques et des domaines hexagonaux coexistent.

### III.4 Influence de l'épaisseur sur la structure des films $Ti_{1-x}Al_xN$

Pour étudier l'influence de l'épaisseur des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$ , des études par DRX (en configuration  $\omega$ - $2\theta$ ) et EXAFS ont été effectuées sur les revêtements fins ( $\sim 300 - 500$  nm) et épais ( $\sim 2$   $\mu$ m).

#### III.4.1 DRX $\omega - 2\theta$

Avant de regarder en détail l'influence de l'épaisseur sur la structure des couches, une étude préliminaire a été menée afin de déterminer la valeur  $\omega$  à utiliser et son influence sur la largeur à mi-hauteur  $\Delta 2\theta$  des pics de diffraction.

##### III.4.1.1 Influence de l'angle $\omega$

Les valeurs testées pour  $\omega$  ont été  $5^\circ$ ,  $10^\circ$  et  $15^\circ$  sur les échantillons fins, ces valeurs ont été choisies en fonction des possibilités techniques du diffractomètre et de la taille des échantillons.

La figure III.5 montre les diagrammes de diffraction pour ces trois angles  $\omega$ , dans le cas des compositions intermédiaires  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ ,  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , compositions les plus intéressantes. L'enregistrement a été restreint dans un domaine  $2\theta$  de  $10^\circ$  autour des directions cristallographiques d'intérêt.

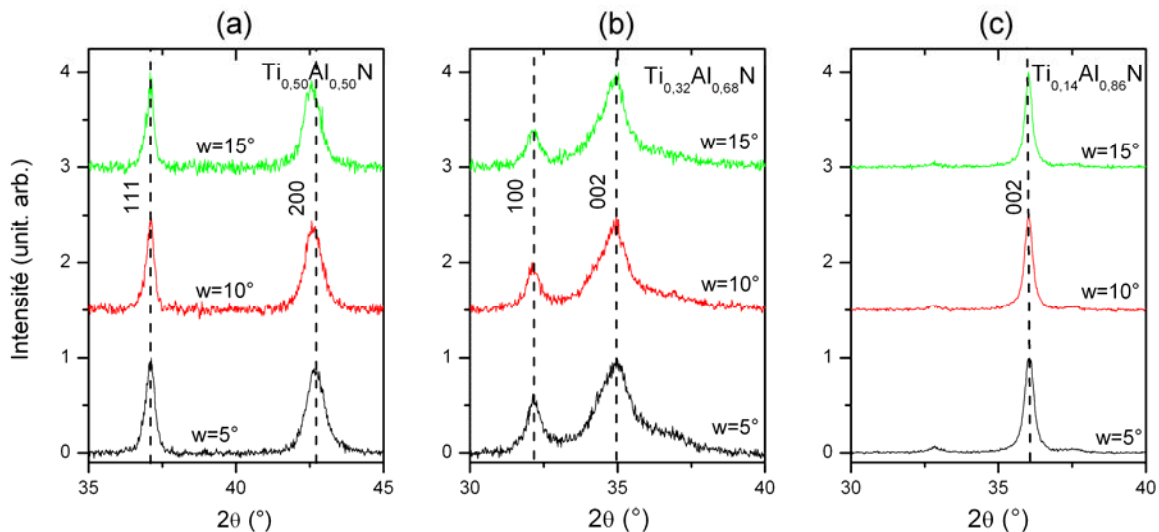


Fig. III.5 : Diffractogrammes des films ternaires (a)  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  ; (b)  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  ; (c)  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  obtenus avec un angle d'incidence  $\omega$  égal à  $5^\circ$ ,  $10^\circ$  ou  $15^\circ$ .

Quel que soit l'angle d'incidence des rayons X, les directions cristallographiques restent les mêmes pour les trois compositions. La position ( $2\theta$ ) et la largeur à mi-hauteur ( $\Delta 2\theta$ ) des pics de diffraction étudiés en fonction de l'angle  $\omega$  :  $200c$  pour la structure cubique et  $002h$  pour la structure hexagonale sont présentées dans le tableau III.4.

Compositions			$\omega=5^\circ$	$\omega=10^\circ$	$\omega=15^\circ$
Str. cubique	$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$42,69 \pm 0,06$	$42,63 \pm 0,06$	$42,58 \pm 0,06$
		$\Delta 2\theta$ ( $^\circ$ )	$0,72 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,06$	$0,66 \pm 0,06$
Str. hexagonale	$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$34,88 \pm 0,08$	$34,84 \pm 0,08$	$34,86 \pm 0,08$
		$\Delta 2\theta$ ( $^\circ$ )	$1,24 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,08$	$0,88 \pm 0,08$
	$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$36,05 \pm 0,05$	$36,02 \pm 0,05$	$36,02 \pm 0,05$
		$\Delta 2\theta$ ( $^\circ$ )	$0,37 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,05$

Tableau III.4 : Influence de l'angle  $\omega$  sur les paramètres  $2\theta$ ,  $\Delta 2\theta$  pour les compositions  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ ,  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .

Une forte influence de l'angle  $\omega$  est constatée sur la largeur à mi-hauteur des pics à cause de la variation de la surface étudiée. En tenant compte du fait que d'une part pour un angle  $\omega = 5^\circ$  il est possible que le faisceau de RX éclaire le verre sur lequel est collé l'échantillon et que d'autre part l'évolution de  $\Delta 2\theta$  en fonction de  $x$  est la même pour  $\omega = 10^\circ$  ou  $15^\circ$ , l'angle  $\omega$  a été choisi égal à  $10^\circ$ .

#### III.4.1.2 Influence de l'épaisseur de la couche sur la largeur des pics

Les diagrammes de diffraction des couches fines  $Ti_{1-x}Al_xN$  d'épaisseur d'environ 300 – 500 nm sont présentés dans la figure III.6 (a).

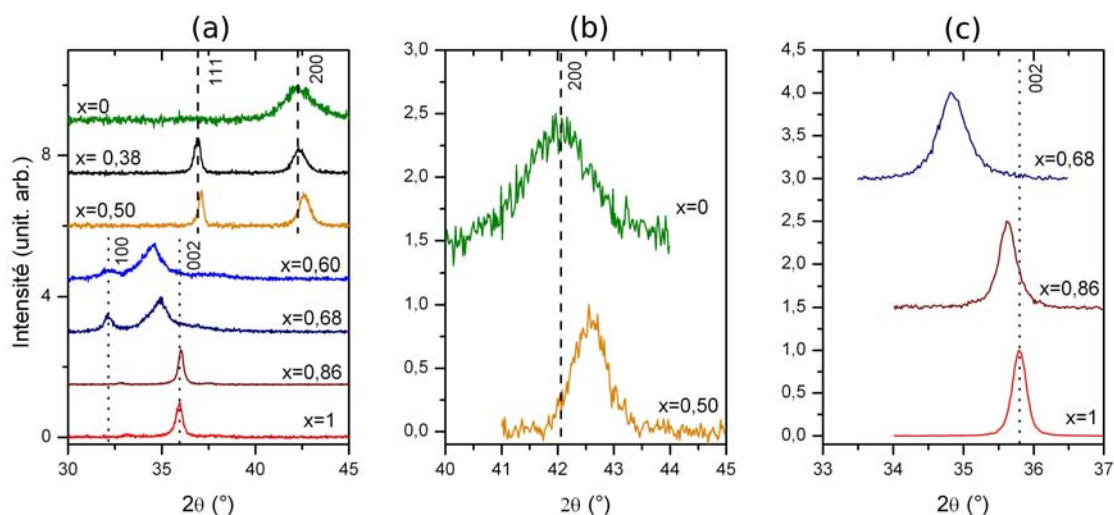


Fig. III.6 : Diagrammes DRX des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  obtenus en configuration  $\omega - 2\theta$  ( $\omega = 10^\circ$ ) pour les couches (a) fines ( $\sim 300 - 500$  nm) ; épaisses ( $\sim 2 \mu m$ ) (b) riches en Ti et (c) riches en Al.

Les figures III.6 (b) et (c) présentent les diagrammes de DRX pour les couches épaisses de  $Ti_{1-x}Al_xN$  et le tableau III.5 les largeurs à mi-hauteur. Pour la couche de TiN l'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution de  $\Delta 2\theta$  d'environ  $0,5^\circ$  ce qui traduit une amélioration de la cristallinité. Pour  $x = 0,50$ , l'influence de l'épaisseur est moins marquée que dans le cas de TiN, la largeur du pic de diffraction étant presque identique.

Composition		Structure cubique	Structure hexagonale
		(200)	(002)
		$\Delta 2\theta$ ( $^\circ$ )	$\Delta 2\theta$ ( $^\circ$ )
TiN	fin	$1,70 \pm 0,08$	
	épais	$1,23 \pm 0,05$	
$Ti_{0,62}Al_{0,38}N$	fin	$0,80 \pm 0,07$	
$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	fin	$0,60 \pm 0,06$	
	épais	$0,66 \pm 0,06$	
$Ti_{0,40}Al_{0,60}N$	fin		$1,10 \pm 0,08$
$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	fin		$1,00 \pm 0,08$
	épais		$0,48 \pm 0,02$
$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	fin		$0,30 \pm 0,05$
	épais		$0,28 \pm 0,02$
AlN	fin		$0,40 \pm 0,05$
	épais		$0,23 \pm 0,02$

Tableau III.5 : Largeur à mi-hauteur des pics de diffraction en fonction de l'épaisseur des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  obtenus en configuration  $\omega - 2\theta$  ( $\omega = 10^\circ$ ).

Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  et AlN l'augmentation de l'épaisseur entraîne une diminution de  $\Delta 2\theta$  à peu près de moitié montrant une meilleure cristallisation au fur et à mesure de la croissance. Pour  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  par contre,  $\Delta 2\theta$  reste presque inchangé avec l'augmentation de l'épaisseur. La largeur à mi-hauteur étroite observée pour le film épais d'AlN est comparable avec celle du film obtenu par épitaxie pour les applications en microélectronique [Zha05].

Pour la totalité des compositions, l'augmentation de l'épaisseur se traduit par une meilleure cristallinité, ce phénomène étant moins marqué pour  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .

### III.4.2 EXAFS

Les spectres  $k\chi(k)$  EXAFS au seuil K de Ti des films fins (tirets) et épais (trait plein) sont présentés dans la figure III.7 (a). Les modules des TF  $k\chi(k)$ , calculées entre  $3,6$  et  $10 \text{ \AA}^{-1}$ , sont présentés dans la figure III.7 (b) et (c).

Les pics observés dans la TF de la couche de TiN sont plus intenses et mieux définis dans le cas du film épais par rapport au fin. Ce résultat met en évidence l'amélioration de l'ordre à courte distance avec l'augmentation de l'épaisseur.

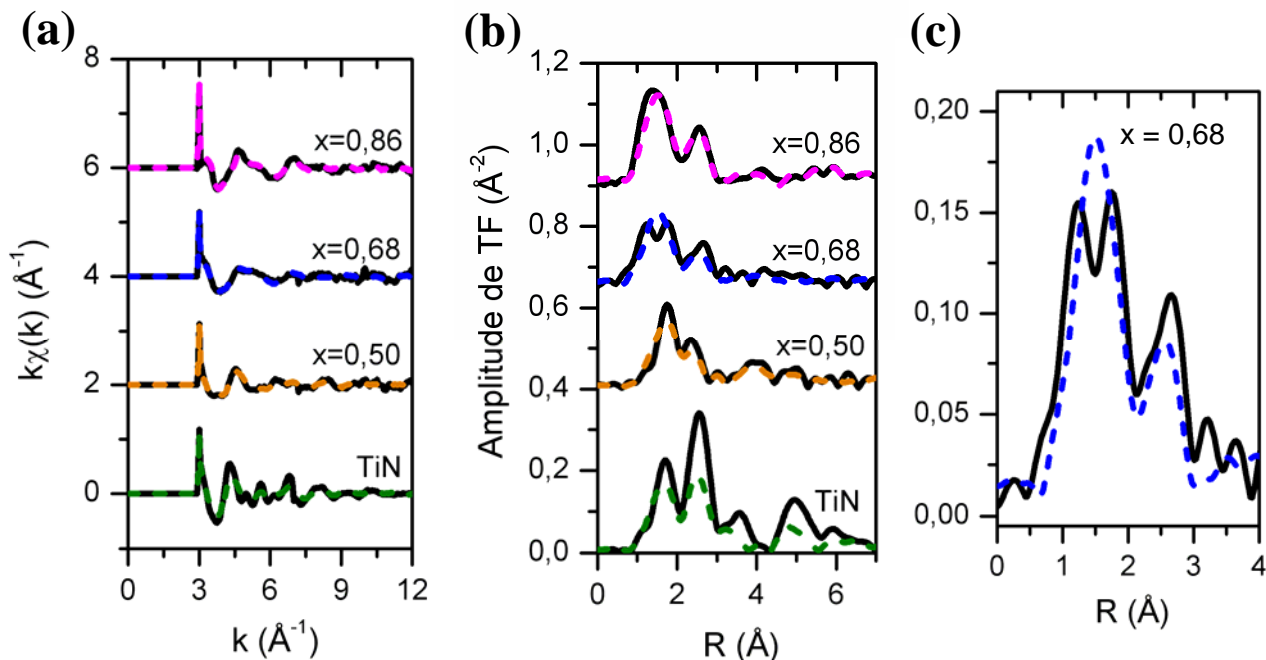


Fig. III.7 : (a) Spectres  $k\chi(k)$  EXAFS ; amplitude des TF des spectres EXAFS au seuil K de Ti (b) des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  et (c) du film  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  : tirets : films fins ; trait plein : films épais.

Pour les deux couches  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , les transformées de Fourier ne présentent aucune différence en fonction de l'épaisseur.

La TF enregistrée pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  montre une forte influence de l'épaisseur sur l'environnement local autour des atomes métalliques. Dans le cas de la couche épaisse l'existence des atomes de Ti en environnement cubique ainsi qu'en environnement hexagonal est mieux mise en évidence par la division du pic des premiers voisins en deux contributions (figure III.7 (c)). Pour ce film, les distances Ti-N sont égales à  $1,88 \pm 0,03 \text{\AA}$  pour Ti en site tétraédrique et  $2,08 \pm 0,03 \text{\AA}$  pour Ti en site octaédrique. L'augmentation de l'épaisseur a une influence majeure sur l'organisation des domaines cristallins dans  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ . Cette étude montre clairement la nano-ségrégation qui a déjà été observée sur les couches fines étudiées en EXAFS en 2005 et sur les couches épaisses étudiées par DRX (apparition du pic de diffraction 111c sur le diffractogramme présenté dans le paragraphe III.1).

### III.5 Microstructure – étude par microscopie électronique en transmission

La morphologie, les domaines cristallins et l'organisation colonnaire des films ont été étudiées par MET sur les échantillons  $Ti_{1-x}Al_xN$  :

- pour les échantillons épais ( $\sim 2 \mu m$ ) à partir :
  - des sections transverses coupées par FIB (cf. II.5.4.2) ;
  - des vues planes des surfaces réalisées par rayure ou amincissement ionique (cf. II.5.4.3 et cf. II.5.4.4).

Le diamètre du diaphragme utilisé pour l'obtention des diffractogrammes en début et en fin de croissance dans le cas des sections transverses a été de 500 nm.

- pour les échantillons fins ( $\sim 300 - 500 \text{ nm}$ ) à partir :
  - des sections transverses réalisées par la méthode tripode (cf. II.5.4.1).

#### III.5.1 TiN

L'analyse du diffractogramme, figure III.8, révèle la présence d'anneaux continus de diffraction indiquant une structure polycristalline de la couche fine. L'image en champ sombre, obtenue à partir d'une zone de l'anneau 200c, montre le début de l'organisation de la couche sous forme de colonnes. Les domaines cristallins commencent à s'empiler mais restent désorientés les uns par rapport aux autres.

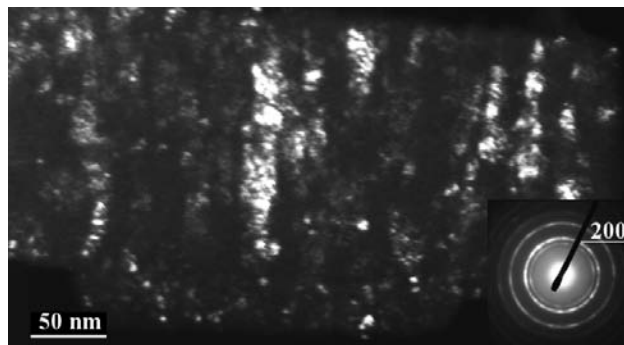


Fig. III.8 : Image en champ sombre du film fin TiN (210 nm) à partir d'une zone de l'anneau 200c présent dans le diffractogramme montré en insertion.

La figure III.9 montre la section transverse et les diffractogrammes de la zone du début (zone 1) et de la fin (zone 2) de croissance pour la couche épaisse.

L'augmentation de l'épaisseur implique une augmentation de la mise en ordre de la couche, illustrée par la présence des taches intenses 200c, 111c et 220c dans le diffractogramme de la zone 2. L'angle entre deux plans  $(h_1k_1l_1)$  et  $(h_2k_2l_2)$  associés aux taches de diffractions observées sur les diffractogrammes d'électrons est représenté par  $\beta$ , angle entre les normales aux deux plans, et peut être calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\beta = \arccos \left( \frac{\begin{pmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{pmatrix}}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right) \quad (\text{Eq. III.4})$$

Le calcul des angles théoriques entre les plans observés sur les diffractogrammes (figure III.9 (b)) est présenté par la suite :

- les plans (111) et (200) :

$$\beta_1 = \arccos \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right) = 54,73^\circ \quad (\text{Eq. III.5})$$

- les plans (200) et (220) :

$$\beta_2 = \arccos \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = 45^\circ \quad (\text{Eq. III.6})$$

- les plans (111) et (220) :

$$\beta_3 = \arccos \left( \frac{4}{\sqrt{24}} \right) = 35,26^\circ \quad (\text{Eq. III.7})$$

Les angles mesurés sur le diffractogramme entre les plans (111)c et (200)c d'une part et (200)c et (220)c d'autre part sont de  $52 \pm 5^\circ$  et respectivement  $49 \pm 5^\circ$ . Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de  $\beta_1$  et  $\beta_2$  calculées ci-dessus. Les taches observées sur le diffractogramme en fin de croissance (figure III.9 (b) zone 2) présentent un étalement. Cet étalement révèle que le domaine diffractant est formé par des cristallites désorientées les unes par rapport aux autres.

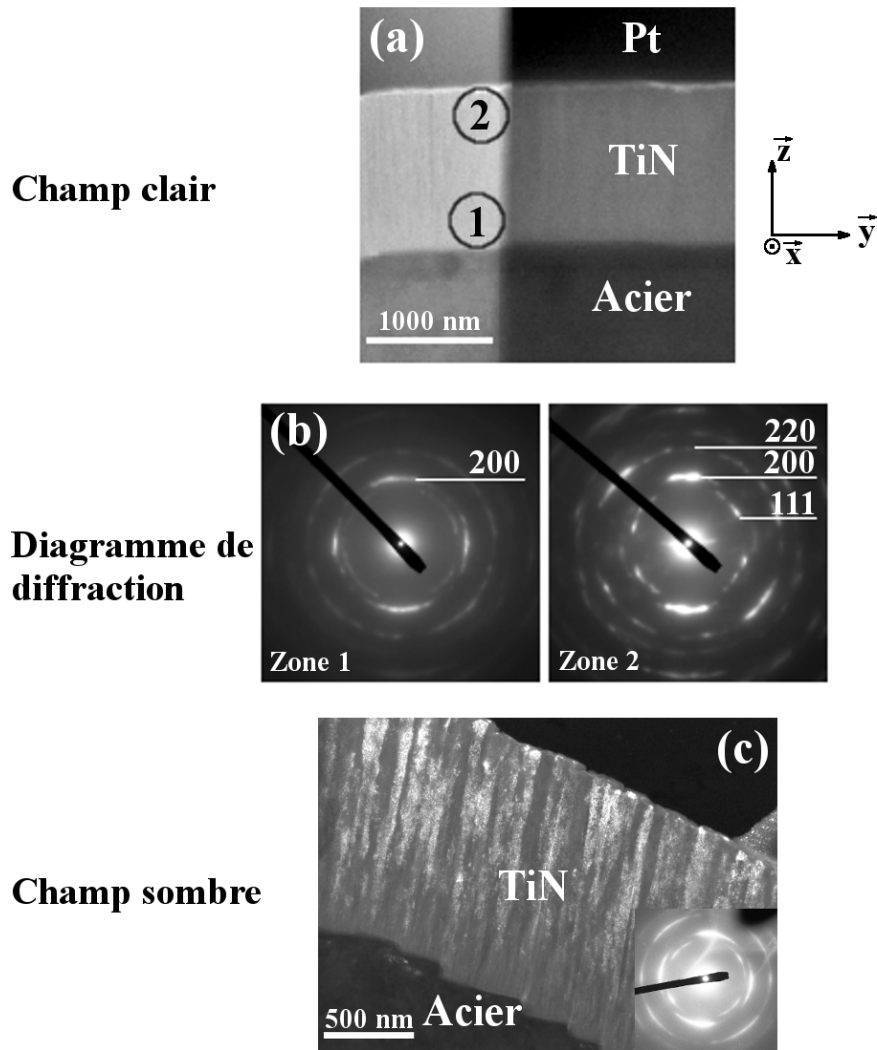


Fig. III.9 : Images MET de la section transverse du film épais TiN (1297 nm) : (a) champ clair ; (b) diffractogrammes correspondant au début (zone 1) et à la fin (zone 2) de croissance du film ; (c) champ sombre à partir de la tache 200c.

L'image en champ sombre de la couche épaisse de TiN (figure III.9 (c)) montre des zones brillantes correspondant à l'orientation  $\langle 100 \rangle$ , indiquant une croissance colonnaire de ces domaines cristallins. Les colonnes, qui sont visibles à partir de 300 nm au dessus de l'interface, sont plus étroites à la base et s'élargissent au fur et à mesure de l'augmentation de l'épaisseur. La largeur moyenne de la colonne en début de croissance est d'environ  $28 \pm 5$  nm, tandis qu'à la fin elle est de  $80 \pm 10$  nm.

Le diffractogramme de la surface du film épais (en vue plane, figure III.10 (a)) montre la même série des anneaux de diffraction 111c, 200c et 220c que celui de la section transverse, ce qui indique un empilement des grains dont la taille est la même selon les trois directions de l'espace  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$ .



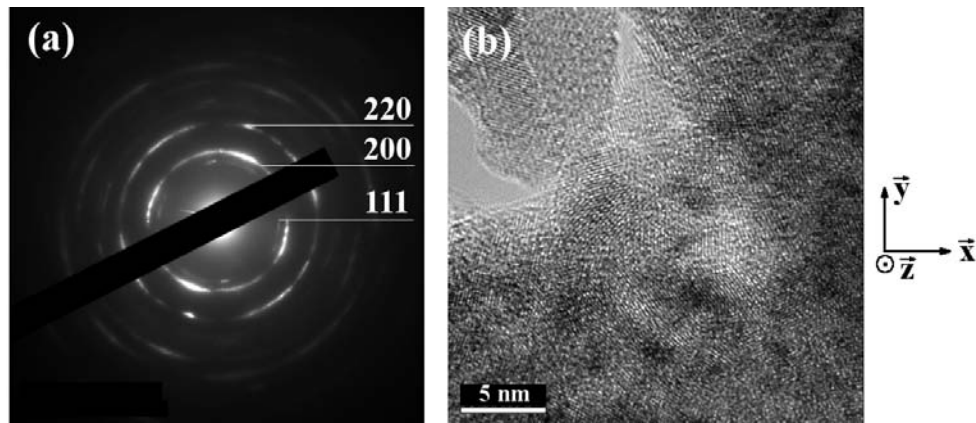


Fig. III.10 : Vue plane de la couche épaisse TiN : (a) diffractogramme ; (b) image haute résolution de la surface.

### III.5.2 $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$

La figure III.11 montre la section transverse et les diffractogrammes du début (zone 1) et de la fin (zone 2) de croissance pour la couche de  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ .

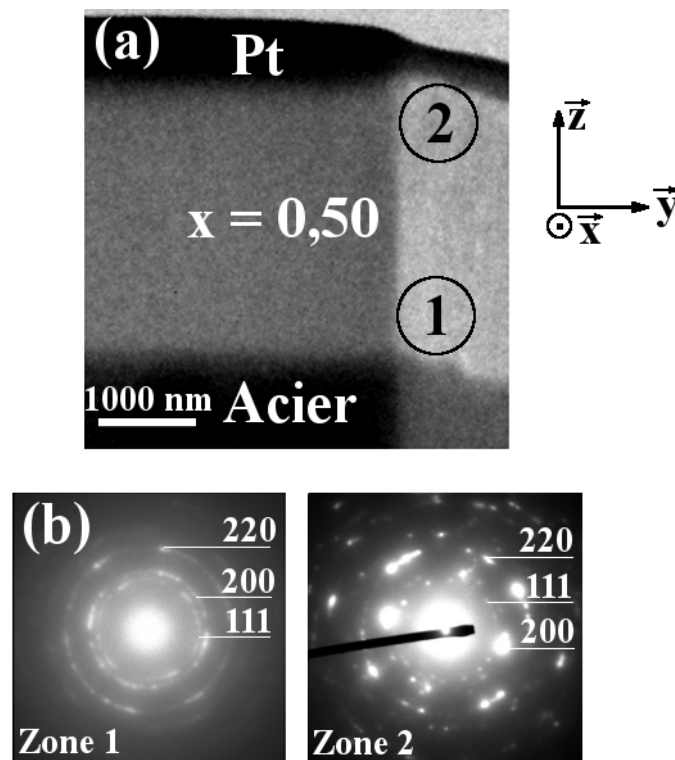


Fig. III.11 : Image MET de la section transverse de la couche épaisse  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  (1960 nm) : (a) champ clair ; (b) diffractogrammes correspondant au début (zone 1) et à la fin (zone 2) de croissance du film.

Les diffractogrammes des deux zones étudiées montrent des anneaux de diffraction tachés pour les directions  $[111]_c$  et  $[220]_c$ . En ce qui concerne la direction  $[200]_c$ , elle présente un anneau taché en début de croissance, les taches devenant beaucoup plus intenses en fin de croissance. L'existence des anneaux de diffraction tachés met en évidence une structure polycristalline de la couche avec des domaines bien cristallisés, mais qui restent désorientés les uns par rapport aux autres.

La largeur moyenne des colonnes mesurée à partir de l'image en champ sombre de la couche est de  $22 \pm 5$  nm au début de la croissance tandis qu'à la fin elle atteint  $83 \pm 10$  nm. L'image en champ sombre, utilisée pour l'évaluation de ces largeurs, a été enregistrée au voisinage de la zone indentée et sera présentée dans le chapitre suivant, cf. IV.3.2.

La préparation de l'échantillon par la méthode tripode pour l'obtention d'une section transverse de la couche fine a posé beaucoup de problèmes (fragmentation de l'échantillon dans les dernières étapes d'amincissement), raison pour laquelle il n'est pas présenté dans cette étude.

Les observations par MET montrent des similarités entre cette composition et celle de TiN en ce qui concerne la présence des cristallites désorientées les unes par rapport aux autres et l'évolution de la largeur moyenne des colonnes en fonction de l'épaisseur.

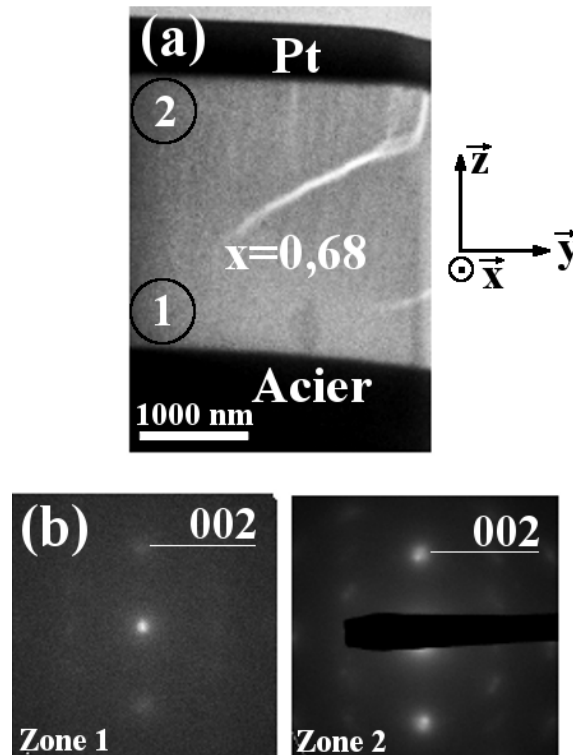
III.5.3  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ 

Fig. III.12 : Images MET de la section transverse de la couche épaisse  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  (1845 nm) : (a) champ clair ; (b) diffractogrammes correspondant au début (zone 1) et à la fin (zone 2) de croissance du film.

Dans le cas de cette composition intermédiaire, les diffractogrammes des deux zones d'étude montrent seulement des taches 002h de la structure hexagonale (figure III.12). Le film de  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  présente une forte texturation selon cette direction de croissance de la couche. Les domaines cristallins sont peu désorientés les uns par rapport aux autres, ce que confirme la tache étroite de diffractogramme de la zone 2. Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , l'image en champ sombre à partir de laquelle a été effectuée l'évaluation de la largeur des colonnes est prise dans le voisinage de la zone indentée et sera présentée dans le chapitre suivant. La largeur moyenne d'une colonne en fin de croissance est de  $56 \pm 10$  nm.

Cette composition marque le passage vers la structure hexagonale des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ . En plus, on constate une mise en ordre des domaines cristallins et un affinement des colonnes par rapport aux compositions riches en Ti.

### III.5.4 $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$

La figure III.13 montre la section transverse, les diffractogrammes de la zone de début (zone 1) et de fin (zone 2) de croissance pour la couche de  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  ainsi que l'image en champ sombre obtenue à partir de la tache 002h.

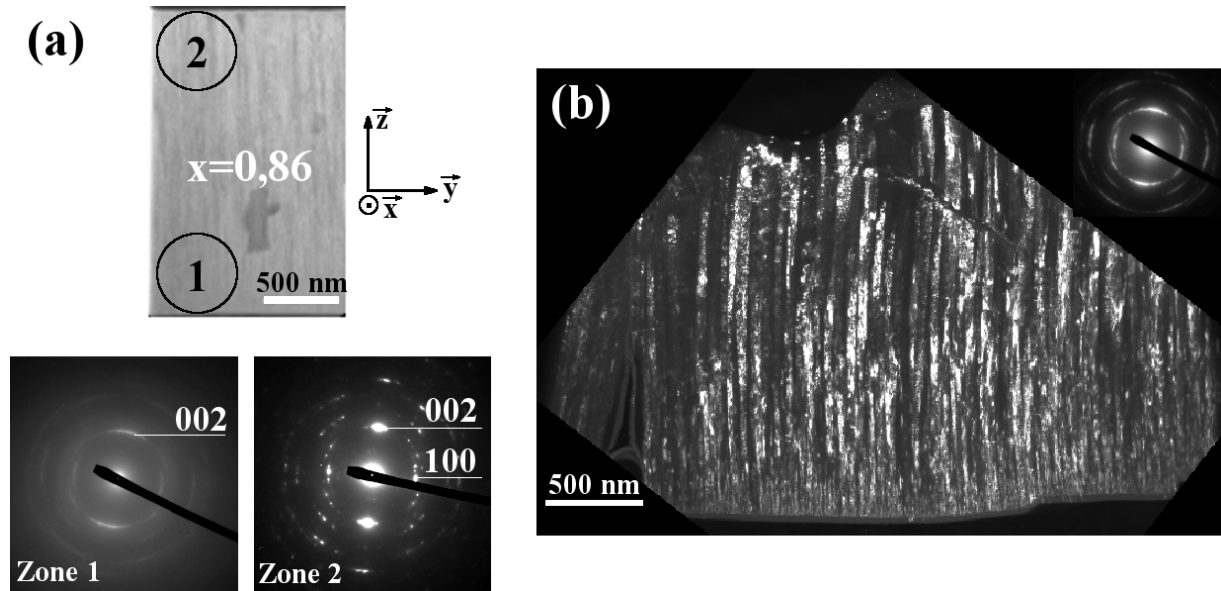


Fig. III.13 : Images MET de la section transverse de la couche épaisse  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  (1890 nm) : (a) champ clair avec les diffractogrammes correspondant au début (zone 1) et à la fin (zone 2) de croissance du film ; (b) champ sombre à partir de la tache 002h.

Le cliché de diffraction enregistré en début de croissance du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  (figure III.13 (a), zone 1) est typique d'une couche polycristalline même si une orientation préférentielle autour de la direction  $[002]_h$  est observée. Le diffractogramme de fin de croissance (zone 2) montre deux taches étroites symétriques qui sont caractéristiques d'un film très bien texturé. L'augmentation de l'épaisseur pour  $x = 0,86$  favorise l'organisation des domaines cristallins.

L'existence des taches marquées dans le diffractogramme de fin de croissance permet le calcul de l'angle entre deux plans  $(h_1k_1l_1)$  et  $(h_2k_2l_2)$  associés aux taches observées. Pour le système hexagonal, le calcul de l'angle  $\beta$  entre les normales des deux plans choisis devient plus compliqué. Premièrement il est nécessaire d'exprimer les vecteurs du réseau hexagonal dans un repère orthonormé  $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ . Ensuite, à l'aide de ces nouveaux vecteurs de réseau cristallin il est nécessaire de calculer les vecteurs de réseau réciproque. Ensuite, il est possible de calculer l'angle  $\beta$  entre deux plans diffractants. La procédure détaillée du calcul des

vecteurs fondamentaux du réseau hexagonal direct et réciproque est présentée dans l'Annexe V. Soit  $\vec{G}_1$  et  $\vec{G}_2$  les vecteurs associés aux directions perpendiculaires aux plans  $(h_1k_1l_1)$  et  $(h_2k_2l_2)$  dans l'espace réciproque, l'angle  $\beta$  peut être calculé en utilisant l'équation III.4 :

$$\beta = \arccos\left(\frac{\vec{G}_1 \cdot \vec{G}_2}{\|\vec{G}_1\| \cdot \|\vec{G}_2\|}\right) \quad (\text{Eq. III.8})$$

Conformément à la procédure mentionnée dans l'annexe, les angles théoriques pour différents plans de la structure hexagonale sont égaux à :

- les plans (100) et (002) :

$$\beta_1 = \arccos(0) = 90^\circ \quad (\text{Eq. III.9})$$

- les plans (101) et (002) :

$$\beta_2 = \arccos\left(\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{4c^2 + 3a^2}}\right) = 61,57^\circ \quad (\text{Eq. III.10})$$

- les plans (002) et (102) :

$$\beta_3 = \arccos\left(\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{c^2 + 3a^2}}\right) = 42,73^\circ \quad (\text{Eq. III.11})$$

- les plans (002) et (103) :

$$\beta_4 = \arccos\left(\frac{3 \cdot a\sqrt{3}}{\sqrt{4c^2 + 27a^2}}\right) = 31,62^\circ \quad (\text{Eq. III.12})$$

L'angle mesuré sur le diffractogramme entre les taches provenant des plans (002)h et (100)h est de  $90 \pm 5^\circ$  ce qui est en bon accord avec celui théorique  $\beta_1$ . Dans l'image III.14 nous avons décidé de reprendre le diffractogramme de la fin de croissance pour montrer mieux les autres plans diffractants qui apparaissent. Ainsi nous avons pu mesurer l'angle entre les plans (002)h et (101)h ; (002)h et (102)h ; (002)h et (103)h comme étant  $61 \pm 12^\circ$  ;  $45 \pm 15^\circ$  et  $35 \pm 5^\circ$ . Les valeurs mesurées sont en bon accord avec les valeurs des angles  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_4$  calculés ci-dessus.

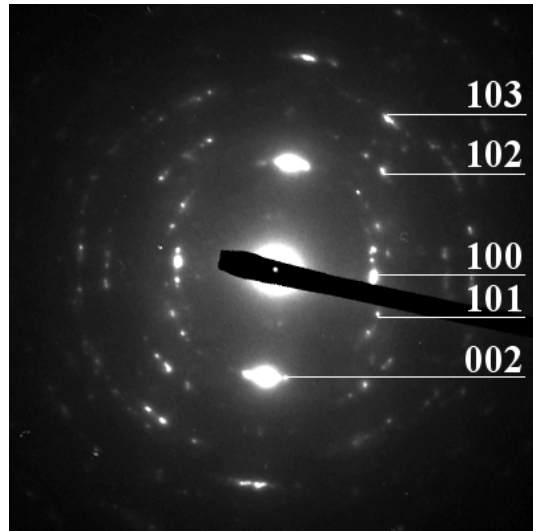


Fig. III.14 : Diffractogramme de la fin de croissance du film épais  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .

Un arrangement en colonnes brillantes, caractéristique d'une structure fibreuse, est mis en évidence par l'image en champ sombre à partir de la tache 002h du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ . Ces fibres s'étendent presque sur toute l'épaisseur de la couche. La largeur moyenne en début de croissance est de  $15 \pm 5$  nm tandis qu'en fin elle est de  $69 \pm 4$  nm.

La reconstruction d'image à partir de l'image HRTEM du film fin  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  vient confirmer la structure fibreuse de la couche, figure III.15. La reconstruction d'image à partir de la TF de l'image HRTEM, figure III.15 (a) et (b), permet de mettre en évidence les zones de différentes orientations cristallographiques comme montre la figure III.15 (c) et (d). La première étape consiste à choisir la zone d'intérêt (a), suivi de l'application de la fonction TF (b) à l'aide du logiciel DigitalMicrograph. L'étape suivante consiste à sélectionner des taches des plans diffractants auxquels on applique la fonction TF inverse. Cela donne naissance à une image constituée seulement par la famille des plans choisis.

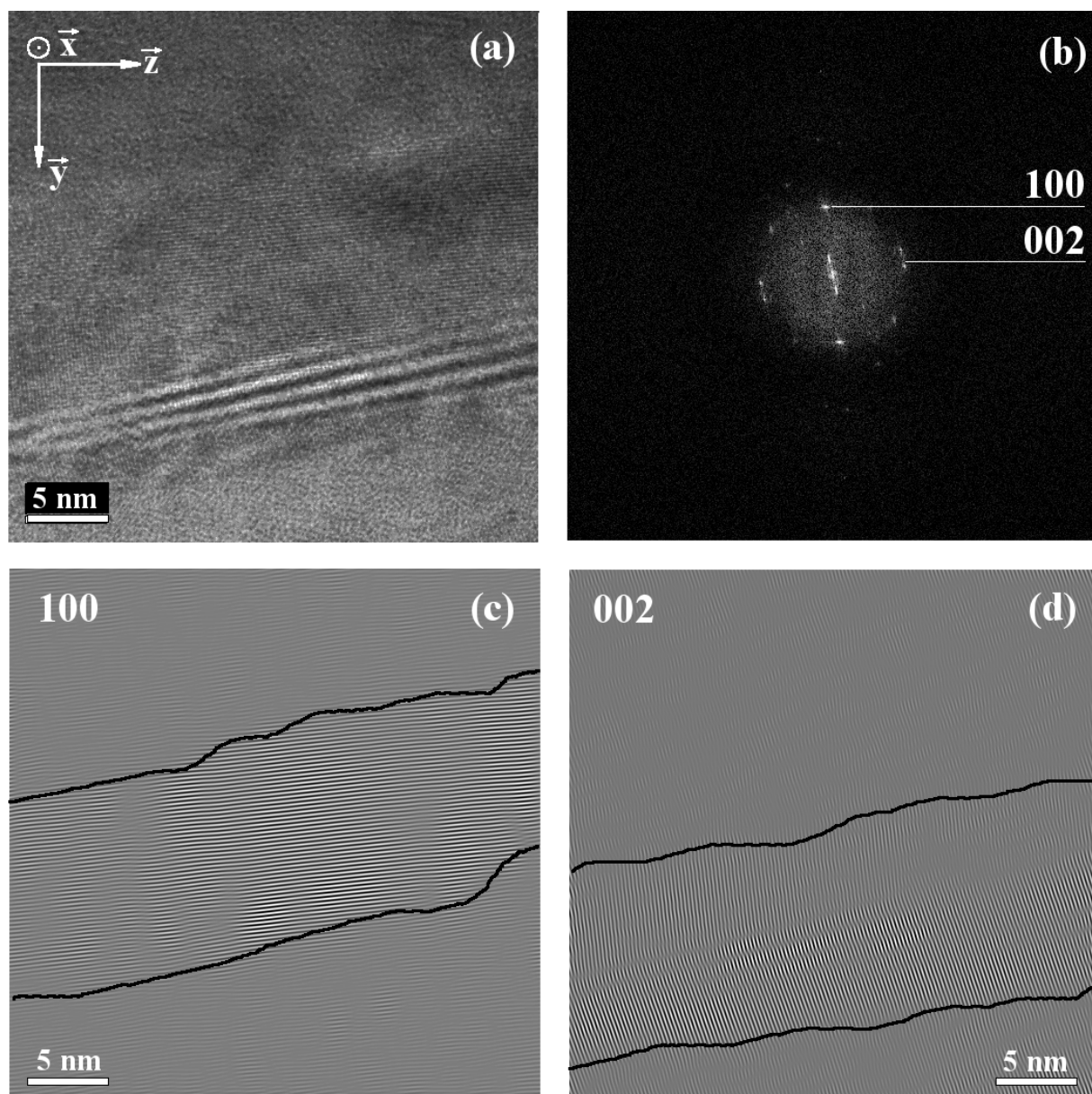


Fig. III.15 : Reconstruction des images à partir de la TF d'une image HRTEM pour le film fin  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  (270 nm) : (a) image HRTEM ; (b) TF de l'image HRTEM ; images reconstruites à partir des taches (c) 100h et (d) 002h présents sur la TF.

Les images reconstruites à partir des taches de la TF, correspondant aux plans (100)h et (002)h, mettent en évidence des domaines cristallins avec une largeur d'une dizaine de nanomètre et une longueur de plusieurs dizaines (figure III.15 (c) et (d)). Ces domaines cristallins peuvent être associés avec une croissance fibreuse du revêtement. Même si la reconstruction de l'image à partir de la tache 002h doit être prise avec précaution, tout de même la largeur de la colonne montrée par la figure III.15 (d) confirme la mesure à partir de l'image en champ sombre figure III.13 (b) ( $15 \pm 5$  nm). Cette analyse met en évidence que les

domaines cristallins ne sont pas ou peu désorientés les uns par rapport aux autres ce qui permet d'identifier les colonnes à des fibres.

L'analyse en vue plane de la surface de la couche épaisse (figure III.16 (a)) montre l'existence de nanodomains avec des grains dont la dimension latérale est comprise entre 5 et 30 nm. Sur le diffractogramme, les deux premiers anneaux observés sont 100h et 110h. L'anneau 002h manque dans la vue plane. Nous avons vu ci-dessus que les taches 002h étaient présentes dans la vue transverse. Nous en déduisons que toutes les cristallites sont orientées selon la direction  $[002]_h$ . L'observation d'anneaux (figure III.16 (b)) au lieu de taches montre que l'orientation des cristallites autour de cette direction est quelconque et que la couche est donc texturée.

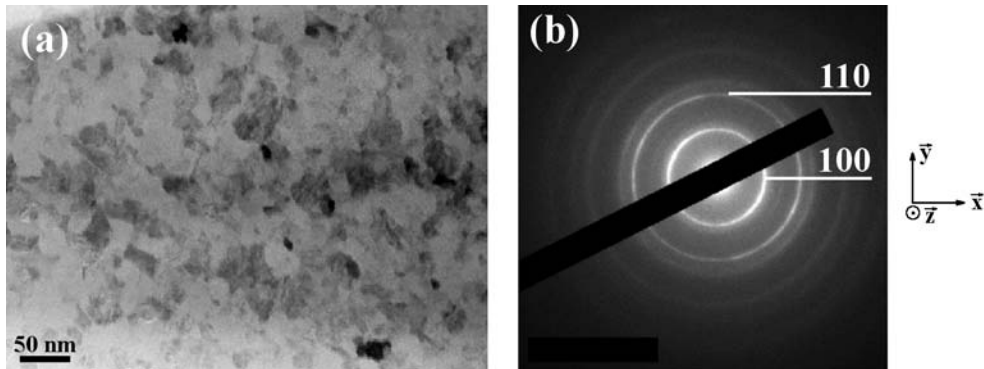


Fig. III.16 : Vue plane de la couche épaisse  $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$  : (a) image de la surface ; (b) diffractogramme.



## III.5.5 AlN

La figure III.17 montre la section transverse ainsi que les diffractogrammes de la zone de début (zone 1) et de fin (zone 2) de croissance pour la couche d'AlN.

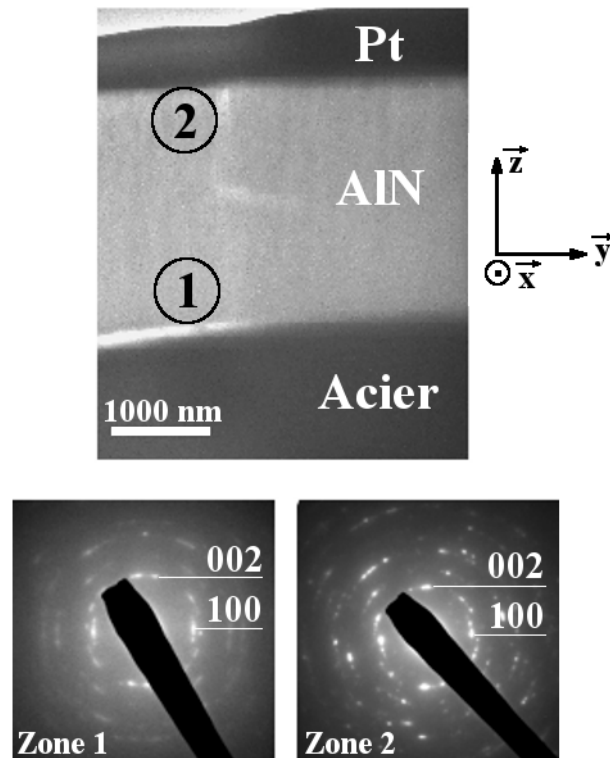


Fig. III.17 : Images MET de la section transverse de la couche épaisse AlN (1758 nm) : (a) champ clair ; (b) diffractogrammes correspondant au début (zone 1) et à la fin (zone 2) de croissance du film.

Pour le film d'AlN comme pour le film précédent, la croissance s'effectue selon  $[002]_h$ . Les diffractogrammes de la figure III.17 ont été enregistrés pour cet échantillon avec la caméra analogique. En raison des sensibilités différentes du film photographique et de la caméra analogique, il n'est pas possible de comparer ces clichés avec ceux obtenus pour les films précédemment étudiés.

### III.6 Orientation moyenne des domaines cristallins

L'augmentation de l'épaisseur de la couche entraîne une texturation des films mise en évidence par les études précédentes. La présence des mêmes directions cristallographiques en configuration  $\theta$ - $2\theta$  qu'en  $\omega$ - $2\theta$  peut être expliquée par la désorientation des domaines cristallins dans l'épaisseur de la couche. Une étude rocking-curve a été menée pour une évaluation précise de l'orientation moyenne des domaines cristallins par rapport à la normale à la surface de la couche. En plus de l'orientation moyenne, l'étude rocking-curve permet l'évaluation de la désorientation relative de ces domaines par rapport à cette orientation.

La figure III.18 montre les courbes rocking-curve construites pour les directions [200] cubique et [002] hexagonal. Les orientations moyennes ainsi que les désorientations relatives sont présentées dans le tableau III.6 et sont calculées selon la procédure expliquée dans le Ch. II.3.4.2. En plus de l'étude rocking-curve, ces informations peuvent être obtenues à partir des diffractogrammes d'électrons. La procédure utilisée pour l'analyse de ces diffractogrammes, enregistrées en fin de croissance, est décrite dans le Ch. II.5.3.

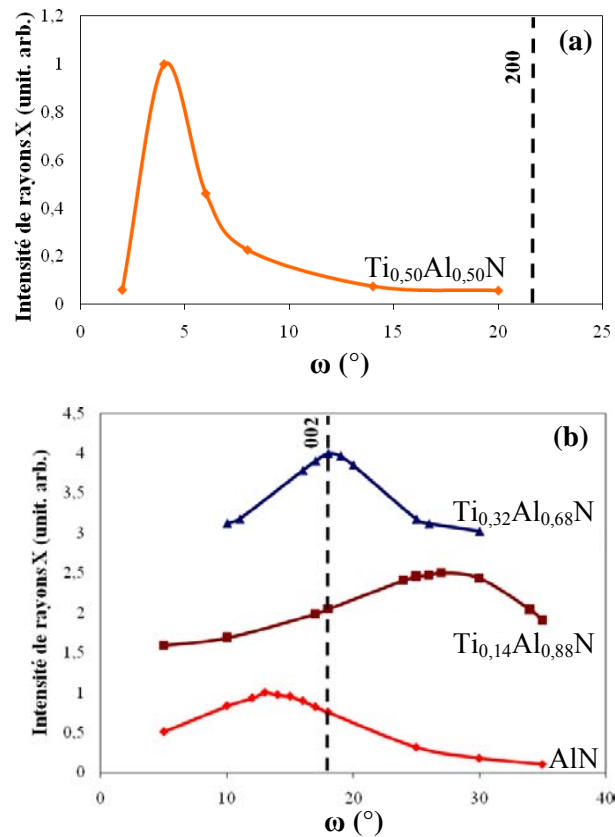


Fig. III.18 : Mise en évidence de l'orientation moyenne et de la désorientation relative des domaines cristallins pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  (étude rocking-curve).

Pour le film  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , l'analyse révèle une orientation moyenne des domaines cristallisés selon la direction [200] cubique d'environ  $17^\circ$  par DRX ( $20^\circ$  par MET) par rapport à la surface de l'échantillon. Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , l'orientation des plans (002)<sub>h</sub> de la structure hexagonale est presque égale à zéro par DRX ( $-3^\circ$  par MET). Ceci signifie que l'axe c de la structure hexagonale est l'axe de croissance.

Grandeurs		Composition				
		TiN	$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	AlN
Orientation moyenne ( $^\circ$ )	DRX	-	17	-0,5	-9	5
	MET	0	20	-3	-6	1
Désorientation relative ( $^\circ$ )	DRX	-	-	9	17	17
	MET	38	23	12	23	12

*Tableau III.6 : Analyse de l'orientation des domaines cristallins à partir des spectres rocking-curve (DRX) et des diffractogrammes d'électrons (MET) obtenus pour les directions [200]<sub>c</sub> et [002]<sub>h</sub>.*

Une orientation moyenne de  $-9^\circ$  par DRX ( $-6^\circ$  par MET) des plans (002)<sub>h</sub> est observée pour  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ . Ce résultat est confirmé par l'analyse de l'image HRTEM (figure III.15 (a) et (d)) qui révèle que l'axe c de la structure hexagonale est incliné à environ  $-10^\circ$  par rapport à la surface de la couche. Pour AlN, l'étude rocking-curve indique une légère orientation moyenne de  $5^\circ$  ( $1^\circ$  par MET) pour les plans (002)<sub>h</sub>.

La désorientation relative est plus faible pour les films riches en Al par rapport à celle des films riches en Ti. La faible désorientation relative enregistrée pour la composition  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  confirme la structure fibreuse observée auparavant par l'étude MET.

Les valeurs de l'orientation moyenne et de la désorientation relative obtenues par DRX et par MET sont en bon accord. L'utilisation de ces techniques d'investigation a mis en évidence que pour certaines compositions,  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , les plans correspondants aux principales directions de croissance ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon.

**CHAPITRE IV**

**INFLUENCE DE LA STRUCTURE**

**SUR L'ENDOMMAGEMENT DES**

**COUCHES  $Ti_{1-x}Al_xN$**

**MICRO-INDENTEES**



Dans le chapitre précédent nous avons observé la structure et l'influence de l'épaisseur sur celle-ci pour les couches  $Ti_{1-x}Al_xN$ . Pour comprendre le comportement de ces films lors d'un essai d'indentation, le quatrième chapitre est dédié à l'observation de l'influence de la structure des films sur leur endommagement. Après des essais d'indentation, l'étude par la microscopie électronique (à balayage et en transmission) a permis d'observer l'endommagement à la surface et dans la profondeur de l'empreinte d'indentation. Par la suite, les informations microstructurales obtenues par microscopie ont été complétées par une étude à l'ordre local à l'aide d'essais de spectroscopie d'absorption des rayons X au niveau des empreintes d'indentation.

## IV.1 Essais d'indentation

Les courbes effort-pénétration, tracées pendant l'indentation avec un indenteur Vickers pour une charge maximale de 0,5 N, pour toute la série  $Ti_{1-x}Al_xN$  (épaisseur  $\sim 2 \mu m$ ) sont présentées dans la figure IV.1. Les vitesses de chargement et de déchargement ont été de  $1 N.mn^{-1}$  et la durée du palier pendant lequel la charge maximale est maintenue est de 15 s. Les courbes présentées sont des courbes moyennées à partir de 4 ou 6 courbes expérimentales. Les valeurs de la profondeur maximale ( $h_{max}$ ) ainsi que celles de la profondeur résiduelle ( $h_p$ ) sont données dans le tableau IV.1. L'allure de la courbe est similaire pour toutes les compositions. Pour le film  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  la courbe est décalée par rapport aux autres et la profondeur maximale  $h_{max}$  pour cette composition est la plus petite. En ce qui concerne la profondeur résiduelle, elle est semblable pour les films avec une teneur en Al  $\geq 0,50$ . L'échantillon TiN / acier enregistre la plus grande valeur de  $h_p$ , ce qui traduit la plus grande déformation. On verra avec les images MET des coupes transverses que ce résultat est confirmé et expliqué.

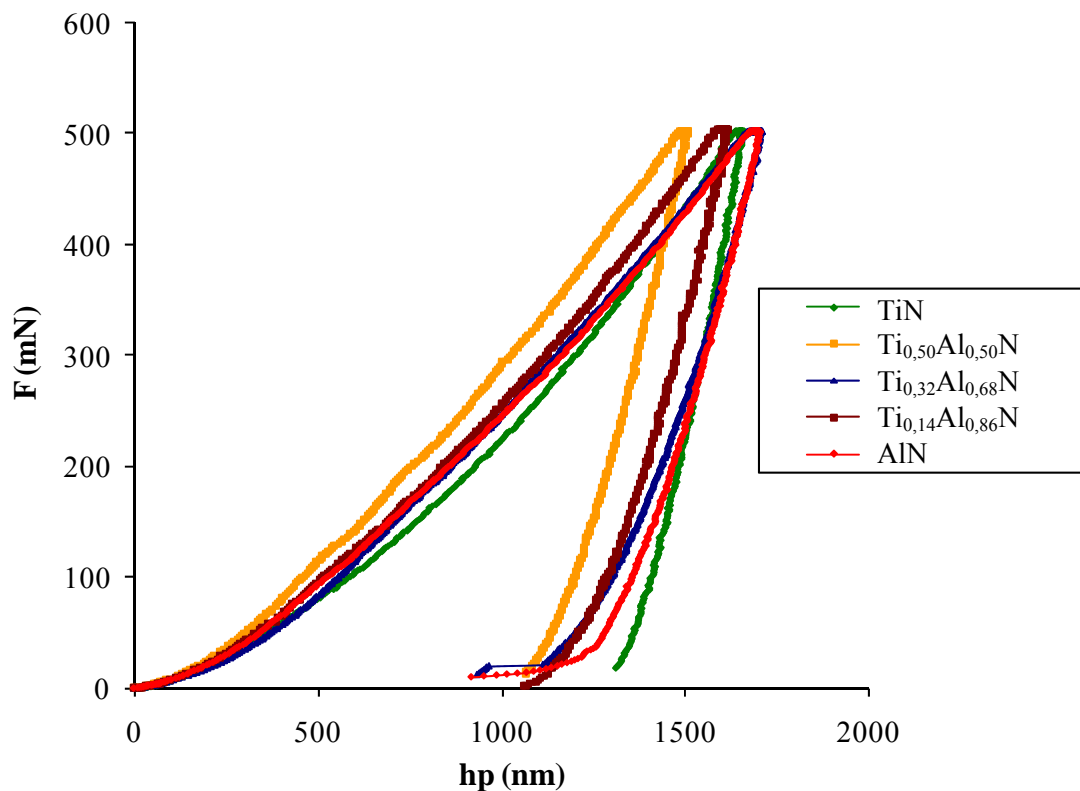


Fig. IV.1 : Courbes effort-pénétration enregistrées pour une charge maximale de 0,5 N pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

Tenant compte du fait que la profondeur maximale dépasse de plus d'un dixième l'épaisseur du film (cf. Ch.II.1.2.2 Tableau II.2) pour toutes les compositions, les valeurs de la dureté et du module d'Young calculées à partir de ces courbes dépendent du substrat et ne correspondent pas à celles des revêtements. C'est pourquoi elles ne sont pas présentées ici.

Grandeurs	Composition				
	TiN	$Ti_{0,5}Al_{0,5}N$	$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	AlN
$h_{max}$ (nm)	$1656 \pm 10$	$1503 \pm 10$	$1710 \pm 16$	$1609 \pm 29$	$1699 \pm 11$
$h_p$ (nm)	$1291 \pm 11$	$1046 \pm 11$	$1047 \pm 15$	$1087 \pm 24$	$1044 \pm 25$

Tableau IV.1 : Profondeurs maximale ( $h_{max}$ ) et résiduelle ( $h_p$ ) des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  microindentés à une charge de 0,5 N.

## IV.2 Etude MEB

### IV.2.1 Couches riches en Ti

Les images MEB des empreintes d'indentation des films  $TiN$  et  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  sont présentées dans la figure IV.2. A la surface de la couche, l'empreinte a une forme carrée qui suit celle de l'indenteur pyramidal. Des lignes concentriques sont observées à l'intérieur des empreintes, elles sont parallèles avec les bords de l'empreinte.

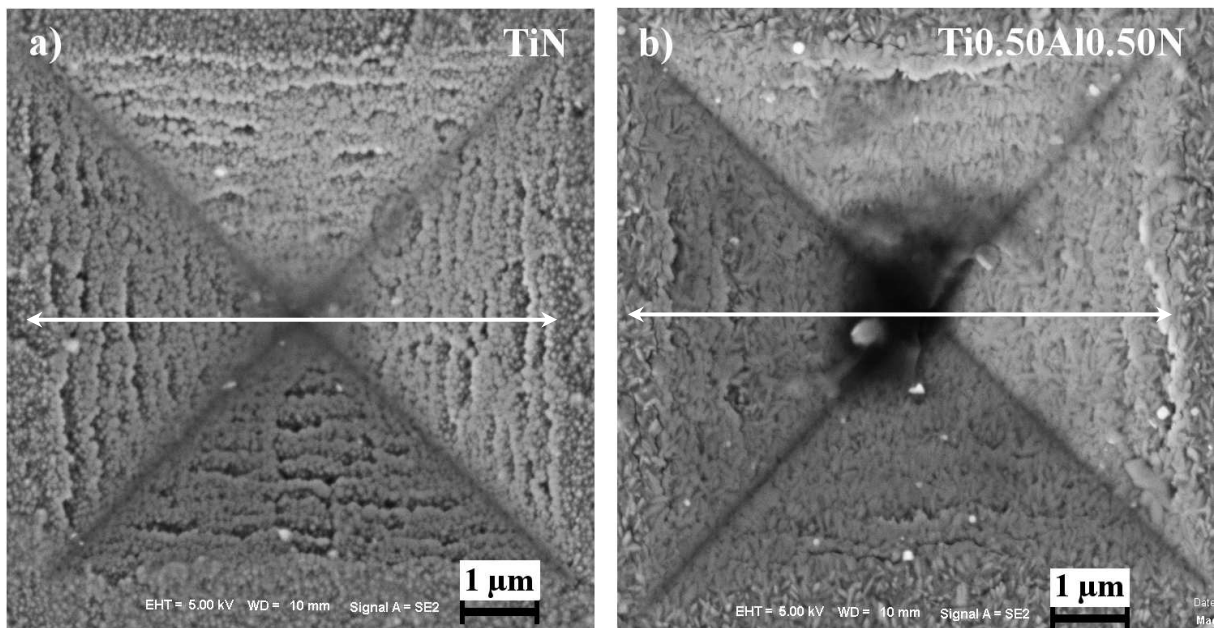


Fig. IV.2 : Images MEB des empreintes d'indentation des couches de (a)  $TiN$  ; (b)  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  déposées sur acier.

### IV.2.2 Couches riches en Al

Pour les films d' $AlN$  et ceux riches en  $Al$  ( $x \geq 0,68$ ), les images MEB des empreintes d'indentation (figure IV.3) montrent l'apparition de fissures supplémentaires radiales et concentriques. Les fissures concentriques sont visibles sur les bords de l'empreinte et l'entourent. La longueur des fissures radiales ainsi que le nombre de fissures concentriques augmentent avec la concentration en  $Al$ . La forme de l'indenteur Vickers est moins visible par rapport aux films riches en  $Ti$ .



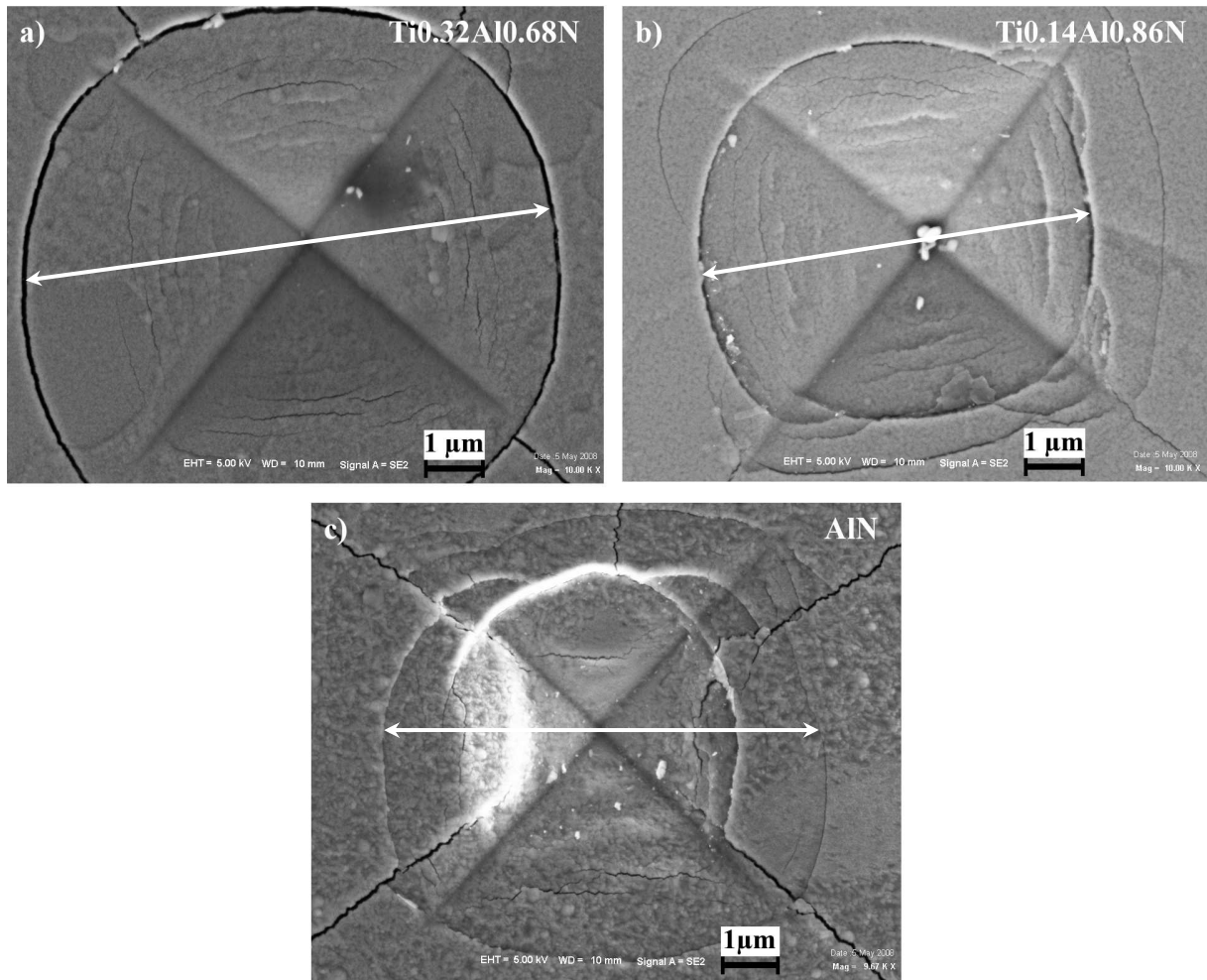


Fig. IV.3 : Images MEB des empreintes d'indentation des couches de (a)  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  ; (b)  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  ; (c)  $AlN$  déposées sur acier.

Un récapitulatif des dimensions des empreintes d'indentation est présenté dans le tableau IV.2. Ces valeurs ont été estimées à partir des images MEB.

Dimension de l'empreinte (nm)	Composition				
	TiN	$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	AlN
	7000	7500	9000	6800	8200

Tableau IV.2 : Dimensions des empreintes d'indentation.

La plus grande dimension est constatée dans le cas du film  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , tandis que les couches de TiN,  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  ont des valeurs voisines.

### IV.3 Etude MET

La figure IV.4 présente les images en champ clair des sections transverses des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ , micro-indentés avec une charge maximale de 0,5 N. Les sections ont été amincies par FIB au milieu des empreintes d'indentation cf. Ch.II.5.4.2. Le dommage subi par chaque couche sera détaillé par la suite.

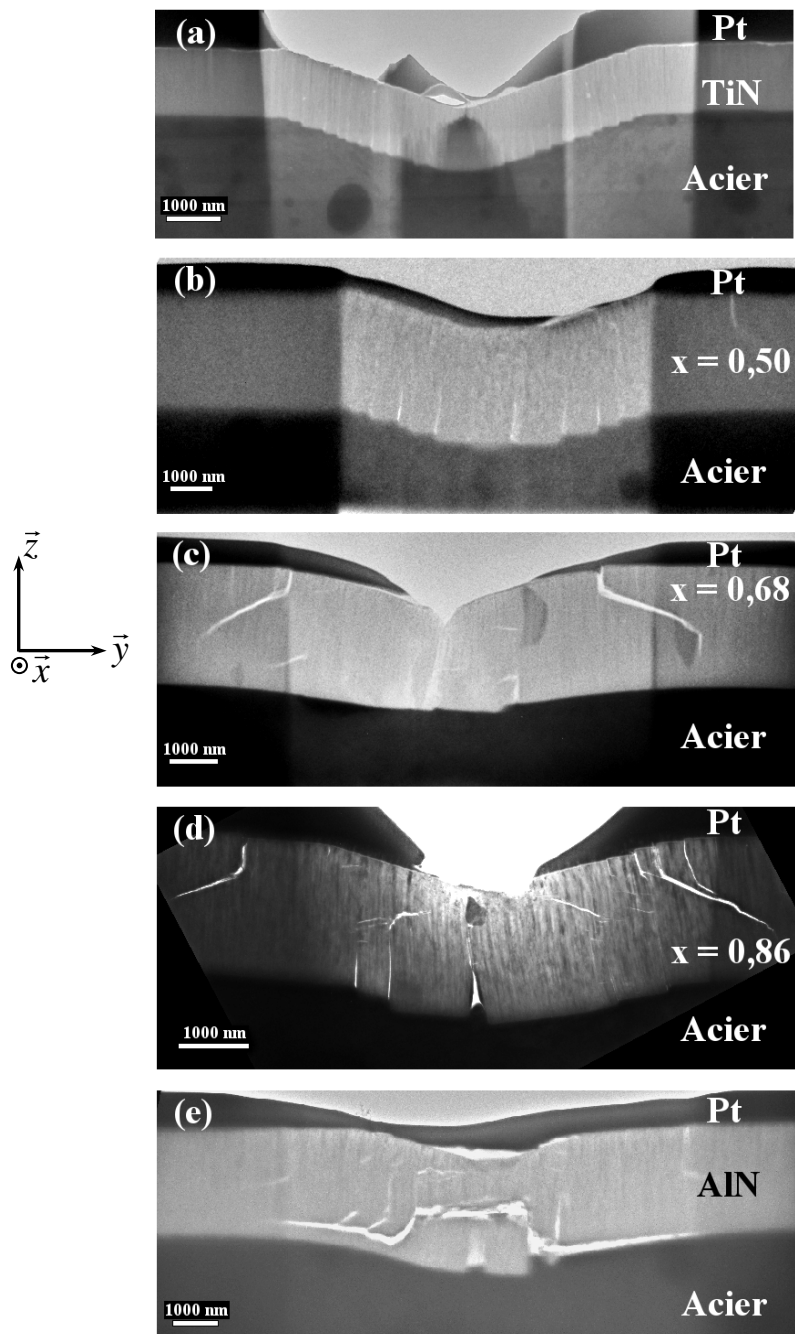


Fig. IV.4 : Images MET de la section transverse des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  micro-indentées :  
 (a)  $TiN$  ; (b)  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  ; (c)  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  ; (d)  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  ; (e)  $AlN$ .

### IV.3.1 TiN

La coupe transverse de l’empreinte d’indentation du film de TiN est présentée dans la figure IV.5. La figure montre que la déformation de la surface de la couche ainsi que celle du substrat suit bien la forme de l’indenteur Vickers avec adhérence du film au substrat en acier. La profondeur résiduelle mesurée à partir de l’image en champ clair est d’environ 1150 nm.

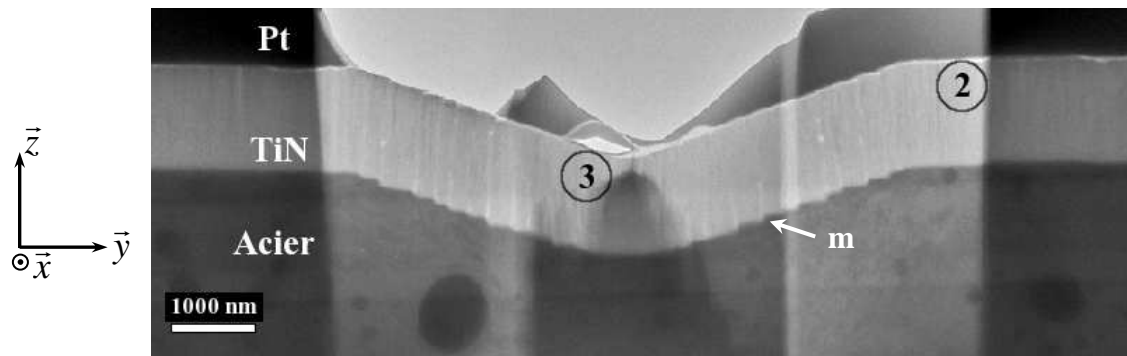


Fig. IV.5 : Image MET de la section transverse de la couche TiN micro-indentée.

Des marches (m) sont visibles au niveau de l’interface film / substrat tout au long de la zone indentée. Une observation de la surface de l’empreinte (figure IV.2 (a)) ainsi que de la section transverse met en évidence la correspondance entre les lignes concentriques en surface et les marches à l’interface. En effet, la distance moyenne entre deux lignes concentriques en surface est d’environ 300 nm ce qui correspond à la valeur moyenne de la largeur des marches. Un agrandissement de l’interface film / substrat, montrant quelques marches, est présenté dans la figure IV.6 (a). Les colonnes montrées par l’image en champ sombre (figure IV.6 (b)) ne présentent pas de courbure dans la zone indentée.

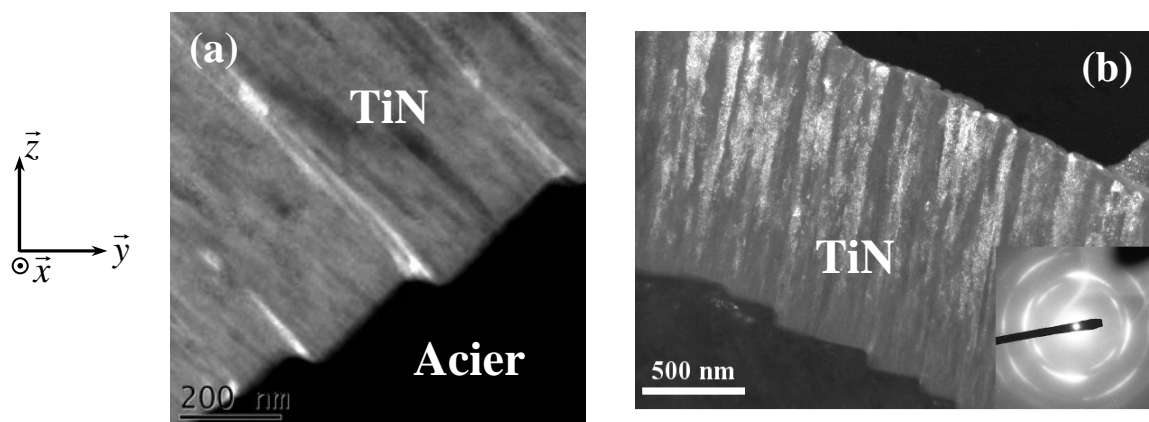


Fig. IV.6 : Images MET du film TiN : (a) champ clair de l’interface couche TiN / substrat acier ; (b) champ sombre à partir de la tache 200c.

Les diffractogrammes d'électrons des zones de la fin de croissance et du milieu de l'empreinte d'indentation sont présentées dans la figure IV.7. L'indentation n'induit pas de différences importantes entre les deux zones analysées, à part la disparition des renforcements des directions  $[111]_c$  et  $[220]_c$ , l'orientation  $[200]_c$  restant prépondérante pour les deux zones.

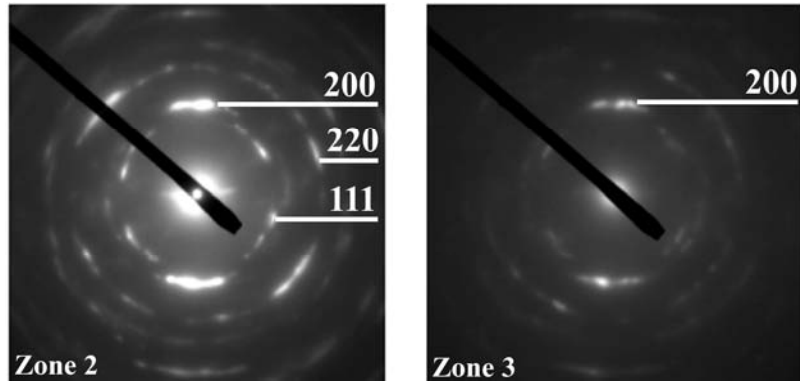


Fig. IV.7 : Diffractogrammes d'électrons correspondant à la fin de croissance (zone 2) et au milieu de l'indentation (zone 3) de la couche de TiN.

### IV.3.2 $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$

La coupe transverse de l'empreinte d'indentation de la composition  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  est présentée dans la figure IV.8. Comme pour TiN, la déformation de la surface de la couche et du substrat suit la forme de l'indenteur Vickers avec la formation de marches (m) le long de l'interface. Dans ce cas les marches sont plus larges, la largeur moyenne étant d'environ 850 nm.

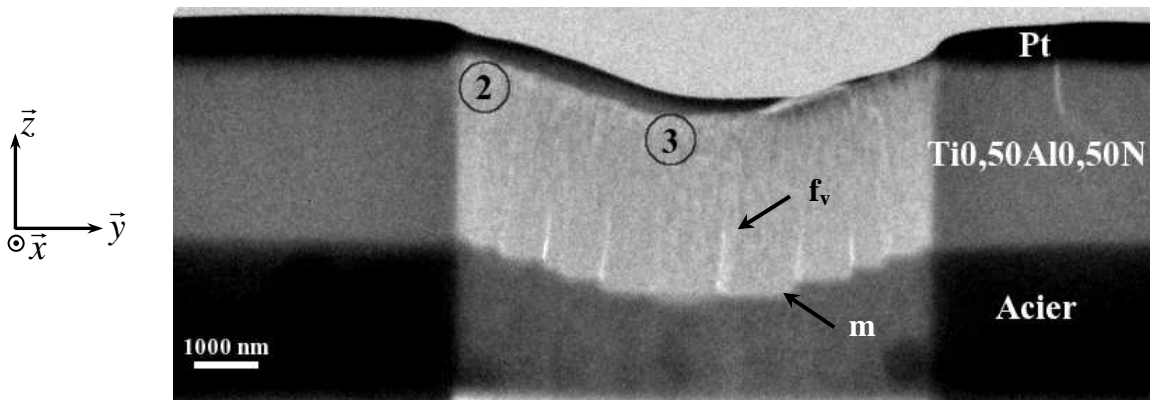


Fig. IV.8 : Image MET de la section transverse de la couche  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  micro-indentée.

Une différence importante par rapport à la composition précédente est l'existence de fissures verticales ( $f_v$ ) bien visibles entre les marches. Un grandissement du milieu de l'indentation (figure IV.9) montre ces fissures.

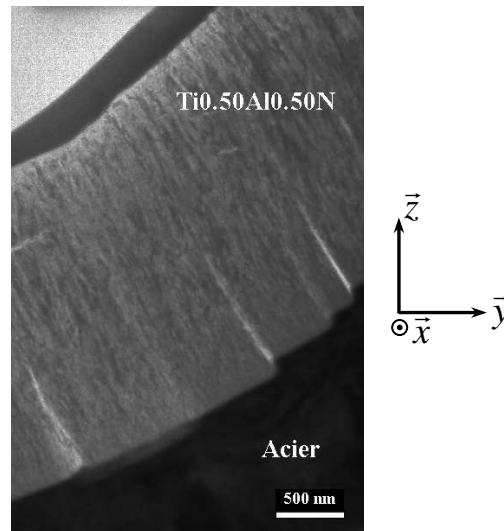


Fig. IV.9 : Grandissement de l'interface couche  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  / substrat acier.

Le diffractogramme d'électrons de la zone de fin de croissance présente des taches 200c et un anneau taché 220c (figure IV.10 zone 2). Sous l'effet de l'indentation les spots 200c se transforment dans un anneau taché (figure IV.10 zone 3).

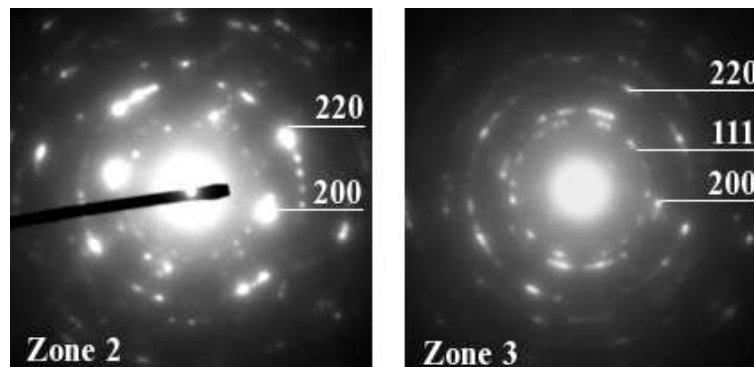


Fig. IV.10 : Diffractogrammes d'électrons correspondant à la fin de croissance (zone 2) et au milieu de l'indentation (zone 3) de la couche de  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ .

L'image en champ sombre, obtenue à partir de la tache 200c, montre des colonnes qui présentent une faible courbure dans la zone de l'application de l'effort (figure IV.11).

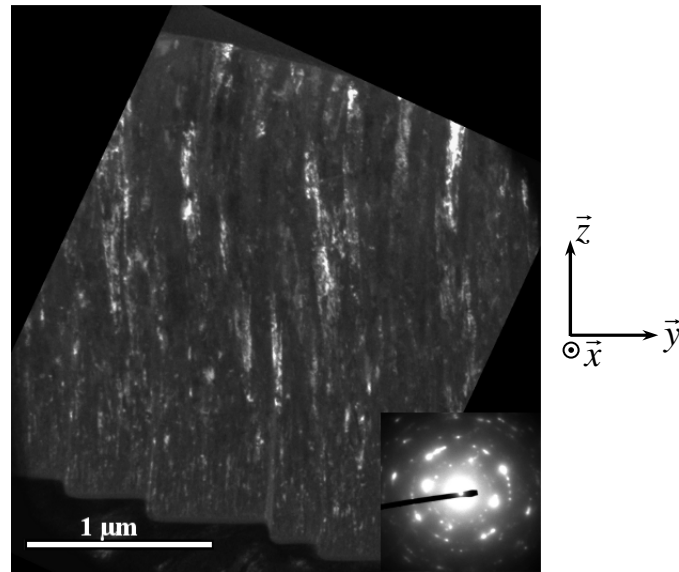


Fig. IV.11 : Image en champ sombre à partir de la tache 200c, couche de  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ .

### IV.3.3 $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$

L'image de la section transverse du film  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  montre l'apparition de fissures sur les bords à l'extérieur de l'empreinte d'indentation ( $f_{lat}$ , figure IV.12). La distance entre les fissures latérales est d'environ 6400 nm. En plus de ces fissures, des petites fissures ( $f_{ep}$ ) sont observées dans l'épaisseur du film sous la zone indentée ainsi que quelques fissures à l'interface couche / substrat.

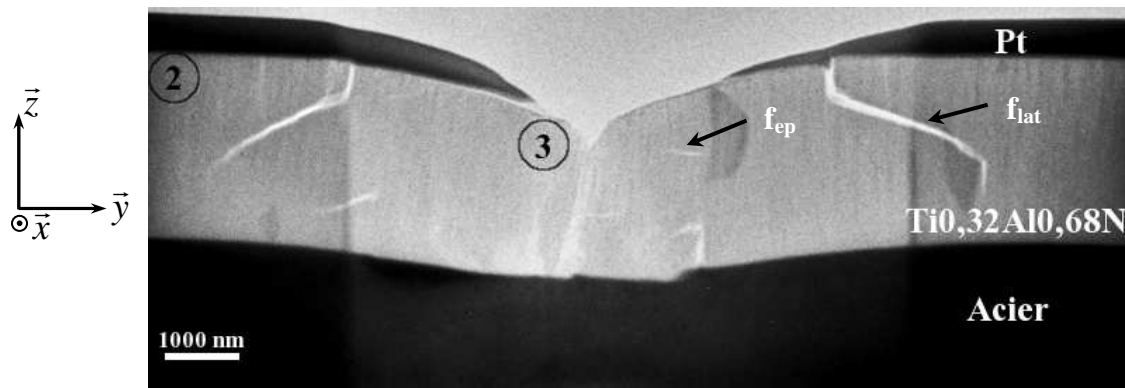


Fig. IV.12 : Image MET de la section transverse de la couche  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  micro-indentée.

Pour cette composition, l’empreinte de l’indenteur à la surface de la couche et à l’interface est beaucoup moins visible que dans le cas des deux compositions riches en Ti. De plus, nous constatons la disparition des marches à l’interface couche / substrat.

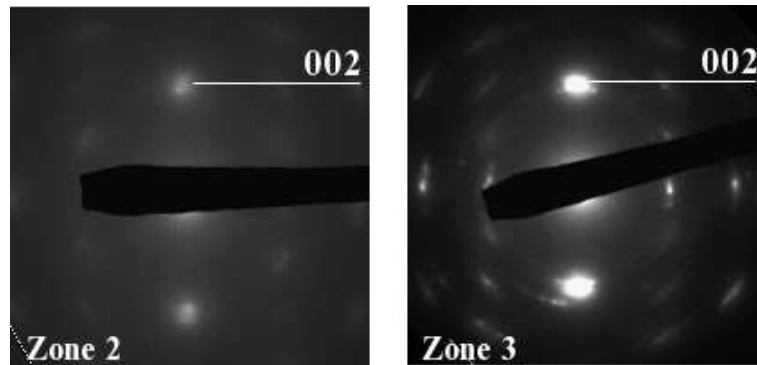


Fig. IV.13 : Diffractogrammes d’électrons correspondant à la fin de croissance (zone 2) et au milieu de l’indentation (zone 3) de la couche de  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

Un léger étalement de la tache 002h au niveau de la zone indentée marque une faible désorientation des zones cristallines autour de l’orientation moyenne observée en fin de croissance (figure IV.13).

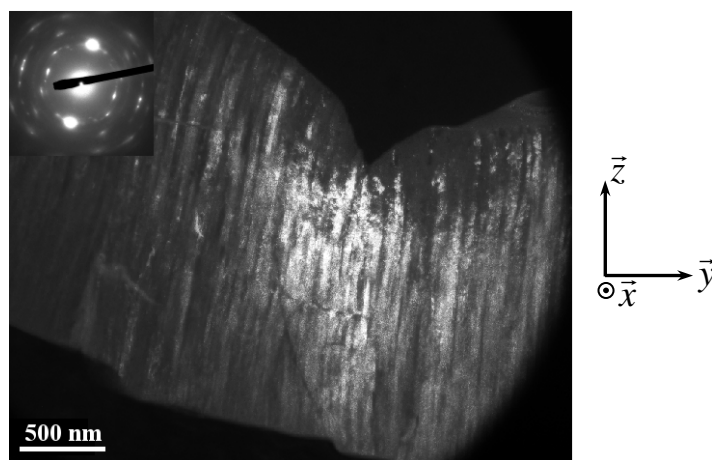


Fig. IV.14 : Image en champ sombre à partir de la tache 002h, couche de  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

L’image en champ sombre révèle une structure colonnaire du film (figure IV.14). Il semble que les colonnes soient un peu courbées sous la pointe de l’indenteur.

### IV.3.4 $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$

L'augmentation de la teneur en Al entraîne une augmentation du nombre des fissures dans l'épaisseur du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  par rapport aux compositions précédentes (figure IV.15).

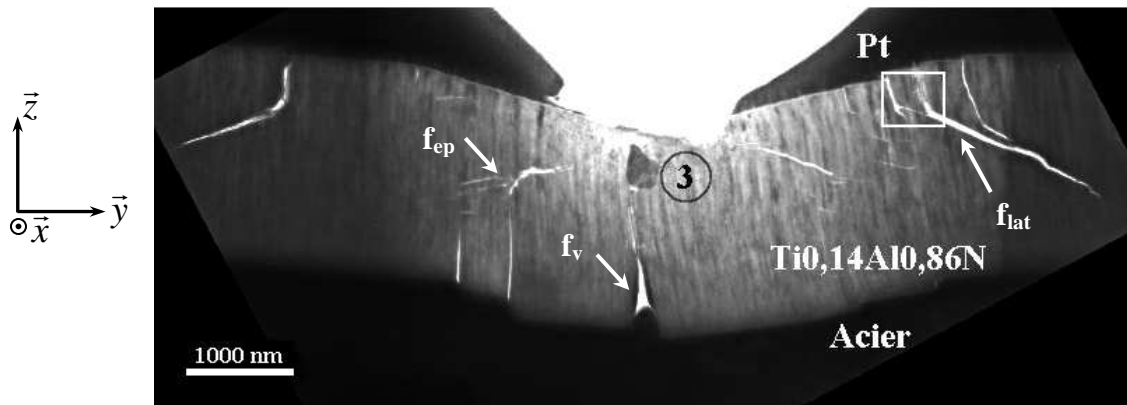


Fig. IV.15 : Image MET de la section transverse de la couche  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  micro-indentée (zone 2 cf. Ch.III.5.4 – Fig. III.13 (a)).

Dans la zone indentée de l'image ci-dessus nous constatons :

- une fissure verticale ( $f_v$ ) dans l'axe d'application de la charge avec « une remontée » du substrat dans la fissure ;
- des fissures latérales ( $f_{lat}$ ) hors de la zone indentée ; la distance entre ces fissures est d'environ 6000 nm ;
- plusieurs autres petites fissures ( $f_{ep}$ ) réparties dans l'épaisseur.

Le diffractogramme de la zone indentée (figure IV.16 zone 3) montre un étalement des taches 100h et 002h par rapport à la zone non-indentée. Pour la tache 002h l'étalement dans la zone non-indentée est d'environ  $23^\circ$  et dans la zone endommagée est d'environ  $40^\circ$ .

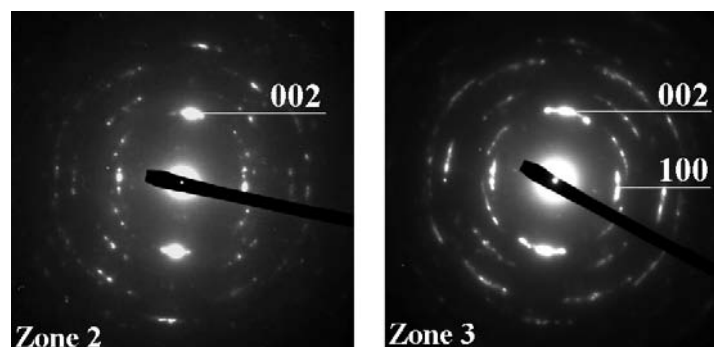


Fig. IV.16 : Diffractogrammes d'électrons correspondant à la fin de croissance (zone 2) et au milieu de l'indentation (zone 3) de la couche de  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ .



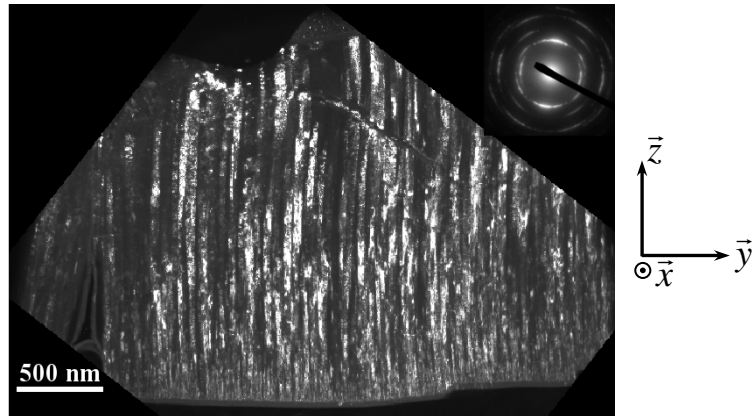


Fig. IV.17 : Image en champ sombre à partir de la tache 002h.

La figure IV.17, image en champ sombre obtenue à partir de la tache 002h, montre la courbure des colonnes sous l'effet de l'indentation dans la zone d'application de l'effort, cette courbure peut expliquer l'étalement des taches de diffractions observé auparavant.

Le diffractogramme d'une zone fissurée (figure IV.18 (a)) révèle un grand nombre de taches bien marquées. La fissuration a entraîné le fractionnement des domaines cristallins en plusieurs petits domaines.

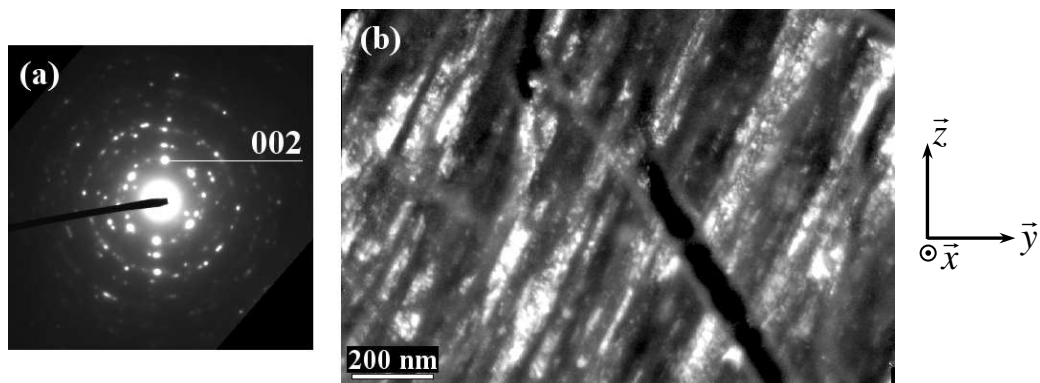


Fig. IV.18 : (a) Diffractogramme d'électrons de la zone fissurée marquée avec le carré blanc dans la figure IV.15 ; (b) image en champ sombre à partir d'une tache 002h de la même zone.

### IV.3.5 AlN

L'application d'une charge de 0,5 N entraîne la formation d'une large fissure dans toute la zone indentée (figure IV.19). La grande fragilité de ce revêtement peut être à l'origine de cette fissure. La coupe transverse montre également des fissures très peu visibles sur les bords de l'empreinte et une fissure verticale au niveau de l'interface sur l'axe de l'application de la charge.

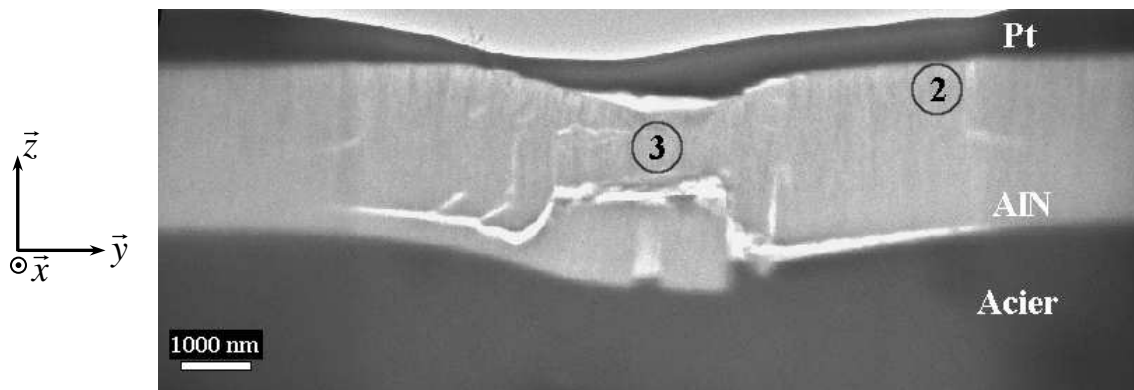


Fig. IV.19 : Image MET de la section transverse de la couche d'AlN micro-indentée.

L'indentation induit un étalement des taches 002h, d'environ  $35^\circ$ , et l'absence des autres directions cristallographiques (figure IV.20).

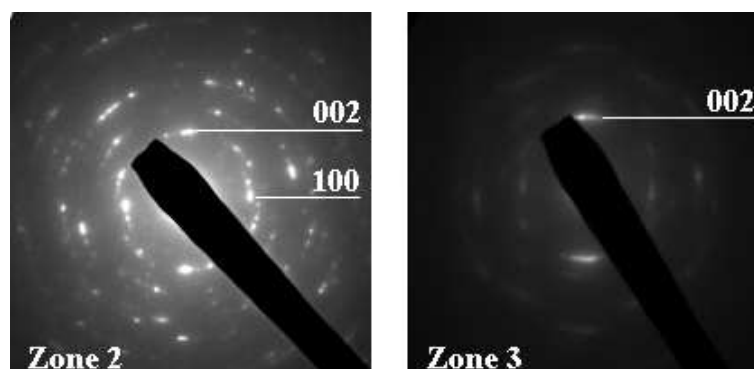


Fig. IV.20 : Diffractogrammes d'électrons correspondant à la fin de croissance (zone 2) et au milieu de l'indentation (zone 3) de la couche d'AlN.

### IV.3.6 Variation de l'épaisseur

Un ordre de grandeur de la variation de l'épaisseur de la couche à partir des images MET en champ clair a été calculée pour chaque composition à partir de la formule suivante :

$$\Delta e = e_{\text{couche}} - e_{\text{indt}} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

où :  $\Delta e$  : variation de l'épaisseur ;

$e_{\text{couche}}$  : épaisseur de la couche en dehors de l'indentation ;

$e_{\text{indt}}$  : épaisseur de la couche au milieu de l'indentation.

La variation de l'épaisseur pour les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  est présentée dans le tableau IV.3. Pour toutes les compositions, on constate une petite diminution de l'épaisseur ce qui traduit l'existence d'une petite déformation plastique. Pour le film d'AlN, cette évaluation n'a pas pu être faite à cause de la fissure large dans la zone indentée. La plus importante diminution de l'épaisseur de la couche a été enregistrée pour la composition  $x = 0,68$ .

Grandeur	Composition				
	TiN	$Ti_{0,50}Al_{0,50}N$	$Ti_{0,32}Al_{0,68}N$	$Ti_{0,14}Al_{0,86}N$	AlN
$\Delta e$ (nm)	75	50	250	36	-

Tableau IV.3 : Variation de l'épaisseur mesurée sur les images en champ clair des films  $Ti_{1-x}Al_xN$ .

#### IV.4 Endommagement et ordre local

Pour étudier l'influence de l'indentation sur l'ordre local autour des atomes de Ti, les spectres EXAFS ont été enregistrés dans les empreintes après chargement à 3 N. Pour cette charge, le côté de l'empreinte d'indentation Vickers mesure environ  $20 \mu m$ , ce qui permet la focalisation du microfaisceau de  $5 \times 10 \mu m^2$  sur l'empreinte d'indentation, cf. Ch.II.4.2.2.

Les spectres XANES des films  $TiN$ ,  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , enregistrés au seuil K de Ti en mode détection d'électrons, sont présentés, pour la zone hors indentation et pour la zone endommagée, dans la figure IV.21. Malheureusement, ces spectres enregistrés en 2007 sur la ligne LUCIA présentent des perturbations de l'intensité du faisceau monochromatisé (glitch) au seuil K de Ti.

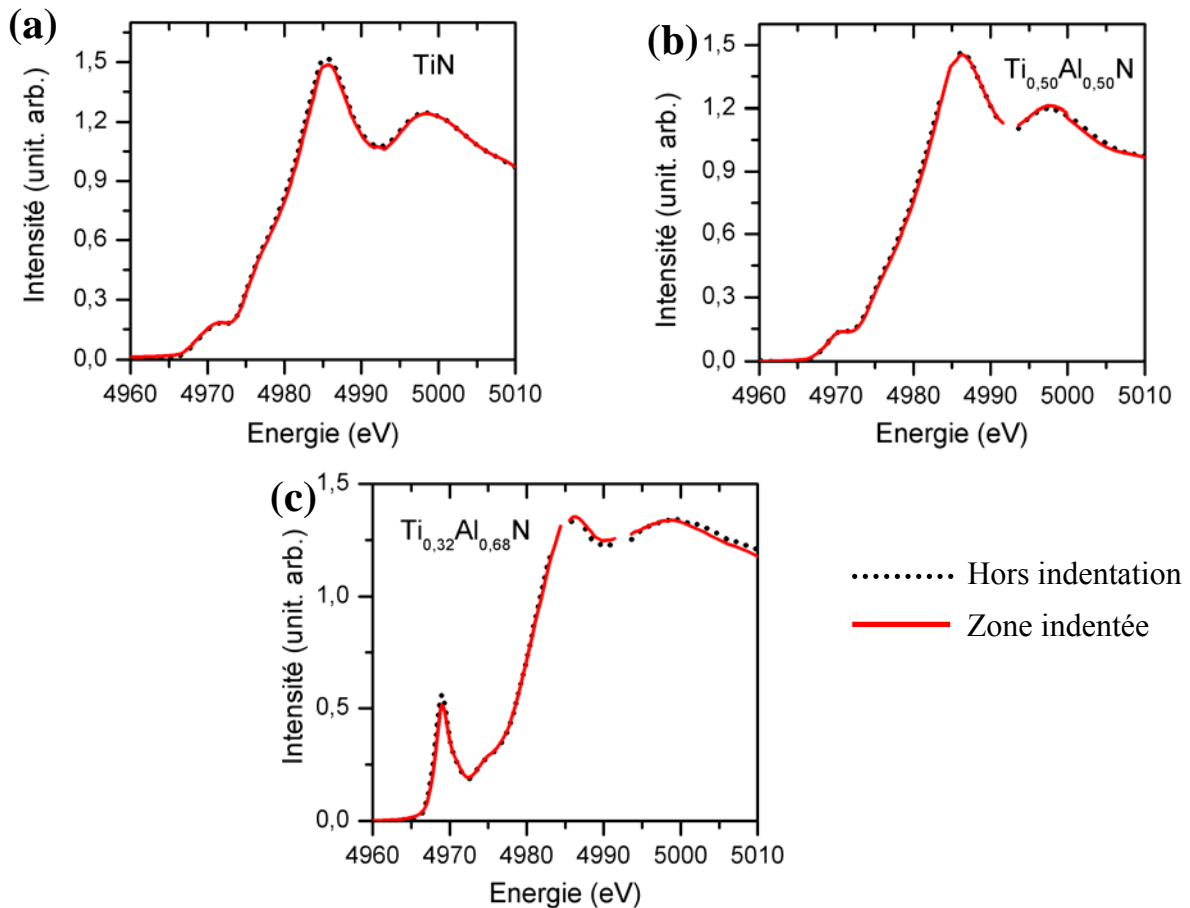


Fig. IV.21 : Spectres XANES des zones hors indentation (points) et endommagées (trait plein) enregistrés au seuil K de Ti pour les couches de : (a)  $TiN$  ; (b)  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  ; (c)  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

Pour les compositions  $TiN$  et  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , les spectres XANES ne présentent aucune modification entre les zones hors indentation et celles endommagées. La couche  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  présente un pré-pic intense dans les deux régions, attestant la présence des atomes de Ti en sites tétraédriques. Pour la zone endommagée nous constatons une légère diminution de l'intensité du pré-pic par rapport à la zone hors indentation. Cela peut être interprété par une diminution de l'ordre local autour des atomes de Ti se trouvant dans les sites tétraédriques des domaines hexagonaux.

Les spectres  $k\chi(k)$  au seuil K de Ti des zones non-endommagées (points) et des zones indentées (trait plein) sont présentés dans la figure IV.22 (a). Les modules des TF  $k\chi(k)$ , calculées entre 3,5 et 10  $\text{\AA}^{-1}$ , sont présentés dans la figure IV.22 (b) pour les trois compositions. Les mêmes courbes sont présentées dans la figure IV.23 pour la zone hors indentation et la zone endommagée.

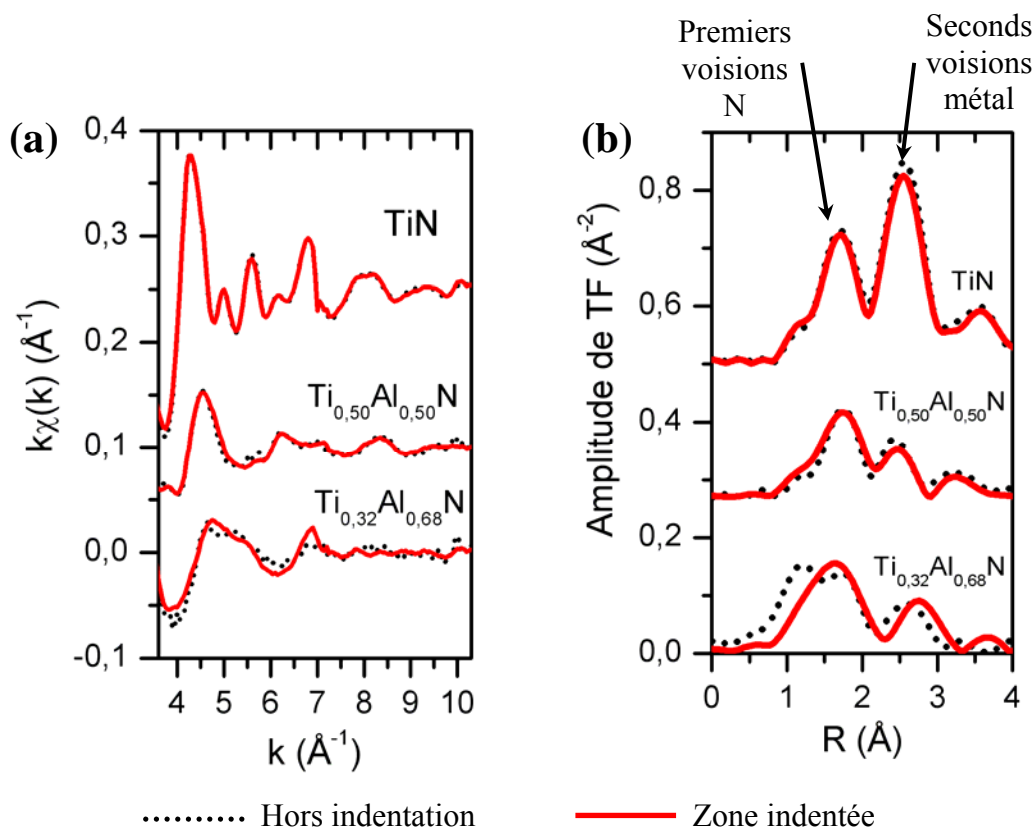


Fig. IV.22 : (a) Spectres  $k\chi(k)$  EXAFS ; (b) amplitude des TF des spectres EXAFS des zones non-endommagées (points) et des zones indentées à une charge de 3 N (trait plein) au seuil K de Ti pour les couches de  $TiN$ ,  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

Pour TiN et  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , l'application de la charge ne change pas la distribution des premiers voisins N de Ti, mais produit un légère diminution de l'amplitude du pic des seconds voisins métalliques (figure IV.22 (b)).

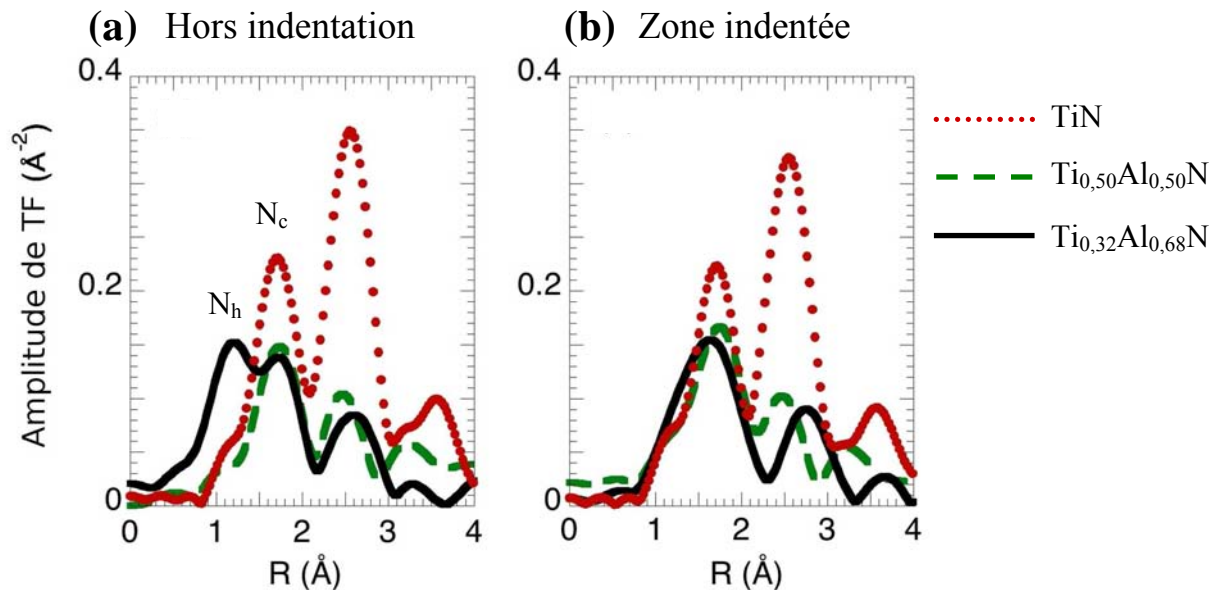


Fig. IV.23 : Amplitude des TF des spectres EXAFS (a) des zones non-endommagées ; (b) des zones indentées à une charge de 3 N pour les couches de TiN (points) ;  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  (tirets) et  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  (trait plein).

Pour la composition  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , l'indentation entraîne un changement dans l'allure du pic des premiers voisins qui devient asymétrique (figures IV.22 et IV.23). Pour la couche non endommagée, nous observons deux contributions distinctes dans le pic des premiers voisins N de Ti. La première correspond aux atomes de Ti en site tétraédrique (réseau hexagonal), et la deuxième est attribuée aux atomes de Ti en site octaédrique (réseau cubique) cf. figure III.3. Dans le cas de la zone endommagée cette séparation n'est plus visible et l'amplitude du premier pic est fortement diminuée. Cela peut s'interpréter comme une distorsion des sites tétraédriques occupés par les atomes de Ti (réseau hexagonal) sous l'effet de la charge [Gir10]. Cet effet pourrait être à l'origine de la diminution de l'intensité de pré-pic dans la zone indentée : la déformation induite par les tests d'indentation est subie par des domaines hexagonaux dans lesquels se trouvent les atomes de Ti.



**CHAPITRE V**  
**DISCUSSION ET CONCLUSION**





L'objectif de mon travail de thèse a été de mener une étude multi-échelle et multipropriétés sur les caractéristiques structurales et l'endommagement induit par indentation de films de nitrure de titane et aluminium  $Ti_{1-x}Al_xN$  sur tout le domaine de composition. Une partie importante de ce travail a été la caractérisation structurale et microstructurale par diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et spectroscopie d'absorption des rayons X. Les résultats ont été présentés dans les chapitres trois et quatre. Une discussion des principaux résultats ainsi qu'une présentation des principales conclusions qui se dégagent font l'objet de ce chapitre.

## V.1 Discussion

### V.1.1 Structure et épaisseur

Une partie du travail a été consacrée à l'étude des propriétés structurales des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  (avec  $x$ , teneur en Al comprise entre 0 et 1).

L'évolution de la structure cristallographique dans le cas de ces couches a représenté la première étape de leur caractérisation. Pour des couches déposées à température ambiante, l'étude DRX a mis en évidence une transition entre la symétrie cubique (de type NaCl) pour les films riches en Ti ( $x \leq 0,50$ ) et la symétrie hexagonale (de type wurtzite) pour les films riches en Al ( $x \geq 0,68$ ). Il est bien connu qu'une amélioration des propriétés de ces revêtements est obtenue lorsque la plus grande quantité d'atomes d'Al substitue le Ti dans un réseau cubique de type TiN. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature pour des couches déposées à des températures plus élevées [Wha93, Zho99]. Le paramètre de maille de  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  a été trouvé plus petit que celui du film TiN en raison de la substitution des atomes de Ti par Al. Les valeurs de  $a_h$  et  $c_h$  dans le cas des films  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  et AlN sont proches de celles des paramètres libres de contraintes de l'AlN. Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ , la substitution des atomes d'Al par ceux de Ti entraîne une augmentation importante des paramètres  $a_h$  et  $c_h$  de la maille par rapport à AlN. Ce système ternaire n'obéit pas à la loi de Vegard, même dans le domaine de composition où la symétrie est hexagonale (cf. tableau

III.2). En effet, un halo centré sur une réflexion cubique est observé pour le film  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  qui cristallise dans le réseau hexagonal (figure III.1 (b)).

La coexistence des deux phases (cubique et hexagonale) est présente pour les compositions intermédiaires. Mayrhofer et al. avaient étudié par DRX et MET des films  $Ti_{0,34}Al_{0,66}N$  vieillis thermiquement et mis en évidence la décomposition en nitrures binaires TiN et AlN sous l'effet du recuit [May03]. Dans le cas de nos compositions intermédiaires, l'analyse des données SAX aux seuils K de Ti et d'Al a mis en évidence la localisation des atomes de Ti ou Al dans les environnements cubique ou hexagonal.

L'existence des deux environnements autour des atomes de Ti se traduit par une nanostructuration entre des domaines cubiques et hexagonaux. Une deuxième étape dans la caractérisation des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  a été l'observation de l'organisation des domaines cristallins. Les observations par MET dans des sections transverses des couches ont mis en évidence une structure colonnaire pour toute la série (cf. Ch.III.5). Dans la littérature, la structure colonnaire est mentionnée dans le cas des couches de TiN et riches en Ti ( $x \leq 60\%$  Al) [Cai04, Rze09, Shu04a, Suz98] ou des films d'AlN et riches en Al ( $x \geq 0,70$ ) [Abd08, Bri07, Gud04] ; pour  $0,60 \leq x \leq 0,70$  les films sont composés par des nanograins equiaxes [Che07, San04b]. Même si nous constatons une structure colonnaire pour toutes les compositions, il existe des différences dans l'organisation des domaines cristallins à l'intérieur de ces colonnes. Les observations en vue plane de la surface des couches et les observations en vue transverse de ces mêmes couches nous ont permis de mettre en évidence ces différences. Les deux exemples représentatifs sont les films de TiN et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ . Pour la couche de TiN, les domaines cristallins sont orientés selon la direction  $[200]_c$  ; ces domaines commencent à s'organiser sous forme de colonnes à partir de 300 nm de l'interface couche / substrat (figure III.9 (c)). L'étude des diagrammes de diffraction d'électrons en vue plane et en vue transverse a montré que les nanodomains sont désorientés les uns par rapport aux autres à l'intérieur des colonnes (cf. Ch.III.5.1). Par contre l'image en champ sombre du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  montre des colonnes fines qui se forment dès les premiers stades de la croissance (figure III.13 (b)). De plus, l'absence de l'anneau  $(002)_h$  dans le diagramme enregistré en vue plane (figure III.16 (b)) indique une forte texturation des domaines cristallins selon cette direction (cf. Ch.III.5.4). Dans les conditions de préparation utilisées pour notre étude, les films riches en Ti sont texturés selon la direction  $[200]_c$  et les films riches en Al selon la direction  $[002]_h$ . Les colonnes des films riches en Ti ont environ 80 nm de largeur, alors que les colonnes des films riches en Al ont environ 60 nm de largeur. Ces

résultats rejoignent les données de la littérature qui stipulent que la largeur des colonnes (indépendamment de la technique de dépôt) : varie entre 80-100 nm pour TiN [Cai04, Shu04a] et est d'environ 60 nm pour  $x = 0,60$  [San04b].

En résumé, pour les films riches en Al,  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , les colonnes sont formées par des domaines hexagonaux. La coexistence de Ti en environnement cubique et hexagonal laisse à penser que les joints des grains sont plutôt constitués de nanocristaux cubiques. La nanostructuration joue un rôle important dans les comportements durant les essais d'indentation.

### V.1.2 Endommagement

Dans cette section nous ferons une synthèse de la modification de la structure des couches  $Ti_{1-x}Al_xN$  après un essai d'indentation Vickers. Deux types d'observations ont été menées : une première observation concerne la surface des empreintes d'indentation et une deuxième les lames coupées par FIB au milieu des empreintes (cf. Ch.IV.2 et Ch.IV.3). Nous nous sommes particulièrement intéressés aux observations par MET pour étudier la microstructure au niveau des zones endommagées et expliquer certains des dommages subis par les couches.

Les observations MEB (figures IV.2 et IV.3) de la surface des empreintes ont mis en évidence le caractère fragile des couches riches en Al. En effet, plus la teneur en Al augmente, plus le nombre et la largeur des fissures augmentent. En revanche, pour TiN et  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ , la base de l'indenteur Vickers est bien visible et des « marques » parallèles aux bords du carré sont visibles à l'intérieur des empreintes. Des fissures à l'intérieur de l'empreinte d'indentation ont été observées dans le cas de films TiAlN en utilisant des indenteurs de type sphérique [Ma06] ou Berkovich [San05].

Des simulations par éléments finis des essais d'indentation sur les couches de TiN et AlN ont été effectuées dans notre laboratoire. Les résultats de ces simulations à l'aide d'une loi élasto-plastique, dans le cas du film TiN, ont mis en évidence des zones de concentration de la contrainte de cisaillement. Ces zones sont situées à la limite du contact indenteur – surface de la couche et sous le sommet de l'indenteur. Pour le film d'AlN, en utilisant une loi élastique, les résultats ont montré une distribution uniforme de la contrainte de cisaillement sous toute la zone de contact [Pac09].

L'ensemble des images des coupes transverses des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  indentés (figure IV.4) montre l'évolution du dommage subi dans l'épaisseur par les films lors d'indentation. Pour les films riches en Ti, nous constatons la formation de marches à l'interface couche / substrat sur toute la zone indentée. De plus, le film de  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  présente aux intermarches des fissures verticales ne se propageant pas au-delà du milieu de la couche. Pour TiN / acier, au cours de la charge (décharge) de l'essai d'indentation, la concentration de la contrainte de cisaillement se déplace au fur et à mesure que l'indenteur pénètre (se retire) de la couche. La microstructure du film avec des colonnes entourées par une grande proportion de joint de grains permet le glissement des colonnes les unes par rapport aux autres sous l'effet de cette contrainte. Dans la littérature, ce phénomène de glissement des colonnes a déjà été observé pour les films TiN indentés avec une pointe sphérique [Bho04, Ma06, Til07].

Le passage à la structure hexagonale entraîne la disparition des marches au niveau de l'interface couche / substrat et l'apparition de fissures très nettes hors de l'empreinte d'indentation. La forme laissée par l'indenteur à la surface et à l'interface des couches  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  et AlN, est moins visible que la forme observée pour les couches riches en Ti. Dans le cas du film  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  les fissures sont bien marquées et sont réparties dans toute l'épaisseur. Pour AlN, l'application de la charge entraîne une défaillance du film avec l'apparition d'une large fissure dans toute la zone indentée, attestant de la grande fragilité du film.

Le film  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  présente un comportement à l'endommagement intermédiaire entre celui des compositions riches en Ti et celui des revêtements riches en Al. Pour cette composition nous notons l'apparition de quelques fissures et la disparition de la quasi-totalité des marches à l'interface couche / substrat. Ce comportement intermédiaire est dû à la structure complexe de cette composition nanostructurée. L'ajout de l'Al au nitrure binaire TiN augmente les propriétés mécaniques (dureté, durée de vie) tant qu'il n'y a pas l'apparition de la structure hexagonale [Hör05, Kut05, San04b].

L'analyse des diffractogrammes d'électrons montre que pour le film TiN de structure cubique, l'indentation induit une très faible désorientation des domaines cristallins autour de la direction  $[200]_c$  (cf. Ch.IV.3.1). Le test d'indentation ne modifie pas l'ordre local octaédrique autour des atomes de Ti dans les films riches en Ti. Pour  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$  et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ , l'indentation induit une désorientation autour de la direction  $[002]_h$ , de plus en plus forte lorsque la teneur en Al augmente (cf. Ch.IV.3.3 et Ch.IV.3.4). Les domaines

hexagonaux constituent des colonnes qui peuvent se courber sous l'effet de l'indentation (cf. image en champ sombre du film  $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$ , figure IV.17). Pour la composition  $\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$ , la DRX et l'EXAFS ont révélé la coexistence de domaines cubiques et de domaines hexagonaux. L'application de la charge entraîne une distorsion des sites tétraédriques occupés par les atomes de Ti (réseau hexagonal). Les atomes Ti en environnement octaédrique (réseau cubique) sont probablement localisés dans des zones mal cristallisées qui contribuent au diffractogramme de rayons X en formant un halo dont le maximum peut être indicé sur la réflexion 111c (figure III.1 (b)). En résumé, pour cette composition, l'endommagement affecte les colonnes constituées de domaines hexagonaux en les courbant. Ainsi nous pouvons confirmer l'hypothèse précédente que les joints de grains sont constitués par des domaines où les atomes de Ti présentent un ordre local cubique. Ils peuvent favoriser le glissement des colonnes, ce qui peut se traduire par une moindre fissuration de la couche.

## V.2 Conclusion et perspectives

L'analyse structurale à l'aide des trois méthodes d'investigation utilisées (diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X, microscopie électronique en transmission) a mis en évidence une structure complexe des films  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ . L'ajout d'Al au binaire TiN joue un rôle important dans la structure des couches ternaires. En DRX, la composition intermédiaire  $\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$  marque le passage entre la symétrie cubique observée pour les films riches en Ti (TiN et  $\text{Ti}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$ ) et la symétrie hexagonale observée pour les films riches en Al ( $\text{Ti}_{0,14}\text{Al}_{0,86}\text{N}$  et AlN). Pour  $\text{Ti}_{0,32}\text{Al}_{0,68}\text{N}$ , la DRX et l'EXAFS ont révélé la coexistence de domaines cubiques dans les zones mal cristallisées et de domaines hexagonaux dans les zones cristallisées. L'observation de la microstructure à l'aide de MET a mis en évidence une croissance colonnaire pour toute la série des films  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ .

La microindentation, qui a l'avantage d'être plus proche des conditions d'utilisation de ces revêtements, applique des charges qui entraînent des réponses de l'ensemble couche – substrat. Pour les films riches en Ti, une grande proportion de joints des grains permet le glissement des colonnes les unes contre les autres, diminuant la fissuration des films. Avec l'augmentation de la teneur en Al, les couches deviennent de plus en plus fragiles. La faible proportion des joints de grains et la texturation de ces films favorisent la fissuration dans l'épaisseur d'une part, et la courbure des colonnes sous la pointe de l'indenteur d'autre part.

Pour s'affranchir de la réponse du substrat lors de l'essai, des tests de nanoindentation sont en cours.

Dans ce contexte, d'autres techniques d'analyses nous semblent intéressantes à utiliser, notamment la mesure des oscillations de l'intensité diffractée après le seuil d'absorption (DAFS : diffraction anomalous fine structure). En effet, la sélectivité de cette technique permet de mieux déceler les informations provenant des domaines cristallins ; ce faisant elle aide à l'identification de la composition et de la structure des domaines cristallins. En parallèle avec les résultats de l'EXAFS, il sera possible de mieux connaître la distribution des domaines cubiques et hexagonaux dans les zones cristallines et dans les joints des grains. Un premier essai d'enregistrement du spectre de diffraction anormale sur le pic 200 cubique de l'échantillon  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  au seuil K de Ti (DANES : diffraction anomalous near edge structure) a été réalisé avec succès en mars 2009. Il a permis de tester la faisabilité de ce type d'expérience sur la ligne de DIFFABS au synchrotron SOLEIL (France). Suite à ce premier essai, un projet de mesures de diffraction anormale a été accepté par le comité de programme de SOLEIL en 2009. Une campagne de mesures de DAFS a été réalisée en mars 2010 sur les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  préparés dans les mêmes conditions qu'au cours de cette étude. Les spectres ont été enregistrés avec succès sur la ligne DIFFABS au seuil K de Ti sur le pic 200c de TiN et  $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$  et le pic 002h de  $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ .

Une autre approche consiste à approfondir la structure électronique des films par des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : electron energy loss spectroscopy) réalisées avec le microscope électronique à balayage en transmission. La spectroscopie d'absorption des rayons X permet d'obtenir des informations sur la structure électronique en moyennant sur l'ensemble de l'échantillon. La spectroscopie EELS permet de sonder des zones très petites dans différents endroits de l'échantillon. Un premier essai d'enregistrement des spectres EELS au seuil K de l'azote pour les compositions TiN et  $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$  a été effectué ces derniers mois à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg à l'aide du microscope JEOL 2100 FCs ; ce dernier faisant partie intégrante du réseau national de plateformes de Microscopie Electronique et Sonde Atomique (METSA). La poursuite des analyses des trois autres compositions de la série des films  $Ti_{1-x}Al_xN$  permettra la validation d'hypothèses soulevées par ce travail de recherche.

# **ANNEXES**





## Annexe I Généralités sur le dépôt physique en phase vapeur

### I.1 Mécanisme du dépôt

La synthèse des revêtements céramiques peut être réalisée soit par pulvérisation d'une cible du composé céramique concerné soit par pulvérisation d'une cible métallique en présence d'un gaz réactif (ex :  $N_2$ ,  $O_2$ ) [Bil05]. Les films  $Ti_{1-x}Al_xN$  qui font l'objet de l'étude ont été obtenus par pulvérisation en atmosphère réactive d'azote. Dans la figure 1 est présenté le schéma d'une enceinte PVD.

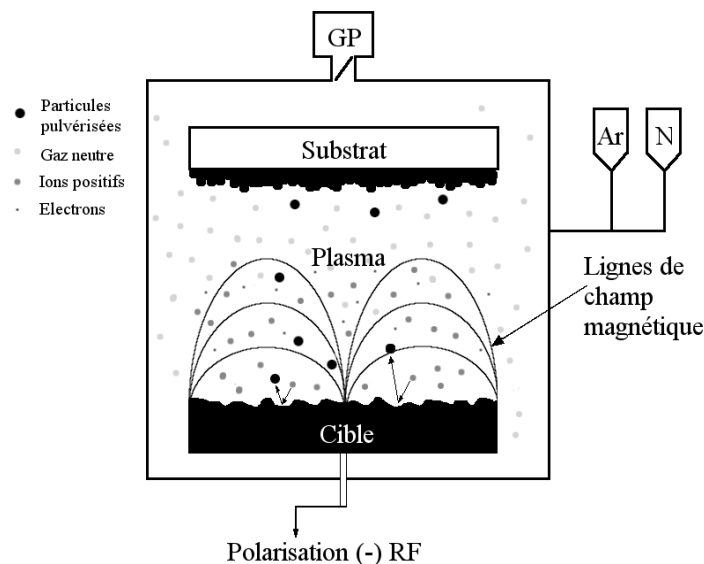


Fig. 1 : Schéma d'une enceinte PVD [Sho99].

L'obtention d'une couche mince de nitrure métallique par pulvérisation suppose une cible constituée des espèces à déposer, le transport de celles-ci de la cible au substrat et dans un dernier temps la condensation de ces espèces à la surface du substrat.

L'application d'une différence de potentiel dans le réacteur à basse pression produit une décharge électrique entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat). L'introduction d'un mélange d'argon et d'azote dans l'enceinte lors de la décharge entraîne la formation des ions  $Ar^+$ . Lors de l'impact des ions  $Ar^+$  avec la surface de la cible, ils peuvent provoquer l'éjection d'un atome, la réflexion de l'ion incident, l'implantation de l'ion incident ou l'émission d'électrons qui vont entretenir la régénération du plasma (figure 2). L'azote interagit avec les

espèces ainsi formées en créant les composés souhaités qui se déposeront à la surface du substrat.

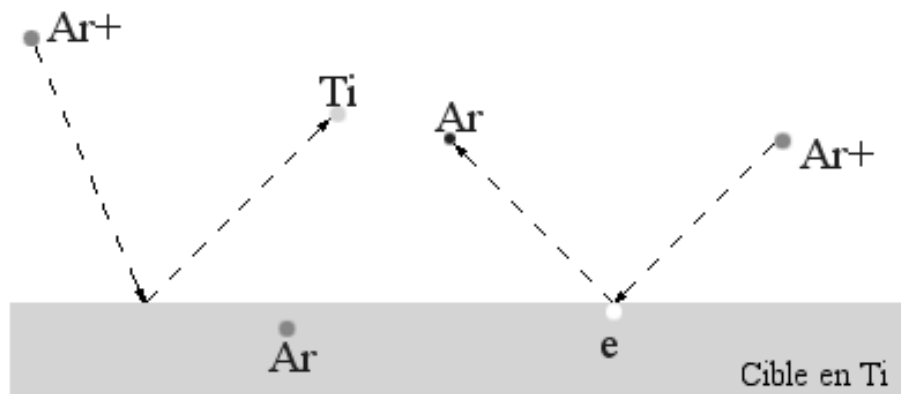


Fig. 2 : Interactions ion-cible métallique lors d'un dépôt physique en phase vapeur.

L'étape de transport suppose le transfert des atomes de la cible vers le substrat. Lors de la collision ion d'argon – atome de la cible, l'ion transfère une partie de son énergie cinétique à l'atome qui est mis en mouvement. Si l'atome éjecté qui se déplace de manière rectiligne ne rencontre aucun autre ion ou atome d'argon, il va se déplacer jusqu'au substrat où il va se condenser.

Pendant l'étape de condensation les atomes qui sont arrivés à la surface du substrat vont se déplacer sur celle-ci jusqu'à ce qu'ils trouvent un défaut qui va représenter le site de nucléation [Rau02].

## I.2 Dispositif d'alimentation de la cible

La création de la décharge électrique nécessaire pour la pulvérisation sous vide des cibles peut se faire à l'aide d'un générateur. Les générateurs utilisés dans le dépôt PVD sont en courant continu (DC) ou radiofréquence (RF).

Le générateur DC est recommandé dans le cas de la pulvérisation d'un matériau conducteur, les électrons éjectés lors de l'interaction ion – cible accélérés par le champ électrique entretiennent le plasma, en formant des ions  $\text{Ar}^+$ . Dans le cas d'un matériau isolant, le chargement positif de la cible entraîne l'extinction de la décharge. La solution pour la pulvérisation d'un matériau isolant est l'utilisation d'un générateur radiofréquence qui permet une polarisation alternative de la cible. Pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions

$\text{Ar}^+$  qui la pulvérise en la chargeant positivement tandis que pendant l'alternance positive les électrons qu'elle attire la déchargeront [Tho01]. L'inconvénient de l'utilisation de la tension alternative est la diminution de la vitesse du dépôt par rapport à un générateur en courant continu.

Pour améliorer la vitesse de dépôt, un dispositif magnétron est utilisé, il permet l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique. Ainsi les trajectoires des électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser un atome ou une molécule de gaz au voisinage de la cathode. L'augmentation du nombre d'ions présents à proximité de la cathode entraîne une augmentation importante du bombardement ionique de la cible et par conséquent une augmentation de la quantité d'atomes éjectés par une même tension appliquée [Tho01].

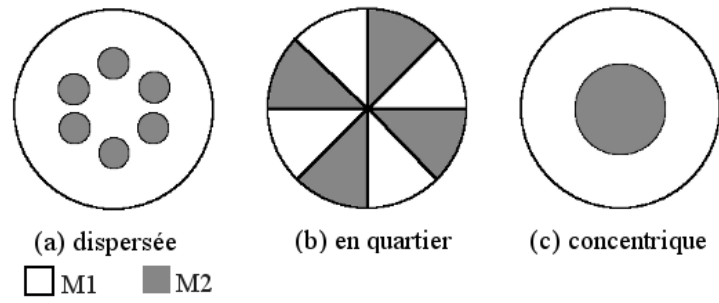
### **I.3 Cibles utilisées pour la pulvérisation magnétron**

Pour déposer, par PVD, des revêtements ternaires composés de deux métaux la cible utilisée peut être, soit une cible en alliage ou une cible compartimentée, soit deux cibles chacune constituée du métal pur [Bil05, Pal03].

L'utilisation d'une cible compartimentée est recommandée dans le cas de plusieurs composants métalliques pour éviter les problèmes d'inhomogénéité chimique du revêtement dû à des rendements de pulvérisation  $Y$  (nombres d'atomes pulvérisés par ion incident) différents des composants d'une cible de métal pur. La difficulté dans le cas de la cible compartimentée est de définir le rapport des surfaces des composants qui doit être relié d'une part à la composition chimique du revêtement désiré et d'autre part aux différents coefficients de pulvérisation et d'érosion des éléments constitutifs [Bil05, Jeh96]. Il existe trois groupes de cibles compartimentées : dispersées [Hua95], en quartiers [Ino95, Rau02] et concentriques [San97] (figure 3). Les cibles en quartier sont à priori les plus intéressantes car la composition du revêtement à déposer est plus facile à établir. La composition des couches obtenues à partir des cibles compartimentées reste stable au cours de son utilisation.

Les cibles compartimentées peuvent être obtenues par moulage, par la métallurgie des poudres ou par le remplissage de trous forés symétriquement dans le massif [Hua95, Pal03]. Dans le cas d'une cible Ti-Al, l'obtention par les méthodes conventionnelles des techniques

métallurgiques n'est pas facile à cause de la grande réactivité de Ti et aussi à cause de la grande différence entre les points de fusions de Ti et Al.



*Fig. 3 : Types de cibles compartimentées [Bil05].*

---

## Annexe II Diffraction des rayons X

### II.1 Les composants d'un diffractomètre

Il existe plusieurs types d'anode pour les tubes de rayons X, le plus utilisé est celui en cuivre. Le monochromateur a pour rôle de sélectionner une radiation de longueur d'onde discrète du rayonnement émis par le tube de rayons X. La plus simple méthode, basée sur l'effet de la discontinuité de l'absorption, est d'introduire un filtre  $K\beta$  dans le faisceau incident, mais la meilleure monochromatisation est obtenue par l'utilisation d'un monocristal courbe [Bro96].

Pour définir la dimension du faisceau de rayonnement qui arrive à la surface de l'échantillon plusieurs types de fentes sont utilisées : fentes de divergences, masques et fentes de Soller. Les fentes de divergence sont introduites dans le faisceau incident pour contrôler l'écart (divergence) équatorial du faisceau et ainsi la longueur de la zone de l'échantillon irradiée par le faisceau de rayons X. Les masques sont utilisés pour contrôler la largeur axiale du faisceau incident qui définit la largeur de l'échantillon irradiée par celui-ci. Les fentes de Soller, constituées par des plaques en Cu parallèles régulièrement espacées, sont introduites dans le faisceau incident mais aussi dans celui diffracté pour contrôler la divergence axiale du faisceau de rayons X.

### II.2 Identification des phases et calcul des paramètres de maille

Il existe un diffractogramme unique pour chaque phase cristalline car la position des raies est liée directement à la dimension de la maille cristalline et l'intensité est influencée par la nature et l'arrangement des atomes dans le cristal. L'identification des phases consiste à comparer le couple distance réticulaire et intensité relative obtenue pour chaque raie à partir d'un diffractogramme avec les valeurs établies dans les fichiers répertoriés dans une base de données. Maintenant il existe plus de 70.000 phases cristallines répertoriées dans cette base de données, actuellement gérée par le Joint Committee on Powder Diffraction Standards [Bro96, Gui06]. La comparaison entre les valeurs des distances réticulaires et intensités relatives obtenues expérimentalement et les valeurs de références peut se faire soit manuellement soit à l'aide d'un ordinateur.

Aux distances interréticulaires mesurées on peut associer les indices de Miller (hkl) si on connaît le système cristallin de la phase étudiée. Ces indices traduisent la liaison qui existe entre les distances interréticulaires et le paramètre de maille. Les formules suivantes donnent les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  en fonction du paramètre de maille pour les systèmes cubiques et hexagonaux [Klu74] :

$$d_{hkl} = \frac{a_c}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{système cubique})$$

- où
- $a_c$  : paramètre de maille ;
  - hkl : les indices de Miller pour le plan considéré.

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a_h^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_h^2}}} \quad (\text{système hexagonal})$$

- où
- $a_h$  : paramètre de maille sur les axes x et y ;
  - $c_h$  : paramètre de maille sur l'axe z ;
  - hkl : les indices de Miller pour le plan considéré.

Tenant compte de la loi de Bragg (Eq. II.3) et de la relation des distances interréticulaires (les deux équations ci-dessus) avec les indices de Miller, il est possible de calculer les paramètres de maille pour les deux systèmes :

$$\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{a_c}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \Rightarrow a_c = \frac{n\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

$$\frac{n\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a_h^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c_h^2}}}$$

## Annexe III Microscopie électronique en transmission

### III.1 Microscopie électronique en transmission

Le schéma d'un microscope électronique en transmission est présenté dans la figure 4. Les trois composants principaux sont : la colonne optique électronique, un système de vide et les éléments électroniques nécessaires (les lentilles de focalisation et de déflexion du faisceau, le générateur de haute tension pour la source d'électrons).

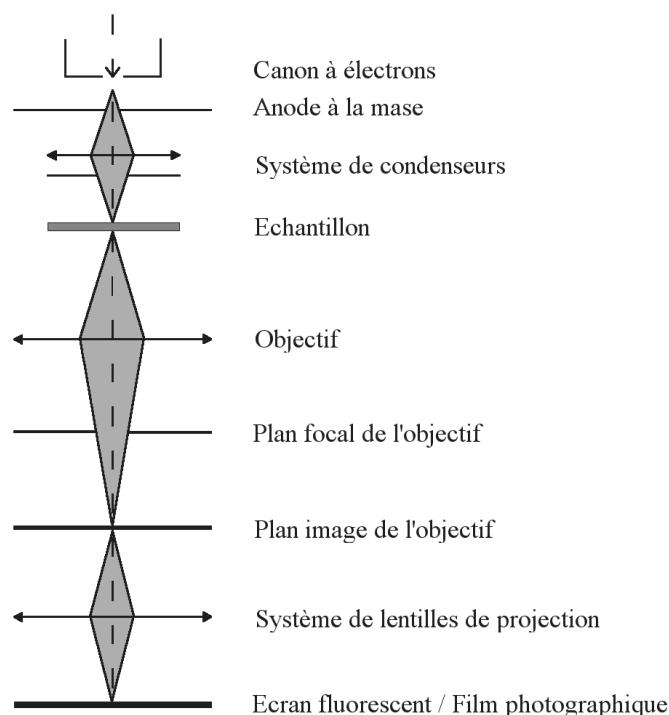


Fig. 4 : *Eléments d'un microscope électronique à transmission [Ebe89].*

Les électrons sont produits dans le canon à électrons, puis accélérés par une tension positive  $V_0$  stabilisée. Le faisceau d'électrons peut être produit par un cristal  $\text{LaB}_6$  chauffé à  $\sim 2000\text{K}$  dans un canon thermo-ionique à filament de tungstène ou dans un canon à émission de champ, les électrons ainsi émis sont accélérés sous une tension de 100-400 kV [Ebe89, Wil01]. Pour éviter la diffusion des électrons par l'atmosphère, un vide d'au moins  $10^{-5}$  Torr (1 Torr = 133 Pa) dans le cas d'un canon thermo-ionique ou un vide beaucoup plus poussé pour les autres sources d'électrons est nécessaire à l'intérieur du microscope.

La figure précédente montre l'existence des trois types de lentilles magnétiques : le système de condenseurs, la lentille objective et les lentilles de projection nécessaires pour la



réalisation des images. Les lentilles magnétiques sont des dispositifs produisant un champ magnétique qui permet la focalisation du faisceau d'électrons, elles sont appelées lentilles par analogie aux lentilles en verre utilisées dans la microscopie optique. Le réglage du système de condenseurs permet le changement de mode d'éclairage de l'objet. La mise au point sur l'objet se fait avec la lentille objective, ensuite l'image ainsi obtenue est projetée sur l'écran fluorescent à l'aide de lentilles de projection où il y a émission de la lumière visible proportionnellement à la densité d'électrons. Le grandissement de l'image et le fonctionnement du microscope en mode image ou en mode diffraction sont réalisés avec les lentilles de projection [Ebe89].

### **III.2 Microscopie électronique à balayage en transmission**

La microscopie électronique à balayage en transmission (MEBT) utilise un faisceau d'électrons convergent (obtenu à l'aide du système de condenseurs) par différence au faisceau d'électrons parallèle utilisé dans le cas du MET. En plus, cette technique suppose l'existence d'un système de déflexion ainsi que d'un détecteur d'électrons sous le porte-objet. Le système de déflexion permet le balayage en translation par lignes [Ebe89]. Le détecteur d'électrons permet l'enregistrement séquentiel de l'intensité transmise en fonction de la position (x,y) du faisceau incident. La figure 5 montre les plus importantes parties d'un microscope MEBT par rapport au microscope MET présenté auparavant.

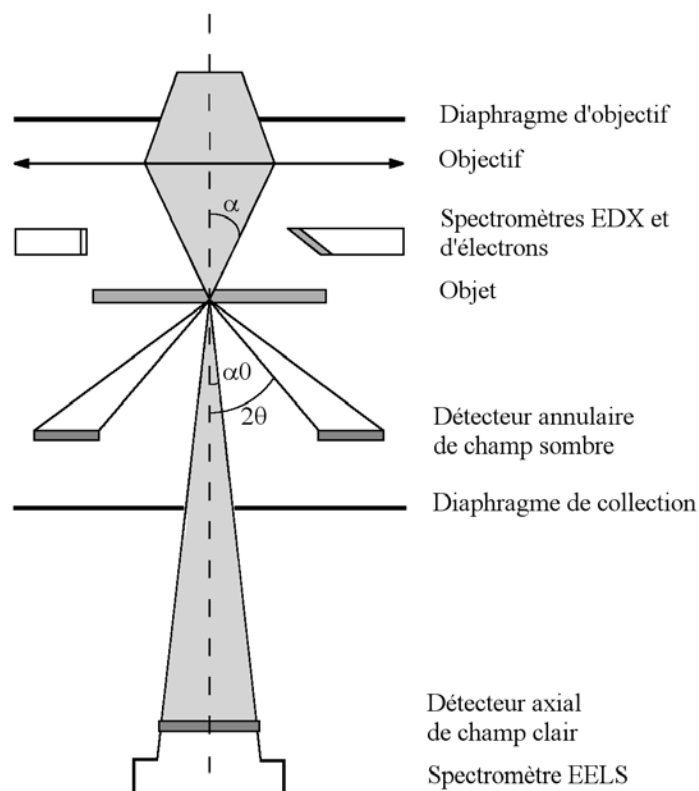


Fig. 5 : *Éléments d'un microscope électronique à balayage en transmission [Ebe89].*

Pour la formation de l'image dans le cas d'un microscope MEBT, les détecteurs axial et annulaire jouent un rôle important. Des images en champ clair, provenant du faisceau transmis, ainsi qu'en champ sombre, provenant des faisceaux diffusés à petits angles ( $\beta < \alpha_0$ ,  $\alpha_0$  étant l'angle de collection) sont obtenues à l'aide du détecteur axial. Les images en champ sombre annulaire sont formées à partir des faisceaux diffusés à un angle supérieur à l'ouverture de collection à l'aide d'un détecteur annulaire. Le détecteur annulaire est centré dans l'axe optique et entoure le détecteur axial. L'utilisation d'un deuxième détecteur annulaire, qui entoure le premier et qui permet de recueillir les électrons diffusés à des angles encore plus grands, donne lieu à l'obtention des images en champ sombre annulaire à grand angle [Ebe89, Wil09]. En comparaison avec le MET, le MEBT présente quelques avantages notables : la facilité de filtrage des images en énergie grâce au spectromètre de perte d'énergie des électrons transmis ; l'utilisation d'un échantillon plus épais ; une durée d'irradiation plus courte de la zone analysée réduisant ainsi l'échauffement de l'échantillon ; la réduction de la contamination de l'échantillon favorisée par le travail en ultraviolet [Ebe89].

## **Annexe IV Amincissement par faisceau d'ions focalisés (FIB)**

La technique FIB a été initialement développée pour l'industrie des semi-conducteurs. Ces dernières années, elle est de plus en plus utilisée pour les analyses de défaillance des matériaux notamment l'analyse de la fatigue et de la fissuration [Gam97, Pha99].

L'interaction entre un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  et la surface de l'échantillon engendre deux des applications importantes de cette technique : microscope ionique à balayage ou système de réalisation de coupes transverses dans l'échantillon [Ver98]. Une troisième application de cette technique est la possibilité de dépôt chimique en phase vapeur d'un matériau à la surface de l'échantillon.

Dans la présente étude, l'amincissement par FIB a été utilisé pour obtenir des coupes verticales au milieu d'une empreinte d'indentation. Les lames minces ainsi obtenues ont une épaisseur constante à l'échelle nanométrique.

Cette technique permet aux lames de garder l'intégrité structurale, chimique et morphologique de l'échantillon et leur épaisseur inférieure à 100 nm les rend observables par MET. Pour réaliser ces lames, il est nécessaire de déposer une couche de 1  $\mu\text{m}$  de platine à la surface de la zone d'intérêt pour protéger celle-ci de l'attaque ionique et creuser deux tranches parallèles de part et d'autre de la zone à étudier. L'obtention de la lame se fait par abrasion du matériau par balayage de faisceau d'ions sur la zone d'intérêt (figure 6). Le faisceau d'ions est produit dans une source de métal liquide, l'application d'un champ électrique élevé provoque l'émission d'ions à partir d'un cône liquide de gallium, formé sur le bout d'une tige de tungstène. La tension d'accélération des ions est comprise entre 1 et 30 kV et l'intensité du courant varie de quelques picoampères ( $10^{-12}$  A) à plusieurs centaines de nanoampères ( $10^{-9}$  A). Une grande tension d'accélération et un fort courant sont nécessaires pour une abrasion rapide de l'échantillon, mais cela induit d'importants artefacts (rugosité de surface, implantation d'ions, amorphisation) [Aya07, Gam97]. Pour éviter ces artefacts, il est souhaitable d'utiliser une tension d'accélération petite et un courant faible (quelques dizaines de picoampères) ce qui entraîne une augmentation du temps d'usinage. Après l'amincissement jusqu'à 40-100 nm et la découpe des côtés et de la base de la lame, le transfert de celle-ci sur la grille en carbone pour les observations par MET se réalise sous un microscope optique à l'aide d'une aiguille en verre chargée électrostatiquement.

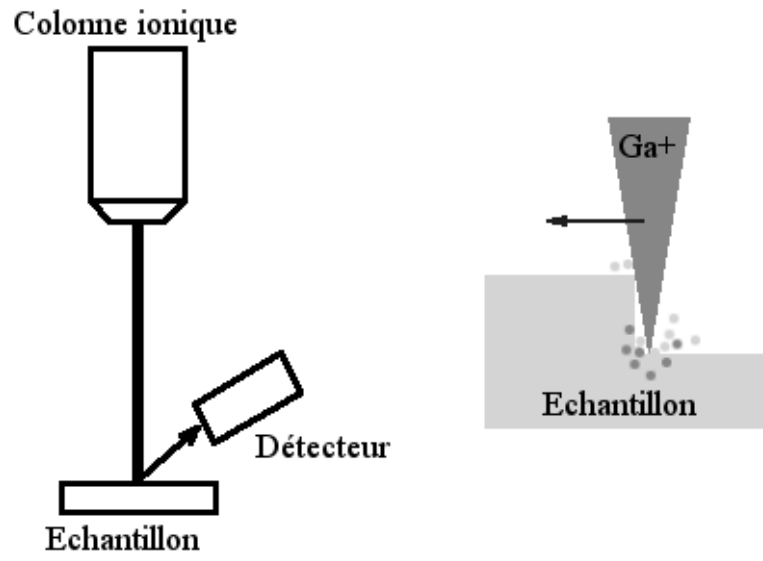


Fig. 6 : Principe du système FIB [Aya07].

## Annexe V Calculs dans le réseau hexagonal

### V.1 Calcul des angles entre les plans du réseau hexagonal

Avant de calculer les composantes des vecteurs  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$  du réseau réciproque, la première étape est représentée par l'expression des vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  du réseau direct dans le repère orthonormé.

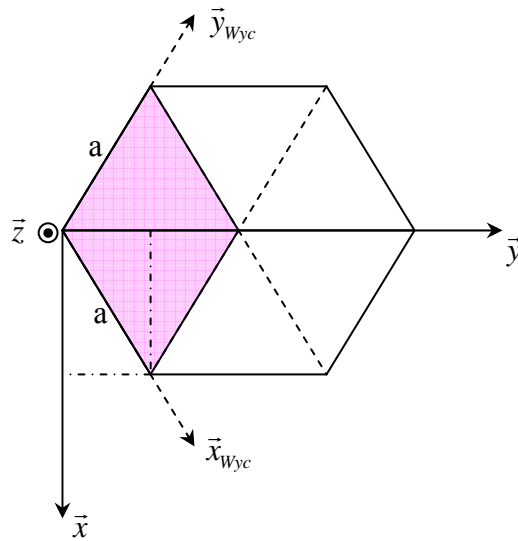


Fig. 7 : Projections des vecteurs fondamentaux de la structure hexagonale dans un repère orthonormé.

Dans le repère Oxyz, les vecteurs fondamentaux du réseau hexagonal direct sont égaux à :

$$\vec{a} = \begin{pmatrix} \frac{a\sqrt{3}}{2} \\ \frac{a}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{b} = \begin{pmatrix} -\frac{a\sqrt{3}}{2} \\ \frac{a}{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ c \end{pmatrix}$$

Les vecteurs fondamentaux du réseau réciproques sont égaux à :

$$\vec{A} = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \quad \vec{B} = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}} \quad \vec{C} = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}}$$

où  $\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c}$  représente le volume de la maille et est égal à :

$$\vec{a} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c} = \begin{vmatrix} \frac{a\sqrt{3}}{2} & -\frac{a\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$$

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{B} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

Le vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$  dans l'espace Fourier est :

$$\vec{G} = h \cdot \vec{A} + k \cdot \vec{B} + l \cdot \vec{C}$$

L'angle  $\beta_1$  entre les plans (100) et (001) est égal à  $90^\circ$ .

L'angle  $\beta_2$  entre les plans (101) et (001) :

$$\vec{G}_{101} = 1 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 1 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

$$\vec{G}_{001} = 0 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 1 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

$$\beta_2 = \arccos \left( \frac{\vec{G}_{101} \cdot \vec{G}_{001}}{\|\vec{G}_{101}\| \cdot \|\vec{G}_{001}\|} \right) = \arccos \left( \frac{\begin{pmatrix} \frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}}{\frac{\sqrt{4c^2 + 3a^2}}{ac\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{c}} \right) = \arccos \left( \frac{\frac{1}{c^2}}{\frac{\sqrt{4c^2 + 3a^2}}{ac^2\sqrt{3}}} \right)$$

$$\beta_2 = \arccos \left( \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{4c^2 + 3a^2}} \right) = 61,57^\circ$$

L'angle  $\beta_3$  entre les plans (102) et (001) est :

$$\vec{G}_{102} = 1 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 2 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ \frac{2}{c} \end{pmatrix}$$

$$\vec{G}_{001} = 0 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 1 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

$$\beta_3 = \arccos \left( \frac{\vec{G}_{102} \cdot \vec{G}_{001}}{\|\vec{G}_{102}\| \cdot \|\vec{G}_{001}\|} \right) = \arccos \left( \frac{\begin{pmatrix} \frac{1}{a\sqrt{3}} \\ \frac{1}{a} \\ \frac{2}{c} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}}{\frac{2\sqrt{c^2 + 3a^2}}{ac\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{c}} \right) = \arccos \left( \frac{\frac{2}{c^2}}{\frac{2\sqrt{c^2 + 3a^2}}{ac^2\sqrt{3}}} \right)$$

$$\beta_3 = \arccos\left(\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{c^2 + 3a^2}}\right) = 42,73^\circ$$

L'angle  $\beta_4$  entre les plans (103) et (001) est :

$$\vec{G}_{103} = 1 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 3 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} 1 \\ a\sqrt{3} \\ 1 \\ a \\ 3 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

$$\vec{G}_{001} = 0 \cdot \vec{A} + 0 \cdot \vec{B} + 1 \cdot \vec{C} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}$$

$$\beta_4 = \arccos\left(\frac{\vec{G}_{103} \cdot \vec{G}_{001}}{\|\vec{G}_{103}\| \cdot \|\vec{G}_{001}\|}\right) = \arccos\left(\frac{\begin{pmatrix} 1 \\ a\sqrt{3} \\ 1 \\ a \\ 3 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \frac{1}{c} \end{pmatrix}}{\sqrt{4c^2 + 27a^2} \cdot \frac{1}{c}}\right) = \arccos\left(\frac{\frac{3}{c^2}}{\frac{\sqrt{4c^2 + 3a^2}}{ac^2\sqrt{3}}}\right)$$

$$\beta_4 = \arccos\left(\frac{3a\sqrt{3}}{\sqrt{4c^2 + 27a^2}}\right) = 31,62^\circ$$



## V.2 Calcul des distances entre l'atome central et ses voisins – structure hexagonale

Pour pouvoir exprimer les distances entre l'atome centrale et ses voisins en fonction du paramètre de maille, la première étape est représentée par l'expression des coordonnées des atomes dans un repère orthonormé, car pour le système hexagonal  $a = b \neq c$  et  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ .

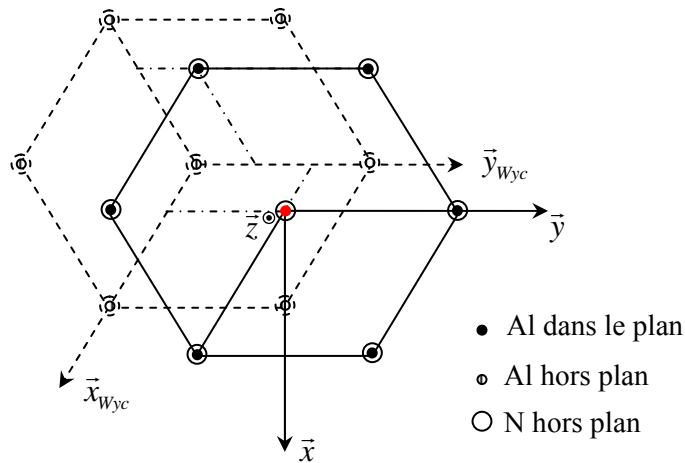


Fig. 8 : Projection de l'atome central sur le plan de base dans le système hexagonal et dans le système orthonormé.

L'atome central d'Al pour faciliter les calculs des distances, sera placé en  $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ .

Les voisins N de l'atome central d'Al se trouvent à :

$$\begin{aligned}
 & \bullet N_1 \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{3c}{8} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{Al-N_1} = \frac{3c}{8} \\
 & \bullet N_2 \quad \begin{pmatrix} -\frac{a\sqrt{3}}{6} \\ -\frac{a}{2} \\ -\frac{c}{8} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{Al-N_2} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{64}}
 \end{aligned}$$

Les voisins Al de l'atome central d'Al se trouvent à :

$$\bullet \text{ Al}_1 \quad \begin{pmatrix} 0 \\ a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{\text{Al-Al}_1} = a$$

$$\bullet \text{ Al}_2 \quad \begin{pmatrix} -\frac{a\sqrt{3}}{6} \\ -\frac{a}{2} \\ -\frac{c}{2} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{\text{Al-Al}_2} = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

Les voisins plus éloignés de l'atome central d'Al se trouvent à :

$$\bullet \text{ Al}_3 \quad \begin{pmatrix} \frac{a\sqrt{3}}{3} \\ -a \\ -\frac{c}{2} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{\text{Al-Al}_3} = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$$

$$\bullet \text{ N}_3 \quad \begin{pmatrix} \frac{a\sqrt{3}}{3} \\ -a \\ -\frac{c}{8} \end{pmatrix} \quad \rightarrow \quad d_{\text{Al-N}_3} = \sqrt{\frac{4a^2}{3} + \frac{c^2}{64}}$$



# **BIBLIOGRAPHIE**



## A

[Abd08] B. Abdallah, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.Y. Jouan, P.Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.A. Djouadi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43, 309-313, 2008.

[Adi91] F. Adibi, I. Petrov, L. Hultman, U. Wahlström, T. Shimizu, D. McIntyre, J.E. Green, J.E. Sundgren, *J. Appl. Phys.* 69, 6437-6450, 1991.

[Ala09] J. Alami, S. Bolz, K. Sarakinos, *J. Alloy Comp.* 483, 530-534, 2009.

[Arn07] G. Arnold, M.J. Pac, G. Covarel, J. Gavaille, C. Rousselot, P. Louis, M.H. Tuilier, *Actes du Colloque National de la Recherche dans les IUT*, 2007.

[Aya07] J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, « *Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission* », Publications de l'Université de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2007.

## B

[Bar04] H.C. Barshilia, A. Jain, K.S. Rajam, *Vacuum* 72, 241-248, 2004.

[Bar05] H.C. Barshilia, M. S. Prakash, A. Jain, K.S. Rajam, *Vacuum* 77, 169-179, 2005.

[Bar08] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, K.S. Rajam, A. Biswas, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1425-1433, 2008.

[Bar09] H.C. Barshilia, K. Yogesh, K.S. Rajam, *Vacuum* 83, 427-434, 2009.

[Bat02] J.C.A. Batista, C. Godoy, V.T.L. Buono, A. Matthews, *Mater. Sci. Eng.* A336, 39-51, 2002.

[Ber00] M. Bernard, A. Deneuve, O. Thomas, P. Gergaud, P. Sandstrom, J. Birch, *Thin Solid Films* 380, 252-255, 2000.

[Bho04] S. Bhowmick, Z.H. Xie, M. Hoffman, V. Jayaram, S.K. Biswas, *J. Mater. Res.* 19, 2616-2624, 2004.

[Bil05] A. Billard, F. Perry, *Technique de l'ingénieur*, MD3-M 1654, 2005.

[Boh06] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehiasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 515, 1522-1526, 2006.

[Bok99] J.A. van Bokhoven, H. Sambe, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Cem. B* 103, 7557, 1999.

[Bri07] V. Brien, P. Pigeat, *J. Crystal Growth* 299, 189-194, 2007.

[Bro96] N. Broll, *Technique de l'ingénieur*, PE 1080, 1996.

## C

[Cai04] J.M. Cairney, S.G. Harris, P.R. Munroe, E.D. Doyle, *Surf. Coat. Technol.* 183, 239-246, 2004.

[Cha07] C.L. Chang, W.C. Chen, P.C. Tsai, W.Y. Ho, D.Y. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 202, 987-992, 2007.

[Che07] L. Chen, Y. Du, S.Q. Wang, J. Li, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 25, 400-404, 2007.

[Che09] J.T. Chen, J. Wang, F. Zhang, X.Y. Fan, Z.G. Wu, P.X. Yan, *J. Alloys Compounds* 472, 91-96, 2009.

[Chi08] C.C. Chien, K.T. Liu, J.G. Duh, K.W. Chang, K.H. Chung, *Dental Materials* 24, 986-993, 2008.

[Com96] L. Combadiere, J. Machet, *Surf. Coat. Technol.* 88, 17-27, 1996.

[Con99] R. Constantin, B. Miremad, *Surf. Coat. Technol.* 120-121, 728-733, 1999.

## D

[Der06] V.H. Derflinger, A. Schütze, M. Ante, *Surf. Coat. Technol.* 200, 4693-4700, 2006.

[Don95] L. A. Donohue, J. Cawley, J. S. Brooks, Surf. Coat. Technol. 72, 128-138, 1995.

[Dur03] O. Durand-Drouhin, A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, Surf. Coat. Technol. 163-164, 260-266, 2003.

## **E**

[Ebe89] J.P. Eberhart, « *Analyse structurale et chimie des matériaux* », Dunod, Paris, 1989.

[Ers01] O. Ersen, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, 2001.

[Ers03] O. Ersen, M.H. Tuilier, O. Thomas, P. Gergaud, P. Lagarde, Appl. Phys. Lett. 82, 3659-3661, 2003.

[Ers05] O. Ersen, M.H. Tuilier, A. Thobor-Keck, C. Rousselot, R. Cortès, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 234, 308-320, 2005.

## **F**

[Fla06] A.M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, D. Vantelon, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 246, 269-274, 2006.

[Fra05] D. François, Technique de l'ingénieur, M 4160, 2005.

## **G**

[Gam97] K. Gamo, Nuc. Inst. Meth. Phys. B 121, 464-469, 1997.

[Ger08] J. Gerth, U. Wiklund, Wear 264, 885-892, 2008.

[Gir10] M. Girleanu, M.J. Pac, O. Ersen, J. Werckmann, G. Arnold, C. Rousselot, M.H. Tuilier, Surf. Coat. Technol. 204, 2042-2045, 2010.

[Gis94] W. Gissler, Surf. Coat. Technol. 68-69, 556-563, 1994.

[God99] V.P. Godbole, K. Dovidenko, A. K. Sharma, J. Narayan, Mater. Sci. Eng. B68, 85-90, 1999.

[Gou06] P. Goudeau, R. Guinebrière, « *Rayons X et matière* », Lavoisier, Paris, 2006.



[Gre83] R.B. Greigor, F.W. Lyttle, D.R. Sandstrom, J. Wong, P. Schultz, *J. Non-Cryst. Solid* 55, 27-43, 1983.

[Gud04] A.S. Gudovskikh, J. Alvarez, J.P. Kleider, V.P. Afanasjev, V.V. Luchinin, A.P. Sazanov, E.I. Terukov, *Sensors and Actuators A* 113, 355-359, 2004.

[Gui06] R. Guinebrière, « *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins* », (2<sup>ème</sup> édition) Lavoisier, Paris, 2006.

[Gul09] C.G. Guleryuz, J.E. Krzanowski, S.C. Veldhuis, G.S. Fox-Rabinovich, *Surf. Coat. Technol.* 203, 3370-3376, 2009.

## H

[He97] J.L. He, W.Z. Li, H.D. Li, *Mat. Lett.* 30, 15-18, 1997.

[Hor94] S. Horiuchi, « *Fundamentals of High-Resolution Transmission Electron Microscopy* », Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1994.

[Hör05] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, L. Karlsson, *Surf. Coat. Technol.* 191, 384-392, 2005.

[Hua95] C.T. Huang, J.G. Duh, *Surf. Coat. Technol.* 71, 259-266, 1995.

[Hua06a] Y.Z. Huang, M. Stueber, P. Hovsepian, *Appl Surf. Sci.* 253, 2470-2473, 2006.

[Hua06b] J.H. Huang, C.H. Ma, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 201, 3199-3204, 2006.

[Hua07] J.H. Huang, F.Y. Ouyang, G.P. Yu, *Surf. Coat. Technol.* 201, 7043-7053, 2007.

[Hug00] M.C. Hugon, J.M. Desvignes, B. Agius, I.C. Vickridge, D.J. Kim, A.I. Kingon, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 161-163, 578-583, 2000.

[Hug03] H.W. Hugosson, H. Högberg, M. Algren, M. Rodmar, T.I. Selinder, *J. Appl. Phys.* 93, 4505-4511, 2003.

## I

[Ild98] Ph. Ildfonse, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, G. Calas, A.M. Flank, P. Lagarde, *Phys. Chem. Miner.* 25, 112-121, 1998.

---

[Ino95] S. Inoue, H. Uchida, A. Hioki, K. Koterazawa, R. P. Howson, Thin Solid Films 271, 15-18, 1995.

[ISO14577] Norme Européenne NF EN ISO 14577-1:2003-06, Matériaux métalliques – Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et des paramètres des matériaux – Partie 1 : Méthode d’essai.

## **J**

[Jeh96] H.A. Jehn, B. Rother, Int. J. of Refract. Met. Hard. Mater. 14, 87-95, 1996.

## **K**

[Kar06] A. Karimi, G. Allidi, R. Sanjines, Surf. Coat. Technol, 201, 4062-4067, 2006.

[Kim97] C.W. Kim, K.H. Kim, Thin Solid Films 307, 113-119, 1997.

[Kit72] C. Kittel, « *Introduction à la physique de l’état solide* », Dunod, Paris, 1972.

[Klu74] H.P. Klug, L.E. Alexander, « *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous Materials* », (second edition) Wiley, New York, 1974.

[Kno90] O. Knotek, M. Atzor, A. Barimani, F. Jungblut, Surf. Coat. Technol. 42, 21-28, 1990.

[Kon88] D.C. Kroningsberger, R. Prins, « *X-Ray Absorption, Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* », , J. Wiley & Sons, New York, 1988.

[Kou99] V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, Surf. Coat. Technol. 122, 290-293, 1999.

[Kup95] H. Kupfer, F. Richter, S. Friedrich, H.J. Spies, Surf. Coat. Technol. 74-75, 333-338, 1995.

[Kut05] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessedri, C. Mitterer, Surf. Coat. Technol. 200, 2358-2365, 2005.

**L**

[Leu06] M.S. Leu, S.C. Lo, J.B. Wu, A.K. Li, Surf. Coat. Technol. 201, 3982-3986, 2006.

[Liu05] G.T. Liu, J.G. Duh, K.H. Chung, J.H. Wang, Surf. Coat. Technol. 200, 2100-2105, 2005.

[Liu08a] X. Liu, C. Johnson, C. Li, J. Xu, C. Cross, International Journal of Hydrogen Energy 33, 189-196, 2008.

[Liu08b] S.P. Liu, Y.B. Kang, H. Wang, Q. Li, L. Dong, X.Y. Deng, D.J. Li, Mat. Lett. 62, 3536-3538, 2008.

[Luo05] Q. Luo, G. Robinson, M. Pittman, M. Howarth, W.M. Sim, M.R. Stalley, H. Leitner, R. Ebner, D. Caliskanoglu, P.Eh. Hovsepian, Surf. Coat. Technol. 200, 123-127, 2005.

**M**

[Ma06] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, Surf. Coat. Technol. 200, 3518-3526, 2006.

[Mac07] O. Maciejak, P. Aubert, Technique de l'ingénieur, NM 7200, 2007.

[Mac08] R. Machunze, G.C.A.M. Janssen, Surf. Coat. Technol. 203, 550-553, 2008.

[Mad97] A. Madan, I.W. Kim, S.C. Cheng, P. Yashar, V.P. Dravid, S.A. Barnett, Phys. Rev. Lett. 78, 1743-1746, 1997.

[Man02] R. Manaila, A. Devenyi, D. Biro, L. David, P.B. Barna, A. Kovacs, Surf. Coat. Technol. 151-152, 21-25, 2002.

[May03] P.H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, L. Hultman, Appl. Phys. Lett. 83, 2049-2051, 2003.

[May06] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, I. Petrov, J.E. Greene, J. Appl. Phys. 100, 044301, 2006.

[McI89] D. McIntyre, J.E. Green, G. Håkansson, J.E. Sundgren, W.D. Münz, J. Appl. Phys. 67, 1542-1553, 1989.

[Mol87] J.M. Molarius, A.S. Korhonen, E. Harju, R. Lappalainen, Surf. Coat. Technol. 33, 117-132, 1987

[Moo03] J.J. Moore, D. Shong, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN : 0-08-043152-6, 2003.

[Mün86] W.D. Münz, J. Vac. Sci. Technol. A4, 2717-2725, 1986.

## N

[Nor99] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 120-121, 528-534, 1999.

## P

[Pac09] M.J. Pac, M. Gîrleanu, P.Louis, M.H. Tuilier, Workshop CSM instruments, Mulhouse, 11 mars 2009.

[Pal03] S. PalDey, S.C. Deevi, Mater. Sci. Eng. A342, 58-79, 2003.

[Pan96] P. Panjan, B. Navinšek, A. Cvelbar, I. Milošev, A. Zalar, Thin Solid Films 281-282, 298-301, 1996.

[Pan98] W.L. Pan, G.P. Yu, J.H. Huang, Surf. Coat. Technol. 110, 111-119, 1998.

[Pan07] M. Panjan, S. Šturm, P. Panjan, M. Čekada, Surf. Coat. Technol. 202, 815-819, 2007.

[Pet08] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, Surf. Coat. Technol. 202, 4825-4829, 2008.

[Pfe09a] M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, Surf. Coat. Technol. 203, 3104-3110, 2009.

[Pfe09b] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, Int. Journal of Refractory Metals Hard Materials 27, 502-506, 2009.

[Pha99] M.W. Phaneuf, Micron 30, 277-288, 1999.

[Por90] R. Porat, Nahariya, A. Ber, Haifa, CIRP Annals - Manufacturing Technology 39, 71-75, 1990.

[Pou87] B. Poumellec, J. F. Marucco, B. Touzelin, Phys. Rev. B 35, 2284, 1987.

## R

[Raf04] D. Rafaja, M. Šíma, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, L. Havela, R. Kužel, J. Alloys Comp. 378, 107-111, 2004.

[Ran88] H. Randhawa, Surf. Coat. Technol. 36, 829-836, 1988.

[Rau02] J.Y. Rauch, C. Rousselot, N. Martin, Surf. Coat. Technol. 157, 138-143, 2002.

[Rav05] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 12, 537-541, 2005.

[Reh00] J.J. Rehr, R.C. Albers, Rev. Modern Phys. 72, 621-654, 2000.

[Rze09] K. Rzepiejewska-Malyska, M. Parlinska-Wojtan, K. Wasmer, K. Hejduk, J. Michler, Micron 40, 22-27, 2009.

## S

[Sak08] M. Sakurai, T. Toihara, M. Wang, W. Kurosaka, S. Miyake, Surf. Coat. Technol. 203, 171-179, 2008.

[San97] F. Sanchette, T. Czerwicz, A. Billard, C. Frantz, Surf. Coat. Technol. 96, 184-190, 1997.

[San04a] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, Surf. Coat. Technol. 177-178, 334-340, 2004.

[San04b] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, Thin Solid Films 469-470, 339-344, 2004.

[San05] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, Mater. Sic. Eng. A 406, 11-18, 2005.

[San06] C.S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, Thin Solid Films 496, 336-341, 2006.

[Set96] M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka, N. Kitagawa, T. Nomura, Surf. Coat. Technol. 86-87, 225-230, 1996.

- 
- [Shi97] F.S. Shieu, L.H. Cheng, M.H. Shiao, S.H. Lin, *Thin Solid Films* 311, 138-145, 1997.
- [Sho99] O. R. Shojaei, Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.
- [Shu04a] P.W. Shum, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, *Surf. Coat. Technol.* 185, 245-253, 2004.
- [Shu04b] P.W. Shum, W.C. Tam, K.Y. Li, Z.F. Zhou, Y.G. Shen, *Wear* 257, 1030-1040, 2004.
- [Sri07] D. Srinivasan, T. G. Kulkarni, K. Anand, *Tribol. Int.* 40, 266-277, 2007.
- [Sta93] M. Van Stappen, M. Kerkhofs, C. Quaeyhaegens, L. Stals, *Surf. Coat. Technol.* 62, 655-661, 1993.
- [Suz98] T. Suzuki, D. Huang, Y. Ikuhara, *Surf. Coat. Technol.* 107, 41-47, 1998.

**T**

- [Ten09] E.K. Tentardini, C. Kwietniewski, F. Perini, E. Blando, R. Hübler, I.J.R. Baumvol, *Surf. Coat. Technol.* 203, 1176-1181, 2009.
- [Teo86] B. K. Teo, « *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* », Springer-Verlag, 1986.
- [Teo09] V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, *Microsc. Microanal.* 15, 15-19, 2009.
- [Tho00] A. Thobor, C. Rousselot, C. Clement, J. Takadoum, N. Martin, R. Sanjines, F. Levy, *Surf. Coat. Technol.* 124, 210-221, 2000.
- [Tho01] A. Thobor, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 2001.
- [Til07] M.T. Tilbrook, D.J. Paton, Z. Xie, M. Hoffman, *Acta Materialia* 55, 2489-2501, 2007.
- [Tui07] M.H. Tuilier, M.J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, L. Khouchaf, *Surf. Coat. Technol.* 201, 4536-4541, 2007.
- [Tui08] M.H. Tuilier, M.J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, C. Rousselot, A.M. Flank, *J. Appl. Phys.* 103, 083524, 2008.

**V**

[Vaz03] F. Vaz, P. Machado, L. Rebouta, P. Cerqueira, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, E. Alves, K. Pischow, J. de Rijk, Surf. Coat. Technol. 174-175, 375-382, 2003.

[Vep07] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, R. Zhang, J. Phys. Chem. Solids 68, 1161-1168. 2007.

[Ver98] D. Verkleij, Microelectronics Reliability 38, 869-876, 1998.

**W**

[Wah93] U. Wahlström, L. Hultman, J.E. Sundgren, F. Adibi, I. Petrov, J.E. Green, Thin Solid Films 235, 62-70, 1993.

[Wil01] D.B. Williams, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier Science Ltd., 2001.

[Wil09] D.B. Williams, C.B. Carter, « Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science », second edition, Elsevier Science and Business Media, LLC 1996, 2009.

[Wuh02a] R. Wuhrer, W.Y. Yeung, J. Mater. Sci. 37, 1993-2004, 2002.

[Wuh02b] R. Wuhrer, W.Y. Yeung, J. Mater. Sci. 37, 3477-3482, 2002.

[Wyc60] R.W.G. Wyckoff, « *Crystal structure* », vol. 2, (2<sup>ème</sup> édition) Inter Science Publisher, New York, 1960.

**Y**

[Yao10] S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, K.W. Cheng, Mat. Lett. 64, 99-101, 2010.

[Yu08] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang, Appl. Surf. Sci. 255, 1865-1869, 2008.

**Z**

[Zen99] X.T. Zeng, S. Mridha, U. Chai, J. Mat. Proces. Technol. 89-90, 528-531, 1999.

[Zha05] J.X. Zhang, Y.Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita, T.G. Anderson, Thin Solid Films 471, 336-341, 2005

[Zha09] Y. Zhao, G. Lin, J. Xiao, C. Dong, L. Wen, Vacuum (2009), doi: 10.1016/j.vacuum.2009.04.043, 2009.

[Zho99] M. Zhou, Y. Makino, M. Nose, K. Nogi, Thin Solid Films 339, 203-208, 1999.

[Zho04] Z. Zhou, W.M. Rainforth, B. Rother, A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian, W.D. Münz, Surf. Coat. Technol. 183, 275-282, 2004.

[Zim08] J.H. Zimmerman, C.G. Guleryuz, J.E. Krzanowski, Surf. Coat. Technol. 202, 2023-2032, 2008.





# **ARTICLES PUBLIES**



# Electronic and atomic structures of $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films related to their damage behavior

M.-H. Tuilier,<sup>1,a)</sup> M.-J. Pac,<sup>1</sup> M. Gîrleanu,<sup>1</sup> G. Covarel,<sup>1</sup> G. Arnold,<sup>1</sup> P. Louis,<sup>1</sup> C. Rousselot,<sup>2</sup> and A.-M. Flank<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés de Fabrication, Université de Haute Alsace, 61 rue Albert Camus, F-68093 Mulhouse cedex, France

<sup>2</sup>Institut FEMTO-ST (UMR CNRS 6174), Université de Franche-Comté, BP 71427, F-25211 Montbéliard cedex, France

<sup>3</sup>CNRS—URI SOLEIL, F-91192 Gif sur Yvette cedex, France

(Received 14 November 2007; accepted 14 February 2008; published online 21 April 2008)

Ti and Al *K*-edge x-ray absorption spectroscopy is used to investigate the electronic structure of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering. The experimental near edge spectra of TiN and AlN are interpreted in the light of unoccupied density of state band structure calculations. The comparison of the structural parameters derived from x-ray absorption fine structure and x-ray diffraction reveals segregation between Al-rich and Ti-rich domains within the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films. Whereas x-ray diffraction probes only the crystallized domains, the structural information derived from extended x-ray absorption fine structure analysis turns on both crystalline and grain boundaries. The results are discussed by considering the damage behavior of the films depending on the composition. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2907415]

## I. INTRODUCTION

Titanium and aluminum nitrides present outstanding shared and complementary physical properties, which have made their growth attractive by vapor deposition techniques in  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  layers or AlN/TiN multilayers.<sup>1–4</sup> Such films exhibit better oxidation resistance than pure TiN coatings (see Refs. 3 and 4, and references therein). The damage behavior of the films is related to their electronic and crystallographic structures on one hand, and microstructure (size of the crystallites, grain boundaries) on the other hand.<sup>2,5</sup> Experimental and theoretical works on the band structure of TiN, which crystallizes in the centrosymmetric B1 NaCl lattice type (space group *Fm3m*), have shown the covalent character of its bonding.<sup>6</sup> The six strong and directional Ti–N bonds could explain the extreme hardness of this nitride. AlN crystallizes in the noncentrosymmetric wurtzite hexagonal lattice (space group *P6<sub>3</sub>mc*), the nature of the bonding is partially covalent.<sup>7</sup> These physical properties and the damage behavior of the films are worth looking at closely together. Moreover, it is of fundamental interest to understand how they evolve through the ternary  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ .<sup>5,8</sup>

The x-ray absorption spectroscopy (XAS) is a powerful tool to provide insight into both electronic structure and local environment of atoms in compounds and is of particular interest for the study of ternary nitrides because it allows a separate investigation of each element. The near edge spectra can be interpreted in terms of electronic transitions from 1s level toward the empty electronic states of the conduction band. Fortunately, band structure calculations are available for TiN (Ref. 6) and AlN.<sup>7,9,10</sup> They can help us to understand the observed features. However, the x-ray absorption fine structure (XAFS) of ternary nitrides has not been exten-

sively investigated so far, and theoretical data are missing on their electronic structure. The knowledge of titanium and aluminum oxides, although their bonding are more ionic, can be used as far as the symmetry of the bonding is related to the local environment of Ti and Al in the mixing. The coordination of Al and Ti in nitrides is either tetrahedral or octahedral and determines the shape of their x-ray absorption near edge structure (XANES) and extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra.<sup>11–13</sup> The purpose of this work is to present new results on the near edge spectra of AlN and TiN and a tentative interpretation of their evolution in the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  ternary system.

On the other hand, the coatings deposited via physical vapor deposition usually result in a columnar grain structure, which will exhibit anisotropy in damage behavior.<sup>14</sup> These physical properties and the damage behavior of the thin films are linked and are worth looking at closely together. The aim of this work is to put together two kinds of experimental data: lines profiles, lattice parameters, and growth directions given by x-ray diffraction (XRD) data on one hand, and interatomic distances derived from XAFS on the other hand. Such comparison leads to a better understanding of the relations between damage properties and nanostructuring within the films. In other words, EXAFS allows structural information about both crystallized domains and grain boundaries, while XRD gives the lattice symmetry and the sizes of the former.

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

### A. Sample preparation

Titanium aluminum nitride  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films were deposited by rf reactive sputtering in Ar–N<sub>2</sub> reactive mixture from a composite metallic target onto both Si (100) and stainless steel substrates. The steel substrates were cut from a 10 mm

<sup>a)</sup>Electronic mail: marie-helene.tuilier@uha.fr.

TABLE I. Atomic composition by EDS of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ , area ratio  $S_{\text{Al}}/(S_{\text{Ti}} + S_{\text{Al}})$  of the target and thickness of the films deposited on Si(100) for XRD and XAFS experiments and on steel for microindentation tests.

Composition	$S_{\text{Al}}/(S_{\text{Ti}} + S_{\text{Al}})$	Thickness (nm)	
		Si(100) substrate	Steel substrate
TiN	0	210	1310
$\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{N}$	0.17	260	...
$\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$	0.25	245	1955
$\text{Ti}_{0.40}\text{Al}_{0.60}\text{N}$	0.33	380	...
$\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$	0.42	320	1840
$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$	0.67	270	1890
AlN	1	310	1780

thick plate made of M2 high speed steel which is commonly used in cutting tool manufacturing. This steel corresponds to the high alloy steel X90WMoCrV6.5.4.2. After machining, the blocks were air quenched, grinded, and polished. More details on the sputter equipment are given in Ref. 11. Target materials (diameter  $\varnothing=50$  mm) were made from metallic titanium (99.6%) and aluminum (99.9%) and powered by a rf generator (13.56 MHz) at 80 W. The target was divided into 12 even parts in order to freely change the  $S_{\text{Al}}/(S_{\text{Ti}} + S_{\text{Al}})$  area ratio allowing the adjustment of  $x$  Al content (Table I). The substrate holder was grounded and water cooled at a temperature  $T_S=298$  K. The substrates were cleaned with acetone and alcohol, and were presputtered in pure argon atmosphere with a negative bias voltage of 220 V for 40 min, in order to avoid the presence of impurity. A shield was interposed between the substrate and the target to avoid the substrate contamination during the target cleaning. The pressure reached before introduction of the gas was  $10^{-5}$  Pa. Ar and  $\text{N}_2$  mass flow rates were controlled and adjusted to keep a constant total sputtering pressure of 0.65 Pa. The working Ar pressure was kept constant at 0.55 Pa using a mass flow rate controller and a constant pumping speed of  $10 \text{ L s}^{-1}$ . The nitrogen partial pressure was fixed at 0.1 Pa to run the process in the nitrided sputtering mode and a constant negative bias voltage  $V_{\text{sb}}=5-6$  V was applied on the substrate holder during the deposition to favor the density of the films during its growth. The deposition time was adjusted in order to prepare two sets of films: thinner deposits on Si (100) for x-ray absorption experiments (about  $0.3 \mu\text{m}$ ), and thicker ones (about  $1.5 \mu\text{m}$ ) on stainless steel substrates for the indentation tests. Table I summarizes the thicknesses and the chemical compositions of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films, which were determined from an energy dispersive spectrometer (EDS). An increase of the  $S_{\text{Al}}/(S_{\text{Ti}} + S_{\text{Al}})$  area ratio of the target leads to homogeneous  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films with stoichiometric nitrogen

content but with a surplus of the Al content according to the sputtering yields of the AlN and TiN estimated by Rauch *et al.*<sup>15</sup>

## B. Indentation tests

Microindentation tests were performed on thick  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films deposited on steel substrates using a CSM-Instruments Micro-Combi-Tester (MCT), equipped with a Vickers pyramidal indenter. In order to make indentations which lead to a significant damage of the coatings, the experiments were made to a peak load of 3 N. During the test, the force was controlled: the loading and unloading rate was  $6 \text{ N min}^{-1}$  and the maximum load was hold during 15 s. The prints obtained after testing have been observed and recorded using the video microscope camera of the MCT.

## C. X-ray diffraction

The crystallographic structure of the thin films was investigated by using a Panalytical X'pert PRO diffractometer, equipped with a prefix hybrid device. The divergent beam emitted from the line focus of the x-ray tube (Cu anticathode) was converted into a monochromatic parallel beam through a parabolic mirror and a channel cut Ge (220) monochromator. Thereafter, only a part of the  $\text{Cu K}\alpha_1$  radiation ( $\lambda=0.15406$  nm) was incident on the surface sample. The diffracted beam was then collimated by using a parallel plate collimator. The x-ray diffraction patterns were recorded at room temperature in  $\omega/2\theta$  parallel beam geometry with  $\omega=10^\circ$  using a real time multiple strip-type detector. The accumulation lasted about 900 s per step of  $0.017^\circ$ .

## D. X-ray absorption experiments

The x-ray absorption experiments were performed at the Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, on the microfocus soft x-ray absorption LUCIA beam line, that is described elsewhere.<sup>16</sup> The Al and Ti  $K$ -edge XAFS spectra were collected at room temperature using a ( $\text{KTiOPO}_4$ ) (011) and Si(111) two-crystal monochromator, respectively, both in fluorescence mode and total electron yield. The beam was focused using a Kirkpatrick-Baez two-mirror system onto the surface sample in a spot of about  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$  diameter. This system allows the mapping of the surface at the scale of micron. The angle of incidence of the x-ray beam, measured with respect to the sample surface, was about  $80^\circ$  during the measurements. The accumulation lasted about 10 s by 0.2 or 1 eV energy steps in the XANES and EXAFS regions, respectively.

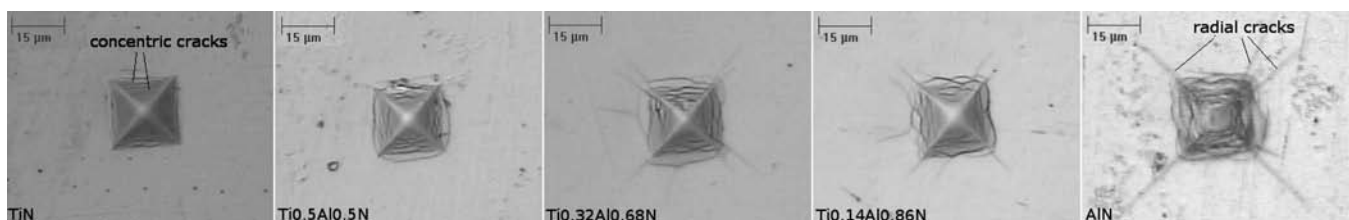


FIG. 1. Indentation prints of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films deposited on steel substrates and submitted to a normal load of three N.

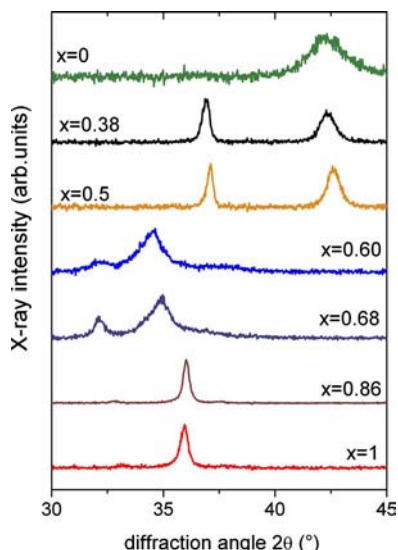


FIG. 2. (Color online) X-ray diffraction patterns of the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films deposited on Si (100).

### III. RESULTS

#### A. Mechanical behavior

The indentation prints of thick  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films deposited on steel substrates and submitted to a normal load of 3 N are shown in Fig. 1. Depending on the Al content, the coatings exhibit different crack networks. For TiN and Ti-rich nitrides, only slight and narrow concentric regular cracks are observed inside the prints. These cracks follow the square shape of the Vickers indenter. Outside the prints, no fracture propagation can be observed. In contrast, the same load applied to AlN and Al-rich nitrides ( $x \geq 0.68$ ) causes both concentric cracks inside the prints and radial cracks outside. These cracks are more and more long as increasing  $x$  Al content and can reach twice the print diagonal length.

#### B. X-ray diffraction

The diffraction patterns of the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films are presented in Fig. 2. After background subtraction and usual Lorentz and polarization corrections, the line shape of each peak is fitted using a pseudo-Voigt function. For  $x=0.60$  and  $x=0.68$ , the fits cannot be performed because of the broadening of the peak. For the two sets of data, the  $2\theta$  values were simply plucked at the maximum of the peak. TiN ( $x$

$=0$ ) exhibits a single large peak that is centered on  $2\theta = 42.30^\circ$ , corresponding to the [200] direction of the B1 NaCl-type crystal structure. The peak assignments and the lattice parameters derived from the  $2\theta$  values are summarized in Table II. As a rough guide, the full width half maximum (FWHM) values ( $\Delta 2\theta$ ) of the diffraction peaks are reported in the last column of Table II. For Ti-rich films ( $x = 0.38$  and  $x = 0.5$ ), an additional diffraction line, which is narrower than the 200 one, is assigned to domains grown along the [111] cubic direction. The lattice parameters derived from the 200 and 111 peak positions are slightly different. This point will be discussed together with EXAFS results that clearly evidence more or less Al-rich domains depending on the growth direction.

AlN and Al-rich film ( $x=0.86$ ) diffraction patterns resembles each other, with a single narrow peak at  $2\theta = 35.95^\circ$  and  $36.02^\circ$ , respectively, indicating a preferential growth along the  $c$  axis of the hexagonal wurtzite lattice. The lattice parameters are consistent with the growth of stress-free domains pure AlN domains, despite the presence of Ti atoms in the  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  film. The narrowness of the 200 lines shows the good crystalline quality of the film. It stands comparison with epitaxially grown films for electronic applications.<sup>17</sup>

The diffraction peaks observed in Fig. 2 for the intermediate compositions ( $x=0.60$  and  $x=0.68$ ) reflect a distorted hexagonal structure within the films. The 002 reflection is shifted toward the low  $2\theta$  values. An additional peak assigned to the 100 reflection is identified around  $2\theta = 32.15^\circ$ . The peaks are significantly broadened with respect to AlN and  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$ . The lattice parameter increase suggests an incorporation of Ti atoms in the lattice. Moreover, an increase of the background centered on  $2\theta = 37^\circ$  suggests a weak contribution of cubic domains.<sup>11</sup>

#### C. XANES

The Al and Ti  $K$  near edge spectra are presented together in Fig. 3 as a function of the  $x$  Al content within the films. The Ti  $K$ -edge near edge spectra have already been described in Ref. 11, but the attention is now focused onto the comparison of the evolution of the Al and Ti  $K$ -edge features as increasing  $x$ . As numerous results are available on titanium and aluminum oxide compounds that are abundant in nature, very few works have been devoted to the XANES of nitrides.

TABLE II. Growth directions, lattice parameters, and FWHM of diffraction peaks as a function of ternary nitride composition.

Composition	Planes	$2\theta$ (deg)	$a_c$ (Å)	$a_h$ (Å)	$c_h$ (Å)	$\Delta 2\theta$ (deg)
TiN	(200) <sub>c</sub>	$42.30 \pm 0.08$	$4.27 \pm 0.01$			$1.70 \pm 0.08$
$\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{N}$	(111) <sub>c</sub>	$36.90 \pm 0.05$	$4.21 \pm 0.01$			$0.40 \pm 0.05$
	(200) <sub>c</sub>	$42.36 \pm 0.07$	$4.26 \pm 0.01$			$0.80 \pm 0.07$
$\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$	(111) <sub>c</sub>	$37.10 \pm 0.05$	$4.19 \pm 0.01$			$0.30 \pm 0.05$
	(200) <sub>c</sub>	$42.63 \pm 0.06$	$4.24 \pm 0.01$			$0.60 \pm 0.06$
$\text{Ti}_{0.40}\text{Al}_{0.60}\text{N}$	(002) <sub>h</sub>	$34.45 \pm 0.08$		$3.25 \pm 0.02$	$5.20 \pm 0.02$	$1.10 \pm 0.08$
$\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$	(002) <sub>h</sub>	$34.84 \pm 0.08$		$3.21 \pm 0.02$	$5.14 \pm 0.02$	$1.00 \pm 0.08$
$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$	(002) <sub>h</sub>	$36.02 \pm 0.05$		$3.11 \pm 0.01$	$4.98 \pm 0.01$	$0.30 \pm 0.05$
AlN	(002) <sub>h</sub>	$35.95 \pm 0.05$		$3.12 \pm 0.01$	$4.99 \pm 0.01$	$0.40 \pm 0.05$

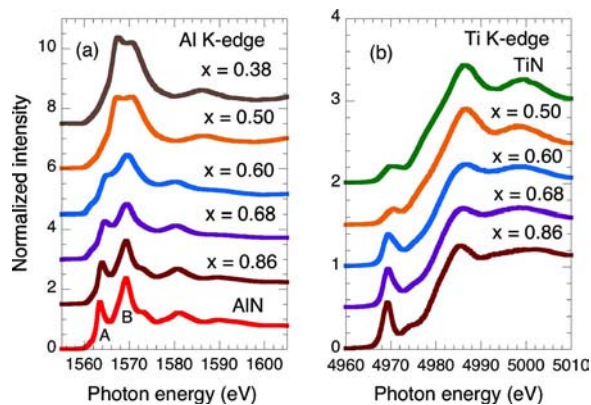


FIG. 3. (Color online) (a) Al and (b) Ti *K*-edge x-ray absorption near edge spectra of the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films as a function of the  $x$  Al content.

The XANES region is the most frequently interpreted by considering the full multiple scattering of the photoelectron.<sup>18</sup> Although the bonding is more covalent than in oxides, the knowledge of oxides can be quite safely applied to metallic nitrides. In addition, since the near *K*-edge features correspond to the transitions of the  $1s$  electron toward the  $p$  unoccupied bound states; a tentative comparison of the experimental data and band structure calculations is quite suitable to the interpretation of XAS spectra. Both descriptions refer to the symmetry of the metallic sites, either from the point of view of hybridized orbitals or bonding directions. Then, an interpretation of the near edge structure in terms of density of states (DOS) is given for the AlN and TiN XAS data.

### 1. Al *K* edge

The near edge region can be divided into two parts: the white line region (from the bottom of the absorption edge 1560 to about 1575 eV) and the XANES (1575–1600 eV). The white line region shows two peaks labeled A and B in Fig. 3(a). Their energy positions were measured at the peak maximum and reported in Table III. The white line region of AlN consists of two main peaks at 1563.4 and 1569.2, respectively, and a weaker feature at 1573 eV. They are attributed to the electronic transitions from  $1s$  toward the conduction band. Previous theoretical and experimental investigations of the band structure of AlN (Ref. 7) report a bandwidth of 12 eV, with three peaks due to the hybridization of  $3s$ - $3p$  orbital of Al and  $2p$  levels of nitrogen. This

TABLE III. Energy positions of the peaks observed in Al *K*-near edge spectra of the samples.

Composition	$E_0$ (eV)	Peak A (eV)	Peak B (eV)
$\text{Ti}_{0.62}\text{Al}_{0.38}\text{N}$	1564.0	1567.3	1570.4
$\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$	1563.0	1567.2	1570.5
$\text{Ti}_{0.40}\text{Al}_{0.60}\text{N}$	1563.0	1564.8 (shoulder)	1569.4
$\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$	1562.0	1564.6	1569.4
$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$	1562.0	1564.0	1569.3
AlN	1561.0	1563.4	1569.2

description is in fair agreement with the shape of the white line region [Fig. 3(a) and Table III] which reflects rather well the unoccupied DOS described in Ref. 7

As decreasing the  $x$  Al content, the two main peaks are more and more smoothed down to  $x=0.60$ . For  $x=0.50$  and  $x=0.38$ , the white line is slightly shifted toward the high energy and consists of two small bumps. As no band structure calculations are available for ternary nitrides, experiments and calculations performed on aluminum oxides can help to understand this evolution. For example, the Al *K*-edge spectra of oxides that exhibit a perovskite structure show a single white line related to regular  $\text{AlO}_6$  octahedra. In contrast, for materials that possess distorted octahedrally coordinated Al sites, the white line splits into two components.<sup>19</sup> In the latter compounds, the typical energy difference between the two maxima is about 3 eV, which is close to the energy difference between the A and B peaks in Ti-rich nitrides (Table III). Therefore, it is well established that a single white line refers to an undistorted metallic site, whereas a split white line refers to a distorted metallic site. The number of XANES features increases as point symmetry decreases.<sup>20</sup> That suggests strong distortions when a mixture of Al and Ti atoms occupies the metallic sites of the NaCl-type lattice in the films.

### 2. Ti *K* edge

The Ti *K*-edge XANES spectra are presented in Fig. 3(b). A detailed interpretation has been already given in Ref. 11. The pre-edge structures observed in titanium oxides are usually ascribed to the electronic transitions of  $1s$  toward the  $3d$  unoccupied bound states.<sup>21</sup> Due to the mixing of the  $3d$  states with the  $p$  orbitals of the ligand, the transition becomes partially allowed by the dipolar selection rules, depending on the symmetry of the metallic site. Band structure calculations of TiN (Ref. 6) give relevant information on the pre-edge peak. The density of states shows a sharp contribution of Ti  $3d$  states between  $-2$  and  $6$  eV. The Fermi level is located above the bottom of the Ti  $3d$  band. The pre-edge range (4966–4972 eV) corresponds rather well to the Ti  $3d$  projected DOS. There is a strong metal-ligand mixing and due to a significant Ti  $3d$ -N  $2p$  mixing, the DOS acquires some  $p$  character. A weak contribution occurs in the near edge region for Ti atoms in octahedral cubic nitrides ( $x=0$ ,  $x=0.5$ ). The Ti  $3d$ -N  $2p$  mixing is much stronger when the site of the absorbing atom is not centrosymmetric, for example, tetrahedral. In fact, for  $x>0.5$ , the increase of the intensity of the pre-edge peak attests of the incorporation of Ti in the tetrahedral sites of hexagonal AlN-type lattice.

### D. EXAFS data analysis and results

The EXAFS data analysis has been performed by using the IFEFFIT interactive software.<sup>22</sup> First, the oscillating part of the absorption spectra was extracted through the ATHENA routine. The  $E_0$  origin of the kinetic energies of the photoelectron was taken at 4968 eV for all the samples at the Ti *K* edge and at the values reported in the first column of Table III at the Al *K* edge. The oscillating parts of Al *K* and Ti *K*-edge  $\chi(k)$  experimental data are shown in Figs. 4(a) and

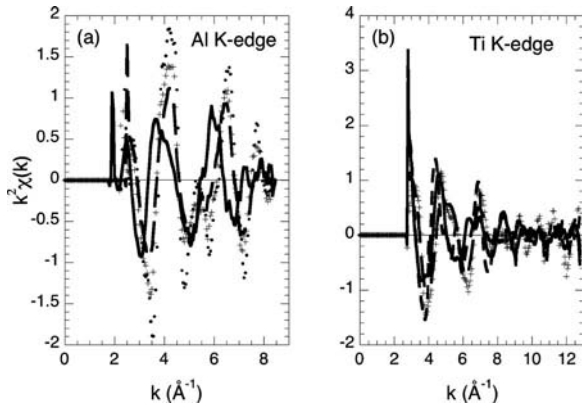


FIG. 4. (a) Al and (b) Ti  $K$ -edge EXAFS spectra of the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films as a function of the  $x$  Al content: (a) Al and (b) Ti  $K$  edges; dots:  $x=1$  (AlN); crosses:  $x=0.86$ ; large dashes:  $x=0.68$ ; full line:  $x=0.5$ ; small dashes:  $x=0$  (TiN).

4(b), respectively, after conversion to  $k$  space ( $k$  is the wave vector of the photoelectron that scatters on the neighbor atoms). Two sets of spectra are easily recognizable: Ti-rich ( $x < 0.5$ ) and Al-rich ( $x > 0.5$ ) oscillations. The Fourier transforms of the  $k^2$  weighted Al and Ti  $K$ -edge  $\chi(k)$  experimental data, presented in Figs. 5(a) and 5(b) correspond to the pseudoradial distribution functions (uncorrected to the phase shifts). The first peak corresponding to nitrogen neighbors appears at shorter interatomic distances in Al-rich than in Ti-rich films and the amplitude of the second peak, which is related to the second metallic neighbors decreases from  $x=1$  and collapses around  $x=0.5$ . The Al and Ti backscattering phase shifts are different of about  $\pi$  over the whole  $k$  range that entails a destructive interference between Al–Al and Al–Ti pairs of the same length.

First, the theoretical Al  $K$ -edge EXAFS spectrum was calculated by running FEFF on an input file of the atomic positions of AlN. The hexagonal wurtzite ( $a_h$  and  $c_h$ ) lattice parameters, the sigma Debye–Waller parameters were defined as fitting variables in ARTEMIS. The  $k$  and  $R$  range of interest is narrowed down  $8.4 \text{ \AA}^{-1}$  and  $3.2 \text{ \AA}$ , respectively. Consequently, only single scattering paths below  $3 \text{ \AA}$  around the central atom are taken into account and the number of fitting parameters to be varied has to be lessened. Each path

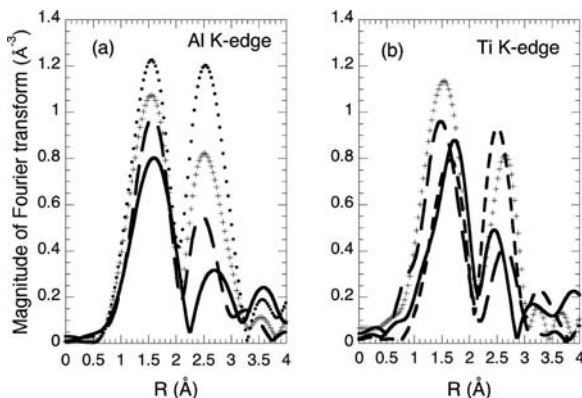


FIG. 5. Magnitudes of the Fourier transforms of  $k^2$ -weighted EXAFS spectra recorded from the  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films as a function of the  $x$  Al content: (a) Al and (b) Ti  $K$  edges; dots:  $x=1$  (AlN); crosses:  $x=0.86$ ; large dashes:  $x=0.68$ ; full line:  $x=0.5$ ; small dashes:  $x=0$  (TiN).

TABLE IV. Structural parameters derived from the Al and Ti  $K$ -edge EXAFS analysis.

Composition	Pair	$R_c$ (Å)	$R_h$ (Å)	$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )
TiN	Ti–N	$2.11 \pm 0.02$	...	0.010
	Ti–Ti	$2.99 \pm 0.02$	...	0.014
	Ti–N	$2.10 \pm 0.02$	...	0.010
	Ti–metal	$2.96 \pm 0.04$	...	0.006
$\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$	Al–N	$2.10 \pm 0.05$	$1.94 \pm 0.04$	0.008
	Ti–N	$2.10 \pm 0.04$	$1.95 \pm 0.04$	0.004
$\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$	Ti–metal	$2.96 \pm 0.04$	$3.19 \pm 0.04$	0.012
	Al–N	...	$1.91 \pm 0.03$	0.008
	Al–metal	...	$3.11 \pm 0.05$	0.004
	Ti–N	...	$1.94 \pm 0.02$	0.006
$\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$	Ti–metal	...	$3.17 \pm 0.04$	0.012
	Al–N	...	$1.89 \pm 0.03$	0.008
	Al–metal	...	$3.09 \pm 0.04$	0.010
	Al–N	...	$1.89 \pm 0.02$	0.006
AlN	Al–Al	...	$3.09 \pm 0.04$	0.010

of the photoelectron is linked to the lattice parameters. The nearest neighbor shell around Al consists of one N atom along the  $c$  direction at  $3c_h/8 = 1.87 \text{ \AA}$  and three N atoms at  $\sqrt{a_h^2/3 + c_h^2/64} = 1.90 \text{ \AA}$ . The next nearest neighbor shell consists in six Al in plane at  $a = 3.11 \text{ \AA}$  and 6 Al at  $\sqrt{a_h^2/3 + c_h^2/4} = 3.07 \text{ \AA}$ , that leads to an average distance of  $3.09 \text{ \AA}$ . The result of the fit is presented in Table IV. The interatomic distance derived from XAFS is  $3.09 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , i.e., the average of the six Al in plane and six Al at ( $z = c_h/2$ ) in fair agreement with the lattice parameter derived from the 002 reflection (Table II).

The refinements of the Al  $K$ -edge spectra of the ternary nitrides ( $x=0.86$ ,  $x=0.68$ ,  $x=0.50$ ) were carried out with ARTEMIS in a similar way as the Ti  $K$ -edge ones.<sup>11</sup> In order to distinguish between cubic- and hexagonal-like Al environments, which both could be found in the ternary nitride films, each metal–nitrogen and metal–metal interatomic distances were expressed as a function of the lattice parameters. Four sets of FEFF *ab initio* calculations<sup>23</sup> were used to calculate the contributions of each single scattering path below  $3 \text{ \AA}$  from the atomic positions of N, Al, and Ti atoms in various environments around Al as follows: Al in hexagonal AlN, defined as  $\text{FEFF}_h(\text{Al}, \text{Al})$ ; Al at the center of a hexagonal lattice whose Ti atoms are substituted for Al, defined as  $\text{FEFF}_h(\text{Al}, \text{Ti})$ ; Al in face-centered cubic (fcc) AlN,  $\text{FEFF}_c(\text{Al}, \text{Al})$ ; Al at the center of a fcc TiN-like lattice, namely,  $\text{FEFF}_c(\text{Al}, \text{Ti})$ . In  $\text{FEFF}_h(\text{Al}, \text{Al})$  and  $\text{FEFF}_h(\text{Al}, \text{Ti})$ , the first neighbor shell around Al is a distorted tetrahedron with a N atom along the  $c$  direction at  $3c_h/8$  and three N atoms at  $\sqrt{a_h^2/3 + c_h^2/64}$ . The next nearest neighbor shell consists of six metallic atoms in plane at  $a_h$  and six others at  $\sqrt{a_h^2/3 + c_h^2/4}$ . In  $\text{FEFF}_c(\text{Al}, \text{Al})$  and  $\text{FEFF}_c(\text{Al}, \text{Ti})$ , Al is sixfold coordinated to six N atoms at  $a_c/2$  and has 12 metallic neighbors at  $a_c\sqrt{2}/2$ . In this way, the two sets of paths (either cubic or hexagonal) can be introduced in the calculations, leading to calculate  $R_h$  hexagonal-like and  $R_c$  cubiclike distances. In this way,  $R_h$  and  $R_c$  were then defined as functions of the lattice parameters through the above formula. This approach has the advantage of reducing the number of parameters to be varied in



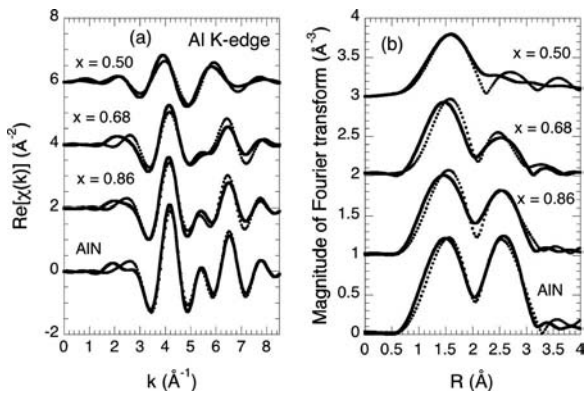


FIG. 6. Best fits of Al  $K$ -edge EXAFS data using the parameters of Table IV: (a)  $k$ -space, (b)  $r$ -space; from bottom to top, AlN;  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$ ;  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ ;  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ ; dots: experiment; full line: calculation. For  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ , only the next neighbor contribution is taken into account in the calculation.

the calculations and allows an easier comparison between EXAFS and XRD results. The best fits are presented in Fig. 6 and Table IV together with the Ti  $K$ -edge results,<sup>11</sup> in order to make the comparison easier. The uncertainties on the interatomic distances in Table IV are estimated from the propagation of errors on the adjusted lattice parameters.

For  $x=0.86$ , the Al–N and Al–metal distances are the same as in AlN. In contrast, though Ti–N and Ti–metal distances are hexagonal-like, they are rather longer: 1.94 Å instead of 1.89 Å and 3.17 instead of 3.09 Å, respectively. For  $x=0.68$ , the fit of Al  $K$ -edge EXAFS data is consistent with a slightly swelled hexagonal lattice whereas hexagonal  $R_h$  and cubic  $R_c$  interatomic distances were derived from Ti  $K$ -edge data.<sup>11</sup> For  $x=0.50$ , the refinement of the two first neighbor shells together failed, due to the collapse of the metallic peak by destructive interference [Fig. 5(a), full line]. Only the first neighbor's distances can be estimated. The nearest neighbor peak spreads out and a beat node is identified around  $k = 8 \text{ \AA}^{-1}$  [Fig. 6(a)]. The difference of the two bond lengths that contribute to the nearest neighbor distribution is estimated to be  $\Delta R_{\text{BN}} = 0.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$ . The  $a_h$  hexagonal parameter is varied step by step from its value in pure AlN (3.11 Å) and the  $a_c$  cubic parameter is adjusted to  $a_h$  by using  $\Delta R_{\text{BN}}$ . In this way, two Al–N distances are derived with the shorter hexagonal-like at 1.94 Å and the longer cubiclike at 2.10 Å (Table IV).

#### IV. DISCUSSION AND CONCLUSION

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  deposited by reactive magnetron sputtering presents a columnar growth that influences both damage behaviors during instrumental indentation and microstructural parameters. The indentation tests show the difference in the damage behavior depending on the composition of the ternary nitride. Two kinds of crack networks are observed (Fig. 1): all of the indentation prints show concentric cracks, and only for Al-rich films ( $x \geq 0.68$ ) the radial cracks appear. The former cracks could be due to a bending action of the Vickers indenter. The high level of strains at the edge of the indenter leads to the initiation of fractures as the indenter penetrates the coating. These fractures could originate in a

sliding along the columnar grains.<sup>24</sup> The latter, namely, the radial cracks, are significant of the mechanical damage of the films. Indeed, the lack of radial cracks for  $x \leq 0.5$  indicates a ductile behavior of the coating which plastically deforms to follow the substrate deformation. In contrast, for  $x \geq 0.68$ , the radial cracks propagate far from the print edges. This propagation of the cracks gives proof of a brittle behavior of the coating. The evolution in the damage behavior from a ductile to a brittle behavior is gradual as increasing the  $x$  Al content. Moreover, this evolution is consistent with the changes in the electronic and crystallographic structures. When hexagonal domains ( $x=0.68$ ) have grown in sufficient amount, a brittle failure mechanisms appears.

Three sources of structural information are available and have to be compared: XRD, Al, and Ti  $K$ -edge EXAFS. First, let us consider the films made of binary nitrides AlN and TiN. The mean Al–N and Al–Al distances ( $1.89 \pm 0.02$  and  $3.09 \pm 0.04 \text{ \AA}$ , respectively, Table IV) are in fair agreement with weighted average of the atomic positions derived from the XRD lattice parameters (Table II): one N atoms at 1.87 Å and three N at 1.90 Å for the former and six Al atoms at 3.11 Å and six others at 3.07 Å. That is not surprising, since the film appears to be-made of well-crystallized large domains of stress-free hexagonal AlN in view of the narrow 002 XRD peak (Table II).

In contrast, there is a discrepancy between EXAFS and XRD for the TiN deposit. The Ti–N and Ti–Ti interatomic distances derived from EXAFS,  $2.11 \pm 0.02 \text{ \AA}$  and  $2.99 \pm 0.02 \text{ \AA}$  (Table IV), respectively, are consistent with a stress-free or weakly compressed cubic lattice, whereas the lattice parameter value  $a_c = 4.27 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , instead of 4.24 Å for bulk TiN, attests for a tensile stress within the film and leads to Ti–N bonds at  $a_c/2 = 2.135 \text{ \AA}$  and Ti–Ti distances at  $a_c\sqrt{2}/2 = 3.02 \text{ \AA}$ . It is obvious that XRD probes the well-crystallized domains, whereas all the Ti atoms contribute to EXAFS. The large width of the 200 peak (Table II) is related to small crystalline grains. XRD reveals the tensile stress within the small crystallized grains.<sup>24</sup> Transmission electron microscopy (TEM) experiments are in progress, in order to get more accurate information on the microstructure of the film.

For the middle composition  $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ , the Ti environment is consistent with a weakly compressed cubiclike lattice where a part Al atoms are substituted for Ti ones. These interatomic distances are in agreement with the XRD lattice parameter deduced from the 111 XRD peak. The interference effect (see above) prevents to a good accuracy on the Al/Ti ratio. The Al  $K$ -edge EXAFS spectrum reveals two Al–N interatomic distances. The longer ( $2.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ) is consistent with Ti–N one. The shorter Al–N bond length shows that a part of Al atoms are segregated in a fourfold hexagonal-like environment, which is its preferred coordination. In summary, this study reveals a complicated microstructure within the ternary film. Several domains are grown together: (i) Ti-rich cubic grains which are under tensile stress (as attested by the lattice parameter derived from 200 diffraction peak); (ii) crystallized  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  weakly compressed grains (as attested by the lattice parameter derived from 111 diffraction peak); (iii) more disordered grain boundaries containing Al

atoms in tetrahedral sites, which do not contribute to the diffraction pattern, but are clearly revealed by XAFS.

Let us consider the Al-rich films. For  $x=0.86$ , both Al and Ti have a hexagonal-like environment. However, there is a discrepancy between the Ti and Al  $K$ -edge EXAFS derived interatomic distances. The coordination lengths calculated from Al  $K$  edge are consistent with the XRD lattice parameter (Table II). Ti in hexagonal surrounding could be located at the grain boundaries whereas almost pure well-crystallized AlN domains subsist in the film. For  $x=0.68$ , Al is still in hexagonal environment, with a slight increase of the Al–N and Al–metal distances, which get closer to the Ti–N and Ti–metal ones. The latter are in better agreement with XRD: hexagonal domains of (Al, Ti)N have grown while at the grain boundaries disordered cubic Ti-rich clusters has been formed.

In this work, XRD, Al, and Ti  $K$  edge XAFS have carried out to characterize  $Ti_{1-x}Al_xN$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering. Whereas XRD probes only the crystallized domains, XAFS turns on both crystalline and grain boundaries. The noteworthy changes in the electronic and crystallographic structure in the  $Ti_{1-x}Al_xN$  system around  $x=0.6$  are closely linked to the change from ductile to brittle behavior. Moreover, a previous TEM study has shown that annealed  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings undergo a nanostructuration.<sup>25</sup> Our work suggests a nanostructuration even without annealing the samples. The use of IFEFFIT has revealed indeed segregation between Ti-rich and Al-rich domains within the ternary nitride films and a quantitative information TEM experiments will give further information on the nanostructuration within this set of sample.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the staff of the SLS synchrotron at Villigen, and especially Dr. D. Vantelon, Dr. P. Lagarde (LUCIA beam line), and Dr. L. Khouchaf (Ecole des mines de Douai). We are grateful to the machine and beam line groups whose outstanding efforts have made these experiments possible. Many thanks to Mrs. M. Brosse (Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Procédés de Fabrication, Université de Haute Alsace, Mulhouse) for her valuable aid in the indentation experiments and to Dr. M. Soulard (Lab-

oratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée, CNRS and Université de Haute-Alsace, Mulhouse) for his assistance in XRD measurements. The experiments at SLS were partially supported by the European Community that is greatly acknowledged.

- <sup>1</sup>W. D. Münz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2717 (1986).
- <sup>2</sup>F. Adibi, I. Petrov, L. Hultmann, U. Wahlström, T. Shimizu, D. McIntyre, J. E. Greene, and J.-E. Sungren, *J. Appl. Phys.* **69**, 6437 (1991).
- <sup>3</sup>A. Hörling, L. Hultmann, M. Odén, S. Sjöln, and L. Karlsson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**, 1815 (2002).
- <sup>4</sup>S. Palbey and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng., A* **342**, 58 (2003).
- <sup>5</sup>K. Kutschej, P. H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 2358 (2005).
- <sup>6</sup>L. Soriano, M. Abbate, H. Pen, P. Prieto, and J. M. Sanz, *Solid State Commun.* **102**, 291 (1997).
- <sup>7</sup>E. Ruiz, S. Alvarez, and P. Alemany, *Phys. Rev. B* **49**, 7115 (1994).
- <sup>8</sup>H. W. Hugosson, H. Högberg, M. Algren, M. Rodmar, and T. I. Selinder, *J. Appl. Phys.* **93**, 4505 (2003).
- <sup>9</sup>W. Y. Ching and B. N. Harmon, *Phys. Rev. B* **34**, 5305 (1986).
- <sup>10</sup>S. Loughin, R. H. French, W. Y. Ching, Y. N. Xu, and G. A. Slack, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1182 (1993).
- <sup>11</sup>M.-H. Tuillier, M.-J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, and L. Khouchaf, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 4536 (2007).
- <sup>12</sup>O. Ersen, M. H. Tuillier, O. Thomas, P. Gergaud, and P. Lagarde, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3659 (2003).
- <sup>13</sup>O. Ersen, M.-H. Tuillier, A. Thobor-Keck, C. Rousselot, and R. Cortès, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **234**, 308 (2005).
- <sup>14</sup>G. C. A. M. Janssen, F. D. Tichelaar, and C. C. G. Visser, *J. Appl. Phys.* **100**, 093512 (2006).
- <sup>15</sup>J. Y. Rauch, C. Rousselot, and N. Martin, *Surf. Coat. Technol.* **157**, 138 (2002).
- <sup>16</sup>A.-M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, and D. Vantelon, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **246**, 269 (2006).
- <sup>17</sup>J. X. Zhang, Y. Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita, and T. G. Andersson, *Thin Solid Films* **471**, 336 (2005).
- <sup>18</sup>F. Farges, G. E. Brown, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **56**, 1809 (1997).
- <sup>19</sup>J. A. van Bokhoven, H. Sambe, D. E. Ramaker, and D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7557 (1999).
- <sup>20</sup>Ph. Ildefonse, D. Cabaret, Ph. Sainctavit, G. Calas, A.-M. Flank, and P. Lagarde, *Phys. Chem. Miner.* **25**, 112 (1998).
- <sup>21</sup>B. Poumellec, J. F. Marucco, and B. Touzelin, *Phys. Rev. B* **35**, 2284 (1987).
- <sup>22</sup>B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **12**, 537 (2005).
- <sup>23</sup>S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **52**, 2995 (1995).
- <sup>24</sup>M. T. Tilbrook, D. J. Paton, Z. Xie, and M. Hoffman, *Acta Mater.* **55**, 2489 (2007).
- <sup>25</sup>P. H. Mayrhofer, A. Hörling, L. Karlsson, J. Sjöln, T. Larsson, C. Mitterer, and L. Hultman, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2049 (2003).





# The role of structural properties on damage behaviour of titanium and aluminium nitride coatings: An EXAFS and TEM study

M. Gîrleanu<sup>a,\*</sup>, M.-J. Pac<sup>a</sup>, O. Ersen<sup>b</sup>, J. Werckmann<sup>b</sup>, G. Arnold<sup>a</sup>, C. Rousselot<sup>c</sup>, M.-H. Tuilier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Mécanique, Matériaux et Procédés de Fabrication, LPMT (EA CNRS 4365), Université de Haute Alsace, 61 rue Albert Camus, F-68093 Mulhouse, France*

<sup>b</sup> *Département Structures et Interfaces, IPCMS (UMR CNRS 7504), Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, F-67087 Strasbourg, France*

<sup>c</sup> *Département Micro Nano Sciences et Systèmes, FEMTO-ST (UMR CNRS 6174), Université de Franche-Comté, BP 71427, F-25211 Montbéliard, France*

## ARTICLE INFO

Available online 22 October 2009

### Keywords:

Metallic nitrides

Indentation

Transmission electron microscopy

Extended X-ray absorption fine structure

## ABSTRACT

Indentation tests are performed on a set of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films prepared in various compositions by reactive magnetron sputtering. Ti K-edge X-ray absorption fine structure spectra recorded by focusing the beam onto the centre of typical indentation craters and onto undamaged area are compared. For cubic TiN and  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ , the octahedral Ti environment remains unchanged under indentation tip. EXAFS analysis reveals that about 60% of Ti atoms are located in hexagonal lattice of  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  film against about 40% in cubic-like octahedral environment. The short-range order around Ti atoms substituted for Al in hexagonal lattice undergoes strong distortions when the film is submitted to indentation test. Furthermore, cross-sectional images of typical indentation prints reveal a more and more brittle behaviour as increasing Al content in  $Ti_{1-x}Al_xN$  coatings.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Titanium and aluminium nitride films are used as protective coatings against wear and oxidation because the incorporation of Al atoms in the NaCl cubic lattice of TiN improves their oxidation resistance. The preparation of  $Ti_{1-x}Al_xN$  by physical vapour deposition (PVD) [1–4] ensures a high deposition rate and results in textured polycrystalline films depending on the composition [5,6]. Ti-rich films crystallize in the cubic (cfc) lattice, and beyond  $x=0.6$  Al-rich films present a hexagonal wurtzite-type structure.

The role of the phase separation under thermal treatments on the wear resistance has been evidenced [1,2,7]. The comparison between structural information derived from three different sources, X-ray diffraction, Al and Ti K-edge extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) has recently highlighted the segregation between Al-rich and Ti-rich domains within as-deposited  $Ti_{1-x}Al_xN$  films [8,9]. As increasing Al content, the damage behaviour of the films against indentation presents a characteristic evolution from TiN, which undergoes some plastic deformation, to more brittle AlN [9].

To study the effect of the damage caused by microindentation on the local order around Ti atoms and microstructure of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films over the whole range of composition, we compare EXAFS and transmission electron microscopy (TEM) data obtained outside and inside indentation prints for each composition.

## 2. Experimental

Titanium aluminium nitride  $Ti_{1-x}Al_xN$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) films were deposited at room temperature, by rf reactive sputtering in Ar–N<sub>2</sub> mixture from a composite target onto high speed steel substrates commonly used in cutting tools. The target was made of pure metallic Ti (99.6%) and Al (99.9%) and divided into 12 even parts to adjust the Al content from the  $S_{Al}/(S_{Ti} + S_{Al})$  area ratio. Thin metallic interlayers of Ti,  $Ti_{1-x}Al_x$  and Al were first deposited on steel substrates for enhancing adhesion of the films. The same preparation conditions ensuring a low deposition rate [8,9] are chosen to adjust the stoichiometry and optimize densification over the whole composition range. In particular, the low energy of bombarding species favours the growth of the nitride films with very low stress. The film thicknesses are about 2  $\mu\text{m}$  after deposition time lasting several hours for (Ti,Al)N and 1.2  $\mu\text{m}$  for TiN, taking into account its lower deposition rate.

The Ti K-edge X-ray absorption experiments were performed at the Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Switzerland, on the microfocus LUCIA beam line. Ti K-edge XAFS spectra were collected at room temperature both in fluorescence and total electron yield mode. The beam was focused using a Kirkpatrick–Baez two-mirror system onto the surface sample in a spot of about  $5 \times 10 \mu\text{m}^2$ . This system allows the mapping of the surface at the scale of micron. The indentation print is accurately located by the variation of fluorescence intensity onto the sample surface.

The films were indented (CSM – Micro-Combi-Tester) using a Vickers indenter [9] under 0.5 and 3 N maximum load for respectively TEM and X-ray absorption experiments. To observe the damage within the film, cross-sections of microindented regions were milled

\* Corresponding author.

E-mail address: [maria.girleanu@uha.fr](mailto:maria.girleanu@uha.fr) (M. Gîrleanu).

by focused ion beam (FIB) using a Philips FIB 200. These cross-sections were analyzed by TEM (TOPCON 002B) high resolution microscope operating at 200 kV. The selected electron area diffraction (SAED) patterns were taken over a 500 nm diameter area.

**3. Results and discussion**

The EXAFS data reduction was performed using the IFEFFIT software [10]. The  $k\chi(k)$  spectra of TiN,  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$  and  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  films recorded in total electron yield mode are presented in Fig. 1: (dots) far from the indented area; (full lines) roughly in the centre of the indented area. The Fourier transforms of the data between  $3.5$  and  $10 \text{ \AA}^{-1}$  are shown in Fig. 2. The TiN EXAFS data recorded from undamaged area (Fig. 2a, dots) and within an indentation print (Fig. 2b, dots) are quite similar. The nearest neighbours (NN) and next nearest neighbours (NNN) of Ti were simulated using the procedure described elsewhere [9]. The results of the best fits are summarized in Table 1. The Ti–N and Ti–Ti distances are close to the values known for stress free TiN lattice ( $a = 4.24 \text{ \AA}$ ).

For  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$  film, the incorporation of Al atoms in the cubic NaCl-type lattice causes a collapse of the amplitude of Ti–N and Ti–metal distributions with respect to TiN (Fig. 2a, dashed line). The data are well accounted for 50% Ti–Ti pairs. The mean NN and NNN distances are shorter than for TiN film, due to the incorporation of Al atoms in the lattice, which induces a subsequent local disorder as shown from the increase of the  $\sigma^2$  Debye–Waller (DW) factors (last column of Table 1). The effect of indentation (Fig. 2b, dashed line) leads to an increase of the DW of the Ti–metal pair, without any significant change of the Ti local environment.

The NN peak in FT of undamaged  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  film (Fig. 2a, full line) splits in two contributions, which are related to a typical beat node at  $7.2 \text{ \AA}^{-1}$  in  $k\chi(k)$  data, corresponding to a difference of  $0.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$  between two different Ti–N distances. The best fit of the data shows that about 60% of Ti atoms are incorporated in hexagonal lattice with a tetrahedral Ti–N distance  $R_h$  of  $1.88 \text{ \AA}$ , close to Al–N one in AlN. The longer  $R_c$  bond length is assigned to about 40% of Ti atoms in six-fold coordination as in TiN. The XRD pattern of  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  film being mainly hexagonal [8], the octahedral Ti atoms should belong to grain boundaries. The NN distribution is strongly damped (Fig. 2b, full line)

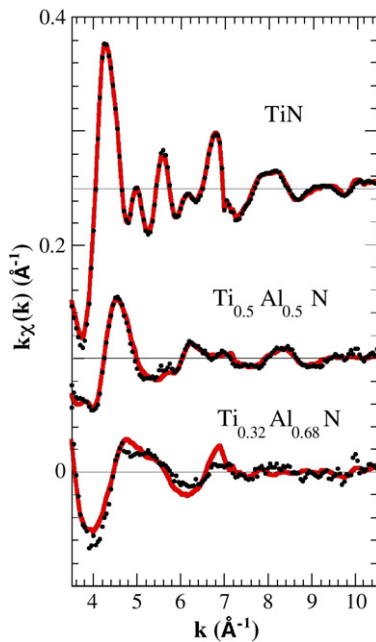


Fig. 1.  $k$ -weighted  $\chi(k)$  EXAFS spectra of undamaged (dots) and indented under 3 N loads (red full lines) areas for TiN,  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$  and  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  films.

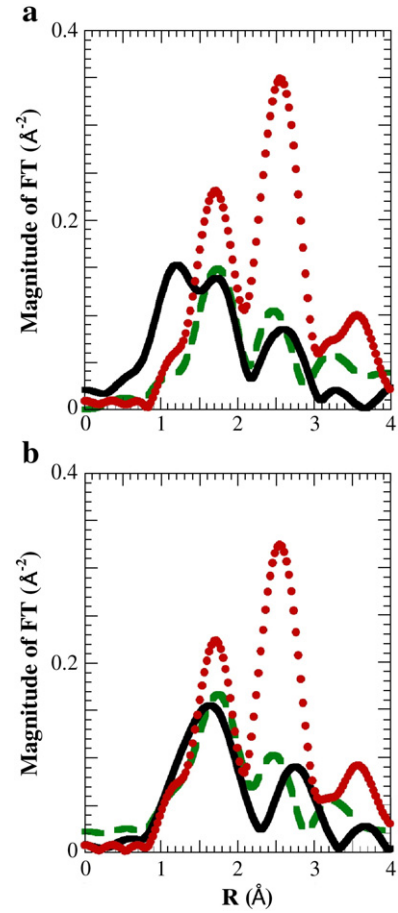


Fig. 2. Fourier transform of  $k$ -weighted  $\chi(k)$  data of (a) undamaged and (b) indented areas for TiN (red dots),  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$  (green dashed lines) and  $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$  (full lines) films.

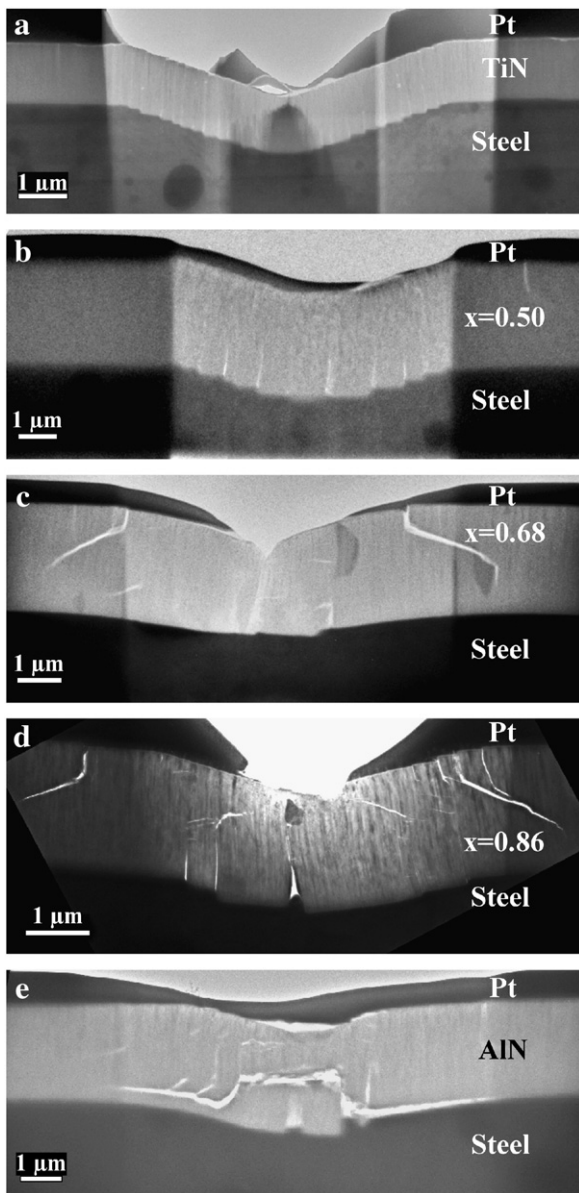
and becomes asymmetric, the distances  $R_h$  and  $R_c$  being no more separated in the simulation. However, the mean Ti–N bond length ( $2.00 \text{ \AA}$ , asterisk in Table 1) is close to the weighted average of  $R_h$  and  $R_c$ , suggesting that the Vickers indentation induces static disorder but no phase transformation. The indentation process increases the static disorder around Ti atoms located in tetrahedral environment.

Fig. 3 presents the bright field TEM cross-sectional images into typical indentation prints of  $Ti_{1-x}Al_xN$  films. For TiN and  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ , the deformation of the surface and TiN/steel interface closely reproduces the shape of the Vickers tip (Fig. 3a and b). At the interface, steps are observed due to the sliding of small sections of the coating along each other [11,12]. Nevertheless, for  $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ , short cracks appear between them. For  $x \geq 0.68$ , the tip shape is scarcely visible and cracks are located at the edge of the indentation. No step is observed at the interface film/substrate, and more and more vertical

Table 1

Structural parameters derived from the best fits of Ti K-edge EXAFS. The  $\sigma_{ind}^2$  DW parameters found for the spectra recorded within indentation areas are given in the last column.

Composition	Pair	$R_c$ (Å)	$R_h$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{ind}^2$ (Å <sup>2</sup> )
TiN	Ti–N	$2.13 \pm 0.02$	–	0.008	0.007
	Ti–Ti	$3.01 \pm 0.02$	–	0.008	0.008
$Ti_{0.50}Al_{0.50}N$	Ti–N	$2.07 \pm 0.03$	–	0.010	0.010
	Ti–metal	$2.93 \pm 0.04$	–	0.006	0.010
$Ti_{0.32}Al_{0.68}N$	Ti–N	$2.08 \pm 0.03$	$1.88 \pm 0.03$	0.008	–
	Ti–metal	$2.94 \pm 0.04$	$3.08 \pm 0.04$	0.008	–
$(Ti_{0.32}Al_{0.68}N)_{ind}$	Ti–N	$2.00 \pm 0.04^*$	–	–	0.012

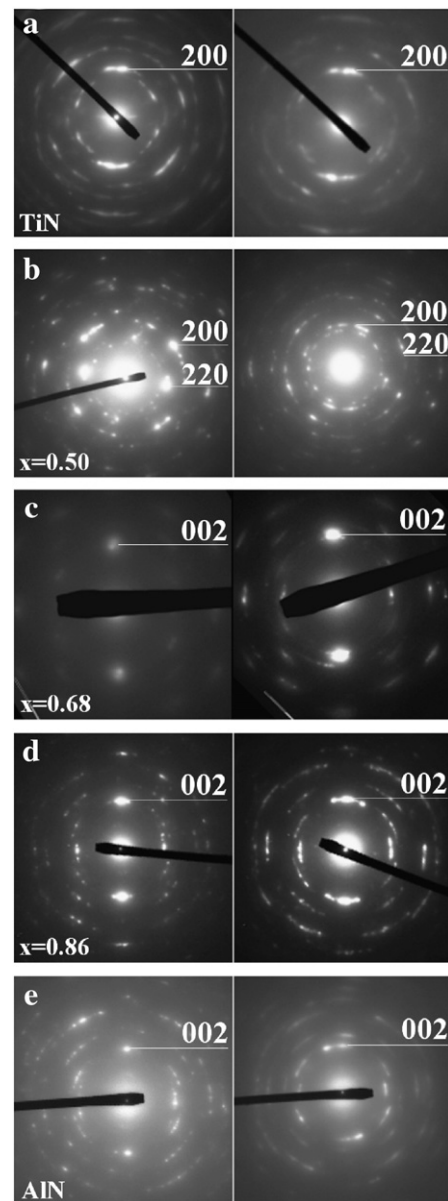


**Fig. 3.** Bright field TEM cross-section images of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films indented under 0.5 N loads (a) TiN, (b)  $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ , (c)  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ , (d)  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  and (e) AlN.

cracks appear as increasing Al content (Fig. 3c and d). For AlN that is strongly brittle, a wide crack is visible on all indented area (Fig. 3e).

The SAED patterns of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films are presented in Fig. 4: outside (left) and inside (right) indentation area. They are typical of polycrystalline microstructure. The TiN pattern (Fig. 4a) shows a preferred [200] cubic orientation. There is no significant change between undamaged and damaged areas. The SAED pattern of undamaged area of  $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$  film (Fig. 4b) exhibits intense 200 spots and a spotty 220 ring diffraction. The 200 spots turn into a discontinuous ring in the indented area. That is consistent with the loss of local order observed in EXAFS.

For Al-rich films ( $x \geq 0.68$ ), the films are well-textured along [002] direction of hexagonal structure (Fig. 4c, d and e). The difference between patterns of damaged and undamaged areas consists in arcing of 002 spots that is more marked for  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  and AlN than for  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ . The indentation process has probably the effect of splitting some crystalline domains into much smaller ones, whose orientation deviates of few degrees from the textured direction. EXAFS has shown that a part of Ti atoms is incorporated in the hexagonal lattice and another part remains in cubic-like environment.



**Fig. 4.** SAED images of undamaged (left) and indented (right) areas of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films (a) TiN, (b)  $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ , (c)  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ , (d)  $\text{Ti}_{0.14}\text{Al}_{0.86}\text{N}$  and (e) AlN.

There is an apparent discrepancy between EXAFS and TEM for  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ . The SAED pattern contains hexagonal spots whereas Ti atoms located in hexagonal-like local order undergo strong distortions. EXAFS probes all the Ti atoms present in the samples while diffraction pattern comes only from the crystallized domains. The cracks could give rise to small crystallized Al-rich hexagonal domains surrounded by grain boundaries where  $\text{Ti-N}_4$  tetrahedra are distorted. Further XRD and Al K-edge EXAFS experiments using focused X-ray beams are needed for an unambiguous characterisation of the phase evolution under indentation.

#### 4. Conclusion

EXAFS and TEM analyses performed on a set of microindented  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films contribute to a better understanding of the complex role of atomic and crystallographic structures on the damage properties of those metallic nitrides. The more and more brittle behaviour as increasing Al content is related to the evolution of the microstructure, lattice symmetry and local order around Ti atoms.

Cubic Ti-rich films are not very sensitive to indentation tests. In contrast, the load applied to Al-rich films entails a splitting of hexagonal crystallized domains. For the intermediate composition  $\text{Ti}_{0.32}\text{Al}_{0.68}\text{N}$ , this study shows that Ti atoms incorporated in the hexagonal lattice undergo distortions in their tetrahedral environment within the indentation prints.

### Acknowledgements

The authors would like to thank the staff of the SLS synchrotron at Villigen, (Switzerland). Dr A.-M. Flank and Dr. P. Lagarde are gratefully acknowledged for their assistance on the LUCIA microfocus beamline. The work was partially supported by the European Community. We are grateful to C. Vanni † and C. Dominici (CP2M, Aix-Marseille, France) for the FIB slides.

### References

- [1] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, R. Tessadri, C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2358.
- [2] A. Hörling, L. Hultman, M. Odén, J. Sjöln, L. Karlsson, *Surf. Coat. Technol.* 191 (2005) 384.
- [3] S. PalDey, S.C. Deevi, *Mater. Sci. Eng., A* 342 (2003) 58.
- [4] A. Kimura, H. Hasegawa, K. Yamada, T. Suzuki, *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999) 438.
- [5] W.J. Chou, G.P. Yu, J.H. Huang, *Surf. Coat. Technol.* 140 (2001) 206.
- [6] B. Abdallah, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.Y. Jouan, P.Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.A. Djouadi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 43 (2008) 309.
- [7] A.E. Santana, A. Karimi, V.H. Derflinger, A. Schütze, *Tribol. Lett.* 17 (2004) 689.
- [8] M.H. Tuilier, M.J. Pac, G. Covarel, C. Rousselot, L. Khouchaf, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4536.
- [9] M.H. Tuilier, M.J. Pac, M. Gîrleanu, G. Covarel, G. Arnold, P. Louis, C. Rousselot, A.M. Flank, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083524.
- [10] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* 12 (2005) 537.
- [11] S. Bhowmick, Z.H. Xie, M. Hoffman, V. Jayaram, S.K. Biswas, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 2616.
- [12] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 3518.